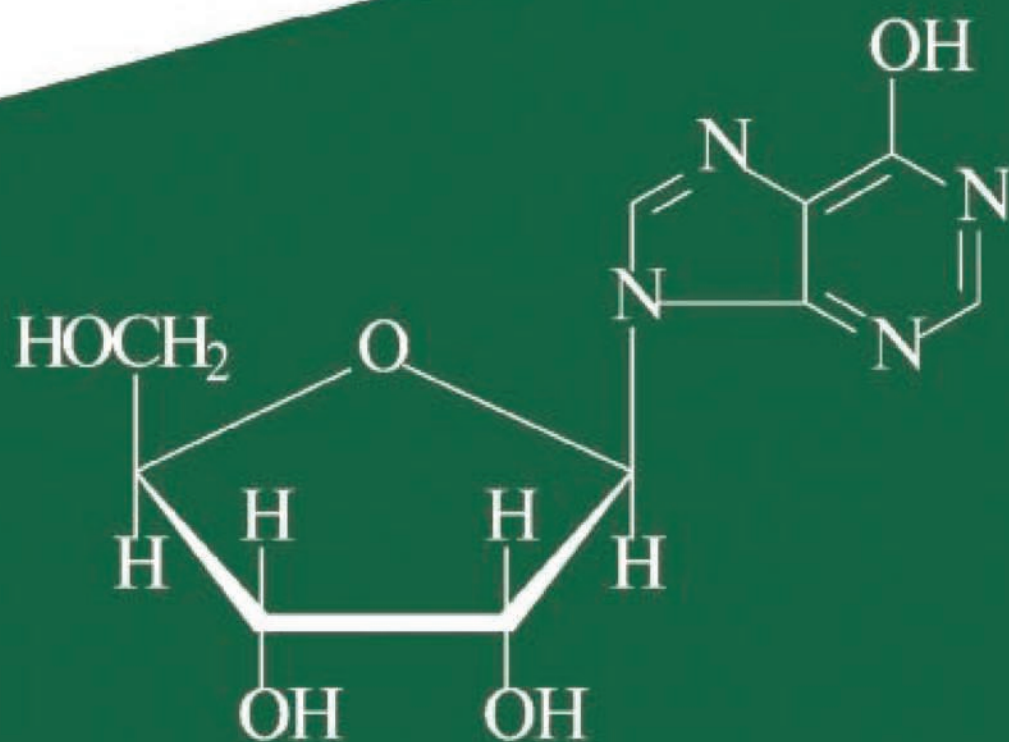


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 33 №2 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 Шамилович – 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

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 11.06.2026. Дата выхода в свет 15.06.2026.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 11,5. Тираж 500 экз. Заказ №70.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

- Ямансаров Э. Ю. 5 Yamansarov E. Yu.
Синтез пептидного хелатора ионов двухвалентного свинца
Synthesis of a Peptide Chelator of Lead (II) Ions
- Агаев А. А., Мурадов М. М., Назарова М. К., 10 Agayev A. A., Muradov M. M., Nazarova M. K.,
Гараева И. Э., Турабханли С. Е.
Изучение реакции алкилирования
Study of the Alkylation Reaction
2-метиланилина спиртами C_1-C_3
of 2-Methylaniline with C_1-C_3 Alcohols

Раздел 1.4.9.

Биоорганическая химия

- Журавлева О. А., Котова Н. В. 14 Zhuravleva O. A., Kotova N. V.
Кинетико-динамический анализ сорбции
Kinetic and Dynamic Analysis of the Sorption
 α -лактальбумина и β -лактоглобулина молочной сыворотки
of α -Lactoalbumin and β -Lactoglobulin of Milk Whey
на сорбентах различной структуры
on Sorbents of Various Structures

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

- Файзуллина Д. Н., Бадикова А. Д. 18 Faizullina D. N., Badikova A. D.
Разработка способов получения
Development of Methods
и аналитического контроля
for Obtaining and Analytical Control
сульфированного бурового реагента
of Sulfonated Drilling Reagent
- Гурбанов Г. Н., Агамалиева Д. Б., Шарифов А. Т. 25 Gurbanov G. N., Agamaliyeva D. B., Sharifov A. T.
Исследование сложных симметричных эфиров
Study of Complex Symmetrical Esters
1,1,1-триметилолпропана
of 1,1,1-Trimethylolpropane
в качестве эффективных бактерицид-ингибиторов
as Effective Bactericidal Inhibitors
- Медведева Н. И., Шарифов М. Х., Джумаев Ш. Ш., 29 Medvedeva N. I., Sharifov M. Kh., Borisovskaya U. A.,
Борисовская У. А., Кадыргулов М. В., Борисова Ю. Г.
Синтез и свойства аминов и амидов
Synthesis and Properties of Amines and Amides
содержащих 1,3-диоксацикловый фрагмент
Containing 1,3-Dioxacyclane Fragment
- Султанова М. Р., Сахибгареев С. Р., 33 Sultanova M. R., Sakhibgareev S. R.,
Борисов И. М., Бадикова А. Д.
Влияние хлоралюминатной добавки на термокаталитические
Effect of a Chloraluminat Additive on Thermocatalytic
превращения смеси углеводородов, моделирующих
Transformations of a Hydrocarbon Mixture Simulating
компонентный состав тяжелого нефтяного сырья
the Composition of Heavy Oil Feedstock
- Кошель С. Г., Лебедева Н. В., 39 Koshel S. G., Lebedeva N. V.,
Алешина Н. Ю., Хлебникова Т. Д.
Синтез 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты –
Synthesis of 4,4'-Biphenyldicarboxylic Acid –
мономера многоцелевого назначения
a Multipurpose Monomer
- Гумеров И. И., Просочкина Т. Р., 44 Gumerov I. I., Prosochkina T. R.,
Кичатов К. Г., Купова О. Ю.
Прогнозирование свойств полисульфона
Forecasting the Properties of Polysulfone
и композитов с целлюлозой на его основе
and Its Cellulose-Based Composites
- Куляшова И. Н., Бикмеева А. Х., Ермолаева Н. В., 50 Kulyashova I. N., Bikmееva A. Kh., Ermolaeva N. V.,
Бабанкина К. М., Серебренникова В. С.
Физико-химические закономерности формирования
Physicochemical Regularities of Polyelectrolyte
полиэлектролитных комплексов на основе лигносульфоната
Complexes Formation Based on Lignosulfonate
и полидиаллилдиметиламмоний хлорида
and Polydiallyldimethylammonium Chloride

Раздел 2.6.10.

Шакиров А. Н., Кудашева К. Р.,
Петухова Н. И., Зорин В. В.
Биокатализатор на основе бактерий
Rhodococcus Ruber VKM Ac-1167 и бактериальной
целлюлозы для трансформации акриламида
в акрилгидроксамовую кислоту

Раздел 2.6.12.

Балыкова Д. В., Жирнов Б. С.,
Опарина Ф. Р., Хабибуллин А. М.
Возможности переработки сульфидно-щелочных стоков
нефтехимических производств с получением
высокодисперсной серы

Олькова А. С., Рябов В. Г., Чудинов А. Н.,
Роздыаловская Т. А., Прокопенко Т. С., Петухов А. Д.
Анализ перспектив использования полиэтилена
в процессе каталитического крекинга в качестве сырья

Раздел 2.6.13.

Белова Т. П., Хижко З. И.
Сорбция иодид-ионов природными цеолитами,
модифицированными ионами серебра

Харьков В. В., Дмитриева О. С.
Экспериментальное исследование диспергирования
орошающей жидкости в вихревых газожидкостных
сепарационных устройствах

Раздел 1.4.2.

Абражеев Р. В., Куанчу Нжеуджи Н. И.,
Нипрук О. В., Елипасева Е. В.
Рентгенофлуоресцентное определение
Br, I, Mo, W и Cr в водных растворах

Технология органических веществ

- 57 Shakirov A. N., Kudasheva K. R.,
Petukhova N. I., Zorin V. V.
Biocatalyst Based on *Rhodococcus Ruber* VKM Ac-1167
Bacteria and Bacterial Cellulose for the Transformation
of Acrylamide into Acrylhydroxamic Acid

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

- 64 Balykova D. V., Zhirnov B. S.,
Oparina F. R., Khabibullin A. M.
Possibilities of Processing Sulphide-Alkaline Wastewater
from Petrochemical Production to Obtain
Highly Dispersed Sulphur
- 68 Olkova A. S., Ryabov V. G., Chudinov A. N.,
Rozdyalovskaya T. A., Prokopenko T. S., Petukhov A. D.
Analysis of the Prospects for Using Polyethylene as a Raw
Material in the Process of Catalytic Cracking

Процессы и аппараты химической технологии

- 74 Belova T. P., Khizhko Z. I.
Sorption of Iodide Ions by Use
of Ag-Modified Natural Zeolites
- 80 Kharkov V. V., Dmitrieva O. S.
Experimental Study of Irrigating Liquid Dispersion
in Vortex Gas-Liquid Separation Devices

Аналитическая химия

- 87 Abrazheev R. V., Kuanchu N. N. I.,
Nipruk O. V., Elipasheva E. V.
X-Ray Fluorescence Determination
of Br, I, Mo, W and Cr in Aqueous Solutions

Э. Ю. Ямансаров (к.х.н., зав.лаб.)

**СИНТЕЗ ПЕПТИДНОГО ХЕЛАТОРА ИОНОВ
ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА**

Башкирский государственный медицинский университет,
лаборатория молекулярных гибридов
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: eyuyamansarov@bashgmu.ru

E. Yu. Yamansarov

SYNTHESIS OF A PEPTIDE CHELATOR OF LEAD (II) IONS

Bashkir State Medical University
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: eyuyamansarov@bashgmu.ru

Представлена эффективная методика синтеза Pb(II)-специфичного гептапептида методом автоматизированного твердофазного синтеза с применением Fmoc-стратегии на смоле Ринка, включающая максимальную защиту боковых цепей аминокислотных остатков, применение смеси реагентов с подавлением процесса рацемизации для активации карбоксильной функции аминокислот и одновременное проведение глобального деблокирования и снятия пептида с полимерной подложки. Полученный гептапептид может быть использован в качестве перспективного хелатора для конструирования предшественников радиофармацевтических препаратов.

Ключевые слова: Fmoc-стратегия; автоматизированный твердофазный пептидный синтез; гептапептид; пептидные хелаторы

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Башкирского государственного медицинского университета.

Благодарю к.х.н., с.н.с. лаборатории физико-химических методов анализа УФИХ УФИЦ РАН М.Ф. Абдуллина за масс-спектрометрический анализ.

Гибридные молекулы и конъюгаты являются неотъемлемой частью современной терапии, диагностики и тераностики социально-значимых заболеваний. Яркими примерами ¹⁻³ являются радиофармацевтические конъюгаты пептидов и белков, конъюгаты антитело-лекарственный препарат (ADC), пептид-лекарственный препарат (PDC), конъюгаты низкомолекулярных адресных лигандов и генотерапевтических агентов, гибриды на основе протеолизных таргетных препаратов и др.

Дата поступления 25.01.26

An efficient method for synthesizing a Pb(II)-specific heptapeptide by automated solid-phase synthesis using the Fmoc strategy on Rink resin is presented. This method includes maximum protection of amino acid side chains, the use of a reagent mixture with suppressed racemization to activate the carboxyl function of amino acids, and simultaneous global deprotection and removal of the peptide from the polymer support. The resulting heptapeptide can be used as a promising chelator for constructing radiopharmaceutical products.

Key words: automated solid-phase peptide synthesis; Fmoc strategy; heptapeptide; peptide chelators

This work was supported by the Priority 2030 strategic academic leadership program of the Bashkir State Medical University.

I thank M.F. Abdullin – Senior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS for the mass spectrometric analysis.

Существенный прогресс в данном направлении связан с развитием ядерной медицины и применением радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) ⁴. Разрабатываются новые способы получения радиоизотопов фармацевтически-значимых металлов. В результате для создания РФЛП доступен целый ряд разнообразных по своим свойствам радиоизотопов, среди которых ¹⁷⁷Lu, ¹⁶¹Tb, ²²⁵Ac, ⁶⁷Cu, ²¹²Pb, и др.

Как правило, для доставки радиоактивного изотопа используются радиобиоконъюгаты, со-

стоящие из самого радиоизотопа, его хелатора, линкера и адресного вектора³. При помощи последовательного выполнения химических реакций органического синтеза и комплексообразования получают разнообразные гибридные соединения таргетного действия, направленные, например, на простат-специфический мембранный антиген (PSMA), соматостатиновый рецептор (SSTR), рецептор эпидермального фактора роста человека 2-го типа (HER2), и др.⁵. Среди таргетных векторов значительную группу составляют таргетные белки и другие биомолекулы (моноклональные антитела, пептиды, аптамеры, лиганды углеводной природы, и др.), которые могут быть использованы для адресной доставки токсических агентов в опухолевые клетки, в т.ч. в метастазы^{6,7}. В качестве хелаторов⁸, как правило, используют малые органические соединения – макроциклические производные на основе циклена (например, DOTA), ациклические производные ЭДТА или родственные им соединения, и др. Несмотря на преимущества, для хелатирования радиоизотопов подобными соединениями требуется повышение скорости реакции комплексообразования и жесткие условия высоких температур, что несовместимо или сильно затруднено для применения с белками или белковыми каркасами, которые составляют значительную часть адресных векторов.

К числу наиболее перспективных радиоизотопов в создании РФЛП относят ²¹²Pb благодаря его характеристикам для таргетной альфа-терапии⁸. Изначально изотоп относится к числу β -излучателей, однако он является одновременно и *in vivo* генератором дочернего изотопа ²¹²Bi, который в свою очередь испускает высокоэнергетические α -частицы. В связи с этим поиск и разработка новых соединений, способных эффективно хелатировать ионы свинца, является актуальной задачей.

Пептиды относятся к числу соединений, образующих комплексы с ионами свинца (II). Данное свойство является для этого класса органических веществ нативным и используется в природных объектах как одна из базовых функций для пептидных и белковых молекул. Опубликовано большое число работ, рассматривающих процесс комплексообразования между аминокислотами, пептидами, белками и Pb(II). Например, в работе⁹ была разработана методика подбора с помощью технологии фагового дисплея и найдена последовательность Pb(II)-специфичного пептида (KASPYIT), показана его практическая значимость в колориметрическом анализе. Целью настоящей работы является синтез семимерного олигопептида KASPYIT с помощью метода автоматизированного твердофазного синтеза.

Для достижения поставленной цели нами была разработана методика получения гептапептида *L*-лизил-*L*-аланил-*L*-серил-*L*-пролил-*L*-тирозил-*L*-изолейцил-*L*-треонин-карбоксамида **7** (H-Lys-Ala-Ser-Pro-Tyr-Ile-Thr-NH₂) с помощью Fmoc-стратегии пептидного синтеза на твердой фазе в соответствии с представленной синтетической схемой (схема 1). При этом была предпринята тактика максимальной защиты боковых функциональных групп цепей аминокислотных остатков (*трет*-бутильная защита гидроксильных групп, Вос-защита аминогруппы лизина). Гептапептид **7** получали наращиванием цепи, начиная с С-конца, используя в качестве твердой подложки смолу Ринка. Имобилизацию первого аминокислотного остатка проводили, первоначально выдержав навеску смолы (0.3 г) последовательно в дихлорметане и диметилформамиде.

L-Треонин вводили в реакцию в виде защищенного производного Fmoc-Thr(tBu)-ОН и конденсировали с NH₂-группой смолы **2**, с которой предварительно была удалена Fmoc-защита. Для активации карбоксильной функции аминокислот использовали 2-(1Н-Бензотриазол-1-ил)-1,1,3,3-тетраметилурония гексафторфосфат (HBTU) в присутствии основания – диизопропилэтиламина (ДИПЭА) с образованием оксibenзотриазолильных активированных эфиров аминокислот¹⁰. С целью подавления побочного процесса рацемизации добавляли в реакционную смесь 1-гидроксибензотриазол (HOBt). Для снятия Fmoc-защиты с полимерного носителя и N-концевых аминокислотных остатков в процессе синтеза применили смесь сильного ненуклеофильного основания 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) и вторичного циклического алифатического амина 4-метилпиперидина. Согласно литературным данным, применение такой смеси позволяет с повышенной эффективностью и скоростью реакции снимать Fmoc-защиту с аминокислотных аминогрупп в составе пептидов, не содержащих остатки аспарагиновой кислоты¹¹. Снятие целевого пептида с твердой подложки проводили одновременно с глобальным деблокированием при помощи обработки пептидил-полимера **6** смесью реагентов на основе концентрированной трифторуксусной кислоты. Для предотвращения образования побочных продуктов при снятии/деблокировании в коктейль реагентов добавляли триизопропилсилан, этандитиол-1,2, воду.

Последующее переосаждение реакционной смеси привело к образованию 111 мг продукта **7**. Очистку гептапептида KASPYIT **7** осуществили с использованием метода обращенно-фазовой хроматографии и выделили 52.2 мг, выход составил 45.7%. Образование целевого соединения под-

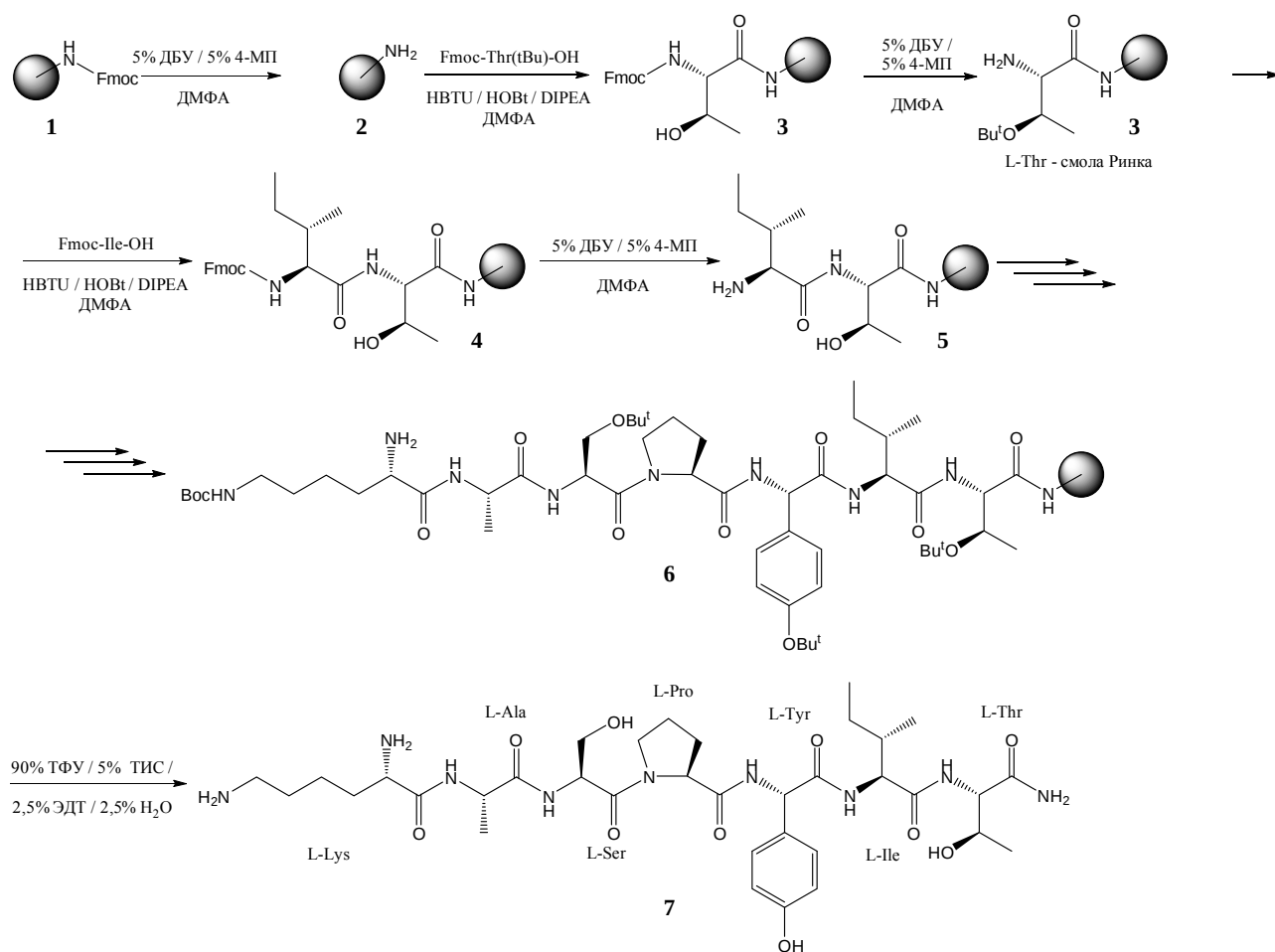


Схема 1

твердили на основании данных масс-спектрометрии ESI MS.

Таким образом, была разработана эффективная методика автоматизированного синтеза и получен гептапептид KASPYIT – перспективный пептидный хелатор ионов свинца (II). В последующем полученное соединение будет использовано в создании предшественников радиофармацевтических лекарственных препаратов.

Экспериментальная часть

Все растворители – коммерчески доступные продукты (Экос-1 и Акватрия, Россия). В работе использовали производные аминокислот (Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd, Китай), концентрированную трифторуксусную кислоту (Кемикал Лайн, Россия). Очищенную воду получали на установке Аквалаб S18 (АкваЛаб, Россия).

Масс-спектры низкого разрешения получены с использованием моноквадрупольного жидкостного хроматомасс-спектрометра Shimadzu LCMS-2010EV в условиях ионизации электрораспылением (ИЭР) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале капилляра 4.5 кВ,

диапазон измеряемых масс 10–2000 а.е.м., температура испарителя 230 °С, температура нагревателя 200 °С, элюент ацетонитрил-вода (1:1), скорость потока 0.25 мл/мин, скорость распыляющего газа (азот) 1.5 л/мин. Образец растворяли в смеси ацетонитрила и воды, пробу образца 2.5 мкл вводили в инжектор с помощью микрошприца вручную.

Аналитическую ВЭЖХ проводили с использованием хроматографа LicArt 62 (Лабконцепт, Россия), оборудованного насосом модели QP-62d и детектором DAD-62, на колонке Inspire (Dikma Technologies, Корея) Ultisil C18 (4.6×150 мм, 5 мкм) с детекцией на трех длинах волн (214, 254 и 280 нм). Объемный расход элюента 0.75 мл/мин. Элюент А – вода (0.1%-ная TFA), элюент В – ацетонитрил (0.1%-ная TFA). Параметры градиента: 0-3 мин – 5% В; 3-25 мин – 5–100% В; 25-27 мин – 100% В; 27-28 мин – 100–5% В; 28-30 мин – 5% В.

Препаративное хроматографическое разделение проводили с использованием системы Sepsa machine T (Santai Technologies, Канада).

Условия синтеза пептида. Синтез проводили на установке автоматизированного микроволнового пептидного синтеза Biotage Initiator + Alstra

(Швеция) с использованием полимерного амидного АМ-носителя Ринка с загрузкой аминогрупп 0,5 ммоль/г (0.15 ммоль) и защищенных производных аминокислот: Fmoc-L-Lys(Boc)-OH, Fmoc-L-Ala-OH, Fmoc-L-Ser(t-Bu)-OH, Fmoc-L-Pro-OH, Fmoc-L-Tyr(t-Bu)-OH, Fmoc-L-Ile-OH, Fmoc-L-Thr(t-Bu)-OH. Операции промывок и деблокирования временной N α -Fmoc-защитной группы проводили по известным методикам, а активацию производных аминокислот – с помощью HBTU/НОВt/DIPEA. Предварительно носитель подвергали набуханию в ДМФА при 70 °С в течение 20 мин и дважды обрабатывали смесью 5% ДБУ/5% 4-метилпиперидина в ДМФА в течение 3 и 30 мин. Затем смолу подвергали обработке растворами защищенных аминокислот (5 экв.), HBTU (5 экв.), НОВt (5 экв.) и DIPEA (6 экв.) в ДМФА. Первый остаток Fmoc-L-Thr(t-Bu)-OH конденсировали при комнатной температуре в течение 180 мин. Введение последующих остатков при наращивании цепи проводили при 60 °С в течение 20 мин. Для снятия Fmoc-защит использовали стандартные условия двойной обработки пептидил-полимера смесью 5% ДБУ/5% 4-метилпиперидина в ДМФА в течение 3 и 25 мин. После снятия Fmoc-защиты с терминальной аминокислоты смолу промывали дихлорметаном (30 мл).

Общие условия осуществления стадии глобального деблокирования и снятия пептида с подложки. Пептидил-полимер (0.15 ммоль) суспендировали в смеси трифторуксусной кислоты (4.0 мл), триизопропилсилана (0.5 мл), воды (0.25 мл) и

этандитиола-1,2 (0.25 мл) в плотно закрытом полипропиленовом шприце. Суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, после чего фильтровали на фильтре. Пептидил-полимер промывали трифторуксусной кислотой (2 × 1 мл), полученные фильтраты объединяли. Объединенный фильтрат переосаждали в 50 мл холодного метил-трет-бутилового эфира и фильтровали. Выпавший белый хлопьевидный осадок центрифугировали на центрифуге Gyrozen 416 (4000 об./мин, 10 мин), осадок отделяли от раствора декантированием. Далее осадок промывали метил-трет-бутиловым эфиром (2 × 50 мл). Полученное соединение сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ в течение 24 ч. Масса смеси после высушивания составила 0.111 г (96.5%).

Флеш-хроматография. Хроматографическое разделение проводили на картридже SepaFlash SW-5223-012-SP(AQ) (15 мкм, 30 × 120 мм). Пептид растворяли в 1 мл воды (0.1%-ная ТФУ). Элюент А – вода (0.1%-ная ТФУ), элюент В – ацетонитрил (0.1%-ная ТФУ). Объемный расход элюента 15 мл/мин, объем фракции 10 мл. Параметры градиента: 0-2 мин – 0% В; 2-12 мин – 0-10% В; 12-17 мин – 10-70% В; 17-22 мин – 100% В. Выделенную фракцию упаривали на центрифужном концентраторе при 30 °С, замораживали при минус 80 °С и лиофилизировали в течение 24 ч.

H-Lys-Ala-Ser-Pro-Tyr-Ile-Thr-NH₂. Выход 52.2 мг (45.7%). Время удерживания 9.18 мин. T_{ml} = 135–137 °С. ESI MS m/z : найдено М 778.7; вычислено для C₃₆H₆₀N₉O₁₀⁺, [M+H]⁺ 778.5.

Литература

1. Blanco M.J., Gardinier K.M. New chemical modalities and strategic thinking in early drug discovery // *ACS medicinal chemistry letters*.– 2020.– V.11, №3.– Pp.228-231.
2. Valeur E., Gueret S.M., Adihou H., Gopalakrishnan R., Lemurell M., Waldmann H., Grossmann T.N., Plowright A.T. New modalities for challenging targets in drug discovery // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2017.– V.56, №35.– Pp.10294-10323.
3. Ma M.T., Lewis J.S. State-of-the-Art of Radiometal-based Bioconjugates for Molecular Imaging and Radiotherapy // *Bioconjugate Chemistry*.– 2021.– V.32, №7.– Pp.1175-1176.
4. Tolmachev V.M., Chernov V.I., Deyev S.M. Targeted nuclear medicine. Seek and destroy // *Russian Chemical Reviews*.– 2022.– V.91, №3.– P.RCR5034.
5. Hoppenz P., Els-Heindl S., Beck-Sickinger A.G. Peptide-drug conjugates and their targets in advanced cancer therapies // *Frontiers in chemistry*.– 2020.– V.8.– P.571.
6. Vadevoo S.M.P., Gurung S., Lee H.S., Gunassekaran G.R., Lee S.M., Yoon J.W., Lee Y.K., Lee B. Peptides as multifunctional players in cancer therapy // *Experimental & molecular medicine*.– 2023.– V.55, №6.– Pp.1099-1109.

References

1. Blanco M.J., Gardinier K.M. [New chemical modalities and strategic thinking in early drug discovery]. *ACS medicinal chemistry letters*, 2020, vol.11, no.3, pp.228-231.
2. Valeur E., Gueret S.M., Adihou H., Gopalakrishnan R., Lemurell M., Waldmann H., Grossmann T.N., Plowright A.T. [New modalities for challenging targets in drug discovery]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, vol.56, no.35, pp.10294-10323.
3. Ma M.T., Lewis J.S. [State-of-the-Art of Radiometal-based Bioconjugates for Molecular Imaging and Radiotherapy]. *Bioconjugate Chemistry*, 2021, vol.32, no.7, pp.1175-1176.
4. Tolmachev V.M., Chernov V.I., Deyev S.M. [Targeted nuclear medicine. Seek and destroy]. *Russian Chemical Reviews*, 2022, vol.91, no.3, p.RCR5034.
5. Hoppenz P., Els-Heindl S., Beck-Sickinger A.G. [Peptide-drug conjugates and their targets in advanced cancer therapies]. *Frontiers in chemistry*, 2020, vol.8, p.571.
6. Vadevoo S.M.P., Gurung S., Lee H.S., Gunassekaran G.R., Lee S.M., Yoon J.W., Lee Y.K., Lee B. [Peptides as multifunctional players in cancer therapy]. *Experimental & molecular medicine*, 2023, vol.55, no.6, pp.1099-1109.

7. Paul S., Konig M.F., Pardoll D.M., Bettegowda C., Papadopoulos N., Wright K.M., Gabelli S.B., Ho M., van Elsas A., Zhou S. Cancer therapy with antibodies // *Nature Reviews Cancer*.– 2024.– V.24, №6.– Pp.399-426.
8. Kokov K.V., Egorova B.V., German M.N., Klabukov I.D., Krashennnikov M.E., Larkin-Kondrov A.A., Makoveeva K.A., Ovchinnikov M.V., Sidorova M.V., Chuvilin D.Y. 212Pb: production approaches and targeted therapy applications // *Pharmaceutics*.– 2022.– V.14, №1.– P.189.
9. Korkmaz N., Kim M. Phage display selection of a Pb (II) specific peptide and its application as a biorecognition unit for colorimetric detection of Pb (II) ions // *Biotechnology Journal*.– 2024.– V.19, №1.– P.2300482.
10. Tofteng A.P., Pedersen S.L., Staerk D., Jensen K.J. Effect of residual water and microwave heating on the half-life of the reagents and reactive intermediates in peptide synthesis // *Chemistry-A European Journal*.– 2012.– V.18, №29.– Pp.9024-9031.
11. Ralhan K., KrishnaKumar V.G., Gupta S. Piperazine and DBU: a safer alternative for rapid and efficient Fmoc deprotection in solid phase peptide synthesis // *RSC Advances*.– 2015.– V.5, №126.– Pp.104417-104425.
7. Paul S., Konig M.F., Pardoll D.M., Bettegowda C., Papadopoulos N., Wright K.M., Gabelli S.B., Ho M., van Elsas A., Zhou S. [Cancer therapy with antibodies]. *Nature Reviews Cancer*, 2024, vol.24, no.6, pp.399-426.
8. Kokov K.V., Egorova B.V., German M.N., Klabukov I.D., Krashennnikov M.E., Larkin-Kondrov A.A., Makoveeva K.A., Ovchinnikov M.V., Sidorova M.V., Chuvilin D.Y. [212Pb: production approaches and targeted therapy applications]. *Pharmaceutics*, 2022, vol.14, no.1, p.189.
9. Korkmaz N., Kim M. [Phage display selection of a Pb (II) specific peptide and its application as a biorecognition unit for colorimetric detection of Pb (II) ions]. *Biotechnology Journal*, 2024, vol.19, no.1, p.2300482.
10. Tofteng A.P., Pedersen S.L., Staerk D., Jensen K.J. [Effect of residual water and microwave heating on the half-life of the reagents and reactive intermediates in peptide synthesis]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, vol.18, no.29, pp.9024-9031.
11. Ralhan K., KrishnaKumar V.G., Gupta S. [Piperazine and DBU: a safer alternative for rapid and efficient Fmoc deprotection in solid phase peptide synthesis]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, no.126, pp.104417-104425.

А. А. Агаев (д.х.н., проф.), М. М. Мурадов (к.т.н., доц.), М. К. Назарова (к.х.н., доц.),
И. Э. Гараева (к.х.н., доц.), С. Е. Турабханли (докторант)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛАНИЛИНА СПИРТАМИ C₁–C₃

Сумгаитский государственный университет,
кафедра нефтехимии и химической инженерии

AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-кв.; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

A. A. Agayev, M. M. Muradov, M. K. Nazarova, I. E. Garayeva, S. E. Turabkhanli

STUDY OF THE ALKYLATION REACTION OF 2-METHYLANILINE WITH C₁–C₃ ALCOHOLS

Sumgait State University

43-rd quarder, AZ 5008, Sumgait, Republik of Azerbaijan; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

Представлены результаты исследования реакции алкилирования 2-метиланилина метанолом, этанолом и пропанолами в проточном реакторе с неподвижным слоем палладий-модифицированного Н-морденита. При использовании в качестве алкилирующего агента метанола получают метилгомологи 2-анилина, а в случае этанола при взаимодействии с пропанолами – этильные производные *o*-толуидина, а также пропиловые и изопропиловые производные. В каталитическом процессе электрофильное замещение происходит на азотных (N-) и углеродных (C-) участках молекулы 2-метиланилина, и в зависимости от условий реакции эти механизмы конкурируют. Оба направления реализуются посредством последовательного механизма. В реакции алкилирования 2-метиланилина ортоселективность преобладает во всех спиртах и увеличивается с повышением температуры. Однако по мере увеличения молекулярной массы спирта доля *o*-алкилирования уменьшается, а образование других изомеров постепенно увеличивается. Проведен сравнительный анализ показателей, характеризующих реакцию алкилирования 2-метиланилина спиртами C₁–C₃, выявивший каталитические свойства каждого спирта и определивший их практическое значение в синтезе алкилпроизводных ароматических аминов.

Ключевые слова: алкилирование; 2-метиланилин; морденит; электрофильное замещение

The results of the study of the alkylation reaction of 2-methylaniline with methanol, ethanol and propanols in a flow-type reactor with a fixed-bed palladium-modified H-mordenite catalyst are presented. When methanol is taken as the alkylating agent, methyl homologues of 2-aniline are obtained, and in the case of ethanol, ethyl derivatives of *o*-toluidine are obtained by the interaction with propanols, and propyl and isopropyl derivatives are obtained. In the catalytic process, electrophilic substitution occurs in the 2-methylaniline molecule at nitrogen (N-) and carbon in the nucleus (C-), and depending on the reaction conditions, these mechanisms are in competition. Both directions occur by a sequential mechanism. In the alkylation reaction of 2-methylaniline, orthoselectivity prevails in all alcohols and increases with increasing temperature. However, as the molecular weight of the alcohol increases, the share of *o*-alkylation decreases and the formation of other isomers gradually increases. As a result, a comparative analysis of the indicators characterizing the alkylation reaction of 2-methylaniline with C₁–C₃ alcohols was carried out, the catalytic properties of each alcohol were revealed and their practical importance in the synthesis of alkyl derivatives of aromatic amines was determined.

Key words: alkylation; electrophilic substitution; 2-methylaniline; mordenite

Low molecular weight alkyl derivatives of aniline are valuable intermediates in the production of a number of important products, including dyes, acid corrosion inhibitors, and antioxidants. Some alkoxy- and halogenated derivatives of these compounds have a wide range of liquid crystalline mesophases and high dielectric constants and optical

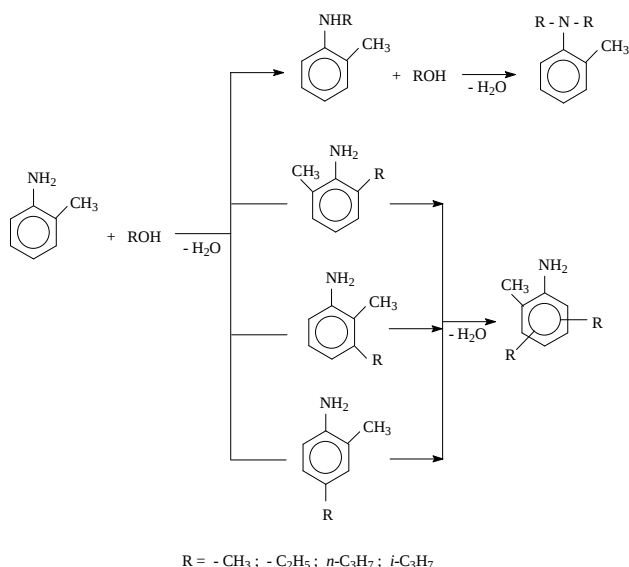
anisotropy. Therefore, these valuable intermediates are used in various types of display structures^{1–3} successfully.

In the synthesis of methyl-, ethyl-, propyl- and isopropyl derivatives of aniline, along with other alkylating agents, monoatomic alcohols are taken and the application of effective catalytic systems is preferred. Based on analogous technology and with

Дата поступления 19.11.25

the participation of such universal catalysts, it is possible to increase the range of synthesized products by changing the alkylating reagent (alcohol) and achieve the synthesis of valuable alkyanilines with a simple technological operation under selected reaction conditions.

The article presents the results of the study of the alkylation process of 2-methylaniline with methanol, ethanol and propanol, the results of the comparison and obtained results obtained of analysis.



The experiments were carried out in a laboratory setup reactor with a fixed-bed catalyst. The volume of the zeolite catalyst in the reactor was 10 cm³, and the duration of the reaction was 1 hour. The reaction products were analyzed in a gas-liquid chromatograph (chromium-5). In the chromatograph column, 6% SE-30 (silicon elastomer) impregnated on chromate N-AW was used as a phase, the detector was of the flame-ionization type. The relative error is not more than 3.0%.

The Spectral analysis of the obtained alkyanilines was performed on a German Bruker AV-300 (300 MHz, H¹NMR) device. Some of the results of the analysis are given in Tab. 1. They basically coincide with those known in the literature⁴ and unambiguously confirm the structure and composition of the synthesized alkyanilines.

The modulus value of Pd,H-mordenite was 25, and the palladium concentration was 10% mass. This catalytic system was synthesized by known methods^{5,6}.

The results of the alkylation of 2-methylaniline with methanol, ethanol and propanol are reflected in Tab. 2.

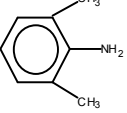
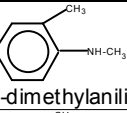
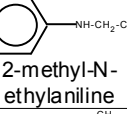
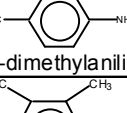
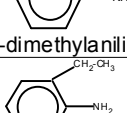
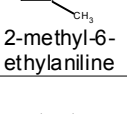
As can be seen from the comparison of the results of the alkylation of 2-methylaniline with C₁–C₃ alcohols in the presence of a Pd,H-mordenite catalyst, the main reaction products, regardless of the structure and composition of the alcohol, include N-

alkyl-2-methylaniline, N,N-dialkyl-2-methylaniline, 2-alkyl-6-methylaniline, 2-methyl-4-alkylaniline, a mixture of 2-methyl-3-alkyl- and 2-methyl-5-alkylanilines, and dialkyl-2-methylaniline. When methanol is taken, methyl derivatives of 2-methylaniline are obtained, and in the presence of ethanol, ethyl derivatives of *o*-toluidine are obtained. When propyl and isopropyl alcohol interact with 2-methylaniline, the alkylation products are its propyl and isopropyl derivatives, respectively. The scheme of the interaction of 2-methylaniline with C₁–C₃ alcohols is given above. In the alkylation process, electrophilic substitution occurs at the nitrogen (N-) and carbon (C-) sites in the 2-methylaniline molecule, and they compete depending on the temperature. On the other hand, alkylation at the N- and C-sites occurs in both cases according to a sequential mechanism. In other words, at low temperatures (300 °C), N-alkyl-2-methylanilines (50–92.0 %) are first formed from N-alkylation, while at 340 °C, N,N-alkylmethyl and diethyl derivatives of *o*-toluidine are formed (15.5–18.0 %). In this case, the selectivity of N-monoalkyl-2-methylanilines decreases significantly (20.0–30.0 %). Unlike methanol and ethanol, the selectivity of N,N-dialkyl-2-methylanilines obtained when alkylating with C₃ alcohols changes little with the above-mentioned increase in temperature in the case of *p*-propanol and is only 2.0%. In the alkylation process with 2-propanol, N,N-diisopropyl-2-methyl anilines are practically not obtained. This can be explained by the fact that the process proceeds in different directions depending on the acid-base properties of the catalyst, the structure and composition of the alcohol. Raising the temperature to 380 °C also significantly reduces the share of sequential alkylation due to nitrogen in other alcohols and reduces it to zero in the case of ethanol.

Alkylation of 2-methylaniline with low molecular weight alcohols due to the carbon in the benzene nucleus is also observed with different indicators depending on the composition, structure and reaction temperature of the alcohol.

First *ortho*-selectivity prevails in the alkylation reaction of 2-methylaniline in all alcohols and this indicator increases with increasing temperature. However, as the molecular weight of the alcohol increases, the share of *o*-alkylation decreases. Although the selectivity of *o*-alkyl-2-methylalkyls is higher compared to other alkyl isomers, the selectivity of the process for *m*- and *p*-alkyl isomers gradually increases due to the decrease in its share. Thus, the selectivity of 2,6-dimethylaniline obtained from methanol at 380 °C is 78.5%, and the selectivity of 2-ethyl-6-methylaniline formed when ethanol is taken is 41.0%. When alkylation is carried out with 2-propanol, the calculated yield of 2-isopropyl-6-

Results of PMR spectra of some synthesized alkyanilines

№	Alkyaniline	Chemical shift of protons of proton-withdrawing groups and aromatic nucleus, δ , m.h.											
		Ph-NH ₂	Ph-NH-CH ₃	Ph-N-CH ₂ -C	Ph-N-C-CH ₃	Ph-CH ₃	Ph-CH ₂ -C	Ph-C-CH ₃	C ₂ -H (<i>ortho</i>)	C ₃ -H (<i>meta</i>)	C ₄ -H (<i>para</i>)	C ₅ -H (<i>meta</i>)	C ₆ -H (<i>orto</i>)
1	 2,6-dimethylaniline	3.5 (c)	-	-	-	2.2 (c)	-	-	-	6.90	6.65	6.90	-
2	 2-N-dimethylaniline	3.50 (c)	2.82(c)	-	-	2.22(c)	-	-	-	6.95	6.80	6.95	6.65
3	 2-methyl-N-ethylaniline	3.54 (c)	-	3.30 (kv)	1.24 (tp)	2.20(c)	-	-	-	6.93	6.80	6.93	6.60
4	 2,4-dimethylaniline	3.64 (c)	-	-	-	2.18(c)	-	-	-	7.05	-	7.05	6.62
5	 2,3-dimethylaniline	3.65 (c)	-	-	-	2.20(c)	-	-	-	-	6.70	7.00	6.58
6	 2-methyl-6-ethylaniline	3.50	-	-	-	2.20(c)	250	1.2(tp)	-	6.60	6.90	6.60	-

methylphenol obtained based on the converted *o*-toluidine is only 37.0%. In the latter case, the selectivity for 2-methyl-4-isopropyl and 2-methyl-3-isopropyl anilines is 29.0 and 18.5 %, respectively. The selectivities of formation of *o*- and *p*-alkyl-2-methylanilines in the alkylate obtained from the alkylation of 2-methylaniline with ethanol at a temperature of 380 °C are 41.0 and 49.0 %, respectively, which is a different result compared to other alcohols. Although *o*-selectivity (52.5%) prevails in the alkylation process of 2-methylaniline with 1-propanol, the selectivity of formation of 2-methyl-4-propyl-aniline is quite high (35.0%).

Most likely, in the presence of Pd,H-mordenite, whose acid-base properties are regulated, as the molecular mass of the alcohol increases, its partial conversion into an olefin and its participation in *p*-alkylation cannot be ruled out. On the other hand, increasing the temperature not only increases the rate of *p*-alkylation, but also accelerates the isomerization of alkyl derivatives of 2-methylaniline in the reaction mixture.

The rate of sequential alkylation increases with temperature and branching of the molecular weight

of the alcohol and the structure of the C₃ alcohol. Thus, while the selectivity of dialkyl-2-methylanilines obtained when normal alcohols are taken is 3.0%, the calculated yield of dialkyl *o*-toluidine in alkylation with 2-propanol with respect to the converted 2-methylaniline increases by 7.0% with an increase in temperature of 80 °C to 12.0%.

In general, the side transformations of alcohols in catalytic alkylation also vary depending on their composition, structure and reaction conditions. In the case of methanol, diethylether is obtained, in the case of ethanol and 1-propanol, diethylether, dipraylether, ethene and propane are obtained, and in the case of 2-propanol, mainly propane and partly 2-propanol, mainly propane and parthy 2-izopropylether are obtained, and with increasiky temperature, the formation of olefins increases. With increasing temperature and the stable operation of the catalytic system in the stationary mode, it also decreases somelishat.

In general, the side reactions of alcohols in catalytic alkylation also vary depending on their composition, structure and reaction conditions. In the case of methanol, diethylether is obtained, in the

**Comparative results of the alkylation of 2-methylaniline
with alcohols in the presence of Pd,H-mordenite**

Reaction conditions: $v = 1.0 \text{ st}^{-1}$, $v=1:3 \text{ mol/mol}$

Name	methanol			ethanol			1-propanol			2-propanol		
Temperature, °C	300	340	380	300	340	380	300	340	380	300	340	380
Conversion of 2-methylaniline	77.0	90.5	98.0	82.0	94.0	99.0	91.0	95.0	100	88.0	100	100
Yield of reaction products calculated based on converted 2-methylaniline, %:												
N-alkyl-2-methylaniline	92.0	30.0	7.5	90.0	25.0	5.0	80.0	20.0	4.0	50.0	20.5	2.0
N,N-dialkyl-2methylaniline	7.0	18.0	2.0	6.0	15.5	1.0	4.0	2.0	-	-	-	-
2-alkyl-6-methylaniline	0.5	55.0	78.5	2.5	38.0	41.0	13.0	48.0	52.5	38.0	29.5	37.0
2-methyl-4-alkylaniline	-	3.0	7.0	-	17.5	49.0	1.0	25.0	35.0	3.5	25.0	29.0
2-methyl-3-alkylaniline *	-	-	1.0	-	2.0	5.0	-	1.5	4.0	2.0	13.0	18.5
dialkyl-2-methylanilines	-	2.0	3.0	-	-	3.0	-	1.0	3.0	5.0	10.5	12.0

* Mixture with 2-methyl-5-alkylaniline

case of ethanol and 1-propanol, diethylether, dipropylether, ethene and propene are obtained, and in the case of 2-propanol, mainly propene and partly 2-isopropylether are obtained, and with increasing temperature, the formation of olefins increases. With increasing temperature and the stable operation of the catalytic system in the stationary mode, it also decreases somewhat.

Thus, as a result of the conducted, studies a comparative analysis of the indicators characterizing the alkylation reaction of 2-methylaniline with C₁–C₃ alcohols was carried out, the catalytic properties of each alcohol in the alkylation process were revealed, and their role and importance in the synthesis of alkyl derivatives of aromatic amines was determined.

Литература

1. Кикхтянин О.В., Малышева Л.В., Паукштис Е.А., Ионе К.Г. Реакции электрофильного замещения на цеолитных катализаторах. 1. Алкилирование анилина метанолом // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. – 1990. – №3. – С.120-124.
2. Patent USA №6485799. Derivatives of aniline liquid crystal compositions, their contents and liquid crystal display elements /Atsuko Fijita, Takaaki Taliura et al. // 03.10.2018.
3. Zhano P., Zhao Y., Wang C. Synthesis of p-isopropylaniline // Petrochem. Tech. – 2005. – №34(1). – Pp.22-25.
4. Harrison A.G., Ya-Ping Tu. Site of protonation of 2-methylanilines // International Journal of Mass Spectrometry. – 2000. – V.195-196. – Pp.33-43.
5. Rabo J. Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites. – M.: Mir, 1980. – 600 p.
6. Agayev A.A., Mustaphayeva N.A., Muradov M.M. et al. Alkylation of 2-methylaniline with methanol in the presence of zeolite catalyst // American Scientific Journal. – 2016. – №3. – Pp.39-42.

References

1. Kikhtyanin O.V., Malysheva L.V., Paukshtis E.A., Ione K.G. *Reaktsii elektrofily'nogo zameshcheniya na tseolitnykh katalizatorakh. 1. Alkilirovaniye anilina metanolom* [Electrophilic substitution reactions on zeolite catalysts. 1. Alkylation of aniline with methanol]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Bulletin of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences. Series of Chemical Sciences], 1990, no.3, pp.120-124.
2. Atsuko Fijita, Takaaki Taliura et al. [Derivatives of aniline liquid crystal compositions, their contents and liquid crystal display elements]. Patent USA no.6485799, 2018.
3. Zhano P., Zhao Y., Wang C. [Synthesis of p-isopropylaniline]. *Petrochem. Tech.*, 2005, no.34(1), pp.22-25.
4. Harrison A.G., Ya-Ping Tu. [Site of protonation of 2-methylanilines]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, vol.195-196, pp.33-43.
5. Rabo J. [Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites]. Moscow, Mir Publ., 1980, 600 p.
6. Agayev A.A., Mustaphayeva N.A., Muradov M.M. et al. [Alkylation of 2-methylaniline with methanol in the presence of zeolite catalyst]. *American Scientific Journal*, 2016, no.3, pp.39-42.

О. А. Журавлева (асп.), Н. В. Котова (к.х.н, доц.)

КИНЕТИКО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОРБЦИИ α -ЛАКТАЛЬБУМИНА И β -ЛАКТОГЛОБУЛИНА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
научно-образовательный центр биотехнологии и биоинженерии
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14; e-mail: mishkina.olga@pharminnotech.com

O. A. Zhuravleva, N. V. Kotova

KINETIC AND DYNAMIC ANALYSIS OF THE SORPTION OF α -LACTOALBUMIN AND β -LACTOGLOBULIN OF MILK WHEY ON SORBENTS OF VARIOUS STRUCTURES

Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical University
14, Professora Popova Str., 197376; Saint Petersburg, Russia; e-mail: mishkina.olga@pharminnotech.com

Представлены результаты кинетико-динамического анализа процесса сорбции белков молочной сыворотки с целью выбора эффективного ионита для разработки технологии их выделения и очистки. Рассмотрены сорбенты гелевой и макропористой структуры Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Purolite C400 MB (H, OH), Diaion WK100 (H), Amberlite HPR 1100 (Na), Dowex Maraton 11Cl. Получены кинетические кривые сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на данных сорбентах, определены коэффициенты диффузии. Показано, что структура ионита влияет на скорость сорбции исследуемых белков, так, на макропористых сорбентах скорость диффузии выше, чем на гелевых. Получены выходные кривые сорбции и десорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на перечисленных сорбентах, рассчитаны выходы на данных стадиях. Установлено, что наибольший общий выход на стадиях сорбции и десорбции на гелевых сорбентах наблюдается для Purolite C400 и составляет 66.6%, на макропористых сорбентах для Diaion WK100 (H) – 70.9%.

Ключевые слова: α -лактальбумин; β -лактоглобулин; выходные кривые сорбции и десорбции; кинетика; кинетические кривые; молочная сыворотка; сорбенты; сорбция

Низкомолекулярные белки α -лактоальбумин и β -лактоглобулин широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности. Одним из источников их получения является молочная сыворотка. Молочная сыворотка в большом объеме образуется в производстве творога,

The results of a kinetic-dynamic analysis of the process of sorption of whey proteins are presented with the aim of selecting an effective ion exchanger for the development of a technology for their extraction and purification. The following sorbents with gel and macroporous structure are considered: Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Purolite C400 MB (H, OH), Diaion WK100 (H), Amberlite HPR 1100 (Na), Dowex Maraton 11Cl. Kinetic curves of sorption of α -lactalbumin and β -lactoglobulin on these sorbents were obtained, diffusion coefficients were determined. It is shown that the ion exchanger structure affects the sorption rate of the studied proteins, since the diffusion rate is higher on macroporous sorbents than on gel ones. The sorption and desorption yield curves for α -lactalbumin and β -lactoglobulin on the aforementioned sorbents were obtained, and the yields at these stages were calculated. It was found that the highest overall yield at the sorption and desorption stages on gel sorbents was observed for Purolite C400, amounting to 66.6%, while on macroporous sorbents, it was 70.9% for Diaion WK100 (H).

Key words: kinetic curves; kinetics; sorbents; sorption and desorption terminal curves; sorption; whey; α -lactalbumin; β -lactoglobulin

сыров, казеина и других продуктов, ее выход составляет около 80% от количества перерабатываемого молока. Ранее значительная часть сыворотки не перерабатывалась, однако, в последние годы большинство производителей молочных продуктов изменили свое отношение к ней, вопрос ее переработки актуален ¹. Ввиду этого выделение фракции α -лактальбумина и β -лактоглобулина из

Дата поступления 03.02.26

молочной сыворотки является перспективным направлением, которое позволит сократить выбросы молочной сыворотки и обеспечит производство полезными белками.

Молочную сыворотку часто называют «полу-молоком», потому что в нее переходит значительное количество белковых веществ, витаминов, микроэлементов молока. Распределение основных компонентов в составе сыворотки представлено в табл. 1².

Как видно из таблицы, большая часть сыворотки представлена β -лактоглобулином. Данный белок является источником биологически активных пептидов, которые могут высвобождаться в результате ферментативного протеолиза. После высвобождения эти пептиды играют важную роль в поддержании здоровья человека. В пищевой промышленности β -лактоглобулин используется в качестве эмульгатора и стабилизатора³. Меньше содержание в сыворотке приходится на α -лактальбумин. Данный белок широко используется в производстве детского питания, поскольку хорошо усваивается с первых дней жизни ребенка, а также биологически активных добавок⁴.

Цель настоящей работы – проведение кинетико-динамического анализа процесса сорбции активных белков молочной сыворотки α -лактальбумина и β -лактоглобулина на сорбентах различной структуры с целью выбора эффективного ионита для разработки технологии выделения и очистки данных белков.

Материалы и методы

Молочная сыворотка была получена из пастеризованного обезжиренного молока методом высаливания насыщенным раствором сульфата аммония до степени насыщения 0.5. Объектами исследования выступили сорбенты: Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Purolite C400 MB (H, OH), Dowex Marathon 11Cl, Amberlite HPR 1100 (Na), Diaion WK100 (H). Интерес к данным ионообменным смолам обусловлен их химической стойкостью, высокой эффективностью и безопасностью для экологии. Сорбенты были обработаны 0.2 н растворами HCl и NaOH, затем промыты

очищенной водой до нейтрального значения pH. Далее сорбенты сушили на открытом воздухе для дальнейшего хранения и использования.

Кинетику сорбции изучали в статических условиях методом ограниченного объема с изменяющейся концентрацией раствора. Процесс осуществляли при pH=5, концентрация исходного раствора молочной сыворотки составила 3 мг/мл. Отбор проб осуществляли через 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 210 мин от начала эксперимента. Концентрацию белка определяли по методу Лоури⁵ в каждый момент времени. Для установления лимитирующей стадии процесса сорбции был проведен ряд опытов с прерыванием и возобновлением контакта ионита и раствора⁶.

Коэффициент диффузии рассчитывали по тангенсу угла наклона начального участка кинетической кривой зависимости степени завершенности процесса от корня квадратного из времени $F=f(\sqrt{t})$ ⁷. В ходе работы определили степень завершенности процесса, построили кинетические кривые и рассчитали коэффициенты диффузии.

Процесс сорбции и десорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина молочной сыворотки изучали в динамических условиях: колонка 1.5–10 см; температура 20–22 °C; pH сорбции 5.0; концентрация молочной сыворотки 3.0 мг/мл; раствор для промывки колонки после нанесения пробы: подкисленная уксусной кислотой очищенная вода; элюенты: раствор NaCl pH=12.5, аммиачная вода pH=12.0; объем отбираемых фракций на выходе из колонки: 2 мл. В пробах определяли концентрацию общего белка по методу Лоури⁵. В лабораторную колонку загружали 1.0 г сорбента, стабилизировали его ацетатным буферным раствором до pH=5.0. Подбирали оптимальную скорость сорбции, промывки и десорбции. Скорость пропускания раствора через колонку на стадии сорбции – 0.8 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Внутридиффузионный характер кинетики сорбции был установлен в опытах с «прерыванием» (рис. 1).

Таблица 1

Распределение основных компонентов в составе молочной сыворотки

Сывороточный белок	Концентрация в молочной сыворотке, мг/мл	Молекулярная масса, кДа
β -лактоглобулин	3.2	18.4 – мономера 36.7 – димера
α -лактоальбумин	1.2	14.2
Иммуноглобулин	0.7	161.0
Сывороточный альбумин	0.4	66.4
Лактоферрин	0.1	76.1
Лактопероксидаза	0.03	77.5

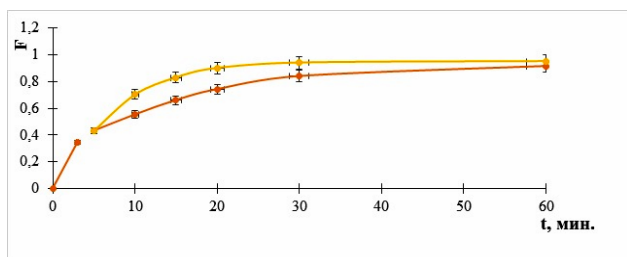


Рис. 1. Скорость сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на сорбенте Diaion WK100 (H): F – степень завершения процесса; 1 – опыт с прерыванием контакта фаз; 2 – контрольный опыт; ~ – перерыв 1 ч

Из рис. 1 видно, что градиенты концентраций внутри зерна выравниваются в течение 1 ч, пока обмен с раствором происходит не мог. Вследствие этого сразу после возобновления контакта с раствором скорость обмена оказывается большей, чем перед прерыванием процесса.

Кинетические кривые представлены на рис. 2 и 3, значения коэффициентов диффузии представлены в табл. 1.

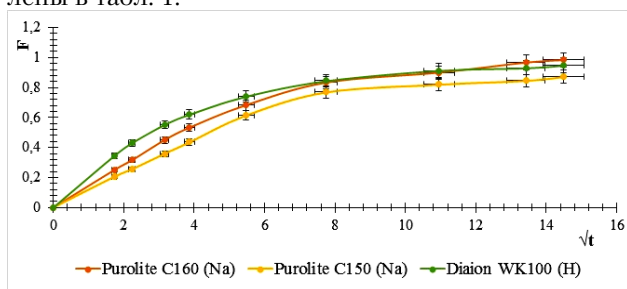


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на макропористых сорбентах Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Diaion WK100 (H)

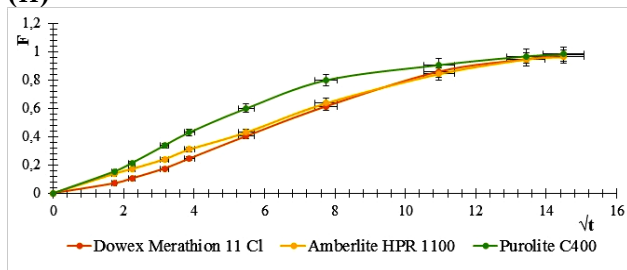


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на гелевых сорбентах Amberlite HPR 1100 (Na), Dowex Marathon 11 (Cl), Purolite C400 MB (H, OH)

При сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на исследуемых сорбентах лимитирующей является гелевая кинетика, начальный участок зависимости $F = f(\sqrt{t})$ имеет форму прямой, что позволило рассчитать коэффициенты диффузии по тангенсу угла наклона кинетической кривой.

Из таблицы видно, что значение коэффициента диффузии для сорбентов Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Diaion WK100 сопоставимы и на один порядок выше, чем на сорбентах Purolite

C400 MB (H, OH), Amberlite HPR 1100 (Na), Dowex Maraton 11 Cl. Можно предположить, что структура ионита влияет на скорость сорбции исследуемых белков, вследствие чего на макропористых сорбентах скорость диффузии выше, чем на гелевых сорбентах.

Таблица 2

Результаты экспериментов по изучению кинетики сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина

Сорбент	Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
Purolite C150 (Na)	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$
Purolite C160 (Na)	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$
Diaion WK100 (H)	$(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$
Purolite C400 MB (H, OH)	$(6.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$
Amberlite HPR 1100 (Na)	$(4.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$
Dowex Maraton 11 Cl	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$

Исследован динамический процесс сорбции и десорбции фракции α -лактальбумина и β -лактоглобулина молочной сыворотки на исследуемых сорбентах. Показано, что оптимальным элюентом является раствор NaCl с pH=12.5, так как для него характерен выход больше, чем при использовании аммиачной воды. На рис. 4 и 5 представлены примеры выходных кривых сорбции и десорбции на сорбенте гелевой структуры Purolite C400 и макропористом ионите Diaion WK100 (H) соответственно. Данные сорбенты были выбраны, так как в своей группе имеют наибольший общий выход.

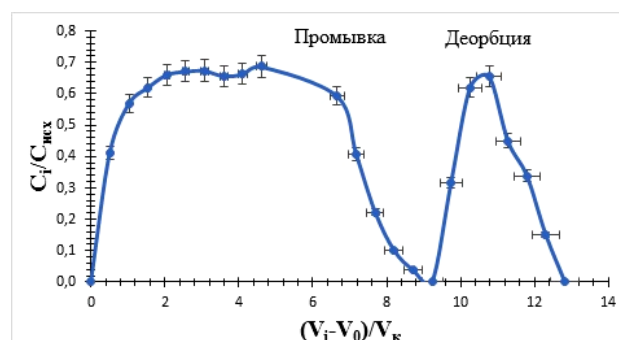


Рис. 4. Выходная кривая сорбции и десорбции на сорбенте Purolite C400

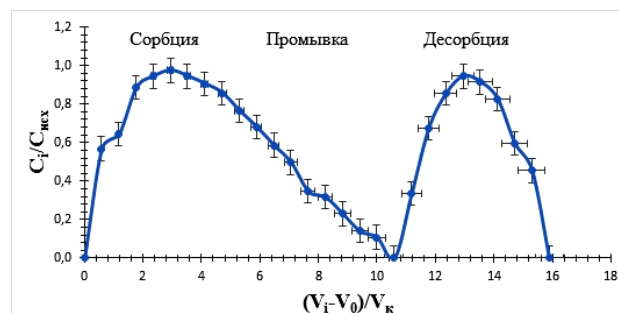


Рис. 5. Выходная кривая сорбции и десорбции на сорбенте Diaion WK100 (H)

Рассчитаны выходы α -лактальбумина и β -лактоглобулина на стадиях сорбции/десорбции всех исследуемых сорбентах. Общий выход на стадиях сорбции и десорбции представлен в табл. 3.

Таблица 3

**Общий выход на стадиях сорбции
и десорбции α -лактальбумина
и β -лактоглобулина**

Сорбент	Общий выход, %
Purolite C150 (Na)	69.2±1.5
Purolite C160 (Na)	68.2±1.6
Diaion WK100 (H)	70.9±1.4
Purolite C400 MB (H, OH)	66.6±1.5
Amberlite HPR 1100 (Na)	64.4±1.6
Dowex Maraton 11 Cl	63.3±1.5

Таким образом, в ходе работы были исследованы кинетико-динамические параметры сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина на макропористых (Purolite C150 (Na), Purolite C160 (Na), Diaion WK100 (H)) и гелевых сорбентах (Purolite

C400 MB (H, OH), Amberlite HPR 1100 (Na), Dowex Maraton 11Cl). Установлено, что структура сорбента влияет на скорость сорбции α -лактальбумина и β -лактоглобулина. Показано, что коэффициент диффузии на макропористых сорбентах на порядок выше чем на гелевых и составил соответственно $(1.3-2.4) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $(2.2-6.4) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Установлено, что наибольший общий выход на стадиях сорбции и десорбции для гелевых сорбентов получен на Purolite C400 и составил 66.6%, на макропористых сорбентах для Diaion WK100 (H) – 70.9%.

Таким образом, наиболее эффективным сорбентом для разработки дальнейшей технологии выделения α -лактальбумина и β -лактоглобулина из молочной сыворотки является макропористый катионит Diaion WK100 (H), так как обладает высокой емкостью, коэффициентом распределения⁸, коэффициентом диффузии и достаточно высоким выходом на стадиях сорбции/десорбции.

Литература

1. Огнева О.А. Мембранные методы переработки молочной сыворотки // Молодой ученый. – 2015. – №15(95). – С.140-144.
2. Храмов А.Г., Василисин С.В. Промышленная переработка вторичного молочного сырья. Обезжиренное молоко. Молочная сыворотка. – М.: ДеЛи Принт, 2003. – 98 с.
3. Паладий И.В. Молочная сыворотка: обзор работ. Часть 1. Классификация, состав, свойства, производные, применение // Электронная обработка материалов. – 2021. – №57(1). – С.52-69.
4. Layman D.K. Applications for α -lactalbumin in human nutrition // Nutrition Reviews. – 2018. – V.76(6). – Pp.444-460.
5. Биссвангер Х. Практическая энзимология. – М.: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2011. – 328 с.
6. Kressman T.R.E., Kitchener J.A. Cation exchange with a synthetic phenolsulphonate resin. Part V. Kinetics // Discussions of the Faraday Society. – 1947. – V.7(90). – Pp.90-103.
7. Глазова Н.В., Кучеренко (Серкова) А.Н., Омелянова А.П. Сорбционно-хроматографические и мембранные методы в процессах выделения и очистки биологических субстанций. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2023. – 220 с.
8. Журавлева О. А., Кидяева А. В., Котова Н. В. Выделение α -лактальбумина и β -лактоглобулина из молочной сыворотки с использованием сорбционно-хроматографических и мембранных методов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2025. – №74(100). – С.45-49.

References

1. Ogneva O.A. *Membrannyye metody pererabotki molochnoy syvorotki* [Membrane methods for processing milk whey]. *Molodoy ucheniy* [Young scientist], 2015, no.15 (95), pp.140-144.
2. Khrantsov A.G., Vasilisin S.V. *Proyshlennaya pererabotka vtorichnogo molochnogo syr'ya. Obезzhirennoe moloko. Molochnaya syvorotka* [Industrial processing of secondary dairy raw materials. Skim milk. Milk whey]. Moscow, DeLi Print, 2003, 98 p.
3. Paladiy I.V. *Molochnaya syvorotka: obzor rabot. Chast' 1. Klassifikatsiya, sostav, svoystva, proizvodnyye, primeneniye* [Milk whey: a review of works. Part 1. Classification, composition, properties, derivatives, application]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2021, no.57 (1), pp.52-69.
4. Layman D.K. [Applications for α -lactalbumin in human nutrition]. *Nutrition Reviews*, 2018, vol.76(6), pp.444-460.
5. Bisswanger H. *Prakticheskaya enzimologiya* [Practical Enzymology]. Moscow, BINNOM Publ., 2011, 328 p.
6. Kressman T.R.E., Kitchener J.A. [Cation exchange with a synthetic phenolsulphonate resin. Part V. Kinetics]. *Discussions of the Faraday Society*, 1947, vol.7 (90), pp.90-103.
7. Glazova N.V., Kucherenko (Serkova) A.N., Omelyanova A.P. *Sorbtsionno-khromatograficheskiye i membrannyye metody v protsessakh vydeleniya i ochistki biologicheskikh substantiy* [Sorption-chromatographic and membrane methods in the processes of isolation and purification of biological substances]. Moscow, Academy of Natural Sciences Publ., 2023, 220 p.
8. Zhuravleva O.A., Kidyeva A.V., Kotova N.V. *Vydeleniye α -laktal'bumina i β -laktoglobulina iz molochnoy syvorotki s ispol'zovaniyem sorbtsionno-khromatograficheskikh i membrannykh metodov* [Isolation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from whey using sorption-chromatographic and membrane methods]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta* [Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute], 2025, no.74 (100), pp.45-49.

Д. Н. Файзуллина (магистрант), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СУЛЬФИРОВАННОГО БУРОВОГО РЕАГЕНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fayzullina.d@bk.ru

D. N. Faizullina, A. D. Badikova

DEVELOPMENT OF METHODS FOR OBTAINING AND ANALYTICAL CONTROL OF SULFONATED DRILLING REAGENT

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

Представлены результаты исследования процесса сульфирования тяжелых нефтяных фракций концентрированной серной кислотой с целью получения сульфированного бурового реагента, обладающего поверхностно-активными свойствами. Экспериментально определены оптимальные условия синтеза, разработана методика кондуктометрического титрования, позволяющая быстро и количественно определять серную кислоту и сульфокислоты в реакционной смеси без разделения. Методами ИК-спектроскопии подтверждено наличие сульфогрупп (полосы поглощения 1095-1177 см⁻¹). Термогравиметрический анализ показал высокую термостабильность реагентов. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанный способ как эффективный метод переработки тяжелых нефтяных остатков в ценные буровые реагенты, а предложенную аналитическую методику – для экспресс-контроля процесса сульфирования.

Ключевые слова: буровой реагент; гравиметрия; ИК-спектроскопия; кондуктометрия; ПАВ; сульфокислоты; сульфирование; термогравиметрия; тяжелая нефтяная фракция

Сульфированные реагенты – это органические соединения, содержащие сульфоновые группы –SO₃H, получаемые путем химического сульфирования углеводородных соединений.

Сульфированные реагенты применяются в нефтегазовой отрасли для снижения поверхностного натяжения и интенсификации добычи нефти; в водоподготовке для очистки сточных вод, удаления тяжелых металлов; в химической промышленности для производства ПАВ, моющих

The paper studies the processes of sulfonation of heavy oil fractions (THF-1 and THF-2) with concentrated sulfuric acid in order to obtain a sulfonated drilling reagent with surface-active properties. The optimal synthesis conditions have been experimentally selected. A conductometric titration method has been developed that allows for the rapid and quantitative determination of sulfuric acid and sulfonic acids in the reaction mixture without separation. The presence of sulfonic groups (absorption bands 1095-1177 cm⁻¹) was confirmed by IR spectroscopy. Thermogravimetric analysis showed high thermostability of the reagents. The obtained results allow recommending the developed method as an effective method for processing heavy oil residues into valuable drilling reagents, and the proposed analytical technique – for express control of the sulfonation process.

Key words: conductometry; drilling reagent; gravimetry; heavy oil fraction; IR spectrometry; sulfonation; sulfonic acids; surfactants; thermogravimetry

средств; в металлургии для обработки поверхности; в кожевенной промышленности для обработки кожи¹.

По данным MarketsandMarkets, объем мирового рынка сульфированных ПАВ в 2025 г. составил 2.17 млрд долл., прогнозируется рост до 3.28 млрд долл. к 2031 г., что соответствует среднегодовому темпу роста (CAGR) около 7.0%².

Распределение мирового рынка производства сульфированных реагентов представлено на рис. 1².

Дата поступления 16.01.26

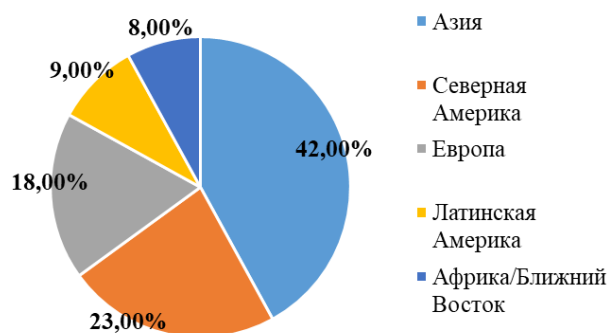


Рис. 1. Мировой рынок производства сульфированных реагентов

Сульфированные реагенты получают, как правило, при химическом взаимодействии ароматических углеводородов, смол или асфальтенов с помощью сульфлирующих агентов, таких как олеум, SO_3 или хлорсульфоновая кислота^{3,4}.

Такие реагенты обладают поверхностно-активными свойствами и часто используются в составе буровых растворов. Такой тип реагента обладает рядом уникальных физико-химических и технологических свойств, которые делают его незаменимым компонентом в бурении скважин, строительстве и других отраслях промышленности⁵.

Сульфированный реагент обладает комплексом свойств, обеспечивающих его высокую эффективность в составе буровых растворов. Благодаря наличию полярной сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ и неполярного углеводородного радикала он характеризуется высокой поверхностной активностью, снижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз «вода-нефть» и «вода-твердая частица». Это способствует стабилизации дисперсных систем, предотвращает расслоение бурового раствора и обеспечивает эффективное эмульгирование. При оптимальной концентрации поверхностное натяжение может снижаться до 25–35 мН/м⁵.

После нейтрализации щелочами (NaOH , KOH) сульфогруппа переходит в форму сульфоната ($-\text{SO}_3\text{Na}^+$), что значительно повышает растворимость реагента в воде и его способность взаимодействовать с минеральными частицами. Благодаря этому реагент проявляет ингибирующие свойства по отношению к глинистым породам, снижая их набухание и повышая устойчивость стенок скважины⁶.

Важным преимуществом сульфированного реагента является также высокая диспергирующая способность реагента. Он обеспечивает равномерное распределение твердых частиц в буровом растворе, предотвращает их агрегацию и оседание, что положительно влияет на реологические характеристики и фильтрационные свойства системы⁷.

Дополнительными преимуществами сульфированных реагентов на основе тяжелых нефтя-

ных фракций являются способность проникать в пористые горные породы, снижать трение между бурильной колонной и стенками скважины, а также умеренное пенообразование, не требующее введения антивспенивающих добавок⁸. Благодаря хорошей совместимости с полимерами, ингибиторами коррозии, регуляторами pH и другими поверхностно-активными веществами сульфированный реагент может применяться в различных типах буровых растворов – от водоглинистых до сложных полимерных и эмульсионных систем⁹.

Для ПАВ и увеличения нефтеотдачи, сульфокатионитов для сорбции и катализа, а также буровых реагентов в последнее время все большее внимание уделяется химической модификации тяжелых остатков, в частности, процессам сульфирования^{3,4,10–13}.

Однако известные способы отличаются использованием дорогих реагентов, высокими температурами процесса и значительным расходом вспомогательных веществ. К тому же контроль процесса переработки сырья сложного углеводородного состава (нефтяные фракции) требует детального подхода, как в тщательном подборе параметров процесса, так и в аналитическом контроле реакционной смеси и продуктов.

В этой связи, целью данной работы является разработка способа получения сульфированного бурового реагента на основе тяжелых нефтяных остатков и методики аналитического контроля реакционной смеси.

Материалы и методы

В качестве сырья использовали тяжелые нефтяные фракции ТНФ₁ и ТНФ₂, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав и физико-химические свойства ТНФ

Показатели	ТНФ ₁	ТНФ ₂
Плотность, г/см ³	1.0624	0.985
Коксуемость, % мас.	10.8	0.3
Содержание серы, % мас.	0.14	0.83
Фракционный состав		
- температура Н.К., °С	195	350
- 10 % перегоняется при, °С	216	400
- 20 % перегоняется при, °С	226	422
- 50 % перегоняется при, °С	332	450
- 72 % перегоняется при, °С	400	550
Групповой углеводородный состав, % мас.		
- парафино-нафтеновые углеводороды	4.5	45.5
- ароматические углеводороды, в т.ч.:		
- легкие	1.3	18.9
- средние	7.8	7.2
- тяжелые	54.3	20.5
- смолы, в т.ч.:	16.9	2.8
- асфальтены	15.2	5.1

Фракционный состав ТНФ₁ и ТНФ₂ характеризуется преобладанием высококипящих фракций с температурой начала кипения выше 190 °С, содержание ароматических соединений варьирует в диапазоне от 54.5 до 95.5 %, асфальтенов – 5–15 %.

Сульфирование ТНФ₁ и ТНФ₂ проводили на лабораторной установке периодического действия при условиях: температура 60–180 °С, продолжительность 1–7 ч, массовое соотношение «сырье:Н₂SO₄» – 1:0.75–1:5. Окончание реакции контролировали кондуктометрическим методом. Полученный продукт (сульфированный буровой реагент) нейтрализовали 35%-ным раствором гидроксида натрия до рН 7-8, высушивали при температуре 80–100 °С и анализировали по растворимости в воде и характерным сигналам ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА).

Кондуктометрическим методом измеряли значение удельной электропроводности продукта (сульфированного бурового реагента) в виде водного раствора при титровании 0.25 М водным раствором гидроксида натрия и последующим титрованием данной пробы 0.1 М водным раствором хлорида бария. По полученным точкам эквивалентности на кривых титрования определяли суммарное содержание серной и сульфокислот, и отдельно количество серной кислоты, позволяющее рассчитать массовую долю сульфогрупп.

Массовую долю растворимого в воде сульфированного реагента определяли гравиметрическим методом по отношению массы образца после высушивания к массе исходного образца в % ¹⁴.

Инфракрасные спектры продукта (сульфированного бурового реагента) регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре i-Red 7800 u-L, оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-алмаз), в диапазоне волновых чисел 4500-400 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹. Навеску образца массой 0.0100 г взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с дискретностью 0.0001 г и относительной погрешностью не более ±0.0002 г. После взвешивания образец помещали на кристалл приставки НПВО-алмаз инфракрасного спектрометра i-Red 7800 u-L. Обработку спектральных данных осуществляли с применением программного обеспечения SiLab WSI, выполняя корректировку базовой линии, сглаживание и нормализацию спектров.

Исследования термических свойств продукта (сульфированного бурового реагента) проводили термогравиметрическим методом (ТГА) с использованием анализатора DZ-STA300 (Nanjing Dazhan) в интервале температур 20–900 °С в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

В экспериментах по синтезу сульфированного бурового реагента выбор ТНФ в качестве исходного сырья обусловлен, с нашей точки зрения, доступностью как по объемам выработки на НПЗ, так и ценовой политикой. Также являлось значимым рассмотреть сульфирование разных классов углеводородов в достаточно сложных многокомпонентных источниках сырья, таких как ТНФ₁ и ТНФ₂. К тому же рассмотрение ИК-спектров продуктовых смесей выявило бы наличие групп SO₃H в различных углеводородных компонентах.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и 3.

Из табл. 2 и 3 видно, что показатели растворимости для ТНФ₁ варьируются от 83.63 до 98.25 % (табл. 2), а для ТНФ₂ от 63.23 до 94.24 % (табл. 3). По зависимости растворимости реакционной смеси от соотношения сырья можно увидеть, что с увеличением серной кислоты растворимость также повышается, однако растворимость смеси повышается не за счет увеличения сульфогрупп в реакции, а за счет преобладания избыточной серной кислоты, которая не вступила в реакцию. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данная вариация соотношений исходных продуктов, даже имея высокую растворимость, не обусловлена качеством продукта.

Увеличение времени проведения процесса сульфирования от 180 до 540 мин приводит к уменьшению содержания сульфогрупп в реакционной смеси, так как начинает идти процесс десульфирования из-за выделения воды в процессе. Повышение температуры процесса сульфирования от 60 до 180 °С способствует снижению показателя растворимости. Можно сделать вывод, что лучшим показателем температуры из всего диапазона является 90 °С, так как при ней достигается лучший показатель растворимости.

Таким образом, выявлены образцы реагентов с лучшими показателями – 45.98% (ТНФ₁), 40.24% (ТНФ₂) содержание сульфокислот, 97.93% (ТНФ₁), 94.42% (ТНФ₂) растворимость, конверсия 93.80% (ТНФ₁), 83.26% (ТНФ₂), полученные при следующих условиях: соотношение ТНФ:Н₂SO₄ 1:2, температура процесса – 90 °С, время процесса для ТНФ₁ – 180 мин, а для ТНФ₂ – 240 мин.

Для контроля содержания образующихся сульфокислот в реакционной смеси процесса сульфирования ТНФ₁ и ТНФ₂ разработана методика кондуктометрического титрования смеси серной кислоты и сульфокислот (рис. 2).

По результатам кондуктометрического титрования строили графики зависимости удельной

Таблица 2

Получение сульфированного реагента из ТНФ₁

№ серии	№ опыта	Образец	Исходные реагенты, г		Параметры процесса			Характеристики продукта				
			ТНФ ₁	H ₂ SO ₄ (конц)	соотношение [ТНФ ₁]:[H ₂ SO ₄]	температура, T, °C	время, t, мин	растворимость, %	содержание, %			конверсия, %
1	1	1/1 ТНФ ₁	10	7.5	1:0.75	90	180	84	38	41	16	71
	2	1/2 ТНФ ₁	10	10	1:1			90	44	46	10	80
	3	1/3 ТНФ ₁	10	15	1:1.5			97	45	52	3	93
	4	1/4 ТНФ ₁	10	20	1:2			98	46	52	2	94
	5	1/5 ТНФ ₁	10	25	1:2.5			98	41	57	2	94
2	1	2/1 ТНФ ₁	10	20	1:2	60	180	95	37	59	5	86
	2	2/2 ТНФ ₁	10	20		90		98	46	52	2	94
	3	2/3 ТНФ ₁	10	20		120		97	43	55	3	92
	4	2/4 ТНФ ₁	10	20		150		97	40	56	5	90
	5	2/5 ТНФ ₁	10	20		180		94	36	59	6	83
3	1	3/1 ТНФ ₁	10	20	1:2	90	60	98	41	57	2	94
	2	3/2 ТНФ ₁	10	20			180	98	46	52	2	94
	3	3/3 ТНФ ₁	10	20			300	98	44	54	2	94
	4	3/4 ТНФ ₁	10	20			420	98	42	56	2	94
	5	3/5 ТНФ ₁	10	20			540	97	40	58	2	91

Таблица 3

Получение сульфированного реагента из ТНФ₂

№ серии	№ опыта	Образец	Исходные реагенты, г		Параметры процесса			Характеристики продукта				
			ТНФ ₂	H ₂ SO ₄ (конц)	соотношение [ТНФ ₂]:[H ₂ SO ₄]	температура, T, °C	время, t, мин	растворимость, %	содержание, %			конверсия, %
1	1	1/1 ТНФ ₂	10	10	1:1	60	240	70	28	42	30	39
	2	1/2 ТНФ ₂	10	10	1:1	90		76	34	43	24	53
	3	1/3 ТНФ ₂	10	10	1:1	120		89	41	48	11	78
	4	1/4 ТНФ ₂	10	10	1:1	180		87	39	47	15	76
2	1	2/1 ТНФ ₂	10	10	1:1	90	180	63	13	50	37	26
	2	2/2 ТНФ ₂	10	20	1:2			76	20	56	24	28
	3	2/3 ТНФ ₂	10	50	1:5			92	14	78	8	52
3	1	3/1 ТНФ ₂	10	20	1:2	90	180	76	20	56	24	28
	2	3/2 ТНФ ₂	10	20	1:2		240	94	40	54	6	83
	3	3/3 ТНФ ₂	10	20	1:2		300	80	27	53	20	40
	4	3/4 ТНФ ₂	10	20	1:2		420	80	29	51	20	41
	5	3/5 ТНФ ₂	10	20	1:2		540	76	27	49	24	28

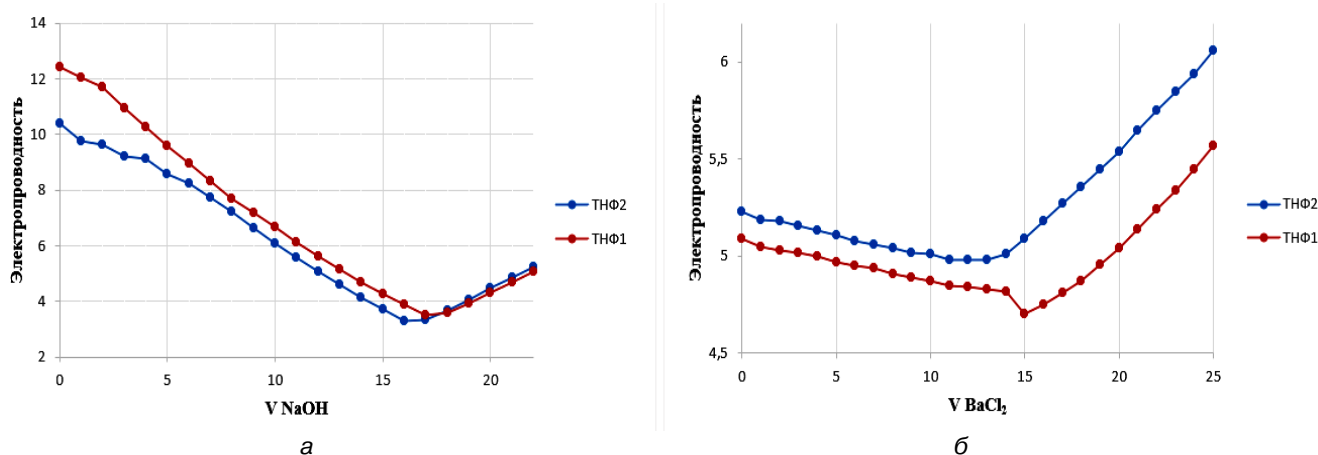
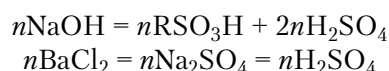


Рис. 2. Кривые кондуктометрического титрования серной кислоты и сульфокислот в реакционной смеси: а – титрование раствором NaOH; б – титрование раствором BaCl₂

электропроводности (мСм/см) от объема титранта (см³). Точки эквивалентности определяли по изломам кривых. По точке эквивалентности на первом графике определяли суммарную концентрацию серной кислоты и сульфокислоты. По точке эквивалентности на второй кривой титрования отдельно определяют содержание серной кислоты в пробе. Далее рассчитывали массовый процент серной кислоты и сульфокислоты в реакционной смеси.

Согласно рис. 2, точки эквивалентности для ТНФ₁ и ТНФ₂ использовали в расчетах после пересчета объемов титрантов в число молей (*n*) с учетом соотношений:



В дальнейшем массовые доли серной кислоты и сульфокислоты рассчитывали по формулам:

$$W_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})} \cdot 100\% = 59.3\%;$$

$$W_{\text{RSO}_3\text{H}} = \frac{n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})} \cdot 100\% = 40.7\%;$$

Исходя из рис. 2 определили количественное содержание серной кислоты 59.3% и содержание сульфокислоты 40.3% в составе ТНФ₁, содержание серной кислоты 54% и содержание сульфокислоты 46% в составе ТНФ₂. Результаты, полученные кондуктометрическим методом, сравнили с табл. 2 и 3, где содержание серной кислоты и сульфокислоты проверяли гравиметрическим методом. Результаты двух методик показали хорошую сходимость, что говорит о том, что заявленная методика кондуктометрического титрования может быть применена для количественного определения серной кислоты и сульфокислоты в смеси. Преимуществом данной методики является ее экспрессность. Также сульфированный буровой реагент характеризовали методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

Установлено, что в ИК-спектрах полосы поглощения, соответствующие группе –SO₃H, находятся в диапазоне волновых чисел 1095-1177 см⁻¹ и 1170, 1105, 1039 см⁻¹, которые говорят о наличии группы –SO₃H в составе сульфированного реагента на основе ТНФ₁. Также для сульфированного реагента на основе ТНФ₂ подтверждено наличие группы –SO₃H, которая характеризуется сигналами 1105 и 1045 см⁻¹.

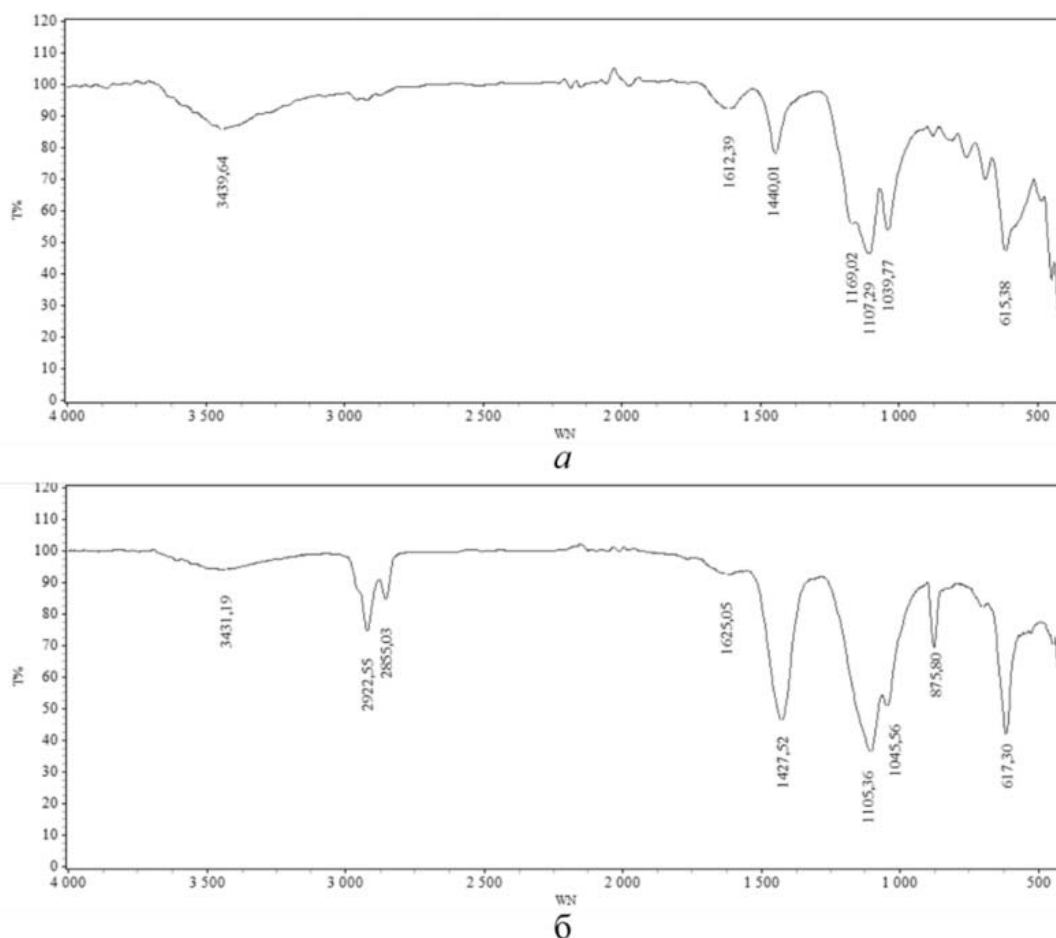


Рис. 3. ИК-спектры сульфированных буровых реагентов, полученных на основе ТНФ: а – ТНФ; б – ТНФ₂

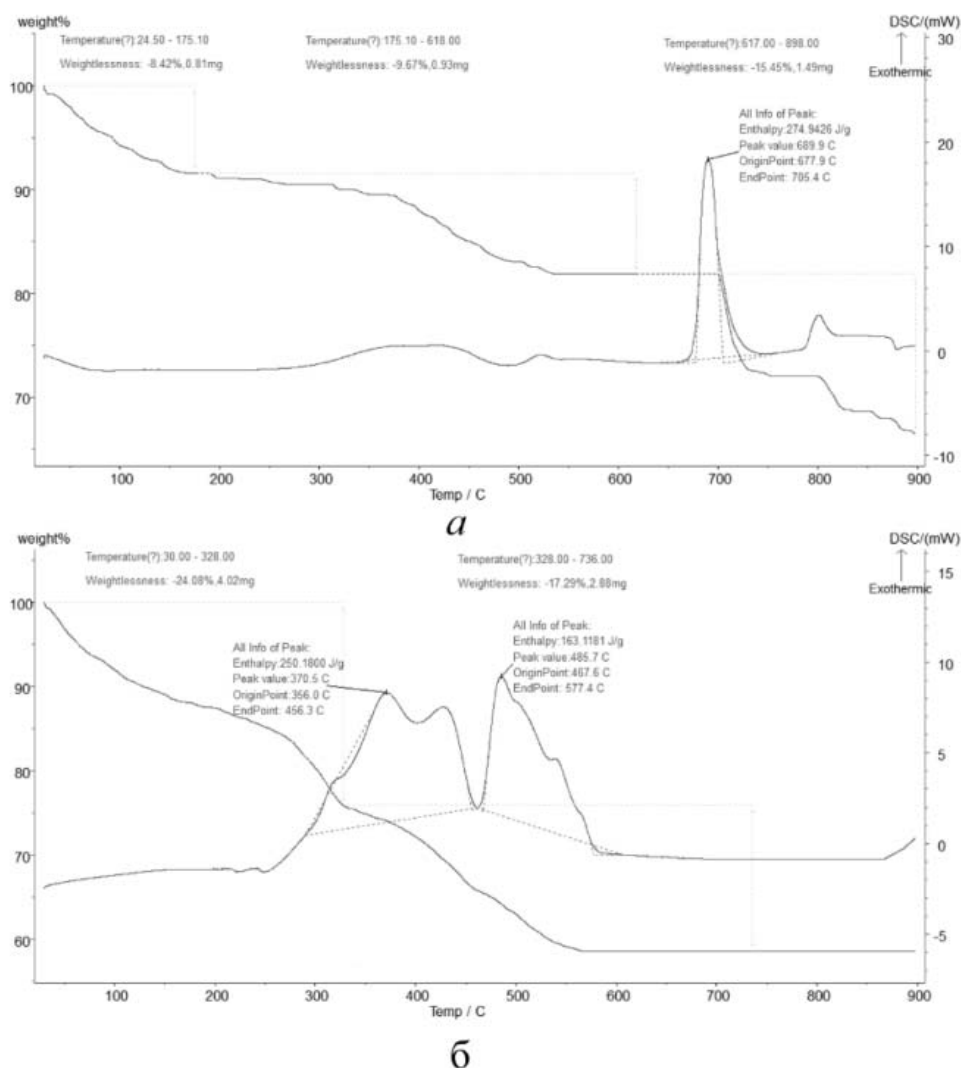


Рис. 4. ТГА/ДСК сульфированных буровых реагентов, полученных на основе THF_1 ; b – THF_2

По результатам ТГА (рис. 4) сульфированные реагенты на основе THF_1 и THF_2 отличаются высокой термостабильностью (потеря массы варьируется в диапазоне от 33 до 41 % при нагреве до 900 °С).

Также наблюдается потеря массы продукта 20–30 % в диапазоне температур от 350 до 500 °С, что соответствует температуре разложения асфальтенов¹⁵.

Литература

1. Химические реагенты, добавки для нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности. URL: <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/articles/2016/himicheskie-reagenty-dobavki-dlya-neftegazodobyvayushhej-neftepererabatyvayushhej-promyshlennosti/> (дата обращения 03.04.2026)
2. PFAS Filtration Market Report 2025-2031 URL: www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pfas-filtration-market-98118970.html (дата обращения: 05.05.2026)
3. Патент №2622652 РФ. Способ получения нефтяных сульфонов / Коновалов В. В., Ширяев А. К., Бабицкая К. И., Жидкова М. В., Склюев П. В., Кириллов А. С. // Оpubл. 19.06.2017.
4. Патент №2700772 РФ. Способ получения анионных поверхностно-активных веществ / Ширяев

References

1. <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/articles/2016/himicheskie-reagenty-dobavki-dlya-neftegazodobyvayushhej-neftepererabatyvayushhej-promyshlennosti/> (accessed 03.04.2026).
2. PFAS Filtration Market Report 2025-2031. Available at: www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pfas-filtration-market-98118970.html (accessed 05.05.2026).
3. Konovalov V.V., Shiryayev A.K., Babitskaya K.I., Zhidkova M.V., Sklyuev P.V., Kirillov A.S. *Sposob polucheniya neftyanykh sulfonатов* [Method for producing petroleum sulfonates]. Patent RF no.2622652, 2017.
4. Shiryayev A.K., Sklyuev P.V., Sergeeva O.A., Rozenberg D.A., Kondrashin S.K., Khayrutdinov M.R. *Sposob polucheniya anionnykh poverkhnostno-*

- А.К., Склюев П.В., Сергеева О.А., Розенберг Д.А., Кондрашин С.К., Хайрутдинов М.Р. // Оpubл. 20.09.2019.
5. Янгиров Ф.Н., Яхин А.Р., Дихтьяр Т.Д., Логинова М.Е., Чудновская А.В., Шмагель М.А. Исследование поверхностно-активных веществ, применяемых при бурении скважин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2018.– № 1(111).– С.61-68.
6. Патент №2688694 РФ. Способ получения сульфонов / Бадикова А.Д., Федина Р.А., Мустафин А.Г., Сидельников А.В. // Оpubл. 22.05.2019.
7. Nagre R. D., Zhao L., Frimpong I., Owusu P.A. M.K. Evaluation of sulfonated acrylamide-based tetrapolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluid // *Journal of Applied Polymer Science*.– 2015.– №57(2).– Pp.93-100.
8. Бабушкин Э. В., Буянова М. Г., Аглиуллин А. Х., Конесев Г.В., Тептерева Г.А. Разработка ингибирующих буровых растворов для повышения эффективности строительства скважин в сложных горно-геологических условиях // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*.– 2018.– Т.10, №2.– С.42-62.
9. Патент №2708428 РФ. Способ получения бурового реагента для глинистых растворов / Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Сахибгареев С.Р. // Оpubл. 06.12.2019.
10. Патент №2766217 РФ. Способ получения сульфированных асфальтенов / Мусин Л.И., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Нагорнова О.А., Борисов Д.Н., Якубов М.Р. // Оpubл. 09.02.2022.
11. Патент №2576432 РФ. Способ получения фуллеренполи-сульфокислоты сульфированием асфальтенов / Козеев А.А. // Оpubл. 10.03.2016.
12. Патент №2623574 РФ. Способ получения сульфокатионитов из тяжелых нефтяных остатков / Якубов М.Р., Грязнов П.И., Якубова С.Г., Милордов Д.В., Борисов Д.Н., Миронов Н.А., Синяшин К.О. // Оpubл. 28.06.2017.
13. Патент №2230058 РФ. Способ получения сульфонов / Варшавский О.М., Зайченко Л.П., Хадарцев А.Ч. // Оpubл. 10.06.2004.
14. ГОСТ 21119.2-75 Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение массовой доли веществ, растворимых в воде.– М.: Стандартинформ, 1977.– 5 с.
15. AlHumaidan F.S., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Hauser A. Pyrolysis of Asphaltenes Derived from Residual Oils and Their Thermally Treated Pitch // *ACS Omega*.– 2020.– №5(38).– Pp.24412-24421.
- aktivnykh veshchestv [Method for producing anionic surfactants]. Patent RF no.2700772, 2019.
5. Yangirov F.N., Yakhin A.R., Dikhtyar T.D., Loginova M.E., Chudnovskaya A.V., Shmagel' M.A. *Issledovaniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv, primenyayemykh pri burenii skvazhin* [Investigation of surfactants used in well drilling]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Petroleum Products], 2018, no.1(111), pp.61-68.
6. Badikova A.D., Fedina R.A., Mustafin A.G., Sidel'nikov A.V. *Sposob polucheniya sul'fonatov* [Method for producing sulfonates]. Patent RF no.2688694, 2019.
7. Nagre R.D., Zhao L., Frimpong I., Owusu P.A.M.K. [Evaluation of sulfonated acrylamide-based tetrapolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluid]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, no.57(2), pp.93-100.
8. Babushkin E.V., Buyanova M.G., Agliullin A.Kh., Konesev G.V., Teptereva G.A. *Razrabotka ingibiruyushchikh burovyykh rastvorov dlya povysheniya effektivnosti stroitel'stva skvazhin v slozhnykh gorno-geologicheskikh usloviyakh* [Development of inhibiting drilling muds to increase the efficiency of well construction in difficult mining and geological conditions]. *Nanotehnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2018, vol.10, no.2, pp.42-62.
9. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Sakhibgarееv S.R. *Sposob polucheniya burovogo reagenta dlya glinistykh rastvorov* [Method for producing a drilling reagent for clay muds]. Patent RF no.2708428, 2019.
10. Musin L.I., Foss L.E., Shabalin K.V., Nagornova O.A., Borisov D.N., Yakubov M.R. *Sposob polucheniya sul'firovannykh asfal'tenov* [Method for producing sulfonated asphaltenes]. Patent RF no.2766217, 2022.
11. Kozeev A.A. *Sposob polucheniya fullerенполи-sul'fokisloty sul'firovaniem asfal'tenov* [Method for obtaining fullerene polysulfonic acid by sulfonation of asphaltenes]. Patent RF no.2576432, 2016.
12. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Milordov D.V., Borisov D.N., Mironov N.A., Sinyashin K.O. *Sposob polucheniya sul'fokationitov iz tyazhelykh neftyanykh ostatkov* [Method for producing sulfocationites from heavy petroleum residues]. Patent RF no.2623574, 2017.
13. Varshavsky O.M., Zaychenko L.P., Khadartsev A.Ch. *Sposob polucheniya sul'fonatov* [Method for producing sulfonates]. Patent RF no.2230058, 2004.
14. *GOST 21119.2-75. Obshchie metody ispytaniy pigmentov i napolniteley. Opredelenie massovoy doli veshchestv, rastvorimyykh v vode* [State Standard 21119.2-75. General methods of testing pigments and extenders. Determination of matter soluble in water]. Moscow, Standartinform Publ., 1977, 5 p.
15. AlHumaidan F.S., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Hauser A. [Pyrolysis of Asphaltenes Derived from Residual Oils and Their Thermally Treated Pitch.] *ACS Omega*, 2020, no.5(38), pp.24412-24421.

Г. Н. Гурбанов (д.х.н., доц.), Д. Б. Агамалиева (к.х.н., доц., зав. лаб.), А. Т. Шарифов (докторант)

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ЭФИРОВ 1,1,1-ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИД-ИНГИБИТОРОВ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджана, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: gurbanovhuseyn23@gmail.com

G. N. Gurbanov, D. B. Agamaliyeva, A. T. Sharifov

STUDY OF COMPLEX SYMMETRICAL ESTERS OF 1,1,1-TRIMETHYLOLPROPANE AS EFFECTIVE BACTERICIDAL INHIBITORS

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: gurbanovhuseyn23@gmail.com

Исследованы бактерицидные свойства сложных симметричных эфиров, синтезированных на основе алифатического неопентиола – 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) с капроновой и пеларгоновой кислотами. Согласно полученным результатам, все эфиры ТМП при достаточно низких концентрациях обладают высоким защитным действием по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям. Установлено, что уже при концентрации 5 мг/л симметричные эфиры 1,1,1-триметилолпропана показывают бактерицидный эффект свыше 90%, а при концентрации 50 мг/л полностью предотвращают рост бактериальных клеток и оказывают при этом 100%-ный защитный эффект, по сравнению с промышленными ингибиторами АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10, которые при той же концентрации проявляют 60 и 40 %-ный биоцидный эффект соответственно. Симметричные эфиры ТМП с капроновой и пеларгоновой кислотами при концентрации 50 мг/л продемонстрировали 100%-ный бактерицидный эффект.

Ключевые слова: бактерицид-ингибиторы; бактерицидный эффект; сложные эфиры неопентиолов; симметричные эфиры; сульфатвосстанавливающие бактерии

Проблема микробиологической коррозии становится все более актуальной, так как микробиологический фактор является причиной до 80% всех коррозионных повреждений в нефтедобывающей промышленности. Повышенная зараженность нефтепромысловых вод различными группами микроорганизмов приводит к закупорива-

The bactericidal properties of complex symmetrical esters synthesized on the basis of the aliphatic neopentyl polyol 1,1,1-trimethylolpropane (TMP) with caproic and pelargonic acids were investigated. According to the obtained results, all TMP esters exhibit high protective activity against sulfate-reducing bacteria at relatively low concentrations. It was found that even at a concentration of 5 mg/L, symmetrical esters of 1,1,1-trimethylolpropane demonstrate a bactericidal effect exceeding 90%, while at a concentration of 50 mg/L they completely inhibit bacterial growth and provide a 100% protective effect. In contrast, the industrial inhibitors AMDOR-ИК-7 and AMDOR-ИК-10 at the same concentration exhibit biocidal effects of only 60% and 40%, respectively. Symmetrical esters of TMP with caproic and pelargonic acids demonstrated a 100% bactericidal effect at a concentration of 50 mg/L.

Key words: bactericidal effect; bactericidal inhibitors; neopentyl polyol esters; symmetrical esters; sulfate-reducing bacteria

нию пластов и снижению эффективности добычи нефти ¹. Сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) – это анаэробные микроорганизмы, не образующие спор, поглощают водород и восстанавливают сульфаты, сульфиты и другие соединения серы до сульфидов, при этом выделяя сероводород, который активно участвует в коррозионных процессах ². Взаимодействие сероводорода с металлическими поверхностями оборудования при-

Дата поступления 20.01.26

водит к образованию сульфида железа, что ухудшает качество нефти, повышает ее удельный вес и вязкость, а также снижает проницаемость пластов. Закупоривание капилляров дисперсными частицами сульфида железа и биомассой бактерий снижает проницаемость нагнетательных скважин на 30–40 %, негативно влияя на процесс разработки месторождений. На сегодняшний день основным методом борьбы с коррозией, вызванной СВБ, является применение химических реагентов, обладающих бактерицидными и ингибирующими свойствами^{3,4}. Эти вещества эффективно подавляют жизнедеятельность как планктонных, так и адгезионных форм СВБ, обеспечивая защиту металлического оборудования даже при небольших дозировках^{5,6}.

Синтез бактерицидно-ингибирующих реагентов необходим для нейтрализации сероводорода, подавления сульфатвосстанавливающих бактерий, защиты оборудования от коррозии в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Установлено, что известные промышленные бактерицидные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 обладают рядом недостатков, к которым относятся получение по многостадийной и сложной технологии, многокомпонентность и наличие высокой концентрации (250 мг/л). Помимо указанного, эти бактерициды содержат амидогруппы, нежелательные для окружающей среды.

Таким образом, разработка высокоэффективных и полифункциональных бактерицидно-ингибиторов является актуальной задачей.

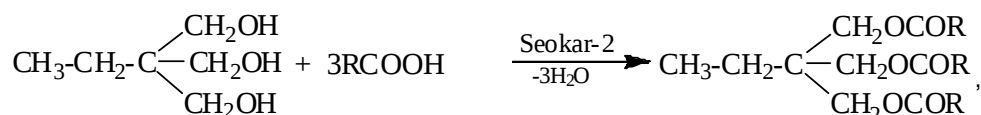
Целью настоящей работы является исследование бактерицидной активности сложных симметричных эфиров 1,1,1- триметилпропана и определение их эффективности в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали.

Материалы и методы

Симметричные эфиры ТМП синтезированы по известной методике^{7,8} по схеме 1. Определены физико-химические свойства синтезированных эфиров (табл. 1). Структура синтезированных симметричных эфиров подтверждена методами ИК- и ЯМР- спектроскопии.

Для изучения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был использован штамм СВБ *Desulfovibrio desulfuricans* 1143 вида. Приемлемой питательной средой для такого штамма служит среда «Postgate В»⁹. Для приготовления этой среды были использованы реактивы: дигидроортофосфат калия (KH_2PO_4) – 0.5 г, сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 2.0 г, хлорид аммония (NH_4Cl) – 1.0 г, хлорид натрия (NaCl) – 2.0 г. рН среды должен находиться в диапазоне 7.0–7.5. Для роста СВБ в среду «Postgate В» были добавлены следующие соединения: 0.5–2 мл сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5%-ный раствор в 2%-м растворе соляной кислоты), 1 мл гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (5%-ный водный раствор), 1 мл раствора кристаллического сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), приготовленного в 1%-ном растворе Na_2CO_3 .

Для предотвращения роста чужеродных организмов и протекания побочных процессов в



где R = $-\text{C}_5\text{H}_{11}$; $-\text{C}_8\text{H}_{17}$

Схема 1

Таблица 1

Физико-химические свойства сложных эфиров ТМП

№	Эфиры	Выход, %	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, d_4^{20} , г/см ³	Молекулярная масса	Брутто формула
1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ Симметричные эфиры ТМП с капроновой кислотой	90	1.4484	0.9772	476	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \end{matrix}$ Симметричные эфиры ТМП с пеларгоновой кислотой	85	1.4536	0.9479	614	$\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_6$

изучаемой среде, посуда и другие предметы, применяемые во время эксперимента, были простерилизованы.

Бактерицидные свойства ингибитора определяли по ОСТу 39-234-89.

Эксперимент был проведен по известной методике¹⁰ в заранее стерилизованных пробирках объемом 20 мл. С целью определения количества бактерий в среде без ингибитора, разбавленные бактерии размножали и выдерживали в термостате при температуре 30–32 °С в течение 14 дней. Было установлено, что число бактерий в среде в отсутствие ингибитора составляет $n = 108$ клеток/мл. Затем в пробирки с бактериями были добавлены синтезированные соединения в концентрациях 25, 50 и 100 мг/л и заново выдержаны в термостате в течение 14 сут при температуре 30–32 °С. Бактерицидное воздействие реагентов на жизнедеятельность СББ исследовали путем наблюдения в течение 15 дней и вычислением количества формирующегося H_2S . Образование H_2S идентифицировали методом иодометрического титрования анализируемых образцов.

Приготовление питательной среды было осуществлено следующим способом: после стерилизации всех растворов к раствору реагента было добавлено 30% простерилизованной пластовой воды. Смесь нагревали до кипения и быстро охлаждали под струей воды, таким образом удаляя растворенный кислород из питательной среды. Затем, добавляя по каплям жидкий экстракт, сульфат железа (II), аскорбиновую кислоту и раствор $NaHCO_3$, доводили pH среды до 7–7.5. В случае необходимости добавляли также 1%-ный раствор хлористого водорода. pH среды проверяли универсальной индикаторной бумагой.

Рост СББ оценивали по признакам:

- появление темного осадка на дне пробирки;
- выделение H_2S ;
- присутствие живых форм СББ.

После исследования биоцидной активности реагентов степень уменьшения СББ вычислялась по формуле:

$$X_{H_2S} = \frac{N_j \cdot V_j - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{H_2O}} \cdot 1700, \text{ мг/л} \quad (1)$$

где N_j – концентрация образца, мг/л;
 V_j – объем образца, л;
 $N_{Na_2S_2O_3}$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, мг/л;
 $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем тиосульфата натрия, л;
 V_{H_2O} – объем воды, л.

Бактерицидный эффект эфиров рассчитывался по количеству формирующегося H_2S по следующей формуле:

$$Z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \% \quad (2)$$

где C_1 – концентрация H_2S в контрольной среде, мг/л;
 C_2 – концентрация H_2S , образующегося в среде реагента, мг/л.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования бактерицидно-ингибиторных характеристик сложных симметричных эфиров ТМП приведены в табл. 2.

Данные испытаний в пробирках, заданных как «Тест I», «Тест II» и принятых в качестве контрольных точек, указывают на количество сероводорода в среде в отсутствие и присутствии бактерий. В пробирке «Тест I» количество H_2S в питательной среде без СББ равно 24 мг/л, а в «Тест II» количество H_2S в среде, содержащей СББ, составляет 375 мг/л. «Тест III» указывает на число бактерий в питательной среде, установленной в качестве контрольного значения (108 клеток/мл).

Таблица 2

Бактерицидный эффект сложных симметричных эфиров ТМП

Структурная формула эфира	Концентрация, мг/л	Количество бактерий (число клеток/мл)	Концентрация H_2S , мг/л	Бактерицидный эффект, Z, %
$CH_3-CH_2-C \begin{cases} CH_2OCO-C_5H_{11} \\ CH_2OCO-C_5H_{11} \\ CH_2OCO-C_5H_{11} \end{cases}$	25	10^7	11.3	96.9
	50	-	-	100
	100	-	-	100
$CH_3-CH_2-C \begin{cases} CH_2OCO-C_8H_{17} \\ CH_2OCO-C_8H_{17} \\ CH_2OCO-C_8H_{17} \end{cases}$	25	-	7.1	98.1
	50	-	-	99.2
	100	-	-	100
Тест I	24 мг/л			
Тест II	375 мг/л			
Тест III	10^8 число клеток/мл			
АМДОР-ИК-7	50	-	-	60
	100	-	-	75
АМДОР-ИК-10	50	-	-	40
	100	-	-	80

Согласно данным проведенных исследований, симметричные эфиры 1,1,1-триметилолпропана при концентрации 25 мг/л демонстрируют 98%-ную бактерицидную активность, снижая численность сульфатвосстанавливающих бактерий с одного миллиона до 101 клеток. При увеличении концентрации до 50 мг/л наблюдается полное подавление роста бактериальных клеток, обеспечивая 100%-ный защитный эффект. Для сравнения, промышленные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 при аналогичных концентрациях

проявляют лишь 60%-ную и 40%-ную бактерицидную эффективность соответственно.

Таким образом, симметричные эфиры 1,1,1-триметилолпропана обладают высокой бактерицидной активностью против СВБ. Эфиры 1,1,1-триметилолпропана демонстрируют также значительный бактерицидный эффект. В связи с этим эти эфиры рекомендованы в качестве эффективных бактерицид-ингибиторов для борьбы с сульфатвосстанавливающими бактериями.

Литература

1. Морозов Ю.Д., Молодкин С.В. Применение бактерицидов и ингибиторов коррозии в процессах нефтедобычи // Экспозиция Нефть Газ.– 2009.– №4.– С.23-25.
2. Мамедьяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х. и др. Исследование бактерицидных свойств нитросоединений и амидов сложных эфиров алкениллантарных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки.–2022.– Т.23, №2.– С.206-213.
3. Вдовина С.В., Будкевич Р.Л., Григорьева О.С. Бактерицидная активность некоторых ингибиторов коррозии // Вестник Казанского технологического университета.– 2014.– Т.17, №4.– С.276-278.
4. Rahimov R.A., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Agamaliyeva D.B., Rustamova I.V. Anionic cocogem surfactants containing propyl-2-ol groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity against SRB bacteria // Egyptian Journal of Petroleum.– 2023.– V.32, №1.– Pp.15-21.
5. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К. и др. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее // Вестник Казанского технологического университета.– 2013.– Т.16, №1.– С.170-174.
6. Патент РФ №2532019. Реагент для нейтрализации сероводорода и подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. // Оpubл. 2014.
7. Гурбанов Г.Н., Юсифова Л.М. Сложные эфиры циклических неоспиртов и их гетероатомных производных.– Баку: Элм, 2025.– 172 с.
8. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Сложные эфиры циклических полиолов – основа синтетических масел // East European Journal.– 2017.– №2.– Pp.80-85.
9. Postgate J.R., Vampbell L.L. Classification of *Desulfovibrio species* the nonsporulating sulfate-reducing bacteria // Bacteriol Rev.– 1966.– V.30, №4.– Pp.732-738.
10. Патент АР №20250098. 2.2.6.6-несимметричные эфиры тетраметиолциклопентанола как бактерицид-ингибитор против коррозии / Аббасов В.М., Гурбанов Г.Н., Ахамалиева Д.Б., Юсифова Л.М. / 2025.

References

1. Morozov Yu.D., Molodkin S.V. *Primeneniye bakteritsidov i ingibitorov korrozii v protsessakh nefte dobychi* [Application of bactericides and corrosion inhibitors in oil production processes]. *Ekspozitsiya Neft' Gaz* [Expozitsiya Neft Gaz], 2009, no.4, pp.23-25.
2. Mamedyarov M.A., Abbasov V.M., Alieva F.Kh. et al. *Issledovaniye bakteritsidnykh svoystv nitrosoyedineniy i amidov slozhnykh efirov alkenilyantarnykh kislot* [Study of bactericidal properties of nitro compounds and amides of alkenylsuccinic acid esters]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2022, vol.23, no.2, pp.206-213.
3. Vdovina S.V., Budkevich R.L., Grigorieva O.S. *Bakteritsidnaya aktivnost' nekotorykh ingibitorov korrozii* [Bactericidal activity of some corrosion inhibitors]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.4, pp.276-278.
4. Rahimov R.A., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Agamaliyeva D.B., Rustamova I.V. [Anionic cocogem surfactants containing propyl-2-ol groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity against SRB bacteria]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2023, vol.32, no.1, pp.15-21.
5. Kolesnikova N.N., Lukanina Yu.K. et al. *Biologicheskaya korroziya metallicheskiykh konstruktsey i zashchita ot ney* [Biological corrosion of metal structures and protection against it]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.1, pp.170-174.
6. Fakhriev A.M., Fakhriev R.A. *Reagent dlya neytralizatsii serovodoroda i podavleniya rosta sul'fatvosstanavlivayushchikh bakteriy* [Reagent for neutralizing hydrogen sulfide and suppressing the growth of sulfate-reducing bacteria]. Patent RF no.2532019, 2014.
7. Gurbanov G.N., Yusifova L.M. *Slozhnyye efiry tsiklicheskiykh neospirtov i ikh geteroatomnykh proizvodnykh* [Esters of cyclic neoalcohols and their heteroatomic derivatives]. Baku, Elm Publ., 2025, 172 p.
8. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Alieva F.Kh. *Esters of cyclic polyols – the basis of synthetic oils* [Slozhnyye efiry tsiklicheskiykh poliolor – osnova sinteticheskikh masel]. *East European Journal*, 2017, no.2, pp.80-85.
9. Postgate J.R., Vampbell L.L. [Classification of *Desulfovibrio species* the nonsporulating sulfate-reducing bacteria]. *Bacteriol Rev.*, 1966, vol.30, no.4, pp.732-738.
10. Abbasov V.M., Gurbanov G.N., Akhamaliyeva D.B., Yusifova L.M. *2.2.6.6-nesimmetrichnyye efiry tetrametilotsiklopentanolakak bakteritsid-ingibitor protiv korrozii* [2.2.6.6-unsymmetrical ethers of tetramethylolcyclopentanol as a bactericide-inhibitor against corrosion]. Patent AR no.20250098, 2025.

Н. И. Медведева (к.х.н., преп.), М. Х. Шарифов (асп.), Ш. Ш. Джумаев (инж.),
У. А. Борисовская (магистрант), М. В. Кадыргулов (асп.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОВ И АМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

N. I. Medvedeva, M. Kh. Sharifov, U. A. Borisovskaya,
Sh. Sh. Dzhumaev, M. V. Kadyrgulov, Yu. G. Borisova

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMINES AND AMIDES CONTAINING 1,3-DIOXACYCLANE FRAGMENT

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

Используя морфолин и N,N-диметилпропилендиамин, синтезированы амины, амиды и соли, содержащие 1,3-диоксациклановые фрагменты. Определены условия получения целевых продуктов с высоким выходом. Строение полученных солей подтверждено данными ЯМР ^{13}C и ^1H , а также 2D гетероядерных ^1H ^{13}C ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. Электрохимическим методом определена антикоррозионная активность четвертичных солей в модельной агрессивной среде (ГОСТ 9.502-82). Установлено, что наибольшую антикоррозионную активность проявляет 4-[[диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодид, степень защиты которого составила 52% (коэффициент торможения = 1.81).

Ключевые слова: амины; амиды; 1,3-диоксолан, 1,3-диоксан

Amines, amides, and salts containing 1,3-dioxacyclane fragments were synthesized using morpholine and N,N-dimethylpropylenediamine. Conditions for obtaining the target products in high yield were determined. The structure of the obtained salts was confirmed by ^{13}C and ^1H NMR, as well as 2D heteronuclear ^1H ^{13}C NMR experiments of the HSQC and HMBC methods. The anticorrosion activity of quaternary salts in a model aggressive environment (GOST 9.502-82) was determined using an electrochemical method. It was found that 4-[[dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]carbonyl]-4-methylmorpholin-4-ium iodide exhibits the highest anticorrosion activity, the degree of protection for which was 52% (inhibition coefficient = 1.81).

Key words: amines; amides; 1,3-dioxolane, 1,3-dioxane

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Новые методы получения полифункциональных органических соединений, обладающих совокупностью ценных свойств (ингибиторы коррозии, антиокислители, ПАВ, пластификаторы и др.), обработка многопараметровых данных натуральных наблюдений мониторинга водных объектов и гидратообразования» (FEUR-2026-0004).

The work was carried out within the framework of the state assignment on the topic «New methods for obtaining polyfunctional organic compounds with a set of valuable properties (corrosion inhibitors, antioxidants, surfactants, plasticizers, etc.), processing multiparameter data from natural observations of monitoring water bodies and hydrate formation» (FEUR-2026-0004).

Синтез на основе доступного нефтехимического сырья соединений, обладающих антикоррозионной активностью, является одним из важных направлений современной химии ¹. С целью расширения гаммы подобных веществ, содержащих 1,3-диоксацикловый фрагмент, нами осуществлен синтез 4-[[[(диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодида и N¹,N^{1'}-(1,3-диоксан-5,5-диилдиметандиил)-бис[(N²-диметиламинопропил)бензамида]].

Результаты и их обсуждение

Четвертичные аммонийные соли (ЧАС), содержащие циклоацетальный фрагмент способны ингибировать сероводородную коррозию сталей ⁴⁻⁸. Продолжая эти исследования, на основе сложного эфира 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана и монохлоруксусной кислоты **1**, мы синтезировали ЧАС, содержащие циклоацетальную группу и определили их антикоррозионную активность в сероводородсодержащей среде.

Хлорацетат **1** реагировал с морфолином **2** с образованием третичного амина **3** (выход 81%), который был успешно использован для кватернизации реакцией с иодистым метилом (схема 1).

Строение полученных соединений **3**, **4** подтверждено данными ЯМР ¹³C и ¹H, а так же 2D ге-

тероядерных ¹H¹³C ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. Анализ спектров ЯМР ¹³C с привлечением методики dept-135 веществ **3**, **4** показал сохранение 1,3-диоксанового цикла, что подтверждается наличием сигнала углерода при 110-112 м.д. и характерными сигналами метильных групп при C² углеродном атоме в сильной области при 24.9 м.д.

Амиды, содержащие 1,3-диоксановый фрагмент, являются важными субстратами для получения соединений с определенной активностью ^{9, 10}. С этой целью нами был получен 5,5-бис(бромметил)-1,3-диоксан **5**, который реагировал с двукратным избытком N,N-диметилпропилендиамин в среде ДМСО, с получением диамина **7** с выходом 87%. Дальнейшее взаимодействие **7** с бензоилхлоридом в соотношении 1:2 приводило к образованию с выходом 79 % амида **8** (схема 2).

Ряд изученных соединений **4**, **6**, **7** проявили антикоррозионные свойства в модельной агрессивной среде (ГОСТ 9.502-82) в интервале 20–52 %. Наибольшую антикоррозионную активность проявила соль 4-[[[(диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил]-4-метилморфолин-4-иум иодид, степень защиты которой составила 52% (коэффициент торможения = 1.81). Наименьшую степень защиты (20 %) показал третичный амин (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-карбоксилат.

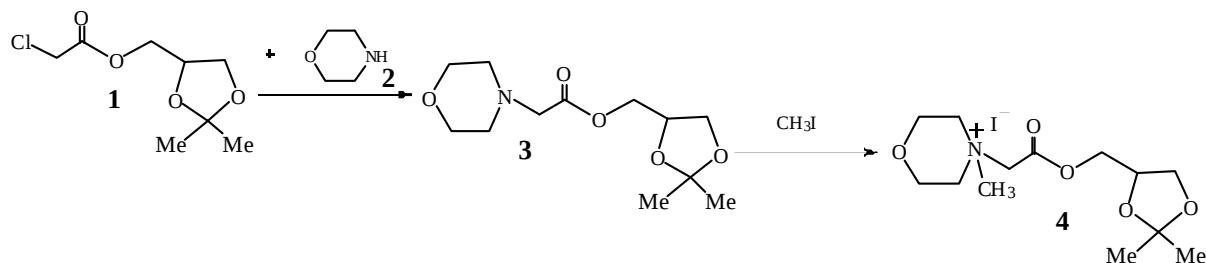


Схема 1

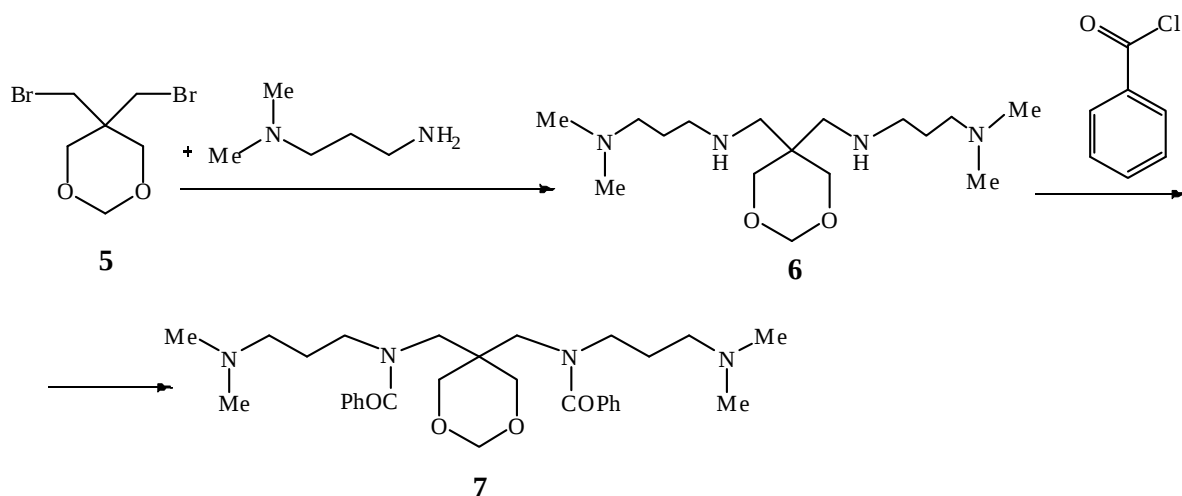


Схема 2

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С, скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С. Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт – SiMe_4 .

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлорацетат 1. Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ².

Методика синтеза соединения **3**. Смесь 20 мл ацетонитрила, содержащей 0.15 моль (20.7 г) K_2CO_3 и 0.1 моль (8.7 г) морфолина кипятили в течение 2 ч. Затем добавляли 0.12 моль (20.8 г) (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлорацетата и кипятили в течение 7 ч. Далее смесь фильтровали в горячем виде, фильтрат упаривали и перегоняли при пониженном давлении.

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-карбоксилат 3. Светло-желтое аморфное вещество, выход 81%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.30 с (3H, CH_3), 1.41 с (3H, CH_3), 3.48-3.56 м (8H, 4CH_2), 3.68-3.72 и 3.92-3.98 м (2H, CH_2), 4.04-4.10 и 4.22-4.28 м (2H, CH_2), 4.30-4.36 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_3), 26.2 (CH_3), 45.2 (2CH_2), 65.6 (CH_2), 65.9 (CH_2), 67.4 (2CH_2), 71.4 (CH), 110.4 (C), 155.8 (C(O)O).

Методика синтеза соли **4**. Соединение **3** 0.1 моль (26 г) растворяли в безводном метилтретбутиловом эфире (50 мл) в завинчивающейся пробирке. Затем к раствору добавляли иодометан (24 мл, 0.4 моль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. К раствору амина в метилтретбутиловом эфире добавляли еще 24 мл иодометана (0.4 моль) и перемешивали еще 48 ч при комнатной температуре. Реакционную массу отфильтровывали, растворитель выпаривали при пониженном давлении, при комнатной температуре.

4-{[(Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метокси]карбонил}-4-метилморфолин-4-иум иодид 4. Желтое кристаллическое вещество, выход 67%.

Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.34 с (3H, 1CH_3), 1.41 с (3H, CH_3), 2.28-2.34 м (4H, 2CH_2), 2.81-2.83 м (3H, CH_3), 3.48-3.53 и 3.71-3.75 м (2H, CH_2), 3.82-3.88 м (4H, 2CH_2), 4.12-4.18 и 4.24-4.28 м (2H, CH_2), 4.36-4.42 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_3), 26.4 (CH_3), 29.6 (2CH_2), 35.4 (CH_3), 62.0 (2CH_2), 65.2 (CH_2), 68.6 (CH_2), 73.5 (CH), 112.4 (C), 158.3 (C(O)O).

5,5-Бис(бромметил)-1,3-диоксан 5. Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ³.

Методика синтеза соединения **6**. Смесь 0.2 моль N,N-диметилпропилендиамин (20.4 г) 0.1 моль дибромпроизводного **5** (27.3 г), 30 мл ДМСО интенсивно перемешивали в течение 6 ч при 70–75 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 10 мл 20 %-ного р-ра NaOH, экстрагировали 2 раза по 30 мл диэтиловым эфиром. Полученный органический слой промывали водой (50 мл) до нейтральной среды (проверяли лакмусовой бумагой) и сушили K_2CO_3 . После чего смесь отфильтровывали и упаривали. Остаток перегоняли под вакуумом в атмосфере азота.

$\text{N}^1, \text{N}^{1'}-(1,3\text{-Диоксан-5,5-диилдиметандиил})\text{-бис}(\text{N}^2\text{-диметилпропан-1,2-диамин})$ 6. Белое аморфное вещество, выход 87%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 1.51-1.55 м (4H, 2CH_2), 2.10 с (12H, 4CH_3), 2.14-2.20 м (4H, 2CH_2), 2.41-2.44 (4H, 2CH_2), 3.60 уш.с (2H, 2NH), 3.15-3.20 (4H, 2CH_2), 3.92-3.98 м (4H, 2CH_2), 4.54-4.61 м (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.4 (2CH_2), 40.8 (C), 44.8 (4CH_3), 48.5 (2CH_2), 53.4 (2CH_2), 57.5 (2CH_2), 73.8 (2CH_2), 93.7 (CH_2).

Методика синтеза амида **7**. В смесь 80 мл бензола, содержащей 0.01 моль (3.16 г) диамина **6**, добавляли 0.02 моль (2.8 г) хлорангидрида бензойной кислоты и 1 мл триэтиламина. Реакционную смесь кипятили в течение 10 ч, охлаждали и отфильтровывали образовавшийся осадок.

$\text{N}^1, \text{N}^{1'}-(1,3\text{-Диоксан-5,5-диилдиметандиил})\text{-бис}[(\text{N}^2\text{-диметиламинопропил})\text{бензамид}]$ 7. Желтый осадок, выход 79%. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д.: 2.06-2.12 м (4H, 2CH_2), 2.35-2.45 м (4H, 2CH_2), 3.20-3.30 м (4H, 2CH_2), 3.45-3.55 м (4H, 2CH_2), 3.60-3.70 м (4H, 2CH_2), 4.80-4.90 м (4H, 2CH_2), 7.40-7.45 м (2H, 2CH), 7.50-7.60 м (2H, 2CH), 7.65-7.75 м (2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.9 (2CH_2), 42.1 (C), 43.0 (4CH_3), 46.0 (2CH_2), 46.7 (2CH_2), 57.8 (2CH_2), 75.6 (2CH_2), 93.5 (CH_2), 127.7 (4CH), 128.4 (4CH), 130.2 (2CH), 134.0 (2C), 174.0 (C(O)N).

Литература

1. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. – Уфа: изд-во «Ре-актив», 1997. – 296 с.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G. Z., Zlotskii S. S. Synthesis and Herbicidal and Antioxidant Activity of a Series of Hetero- and Carbocyclic Derivatives of Monochloroacetic Acid. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V.93, №5. – Pp.712-720.
3. Mitkin O.D., Wan Y., Kurchan A.N.; Kutateladze A.G. Synthesis of dithiane-based photolabile molecular systems. // Synthesis. – 2001. – №8. – Pp.1133-1142.
4. Кротова Д.М., Егорова И.Ю. Влияние четвертичных аммониевых и пиридиниевых солей на коррозию металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2012. – №14. – С.71-77.
5. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №12. – С.101-105.
6. Исламутдинова А.А., Хайдарова Г.Р., Дмитриев Ю.К., Сидоров Г.М. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №1. – С.1.
7. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – V.15, №6. – Pp.2283-2297.
8. Seitkalieva M.M., Vavina A. V., Strukova E.N., Samigullina A.I., Sokolov M.R., Kalinina M.A., Ananikov V.P. Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substitutes, Alkyl Chains, and Ester Linkages // ChemSusChem. – 2025. – №18. – P.e202402586.
9. Malin D.H. Enhanced antiopiate activity in peptidomimetics of FMR Famide containing Z-2,3-methanomethionine // Peptides. – 1993. – V.14. – Pp.47-51.
10. Malin D.H. Enhanced antiopiate activity and enzyme resistance in peptidomimetics of FMR Famide containing // Peptides. – 1993. – V.14. – Pp.731-734.

References

1. Rakhmankulov D.L. *Ingibitory korrozii. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion inhibitors. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, Reaktiv Publ., 1997, 296 p.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, no.5, pp. 712-720.
3. Mitkin O.D., Wan Y., Kurchan A.N.; Kutateladze A.G. [Synthesis of dithiane-based photolabile molecular systems]. *Synthesis*, 2001, no.8, pp.1133-1142.
4. Krotova D.M., Egorova I.Yu. *Vliyanie chetvertichnykh ammonievyykh i piridinievyykh soley na korroziyu metallov* [Influence of quaternary ammonium and pyridinium salts on the corrosion of metals]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry], 2012, no.14, pp.71-77.
5. Pankratov, V.A., Sdobnikova, O.A., Shmakova, N.S. *Sintez i svoystva novykh poverkhnostno aktivnykh chetvertichnykh ammonievyykh soley* [Synthesis and properties of new surfactant quaternary ammonium salts]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. Tekhnologiya* [ChemChemTech], 2013, vol.56, no.12, pp.101-105.
6. Islamutdinova A.A., Khaydarova G.R., Dmitriev Yu.K., Sidorov G.M. *Sintez ingibitorov korrozii na osnove chetvertichnykh ammonievyykh soedineniy i analiz zashchitnykh svoystv* [Synthesis of corrosion inhibitors based on quaternary ammonium compounds and analysis of protective properties]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no.1, p.1.
7. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. [New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol.15, no.6, pp.2283-2297.
8. Seitkalieva M.M., Vavina A. V., Strukova E.N., Samigullina A.I., Sokolov M.R., Kalinina M.A., Ananikov V.P. [Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substitutes, Alkyl Chains, and Ester Linkages]. *ChemSusChem.*, 2025, no.18, p.e202402586.
9. Malin D.H. [Enhanced antiopiate activity in peptidomimetics of FMRF amide containing Z-2,3-methanomethionine]. *Peptides*, 1993, vol.14, pp.47-51.
10. Malin D.H. [Enhanced antiopiate activity and enzyme resistance in peptidomimetics of FMRF amide containing]. *Peptides*, 1993, vol.14, pp.731-734.

М. Р. Султанова (асс.), С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.),
И. М. Борисов (д.х.н., проф.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)

ВЛИЯНИЕ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ НА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

M. R. Sultanova, S. R. Sakhibgareev, I. M. Borisov, A. D. Badikova

EFFECT OF A CHLORALUMINATE ADDITIVE ON THERMOCATALYTIC TRANSFORMATIONS OF A HYDROCARBON MIXTURE SIMULATING THE COMPOSITION OF HEAVY OIL FEEDSTOCK

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

Рассмотрены термодеструкционные превращения углеводородов тяжелого нефтяного сырья в присутствии новой металлокомплексной каталитической системы с активным компонентом в виде тетрахлоралюминатного комплекса (NaAlCl_4) в количестве 10% мас., нанесенного на глубокодекатионизированный цеолит HYmm с микро-, мезо-, макропористой иерархической структурой по сравнению с термодеструкцией на исходном носителе без активного компонента при температуре процесса от 450 до 550 °C и времени контакта сырья с каталитической системой от 1 до 11 с. Установлена зависимость влияния металлокомплексной добавки на каталитическую активность катализатора в термодеструкционных превращениях смеси декалина, гексадекана и нафталина, моделирующих циклоалкановые, парафиновые и ароматические структурные фрагменты компонентов высококипящего нефтяного сырья.

Ключевые слова: ароматические соединения; высококипящее нефтяное сырье; металлокомплексная добавка; модельные углеводороды; парафины; тетрахлоралюминатный комплекс; углеводородные фракции; цеолитсодержащий носитель; циклоалканы

This research focuses on the thermal catalytic transformations of hydrocarbons simulating the component composition of heavy petroleum feedstocks in the presence of a new metal complex catalytic system, where the active component is a tetrachloroaluminate complex (NaAlCl_4) at 10% by weight, supported on a deeply decationized HYmm zeolite with a hierarchical structure: micro-, meso-, and macroporous, acting as a support. The thermal degradation efficiency was compared with that of the original support without modification, with the process temperature varying from 450 to 550 °C and the contact time of the feedstock with the catalytic system from 1 to 11 s. Based on the empirical data, the effect of the metal complex additive at 10% by weight was determined. to the HYmm carrier on the catalytic activity of the catalyst in thermocatalytic transformations of a mixture of decalin, hexadecane and naphthalene, simulating cycloalkane, paraffin and aromatic structural fragments of the components of high-boiling petroleum feedstock.

Key words: aromatic compounds; cycloalkanes, paraffins; high-boiling petroleum feedstock; hydrocarbon fractions; metal complex additive; model hydrocarbons; tetrachloroaluminate complex; zeolite-containing carrier

В условиях истощения запасов легкой нефти критически важным становится вовлечение в переработку высококипящего нефтяного сырья (тяжелых вакуумных газойлей, мазутов, битумов). Традиционные термические методы их облагораживания требуют высоких энергозатрат и сопровождаются интенсивным коксообразованием. В настоящее время в нефтеперерабатывающей отрасли все большее внимание уделяется глубокой переработке нефти с привлечением эффективных и селективных каталитических систем. Исследование на модельных компонентах необходимо для детального понимания механизмов разрыва химических связей в сложных структурах компонентов высококипящего нефтяного сырья.

Высококипящее нефтяное сырье представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из множества соединений различного пространственного строения^{1, 2}. Основу их молекулярного строения формируют циклоалкановые (нафтенные) кольца, ароматические ядра различной степени конденсации и длинные алифатические (парафиновые) цепи^{3, 4}. Особую сложность в структуру тяжелых нефтяных остатков приносят гетероатомные соединения, в которых наряду с углеродом и водородом присутствуют атомы серы, азота и кислорода^{5, 6}. Эти элементы встроены в циклы и цепочки в виде сульфидов, тиофенов, пирролов или карбоновых кислот, что значительно повышает полярность молекул и способствует образованию устойчивых ассоциатов. Кроме того, наличие металлоорганических комплексов (порфиринов ванадия и никеля) в составе этих структур не только осложняет переработку, но и ведет к быстрому отравлению стандартных катализаторов⁷.

На сегодняшний день каталитический крекинг остается одним из ключевых и наиболее востребованных процессов вторичной переработки нефти. Его преимущество перед термическими методами заключается в высокой энергоэффективности и способности селективно направлять реакции в сторону образования ценных высокооктановых компонентов бензина и легкого газойля^{8, 9}. В настоящее время наблюдается активная интенсификация данного процесса, обусловленная необходимостью вовлечения в переработку нетрадиционного тяжелого сырья и поиском инновационных каталитических систем, способных эффективно подвергать деструкции большие высокомолекулярные молекулы различного строения^{10, 11}.

Каталитический крекинг протекает, как правило, через цепные реакции карбокатионов, в то время как процессы, основанные на термическом крекинге, протекают через цепные реакции свободных радикалов. Реакционная способность раз-

личных классов углеводородов с точки зрения каталитического и термического крекинга возрастает с увеличением молекулярной массы и следует порядку: *n*-алканы (алканы) → циклические алканы (нафтенны) → алкилбензолы → нафтоароматические соединения. Полициклические ароматические углеводороды являются наименее реакционноспособными отдельными углеводородами¹².

Во многих работах^{13–15} показаны термокаталитические превращения индивидуальных углеводородов, моделирующих компонентный состав тяжелого нефтяного сырья. Так в работе¹⁶ показаны термокаталитические превращения двухкольцевого циклопарафина (декалина), в отсутствие и присутствии катализаторов USY с различными размерами кристаллитов цеолита в реальных условиях каталитического крекинга при варьировании температуры и времени контакта сырья с каталитической системой. Установлено, что декалин подвергается таким реакциям, как раскрытие кольца, протолитический крекинг, изомеризация, перенос водорода и трансалкилирование. Разработана гетерогенная кинетическая модель конверсии декалина, включающая термические эффекты, адсорбцию и явления, присущие каталитической реакции.

В нашей работе¹³ представлены результаты кинетического исследования термокаталитической деструкции декалина в присутствии металлокомплексной каталитической системы $\text{H}\gamma\text{mmm}$ с NaFeCl_4 , выступающего в качестве модельного соединения циклоалканов, характерных для состава тяжелого нефтяного сырья. Впервые предложена и обоснована кинетическая схема процесса, основанная на элементарных стадиях, включающих образование и последующее превращение первичных молекулярных продуктов. Показано влияние электрофильной добавки на основе неорганических хлоридов в термокаталитические превращения углеводородов.

Целью данной работы является исследование закономерностей термокаталитического превращения смеси модельных углеводородов – декалина, гексадекана и нафталина, моделирующих основные компоненты тяжелого нефтяного сырья, в частности мазута, в присутствии металлокомплексной каталитической системы $\text{H}\gamma\text{mmm}$ с 10% хлоралюминатной добавки и каталитической системы без модификации при варьировании технологических режимов проведения процесса.

Материалы и методы исследования

Термокаталитические превращения смеси модельных углеводородов проводили в присутствии двух опытных каталитических систем: металлокомплексной каталитической системы – на

основе цеолитсодержащего носителя HY_{mm} с активной хлоралюминатной добавкой (NaAlCl_4) в количестве 10% мас. и каталитической системы без электрофильной добавки (HY_{mm}).

Синтез активной добавки осуществляли в лабораторном реакторе путем спекания шихты исходных безводных солей в экимолярных количествах 1:1 – хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида алюминия (AlCl_3) марки «ч». Для образования однородного расплава комплексной соли NaAlCl_4 выдерживали при температуре 313 ± 1 °С в течение 10–15 мин. в стеклянном реакторе. В дальнейшем синтезированный хлоралюминатный комплекс в виде расплава наносили на предварительно прокаленный при 400 °С активный носитель и охлажденный в эксикаторе в соотношении «добавка:носитель» = 1:9.

Методы исследования физико-химических свойств каталитических систем

Равновесные адсорбционные емкости опытных каталитических систем определяли с помощью лабораторного эксикатора, где определение полного насыщения образцов каталитических систем осуществлялась парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор), или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20 °С и давлении - 1 атм). Образцы каталитических систем массой 0,2–0,3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 450 °С на протяжении 3 ч. После этого образцы в течение 30–40 с переносили в эксикатор с определенной концентрацией паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 36 ч.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

Термокаталитические превращения смеси модельных углеводородов проводили на опытной лабораторной установке, оснащенной проточным реактором, объем обогреваемой зоны которого составлял 200 см³. В качестве лабораторной трубчатой печи использовали РТФ 12/50/250. Предварительно разогретый тяжелый вакуумный газойль подавали в реактор с насыпным слоем каталитической системы при помощи перистальтического насоса типа РР-2-1Б. Часть газообразных продуктов термокаталитической деструкции в виде дистиллята конденсируется в системе холодильников и поступают в приемники, а несконденсированные газообразные соединения выводятся через ловушку в барабанный счетчик с жидкостным затвором. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

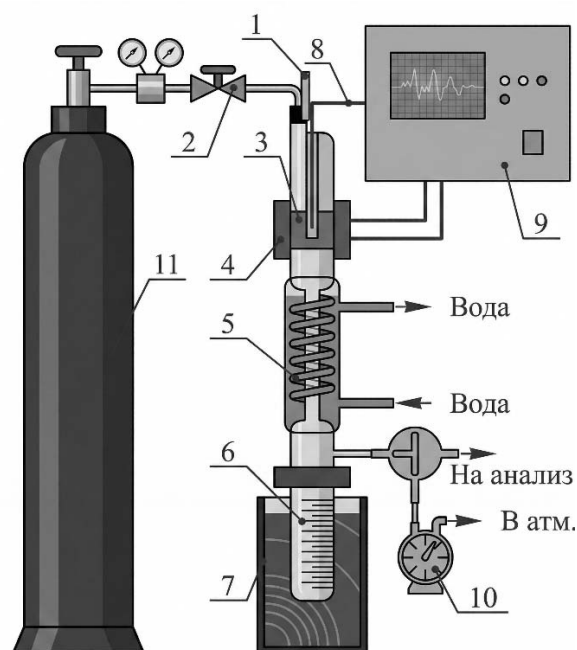


Рис. 1. Экспериментальная установка деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья в проточной системе: 1 – система ввода сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – термопара; 9 – терморегулятор ТК-4к; 10 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 – баллон с инертным газом

Идентификацию газообразных соединений и определение концентрации анализируемых компонентов осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк - Кристалл 5000», а состав жидких продуктов на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020.

Обсуждение результатов

Для исследования распределения объемов пор по размерам изначально были проанализированы физико-химические характеристики металлокомплексной каталитической системы без модификации и с модификацией тетрахлоралюминатной добавкой в количестве 10% к носителю (табл. 1).

Таблица 1
Распределение пор по размерам в опытных образцах каталитических систем

Носитель	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$			
	микро-	мезо-	макро-	Σ
HY_{mm}	0.2072	0.1290	0.1662	0.5024
$\text{HY}_{\text{mm}}/\text{NaAlCl}_4$	0.1866	0.1474	0.2701	0.6041

Видно, что модифицирование поверхности тетрахлоралюминатным комплексом активного носителя приводит к незначительному уменьшению микропор – на 0.0206 см³/г, однако мезо- и макропоры, особенно макропоры, увеличиваются,

что приводит к увеличению и суммарного объема пор на $0.1017 \text{ см}^3/\text{г}$. Исходя из этого, можно утверждать, что промотирование поверхности цеолитсодержащего носителя тетраалюминатной добавкой способствует широкому распределению пор, начиная от микро- и заканчивая макропорами, что позволит эффективно подвергать термокаталитическому превращению углеводороды различного строения и размера.

В качестве сырья процесса каталитической крекинга была выбрана смесь углеводородов различного строения – декалин (ТУ 2415-289-05742746-95), гексадекан (ГОСТ 12525-85) и нафталин (ГОСТ 16106-2019), моделирующих циклоалкановые, парафиновые и ароматические структурные фрагменты компонентов высококипящего нефтяного сырья. Соотношение компонентов декалин : гексадекан : нафталин в % мас. было выбрано

41.9 : 38.58 : 12.32 с учетом взаимной растворимости углеводородов в смеси.

С целью оценки влияния хлоралюминатной добавки на эффективность и селективность термокаталитического превращения модельных углеводородов проведены экспериментальные исследования в присутствии каталитической системы без модификации и с 10% хлоралюминатной добавкой (температура 450–550 °С, время контакта сырья с каталитической системой 1–11 с, табл. 2, 3).

Из табл. 3 следует, что в опытах с модельной смесью углеводородов в присутствии катализатора $\text{H}\gamma\text{mm}/10\%\text{NaAlCl}_4$ в течение 11 с с ростом температуры от 400 до 550 °С выход углеводородной фракции $\text{C}_1\text{--C}_9$ возрастает в ряду и доходит до 81.50% мас. при температуре 550 °С и времени контакта 11 с, а при аналогичных условиях выход

Таблица 2

Зависимость выхода углеводородных фракций* $\text{C}_1\text{--C}_9$ и $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ в массовых долях (ω , %) на исходном немодифицированном цеолите

Тем- ра, °С	Время, с	$\text{C}_1\text{--C}_9$	алканы	из них изоал- каны	алкены	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$	алканы	из них изоал- каны	алке- ны	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\omega(\text{C}_1\text{--C}_9)/$ $\omega(\text{C}_{10}\text{--C}_{17})$
450	1	0.26	0.12	0.1	0.1	0.01	0.03	4.11	0.09	0.01	-	1.16	2.86	0.06
	3	3.32	2.57	2.22	0.35	0.32	0.08	8.35	0.24	0.02	-	2.88	5.23	0.40
	5	7.69	4.93	4.21	0.70	0.84	1.22	9.16	0.41	0.04	-	3.12	5.63	0.84
	7	13.03	7.41	6.33	0.83	1.11	3.68	7.97	0.5	0.08	-	2.12	5.35	1.63
	11	22.45	9.12	7.55	0.96	1.97	10.4	7.28	0.88	0.18	-	1.83	4.57	3.08
500	1	4.46	3.01	2.61	0.29	0.37	0.79	3.99	0.08	0.05	-	1.06	2.85	1.12
	3	12.84	7.51	6.53	0.70	1.09	3.54	8.04	0.23	0.08	-	2.25	5.56	1.60
	5	18.68	10.18	8.83	0.86	1.59	6.05	7.74	0.38	0.13	-	1.4	5.96	2.41
	7	26.10	12.76	10.82	1.00	2.22	10.12	7.63	0.5	0.19	-	1.27	5.86	3.42
	11	34.83	12.54	10.14	1.01	2.97	18.31	6.71	0.64	0.27	-	1.2	4.87	5.19
550	1	7.11	3.97	3.41	0.35	0.65	2.14	3.11	0.11	0.06	-	0.53	2.47	2.29
	3	21.3	10.6	9.11	0.84	1.90	7.96	7.04	0.39	0.17	-	1.24	5.41	3.03
	5	29.05	12.44	10.39	1.00	2.60	13.01	7.69	0.45	0.21	-	0.93	6.31	3.78
	7	36.54	13.59	10.98	1.11	3.29	18.55	7.39	0.53	0.26	-	0.97	5.89	4.94
	11	46.53	13.01	9.78	1.17	4.14	28.21	6.52	0.59	0.29	-	0.82	5.11	7.14

*Во фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ не включены массовые доли гексадекана, декалина и нафталина.

Таблица 3

Зависимость выхода углеводородных фракций* $\text{C}_1\text{--C}_9$ и $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ в массовых долях (ω , %) в присутствии катализатора $\text{H}\gamma\text{mm}/10\%\text{NaAlCl}_4$

Тем- ра, °С	Время, с	$\text{C}_1\text{--C}_9$	алка- ны	из них изоал- каны	алкены	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$	алка- ны	из них изоал- каны	алке- ны	цикло- лоал- каны	арома- тические УВ	$\omega(\text{C}_1\text{--C}_9)/$ $\omega(\text{C}_{10}\text{--C}_{17})$
450	1	7.03	2.39	1.67	0.9	0.7	3.04	2.37	0.28	0.1	-	1.05	1.04	2.97
	3	14.60	6.10	4.37	2.19	1.52	4.79	4.63	0.69	0.32	-	1.7	2.24	3.15
	5	25.24	10.67	7.31	3.51	2.43	8.63	6.97	1.1	0.58	-	2.49	3.38	3.62
	7	35.65	14.08	9.33	4.61	3.15	13.81	7.45	1.2	0.72	-	2.34	3.91	4.79
	11	49.92	18.69	11.73	6.24	3.74	21.25	5.86	1.24	0.82	-	1.74	2.88	8.52
500	1	9.97	3.54	2.5	1.11	0.98	4.34	2.87	0.43	0.17	-	1.22	1.22	3.47
	3	27.76	10.97	7.61	3.52	2.47	10.8	7.66	1.08	0.51	-	2.63	3.95	3.62
	5	40.10	16.01	10.79	5.02	3.29	15.78	9.45	1.28	0.74	-	2.98	5.19	4.24
	7	54.78	20.33	13.33	6.70	4.08	23.67	8.98	1.28	0.90	-	2.28	5.42	6.10
	11	66.35	22.46	14.18	7.52	4.43	31.94	6.50	1.32	1.02	-	1.19	3.99	10.21
550	1	22.70	7.71	4.95	2.83	1.73	10.43	6.41	0.68	0.30	-	2.34	3.39	3.54
	3	40.44	14.60	9.58	4.82	3.02	18.00	10.14	1.26	0.61	-	3.21	5.67	3.99
	5	57.59	20.16	13.37	6.62	4.09	26.72	11.21	1.52	0.86	-	3.04	6.65	5.14
	7	69.78	23.63	15.47	7.52	4.72	33.91	10.36	1.49	0.99	-	2.26	6.61	6.74
	11	81.50	25.35	15.86	8.34	5.11	42.70	8.01	1.60	1.10	-	1.15	5.26	10.17

*Во фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ не включены массовые доли гексадекана, декалина и нафталина.

данной фракции при использовании немодифицированного образца составляет лишь 46.53% мас. Основными продуктами углеводородной фракции C_1-C_9 являются не только алканы насыщенного строения, массовые доли которых изменяются в ряду от 12.92 до 25.35 % мас. при температуре 550 °С и времени контакта 11 с, но и ароматические углеводороды и ненасыщенные соединения (алкены), массовые доли которых возрастают в рядах от 10.31 до 42.70 % мас. и от 4.57 до 8.34 % мас., а выход алкеновых углеводородов в присутствии немодифицированной каталитической системы составляет лишь 1.17 % мас. Эти данные показывают, что хлоралюминатный модификатор в большей степени активизирует каталитический разрыв $C-C$ связей в молекулах модельных углеводородов.

Выходы углеводородных фракций $C_{10}-C_{17}$ при продолжительности опыта 11 секунд в диапазоне температур от 400 до 550 °С в опытах с $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ в отличие от опытов с каталитической системой без модификации наоборот повышались в ряду от 5.86 до 8.01 % мас. Важно, что при этом на экстремальной зависимости суммарного выхода продуктов углеводородной фракции $C_{10}-C_{17}$ при постоянной температуре от продолжительности опыта наблюдается максимум. Например, при 550 °С за 5 с достигается максимальный выход 11.21% мас. который затем снижается до 8.01% мас. при 11 с. Этот экспериментальный факт однозначно свидетельствует о том, что некоторые соединения данной фракции являются промежуточными продуктами и подвергаются в ходе процесса дальнейшим каталитическим превращениям. Отличается также и состав основных продуктов углеводородной фракции $C_{10}-C_{17}$, в качестве которых идентифицированы ароматические соединения и алканы/изоалканы, а алкены вообще отсутствуют. Выходы ароматических соединений и алканов представляют ряды в условиях повышения температуры 2.88; 3.99; 5.26 % мас. и 1.24; 1.32; 1.60 % мас.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 однозначно свидетельствует о том, что каталитические цен-

тры с участием алюминиевого модификатора более активны, по сравнению с активными центрами цеолита.

Глубина процессов деструкции и изомеризации растет с температурой эксперимента и возрастанием времени пребывания реагентов в зоне катализатора. Величины отношений суммарных массовых долей $\omega(C_1-C_9)/\omega(C_{10}-C_{17})$ больше единицы (табл. 3), как и в случае опытов с немодифицированной каталитической системой при температурах 500 и 550 °С (табл. 2), свидетельствуют о том, что маршрут каталитических процессов с образованием фракции C_1-C_9 преобладает над маршрутом образования углеводородов фракции $C_{10}-C_{17}$. Например, при 550 °С соотношение $\omega(C_1-C_9)/\omega(C_{10}-C_{17})$ возрастает во времени в ряду - 3.54; 3.99; 4.38; 6.76; 10.17. Сопоставление $?(C_1-C_9)/?(C_{10}-C_{17})$ в опытах с каталитической системой цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ с данными опытов с каталитической системы без модификации дает следующие значения: $3.54/2.29 = 1.55$ (1 с); $3.99/3.09 = 1.32$ (3 с); $5.14/3.78 = 1.36$ (5 с); $6.74/4.94 = 1.36$ (7 с); $10.17/7.14 = 1.42$ (11 с). Эти данные свидетельствуют о том, что и на начальных стадиях каталитического термокрекинга (от 1 до 5 с) каталитическая система с активной добавкой тетрахлоралюмината натрия более активна в процессах разрыва $C-C$ связей и деструкции молекул углеводородов модельной смеси, что наблюдается и на более глубоких стадиях (от 7 до 11 с) – молекулы углеводородов более активно деструктируют под действием активных центров катализатора цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что разработанная металлокомплексная каталитическая система – $HYmmm$ с 10% хлоралюминатной добавкой проявляет высокую активность и селективность при термокаталитических превращениях модельной смеси декалина, гексадекана и нафталина. В условиях каталитического крекинга смеси углеводородов каталитическая система цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ более активна в сравнении с исходным немодифицированным катализатором цеолит $HYmmm$.

Литература

1. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
2. Ященко И.Г. Ресурсы тяжелых нефтей мира и сравнительный анализ их физико-химических свойств // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – №5(23). – С.47-53.
3. Stratiev D., Shishkova I., Argirov G., Dinkov R. et al. Roles of Catalysts and Feedstock in Optimizing the Performance of Heavy Fraction Conversion Processes: Fluid Catalytic Cracking and Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking // Catalysts. – 2024. – V.14, №9. – P.33.

Reference

1. Petrov A.A. Uglevodorody nefiti [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 264 p.
2. Yashchenko I.G. *Resursy tyazhelykh neftey mira i sravnitelnyi analiz ikh fiziko-khimicheskikh svoystv* [The resources of heavy oils of the world and a comparative analysis of their physico-chemical properties]. *Ekspozitsiya Neft Gaz*, 2012, no.5(23), pp.47-53.
3. Stratiev D., Shishkova I., Argirov G., Dinkov R. et al. [Roles of Catalysts and Feedstock in Optimizing the Performance of Heavy Fraction Conversion Processes: Fluid Catalytic Cracking and Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking]. *Catalysts*, 2024, vol.4, no.9, p.33.

4. Ганеева Ю.Г., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии.– 2011.– Т.80, №11.– С.1034-1050.
5. Podgorski D.C., Corilo Yu.E., Nyadong L., Lobodin V.V. et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum // Energy & Fuels.– 2012.– V.27, №3.– Pp.1268-1276.
6. Muhlen C., Oliveira E.C., Zini C.A., Caramao E.B., Marriott P.J. Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry // Energy Fuels.– 2010.– V.24, I.6.– Pp.3572-3580.
7. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts Author links open overlay panel // Catalysis Today.– 1999.– V.52, №4.– Pp. 381-495.
8. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Султанова М.Р., Магсумова Л.Ф. Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора // Баш. хим. ж. – 2023.– Т.30, №3.– С.58-63.
9. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф., Бикбулатов Ш.Н. Расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №6.– С.15-18.
10. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Borisov I.M., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Kravchenko K.D. Thermocatalytic destruction of heavy petroleum foods in the presence of a metal complex catalyst // Theor. Found. Chem. Eng.– 2025.– Т.59, №4.– С.970-975.
11. Гурьевских С.Ю., Глазов А.В., Короткова Н.В. Новые горизонты развития катализаторного производства // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №8.– С.36-37.
12. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R. et al. Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part I: reactivity and stability of individual hydrocarbons // Oxidation Communications.– 2017.– V.40, №3.– Pp.1178-1190.
13. Sultanova M.R., Sakhibgareev S.R., Borisov I.M., Badikova A.D., Tsadkin M.A. Kinetic studies of thermocatalytic conversion of decalin in the presence of metal complex catalytic system // Russ. J. Gen. Chem.– 2025.– V.95, №11.– Pp.3412-3420.
14. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 // Catalyst. Kinetics and Catalysis.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
15. Zhuman B., Anis Sh.F., Saepurahman., Singravel G., Hashaikeh R. Catalytic Cracking of n-Hexadecane Using Carbon Nanostructures/Nano-Zeolite-Y Composite Catalyst // Catalysts.– 2020.– №10(12).– P.1385.
16. Al-Sabawi M., Hugo de L. Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions // Chem. Eng. Sci.– 2010.– №65(2).– Pp.626-644.
17. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. Complexes of metal chlorides with proton donors – promising polyfunctional catalysts for electrophilic processes // Russ. Chem. Rev.– 1995.– V.64, №5.– Pp.429-444.
4. Ganeeva Yu.G., Yusupova T.N., Romanov G.V. [Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems]. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol.80, no.10, pp.993-1008.
5. Podgorski D.C., Corilo Yu.E., Nyadong L., Lobodin V.V. et al. [Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum]. *Energy Fuels*, 2012, vol.27, no.3, pp.1268-1276.
6. Muhlen C., Oliveira E.C., Zini C.A., Caramao E.B., Marriott P.J. [Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry]. *Energy Fuels*, 2010, vol.24, no.6, pp.3572-3580.
7. Furimsky E., Massoth F.E. [Deactivation of hydroprocessing catalysts Author links open overlay panel]. *Catalysis Today*, 1999, vol.52, no.4, pp.381-495.
8. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Magsumova L.F. *Termokataliticheskaya destruktziya mazuta v prisutstvi khlorferratnogo katalizatora* [Thermocatalytic destruction of fuel oil in the presence of a chloroferrate catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.58-63.
9. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F., Bikbulatov Sh.N. *Rasshcheplenie tyazhelogo vakuumnogo gazoylya na tseolitsoderzhashchem katalizatore* [Splitting of heavy vacuum gas oil on a zeolite-containing catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2022, no.6, pp.15-18.
10. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Borisov I.M., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Kravchenko K.D. [Thermocatalytic destruction of heavy petroleum foods in the presence of a metal complex catalyst]. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2025, vol.59, no.4, C. 970-975.
11. Guryevskikh S.Yu., Glazov A.V., Korotkova N.V. *Novye gorizonty razvitiya kataliticheskogo proizvodstva* [New horizons for the development of catalytic production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2015, no.8, pp.36-37.
12. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R. et al. [Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part I: reactivity and stability of individual hydrocarbons]. *Oxidation Communications*, 2017, vol.40, no.3, pp.1178-1190.
13. Sultanova M.R., Sakhibgareev S.R., Borisov I.M., Badikova A.D., Tsadkin M.A. [Kinetic studies of thermocatalytic conversion of decalin in the presence of metal complex catalytic system]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2025, vol.95, no.11, pp.3412-3420.
14. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. [Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41]. *Catalyst. Kinetics and Catalysis*, 2016, vol.57, pp.610-616.
15. Zhuman B., Anis Sh.F., Saepurahman., Singravel G., Hashaikeh R. [Catalytic Cracking of n-Hexadecane Using Carbon Nanostructures/Nano-Zeolite-Y Composite Catalyst]. *Catalysts*, 2020, no.10(12), p.1385.
16. Al-Sabawi M., Hugo de L. [Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, no.65(2), pp.626-644.
17. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. [Complexes of metal chlorides with proton donors – promising polyfunctional catalysts for electrophilic processes]. *Russ. Chem. Rev.*, 1995, vol.64, no.5, pp.429-444.

С. Г. Кошель (д.х.н., проф.)^{1а}, Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.)^{1б},
Н. Ю. Алешина (асп.)^{1а}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ 4,4'-БИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРА МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

¹ Ярославский государственный технический университет,

^а кафедра охраны труда и природы, ^б кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра экоинжиниринга, природообустройства и экологических технологий
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

S. G. Koshel, N. V. Lebedeva, N. Y. Aleshina, T. D. Khlebnikova

SYNTHESIS OF 4,4'-BIPHENYLDICARBOXYLIC ACID – A MULTIPURPOSE MONOMER

Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Разработан способ получения 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты, основанный на ацилировании 4-метилбифенила, с последующим окислением метильной и ацетильной групп. Определены условия, обеспечивающие протекание процесса окисления 4-ацетил-4'-метилбифенила до 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты в одну стадию с выходом 85–88 %. Показано, что процесс окисления 4-ацетил-4'-метилбифенила можно осуществить селективно по ацетильной или метильной группе, получая 4-метил-4'-бифенилкарбоническую или 4-ацетил-4'-бифенилкарбоническую кислоты с достаточно высокими выходами (до 96%) и высокой чистотой. Синтезированы алкиленароматические полиэфиры на основе 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты и 1,6-гександиола по ряду эксплуатационных свойств способны конкурировать с промышленными термотропными полиэфирами типа Ксидар и Вектра.

Ключевые слова: 4-ацетил-4'-бифенилкарбоническая кислота; 4-ацетил-4'-метилбифенил; 4,4'-бифенилдикарбоническая кислота; 4-метил-4'-бифенилкарбоническая кислота

4,4'-Бифенилдикарбоническая кислота (4,4'-БФДКК) используется для получения термостойких волокон, жидкокристаллических полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, пластических смазок, способных работать в течение длительного времени при высоких температурах, красителей, металлоорганических каркасов, применяемых в качестве фотоактивных сенсоров, биологически активных соединений^{1–4}. В нашей

A method for producing 4,4'-biphenyldicarboxylic acid has been developed, based on the acylation of 4-methylbiphenyl, followed by oxidation of the methyl and acetyl groups. Conditions have been determined that ensure the oxidation process of 4-acetyl-4'-methylbiphenyl to 4,4'-biphenyldicarboxylic acid in one stage with a yield of 85–88 %. It has been shown that the oxidation process of 4-acetyl-4'-methylbiphenyl can be carried out selectively by the acetyl or methyl group, obtaining 4-methyl-4'-biphenylcarboxylic or 4-acetyl-4'-biphenylcarboxylic acids with sufficiently high yields (up to 96%) and purity. Based on 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and 1,6-hexanediol, alkylene aromatic polyesters have been synthesized that, in terms of a number of performance properties, are capable of competing with industrial thermotropic polyesters such as Xidar and Vectra

Key words: 4-acetyl-4'-biphenylcarboxylic acid; 4-acetyl-4'-methylbiphenyl; 4,4'-biphenyldicarboxylic acid; 4-methyl-4'-biphenylcarboxylic acid

стране 4,4'-БФДКК не производится. В литературе описаны способы получения 4,4'-БФДКК из 4,4'-дихлорбифенила через магнийорганическое соединение⁵, изомеризацией дикалиевой соли дифеновой кислоты в атмосфере углекислого газа⁶, обработкой *n*-хлорбензойной кислоты смесью калиевой щелочи и метанола в присутствии палладия⁵, окислением диацетилбифенила гипоброматом натрия⁷. К недостаткам указанных методов следует отнести низкий выход получаемой кисло-

Дата поступления 17.01.26

ты, применение дорогостоящих реагентов и катализаторов, большое количество химически загрязненных стоков. Разработанный нами способ получения 4-метилбифенила на основе толуола и циклогексанола создает реальные предпосылки для его использования в синтезе бифункциональных соединений бифенила и, в частности, 4,4'-БФДКК.

Цель исследования – разработка способа получения 4,4'-БФДКК из 4-метилбифенила через стадию образования 4-ацетил-4'-метилбифенила, а также оценка различных направлений превращения 4-ацетил-4'-метилбифенила в 4,4'-БФДКК.

Экспериментальная часть

При выполнении синтезов использовались: 4-метилбифенил, синтезированный в ЯГТУ; хлористый ацетил марки х.ч. (АО «Химреактив»); хлористый алюминий безводный ($\geq 98\%$, кат. номер 11019-1KG, Sigma Aldrich); хлористый метилен ч. (АО «База №1 химреактивов»); 36%-ная соляная кислота х.ч. (ООО «Сигма Тек»); хлористый кальций х.ч. (ООО ДО «ХРС»); уксусная кислота х.ч. (ООО «СПЕКТР-ХИМ»); марганец (II) уксуснокислый 4-водный ч.д.а. (АО «Химреактив»); гидроксид натрия х.ч. (ООО «НеваРеактив»); бром х.ч. (ООО ДО «ХРС»); диоксан ч.д.а. (ООО «ЭКОС»); кобальт (II) уксуснокислый 4-водный ч. (ООО ДО «ХРС»); натрий бромистый ч. (ООО «НеваРеактив»).

Синтез 4-ацетил-4'-метилбифенила (АМБФ).

В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником смешивали 120 г (0.90 моль) хлористого алюминия, 750 мл (1000 г, 11.8 моль) хлористого метилена при охлаждении льдом до 0–5 °С. Затем постепенно добавляли 56 мл (61.68 г, 0.78 моль) хлористого ацетила и 120 г (0.71 моль) 4-метилбифенила, растворенного в 750 мл (1000 г, 11 моль) хлористого метилена, поддерживая температуру 5 °С. После добавления всех компонентов реакционную массу перемешивали в течение 2 ч и выливали в смесь 1500 мл воды и 200 мл концентрированной соляной кислоты. Органический слой отделяли в делительной воронке, а водный экстрагировали два раза хлористым метиленом. Экстракт и органический слой соединяли, промывали водой до нейтральной среды и сушили над хлористым кальцием. После отгонки хлористого метилена и перекристаллизации из этанола выделяли 127.5 г (0.607 моль) АМБФ. Выход составлял 86%.

Синтез 4-метил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (МБФКК) производили окислением АМБФ гипобромитом натрия. В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, растворяли 64 г (1.6 моль) гидроксида натрия в 360 мл дистилли-

рованной воды. Полученный раствор охлаждали до 0 °С и прибавляли при перемешивании по каплям 79.36 г (90.496 моль или 25.6 мл) брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0 °С. По окончании прибавления брома температуру реакционной смеси доводили до комнатной, после чего к полученному раствору гипобромита натрия при перемешивании в течение 1 ч прибавляли 34.92 г (0.172 моль) АМБФ растворенного в 49.28 г (146 мл, 0.56 моль) диоксана. Температура самопроизвольно поднималась до 40–45 °С. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 1 час, затем охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали 96 г (0.432 моль) натрия пироксернокислого, растворенного в 160 мл дистиллированной воды для связывания избытка гипобромита натрия. Полученный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH = 2–3. Выпавший осадок МБКК отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Выход составил 80%.

Синтез МБФКК окислением АМБФ кислородом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капилляром для подачи кислорода, загружали 37 г (0.176 моль) 4-ацетил-4'-метилбифенила, 350 мл (367 г, 6.1 моль) уксусной кислоты, 2.6 г (0.01 моль) уксуснокислого марганца (II). Реакционную массу нагревали при перемешивании до 98–100 °С, после чего подавали кислород со скоростью 3.2 дм³/ч. Время реакции 6 ч. По окончании процесса смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавшую в осадок кислоту отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Получали 36 г (0.169 моль) МБКК. Выход составил 96%.

Синтез 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (АБФКК). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капилляром для подачи кислорода, загружали 1.44 г (0.005 моль) уксуснокислого кобальта (II), 0.57 г (0.005 моль) бромистого натрия, 30 г (0.14 моль) АМБФ и 300 мл (316.5 г, 5.27 моль) уксусной кислоты. Реакционную массу нагревали при перемешивании до 98–100 °С, после чего подавали кислород со скоростью 3.2 дм³/ч. Время реакции 9 ч. По окончании процесса реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавшую в осадок кислоту отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Получали 32.5 г (0.135 моль) АБФКК. Выход составил 96%.

Элементный анализ выполняли с помощью анализатора NSX/O-2100 Series II (Nittoseiko Analitech). Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола

«Boetinus» с наблюдательным устройством РНМК 05 (VEB Analytik Dresden).

Анализ продуктов бромирования 4-метилбифенила, 4-бифенилкарбоновой кислоты и окисления 4-метилбифенила, 4'-бром-4-метилбифенила осуществляли ГЖХ на хроматографе «Хром-4» (Laboratory Instruments Prague) с пламенно-ионизационным детектором со стальной колонкой длиной 2.5 м, заполненной СКТФТ-50Х (10%) нанесенном на хроматон N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот, расход 30 см³/мин. Бифенилкарбоновые кислоты предварительно этерифицировали диазометаном.

Содержание ароматических гидроксикарбоновых кислот в выделенных осадках определяли методом обратного потенциометрического титрования на ионометре ЭВ-74 (ООО «Антех») со стеклянным ЭСЛ-41-05 и хлорсеребряным электродами (ОАО «ЗИП»). Растворитель – смесь изопропанола с ацетоном. Титрант – спиртовой раствор гидроксида калия с концентрацией 0.1 моль/дм³.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum IR Версия 10.7.2 (PerkinElmer). Анализ твердых порошкообразных образцов проводили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Ключевой стадией предложенного нами метода получения 4,4'-БФДКК является синтез 4-ацетил-4'-метилбифенила (АМБФ), который получали путем ацилирования 4-МБФ хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия (схема 1). Было показано, что при увеличении соотношения хлористый алюминий:4-МБФ до значения 1.6–1.8 выход АМБФ возрастает до 96%. Окончание реакции и чистота полученного продукта доказывались методами ТСХ и ГЖХ. Структура полученного АМБФ подтверждена ме-

тодом ИК-спектроскопии. Присутствие ацетильной группы в молекуле АМБФ подтверждено наличием полос поглощения на ИК-спектре в области 1100–1200 и 1300–1200 см⁻¹, характеризующих деформационные колебания –СО–С и валентные колебания С–СО групп в алифатических и ароматических кетонах. *Пара*-замещению ацетильной группы в молекуле соответствует полоса поглощения 800 см⁻¹.

Превращение АМБФ в 4,4'-БФДКК может быть осуществлено по трем направлениям. Первое направление (I) включает последовательное окисление АМБФ до 4-метил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (МБФКК) и МБФКК до 4,4'-БФДКК. Второй путь (II) состоит в окислении метильной группы АМБФ до карбоксильной и превращении 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (АБКК) в 4,4'-БФДКК. Третье направление (III) представляет собой окисление АМБФ в бифенилдикарбоновую кислоту в одну стадию. Описанные пути получения 4,4'-БФДКК на основе АМБФ были проработаны нижеописанными способами.

Направление I. Для окисления ацетильной группы в АМБФ изначально была выбрана методика, реализованная для аналогичных процессов на заводах «Химреактив», в основе которой лежит использование в качестве окислителя гипобромита натрия. Было установлено, что проведение процесса окисления при соотношении реагентов АМБФ:гипобромит натрия, равном 1:15, приводит к образованию МБФКК с выходом 80%, но достаточно низкого качества ($T_{пл} = 240–247\text{ }^{\circ}\text{C}$, а согласно литературным данным $T_{пл} = 244–245\text{ }^{\circ}\text{C}$). Попытки повысить качество полученной МБФКК перекристаллизацией не привели к желаемому результату. Кроме этого, окисление растворами гипобромитов сопряжено с большим расходом неорганических реагентов и большим

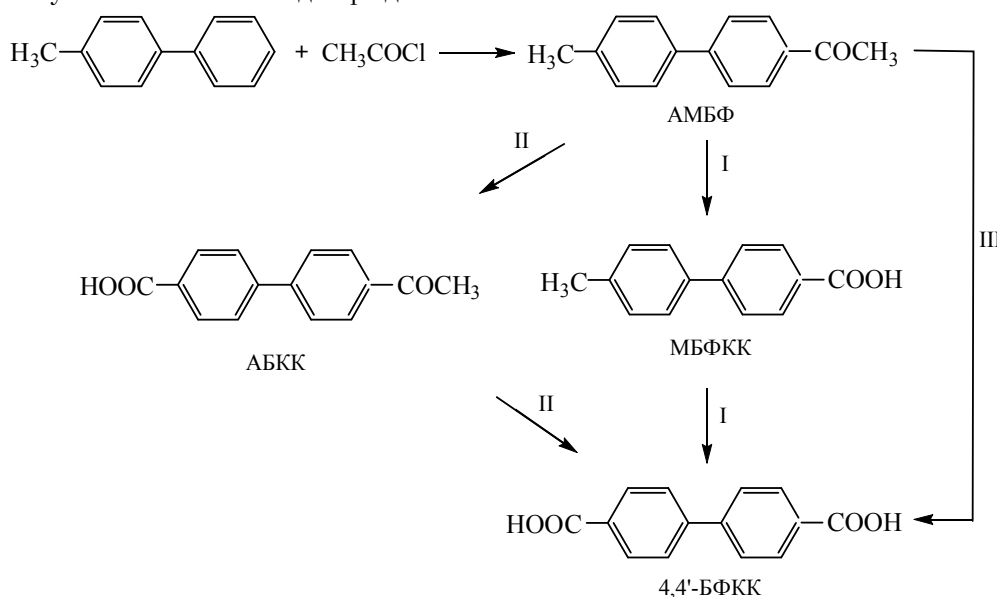


Схема 1

количеством химически загрязненных стоков, что не позволяет рекомендовать данный метод как перспективный. В связи с этим была рассмотрена возможность проведения жидкофазного каталитического окисления АМБФ кислородом. Показано, что окисление АМБФ кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии солей марганца протекает селективно по ацетильной группе без затрагивания метильной. Выход МБФКК составил 96%, причем ее чистота после перекристаллизации из этанола по данным хроматографического анализа оценивается как 99.5%.

Дальнейшее превращение МБФКК в 4,4'-БФДКК осуществлено окислением метильной группы перманганатом калия, а также воздухом в среде уксусной кислоты в присутствии металл-бромидного катализатора. Окисление МБФКК перманганатом калия в водно-щелочной среде обеспечивает получение 4,4'-БФДКК с выходом 80 %. Так как недостатки указанного метода общеизвестны, был изучен процесс окисления МБФКК кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии металлбромидного катализатора. Осуществление данного процесса при атмосферном давлении оказалось затруднительным ввиду низкой растворимости МБФКК в уксусной кислоте. Добавки к растворителю 10–30 % монохлоруксусной кислоты, а также полная замена уксусной кислоты на монохлоруксусную не привели к желаемому результату. С целью улучшения растворимости МБФКК в уксусной кислоте путем повышения температуры процесса было осуществлено ее окисление кислородом воздуха под давлением в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора. Установлено, что проведение реакции при температуре 150 °С, давлении 3.5 МПа и концентрации компонентов каталитической системы, моль/дм³: ацетат кобальта – 0.018, ацетат марганца – 0.0139, натрий бромистый – 0.024, позволяет получать 4,4'-БФДКК с выходом 92%. Структура и чистота полученной кислоты доказывалась методами неводного потенциометрического титрования и ЯМР Н спектроскопии. Константы полученных МБФКК и 4,4'-БФДКК приведены в табл. 1.

Направление II. Из литературных данных известно, что при окислении карбонильных соединений добавки бромида к катализатору не оказывают промотирующего действия⁸. Таким образом, в условиях жидкофазного окисления АМБФ, варьируя состав каталитической системы можно добиться преимущественного окисления ацетильной или метильной группы. Было показано, что при проведении окисления АМБФ кислородом в присутствии кобальт-бромидного катализатора не затрагивается ацетильная группа и с выходом 93–96 % образуется АБФКК (табл. 2). Структура полученной АБФКК подтверждена методом ИК-спектроскопии.

В связи с низкой растворимостью АБФКК в уксусной кислоте, дальнейшее ее окисление проводили воздухом под давлением в присутствии марганцевого катализатора (табл. 2.)

Направление III. Получение 4,4'-БФДКК из АМБФ в одну стадию было осуществлено окислением АМБФ воздухом под давлением в присутствии катализатора (табл. 2). Показано, что изменение давления в пределах 2.5–5.5 МПа и температуры в интервале 130–190 °С практически не влияет на выход 4,4'-БФДКК, равный 85–90 %.

Давая оценку рассмотренным методам получения бифенилдикарбоновой кислоты на основе АМБФ можно отметить, что предоставленные направления синтеза 4,4'-БФДКК позволяют получать указанную кислоту с достаточно высокими выходами. В расчете на исходный АМБФ суммарный выход 4,4'-БФДКК в зависимости от различных методов ее получения представлен в табл. 2. Достоинством разработанной схемы является ее технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от практической надобности или использовать одно из возможных направлений, или остановить технологическую цепь на стадии получения любого из представленных в ней химического соединения.

В ИНХС РАН им. А. В. Топчиева на основе 4,4'-БФДКК и 1,6-гександиола методом высоко-температурной безакцепторной поликонденсации в растворе были синтезированы алкиленароматические полиэферы. Установлено, что образцы, по-

Таблица 1

Физико-химические константы синтезированных соединений

Соединение	Температура плавления, °С		Кислотное число, мг КОН/г		Элементный состав, %			
					С		Н	
	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.
4-метил-4'-ацетилбифенил	112–115	110	-	-	85.71	85.68	6.66	6.63
4-метил-4'-бифенилкарбоновая кислота	245–247	144–245	262	264	66.03	66.00	5.66	5.54
4-ацетил-4'-бифенилкарбоновая кислота	260–262	-	236	234	75.10	75.02	5.01	4.99
4,4'-бифенил-дикарбоновая кислота	не плав.	не плав.	460	464	57.85	57.79	4.13	4.10

**Условия проведения окисления
4-ацетил-4'-метилбифенила и 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты**

Углеводород	Продукт окисления	Время реакции, мин	Температура, °С	Давление, МПа	Концентрация компонента каталитической системы ·10 ² , моль/дм ³			Выход, %
					Co	Mn	Br	
АМБФ	АБФКК	240	100	0.1	1.86	-	1.86	95.0
АБФКК	4,4'-БФДКК	40	150	3.5	-	1.4	-	90.2
АМБФ	4,4'-БФДКК	60	150	3.5	1.80	1.39	2.40	85.4
		60	150	3.5	1.37	1.28	2.63	87.0
		40	170	4.5	1.37	1.28	2.63	87.6

лученные литьем полиэфира под давлением в жидкокристаллическом состоянии, по ряду эксплуатационных свойств (деформационная теплостойкость 204 °С при 0.46 МПа, прочность при изгибе 128 МПа, ударная вязкость по Изоду (с надрезом) 101.4 Дж/м, прочность при растяжении 151 МПа) конкурентоспособны с промышленными термотропными полиэфирами типа Ксидар и Вектра.

Таким образом, реализация предложенной схемы получения 4,4'-БФДКК позволяет синтезировать целевой продукт, а также производные дифенилкарбоновых кислот – МБФКК и АБФКК с достаточно высокими выходами и чистотой. Применение 4,4'-БФДКК в синтезе алкиленароматических полиэфиров способствует повышению их прочностных характеристик.

Литература

1. Безбородов В.С., Михаленок С.Г., Кузьменок Н.М. и др. Синтез и физико-химические свойства функциональных производных бифенила для получения анизотропных наноматериалов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Т.23, №4. – С.6-18.
2. Hou X., Wang Y., Yang Ya., Xiao Zh. Discovery of novel biphenyl carboxylic acid derivatives as potent URAT1 inhibitors // *Molecules*. – 2023. – V.28, №21. – Pp.7415-7437.
3. Zhou G., Yang Y., Fan R. et al. From two-dimensional trapezoid-like layer to three-dimensional porous indium-4,4'-biphenyldicarboxylate MOFs // *CrystEngComm*. – 2012. – V.14, Is.1. – Pp.193-200.
4. Ольховик В.К., Калечиц Г.В. Синтез полисопряженных ароматических и гетероциклических соединений на основе диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, их свойства и перспективы применения // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2013. – №4. – С.75-87.
5. Патент №493227 Канада. Method of preparing aromatic dicarboxylic acids / E.W. Gluesenkemp // Оpubл. 26.05.53.
6. Патент №953071 ФРГ. Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonsauren aus Diphensaure / B. Raecke, H. Schirp // Оpubл. 29.11.56.
7. Иванова В.М., Сеина З.Н., Нарышкин Г.П. и др. Синтез бифункциональных производных дифенила – мономеров для поликонденсации. Мономеры для термостойких полимеров: Тр. ВНИИПИМ. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – С.42-47.
8. Дигуров Н.Г., Бухаркина Т.В., Лебедев Н.Н. Жидкофазное окисление ароматических углеводородов, катализируемое ионами металлов переменной валентности // Нефтехимия. – 1986. – Т.26, №6. – С.787-798.

References

1. Bezborodov V.S., Mikhalenok S.G., Kuzmenok N.M. et al. *Sintez i fiziko-khimicheskiye svoystva funktsionalnykh proizvodnykh bifenila dlya polucheniya anizotropnykh nanomaterialov* [Synthesis and physicochemical properties of functional derivatives of biphenyl for obtaining anisotropic nanomaterials]. *Zhidkiye kristally i ikh prakticheskoye ispolzovaniye* [Liquid crystals and their practical use], 2023, vol.23, no.4, pp.6-18.
2. Hou X., Wang Y., Yang Ya., Xiao Zh. [Discovery of novel biphenyl carboxylic acid derivatives as potent URAT1 inhibitors]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.21, pp.7415-7437.
3. Zhou G., Yang Y., Fan R. et al. [From two-dimensional trapezoid-like layer to three-dimensional porous indium-4,4'-biphenyldicarboxylate MOFs]. *CrystEngComm*, 2012, vol.14, is.1, pp.193-200.
4. Olkhovik V.K., Kalechits G.V. *Sintez polisopryazhennykh aromaticheskikh i geterotsiklicheskh soyedineniy na osnove dimetilovogo efira 4,4'-bifenildikarbonovoy kisloty. ikh svoystva i perspektivy primeneniya* [Synthesis of polyconjugated aromatic and heterocyclic compounds based on dimethyl ester of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, their properties and application prospects]. *Izv. natsionalnoy akademii nauk Belarusii. Ser. khim. nauk* [Proc. of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series], 2013, no.4, pp.75-87.
5. Gluesenkemp E.W. [Method of preparing aromatic dicarboxylic acids]. Patent Canada no.493227, 1956.
6. Raecke B., Schirp H. [Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonsauren aus Diphensaure]. Patent FRG no.953071, 1957.
7. Ivanova V.M., Seina Z.N., Naryshkin G.P. et al. *Sintez bifunktsionalnykh proizvodnykh difenila – monomeroov dlya polikondensatsii. Monomery dlya termostoykikh polimerov* [Synthesis of bifunctional diphenyl derivatives – monomers for polycondensation. Monomers for heat-resistant polymers]. Moscow, NIITEKhIM Publ., 1985, pp.42-47.
8. Digurov N.G., Bukharkina T.V., Lebedev N.N. *Zhidkofaznoye okisleniye aromaticheskikh uglevodorodov. kataliziruyemoye ionami metallov peremennoy valentnosti* [Liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed by variable-valence metal ions]. *Neftexhiymiya* [Petrochemistry], 1986, vol.26, no.6, pp.787-798.

И. И. Гумеров (асп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф.),
К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), О. Ю. Купова (к.х.н., доц.)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИСУЛЬФОНА И КОМПОЗИТОВ С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

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

I. I. Gumerov, T. R. Prosochkina, K. G. Kichatov, O. Yu. Kupova

FORECASTING THE PROPERTIES OF POLYSULFONE AND ITS CELLULOSE-BASED COMPOSITES

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

С применением молекулярно-динамического метода моделирования проанализировано влияние надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе полисульфона с наполнителем – целлюлозой на их некоторые характеристики. Подтверждено, что данный метод позволяет с достаточной точностью определить значение модуля Юнга с учетом содержания функционального наполнителя в матрице, а также формы и размера частиц целлюлозы и установлено, что оптимальной массовой концентрацией наполнителя в полимерно-композиционном материале PSU/MCC является 6.0%.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия; механические свойства; модуль Юнга; молекулярная динамика; полисульфон; целлюлоза; упругие свойства

В связи с растущей потребностью на внутреннем рынке в новых высокотехнологичных материалах, особый интерес представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ) с наполнителями различной природы. ПКМ характеризуются уникальным сочетанием физико-химических, механических и эксплуатационных свойств, которые определяются не только видом, структурой и свойствами полимерной матрицы, но и зависят от природы, структурных характеристик, степени дисперсности наполнителя и свойств межфазной поверхности ¹.

Целлюлозное волокно (CF), являясь экологичным продуктом, находит широкое применение в разработке и производстве ПКМ. Оно может быть перспективной альтернативой синтетическим армирующим наполнителям, поскольку является доступным природным материалом с низ-

Molecular dynamics simulations were used to analyze how the supramolecular structure of polysulfone-cellulose composites affects some of their properties. This method was confirmed to be capable of determining Young's modulus with acceptable accuracy, taking into account the filler content in the matrix, as well as the shape and size of the filler's particles and it was established that the optimal mass concentration of the filler in the polymer-composite material PSU/MCC is 6.0%.

Key words: cellulose; elastic properties; intermolecular interactions; mechanical properties; molecular dynamics; polysulfone; Young's modulus

кой плотностью и требуемыми механическими характеристиками. Благодаря специфике морфологии и химического состава – наличию полярных гидроксильных групп на поверхности волокон ² – льняные CF проявляют высокую адгезию к поверхности полимерной матрицы, особенно при предварительной физико-химической обработке. Это позволяет создавать прочные и надежные биокomпозиты, которые являются достаточно жесткими, прочными, устойчивыми к воздействию окружающей среды. В то же время эти материалы являются биоразлагаемыми, и, поэтому, пригодными к последующей утилизации. Эти свойства CF-содержащих ПКМ способствуют применению их в качестве упаковочного материала, а также использованию в строительстве, автомобилестроении и других отраслях, где важным является сочетание технической эффективности и экологической безопасности. ПКМ, содержащие целлюлозу, иног-

Дата поступления 02.02.26

да относят к классу «зеленых» материалов, поскольку их применение способствует снижению экологической нагрузки на окружающую среду³.

Важной характеристикой ПКМ является модуль упругости Юнга E , который для немодифицированного CF находится в пределах 100.2 ГПа⁴⁻⁶, а предел прочности σ_B оценивается в 10.0 ГПа⁶. Величина σ_B намного превышает значение этой характеристики для стали, для которой $\sigma_B = 1$ ГПа.

Полисульфон (PSU) – высокоэффективный термопластик, широко используемый в областях, требующих стабильности при высоких температурах от минус 100 до плюс 150 °C и высокой химической стойкости. Он находит применение в электронике, медицине, автомобилестроении. Однако механические характеристики, в том числе модуль Юнга, не позволяют применять PSU в качестве конструкционного материала без армирования. Согласно справочным данным ресурса Substech⁷, модуль Юнга термопластичного полисульфона оценивается в 2.6 ГПа⁷, в среднем диапазон составляет $E = 1.8-9.0$ ГПа с усредненным значением около 5.7 ГПа. По данным компании Ensinger⁸, для материала PSU1000 величина модуля Юнга составляет $E = 2.6$ ГПа.

Добавление такого армирующего компонента, как целлюлозное нановолокно (CNF), часто значительно усиливает механическую прочность ПКМ. Так, в мембранах из PSU с добавлением массовой доли 0.3% CNF наблюдается увеличение значения модуля Юнга примерно на 34.0% и предела текучести $\sigma_{0.2}$ – на 32.0%⁹. Однако даже при достижении значений модуля Юнга $E = 2.0-6.0$ ГПа этого оказывается недостаточно, чтобы конкурировать с изделиями из стали. Тем не менее, важно еще учитывать отношение модуля Юнга к плотности материала – удельный модуль, который характеризует возможность получения изделий с сопоставимой со сталью жесткостью, но при этом более легких.

В статье¹⁰ описано использование целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой (CAC), в качестве экологичного наполнителя для эпоксидных композитов. Авторами показано, что при введении модифицированной CAC (F-CAC) модуль Юнга композита удваивается – с примерно 1.1 ГПа для немодифицированного эпоксидного композита до 2.1 ГПа при включении F-CAC, что подтверждает возможность повышения механической жесткости полимерного материала.

Авторами исследования¹¹ изучено механическое и термическое поведение CF, пропитанных раствором PSU. Выявлено, что при пропитке CF раствором PSU с объемной долей 40.0% и сушке при температуре 110 °C, предел прочности на растяжение образцов достигает 4020 МПа. При со-

держании объемной доли PSU 20.0% значение предела прочности составляет около 3200 МПа, а при промежуточном содержании объемной доли 30.0% – примерно 3850 МПа¹¹.

Таким образом, включение целлюлозных волокон в полисульфовую матрицу позволяет повысить модуль Юнга ПКМ – от базовых значений порядка 2.6 ГПа¹¹ до больших величин, что особенно важно для улучшения эксплуатационных свойств изделия. Это открывает перспективы создания более прочных, надежных и устойчивых к нагрузкам биосовместимых материалов. Однако, несмотря на растущий интерес к исследованию влияния добавок целлюлозы на модуль упругости PSU-композитов, количество публикаций на данную тему ограничено, в том числе отсутствуют сведения о систематическом исследовании свойств материалов CNF/PSU или CF/PSU с применением методов молекулярно-динамического (molecular dynamics, MD) моделирования. В некоторых работах, посвященных моделированию ПКМ на основе PSU с добавкой CF или других компонентов, показана эффективность такого подхода для прогнозирования механических свойств и структурных особенностей материала. Так, авторами исследования¹² проведено моделирование мембран, содержащих PSU и наночастицы диоксида кремния SiO₂. Показано, что введение SiO₂ способствует улучшению совместимости компонентов, увеличению прочности и стабильности полимерной матрицы, что подтверждает возможность использования метода MD-моделирования для анализа свойств ПКМ на основе полисульфона. В работе¹³ проведено MD-моделирование механических свойств кристаллической целлюлозы I β , что позволяет прогнозировать ее поведение при включении в полимерные матрицы и оценивать влияние CF на механические характеристики ПКМ.

Таким образом, применение методов MD-моделирования может быть весьма успешным при решении задач прогнозирования свойств ПКМ и установления возможности их применения в мембранных и конструкционных материалах. В этой связи нами выполнено MD-моделирование системы CNF/PSU для установления связи структурных параметров материала с величиной модуля Юнга.

Материалы и методы

Исследование механических характеристик CNF/PSU проведено с использованием MD-метода расчета с применением методик, описанных в¹⁴⁻¹⁶. Для нахождения равновесной геометрии ПКМ использовался метод молекулярной динамики. Полученные структуры ПКМ использовались для расчета механических свойств.

Оптимизация геометрических параметров PSU и моделирование структуры ячейки для $T = 298$ К с использованием силового поля COMPASS III выполнено для полимера PSU и композита PSU/МСС с различной концентрацией заполнения.

Первым этапом для определения давления системы в изохорно-изотермических условиях выбран ансамбль NVT и применены следующие параметры MD-расчета: силовое поле COMPASS III, термостат Андерсен, $T = 298$ К, шаг по времени 1.0 фс¹⁷.

Вторым этапом выполнено моделирование в изобарно-изотермических условиях: ансамбль NPT, силовое поле COMPASS III, термостат Андерсен, $T = 298$ К, баростат Берендсен, шаг по времени 1.0 фс для определения плотности ПКМ и дальнейшего механического расчета. Давление подобрано таким образом, чтобы расчетная плотность материала соответствовала справочному значению для PSU = 1.24 г/см³.

Третьим этапом выполнен расчет механических свойств ПКМ в соответствии с методиками авторов^{14, 18-21} и анализ модуля Юнга в пространстве в зависимости от направления для оценки

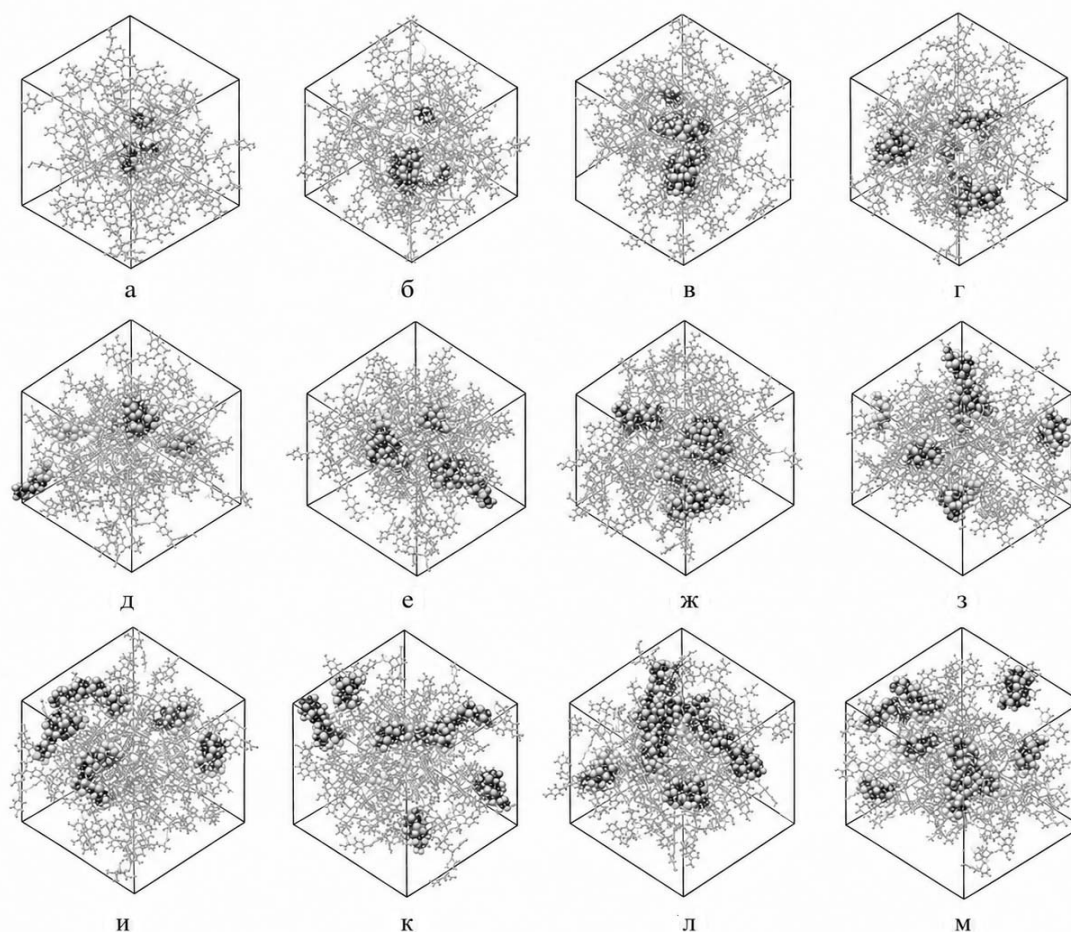
распределения компонентов ПКМ в элементарной ячейке по методике ELATE (Elastic tensor analysis)²².

Результаты и их обсуждение

При моделировании в качестве исходных значений использованы значения плотности: для немодифицированного PSU (1.24 г/см³)⁸ и МСС – 1.60 г/см³⁶.

В ходе работы выполнен расчет плотности смесей PSU/МСС, где варьировался состав: массовая доля PSU – от 0.7 до 1.0, доля целлюлозы – от 0.3 до 0.0 с шагом 0.01. В результате получены значения плотности для 30 ПКМ с содержанием МСС до 30.0%, что позволило оценить изменение плотности композита при введении наполнителя и использовать их для построения элементарных ячеек ПКМ¹².

Начальная конфигурация и конфигурации молекул PSU и МСС, с диапазоном содержания МСС от 0.0 до 11.0 % используемые в качестве расчетных моделей приведены на рис. 1.



Массовая доля МСС в ПКМ: а – 0.0%; б – 1.0%; в – 2.0%; г – 3.0%; д – 4.0%; е – 5.0%; ж – 6.0%; з – 7.0%; и – 8.0%; к – 9.0%; л – 10.0%; м – 11.0%

Рис. 1. Расчетные модели периодических ячеек PSU/МСС

Механические характеристики немодифицированного PSU и ПКМ PSU/МСС

Параметр		Значение					
		0%	1%	2%	3%	4%	5%
Объемный модуль упругости, ГПа	K_{cp}	5.43	4.33	4.5	4.74	4.33	4.58
Модуль Юнга E , ГПа	E_{cp}	2.72	2.72	3.12	3.35	3.27	3.58
Модуль сдвига G , ГПа	G_{cp}	0.97	0.97	1.13	1.2	1.19	1.31
Коэффициент Пуассона ν	ν_{cp}	0.41	0.4	0.38	0.38	0.37	0.37
Параметр		Значение					
		6%	7%	8%	9%	10%	11%
Объемный модуль упругости, ГПа	K_{cp}	4.88	5.26	3.92	4.79	3.99	4.4
Модуль Юнга E , ГПа	E_{cp}	3.78	3.55	2.91	2.96	3.06	3
Модуль сдвига G , ГПа	G_{cp}	1.38	1.28	1.06	1.06	1.12	1.09
Коэффициент Пуассона ν	ν_{cp}	0.37	0.39	0.38	0.4	0.37	0.39

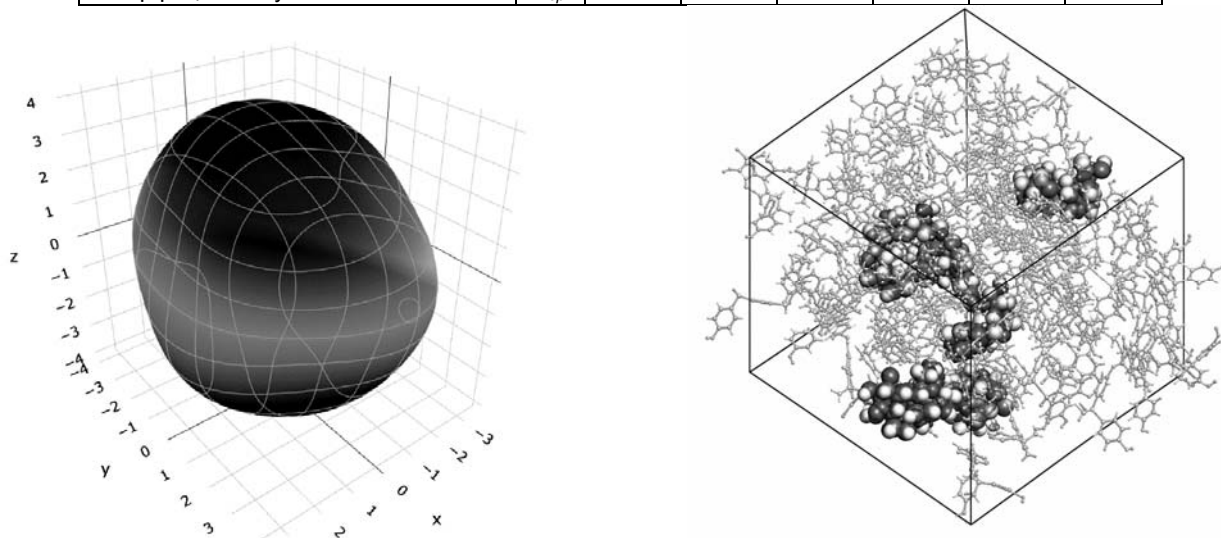


Рис. 2. Влияние величины модуля Юнга от направления при оптимальной массовой доле МСС в PSU 6.0%

Рассчитанные механические характеристики полученных элементарных ячеек немодифицированного PSU и ПКМ PSU/МСС, приведены в табл.

Полученное значение модуля Юнга немодифицированного полисульфона составляет 2.72 ГПа, что близко к справочному значению 2.6 ГПа, а величина модуля сдвига 0.97 ГПа находится в пределах справочных значений 0.8–1.1 ГПа^{7, 11}, что свидетельствует об адекватности сформированной модели PSU.

Рассчитанные в результате моделирования упругие константы использовались для анализа модуля Юнга в пространстве²². На рис. 2 представлена анизотропия модуля Юнга PSU и композитов с МСС по осям на основе упругих констант с помощью инструмента ELATE.

Зависимость модуля Юнга от концентрации носит экстремальный характер с максимумом при 6.0%. На начальном этапе (0.0–6.0 %) введение целлюлозы способствует армированию полимерной матрицы. Однако при содержании целлюлозы свыше 6.0% наблюдается ухудшение механических свойств. Это объясняется преобладанием межмо-

лекулярных взаимодействий между молекулами целлюлозы над их взаимодействием с полисульфоном, что инициирует процесс самоассоциации и образование агломератов.

Равномерное распределение частиц наполнителя обеспечивает стабильные механические характеристики материала независимо от направления приложения нагрузки. При 6.0% пространственная зависимость модуля Юнга имеет почти шарообразный вид (рис. 2), что подтверждает однородность структуры композиционного материала.

Анализ результатов, полученных на основе моделирования механических свойств системы PSU/МСС, показывает, что введение целлюлозного наполнителя в полисульфон приводит к значительному улучшению его механических характеристик, что особенно проявляется при массовой доле МСС = 6.0 %. Это количество наполнителя, в итоге, приводит к увеличению значения модуля Юнга с 2.72 до 3.78 ГПа (+39.0% по сравнению с немодифицированным полисульфоном).

В результате молекулярно-динамического моделирования установлено, что оптимальной

массовой концентрацией наполнителя в ПКМ PSU/МСС является 6.0%. Дальнейшее увеличение содержания целлюлозы не приводит к росту величины модуля Юнга, что не позволяет полу-

чать еще более жесткие изделия. Снижение модуля Юнга при дальнейшем увеличении концентрации МСС может быть связано с агрегацией частиц или ухудшением дисперсии в полимерной матрице.

Литература

1. Ивановский С.К., Мельниченко М.А. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы // Молодой ученый. – 2015. – №15(95). – С.91-93.
2. Pornwannachai W., Horrocks A.R., Kandola B.K. Surface Modification of Commingled Flax/PP and Flax/PLA Fibres by Silane or Atmospheric Argon Plasma Exposure to Improve Fibre-Matrix Adhesion in Composites // Fibers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2022. – V.10, №1. – P.2.
3. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Городилова Н.А., Мельников Д.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов на основе льняных волокон // Труды ВИАМ. – 2023. – №10. – С.82-95.
4. Наноцеллюлоза и проблемы ее использования. URL: <https://nizinev.com/nauka/tekhnicheskie-nauki/chto-takoe-nanocellyuloza-i-problemy-ee-ispolzovaniya> (дата обращения: 19.06.2025).
5. Ioelovich M.Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose // Polym. Sci. Ser. A. – 2016. – V.58, №6. – Pp.925-943.
6. Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В. Получение наноразмерной целлюлозы и области ее применения // Нанотехнологии. – 2014. – №4. – С.35-42.
7. Термопластичный полисульфон (PSF). URL: https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoplastic_polysulfone_psf&utm_source=chatgpt (дата обращения: 19.06.2025).
8. PSU 1000 (Polysulfone). High Performance Injection Molding & Plastic Manufacturing. Ensinger Precision Components. URL: https://www.ensinger-pc.com/injection-molding-materials/our-plastic-stock-shapes/psu-1000-polysulfone/?utm_source (дата обращения: 19.06.2025).
9. Alasfar R., Kochkodan V., Ahzi S., Barth N., Koc M. Preparation and Characterization of Polysulfone Membranes Reinforced with Cellulose Nanofibers // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2022. – V.14, №16. – P.3317.
10. Yano S., Hsu Yu-I., Uyama H. Improvement of mechanical and thermal properties of epoxy composites with citric acid modified and defibrated cellulose filler // Polymer Degradation and Stability. – 2025. – V.240. – P.111482.
11. Chukov D.I., Tcherdyntsev V.V., Stepashkin A.A., Zadorozhnyy M.Yu. Structure, Thermal, and Mechanical Behavior of the Polysulfone Solution Impregnated Unidirectional Carbon Fiber Yarns // Polymers. – 2023. – V.15, №23. – P.4601.
12. Synthia. Product brochure. GGA Asia. 2017. - URL: https://www.gga.asia/upload/pdf/483/synthia_20170927140719.pdf (дата обращения: 08.11.2025).
13. Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I., Guiver M. D. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix

References

1. Ivanovskiy S.K., Melnichenko M.A. *Ispolzovanie dispersnykh napolniteley dlya sozdaniya kompozitsionnykh materialov na osnove polimernoy matritsy* [The use of dispersed fillers to create composite materials based on a polymer matrix]. *Molodoy uchenyi* [Young scientist], 2015, no.15 (95), pp.91-93.
2. Pornwannachai W., Horrocks A.R., Kandola B.K. [Surface Modification of Commingled Flax/PP and Flax/PLA Fibres by Silane or Atmospheric Argon Plasma Exposure to Improve Fibre-Matrix Adhesion in Composites]. *Fibers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2022, vol.10, no.1, p.2.
3. Donetskiy K.I., Khrulkov A.V., Gorodilova N.A., Melnikov D.A. *Perspektivy primeneniya polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove lyanykh volokon* [Prospects for the use of polymer composite materials based on flax fibers]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2023, no.10, pp.82-95.
4. <https://nizinev.com/nauka/tekhnicheskie-nauki/chto-takoe-nanocellyuloza-i-problemy-ee-ispolzovaniya>
5. Ioelovich M.Y. [Models of supramolecular structure and properties of cellulose]. *Polym. Sci. Ser. A.*, 2016, vol.58, no.6, pp.925-943.
6. Petrov V.A., Gibadullin M.R., Averyanova N.V. *Poluchenie nanorazmernoy tsellyulozy i oblasti eyo primeneniya* [Production of nanocellulose and areas of its application]. *Nanotekhnologii* [Nanotechnology], 2014, no.4, pp.35-42.
7. https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoplastic_polysulfone_psf&utm_source=chatgpt
8. https://www.ensinger-pc.com/injection-molding-materials/our-plastic-stock-shapes/psu-1000-polysulfone/?utm_source
9. Alasfar R., Kochkodan V., Ahzi S., Barth N., Koc M. [Preparation and Characterization of Polysulfone Membranes Reinforced with Cellulose Nanofibers]. *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2022, vol.14, no.16, p.3317.
10. Yano S., Hsu Yu-I., Uyama H. [Improvement of mechanical and thermal properties of epoxy composites with citric acid modified and defibrated cellulose filler]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, vol.240, p.111482.
11. Chukov D.I., Tcherdyntsev V.V., Stepashkin A.A., Zadorozhnyy M.Yu. [Structure, Thermal, and Mechanical Behavior of the Polysulfone Solution Impregnated Unidirectional Carbon Fiber Yarns]. *Polymers*, 2023, vol.15, no.23, p.4601.
12. https://www.gga.asia/upload/pdf/483/synthia_20170927140719.pdf
13. Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I., Guiver M. D. [Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation]. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol.314, no.1, pp.123-133.
14. Gabitov A. K., Prosochkina T.R., Kichatov K.G. [Prediction of the Properties of Polyethylene

- membranes for gas separation // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V.314, №1. – Pp.123-133.
14. Gabitov A. K., Prosochkina T.R., Kichatov K.G. Prediction of the Properties of Polyethylene Terephthalate and its Carbon Nanotube Composites // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2024. – V.60, №1. – Pp.43-51.
15. Clark S. J., Segall M., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M., Refson K., Payne M. C. First principles methods using CASTEP // *Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2005. – V.220, №5-6. – Pp.567-570.
16. Liu B., Lv F., Fan X., Li Y., Jiang B. Molecular Dynamics Study of the Influence of Nano SiO₂ on the Thermodynamic Properties of PMIA Composites // *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. – 2022. – V.14, №15. – P.3134.
17. Hasan N.H.J.A. Prediction of mechanical properties of EPON 862 (DGEBF) cross-linked with curing agent (TETA) and SiO₂ nanoparticle based on materials studio // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing*. – 2018. – V.454, №1. – P.012139.
18. Муслов С.А., Гветадзе Р.Ш., Арутюнов С.Д. Коэффициент Пуассона кристаллов фторапатита // *Молекулярная медицина*. – 2023. – Т.21, №6. – С.33-40.
19. Chen H., Liu S., Fan J., Pengfei L. Study on micromolecular mechanical properties of C-atom reinforced SBR polymer composites // *Sci Rep*. – 2024. – V.14, №1. – P.104.
20. Mo Y., Zhang H., Xu J. Molecular dynamic simulation of the mechanical properties of PI/SiO₂ nanocomposite based on materials studio // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2014. – V.6, №6. – Pp.1534-1539.
21. Shenogina N. B., Tsige M., Patnaik S. S., Mukhopadhyay S. Molecular Modeling Approach to Prediction of Thermo-Mechanical Behavior of Thermoset Polymer Networks // *Macromolecules. American Chemical Society*. – 2012. – V.45, №12. – C.5307-5315.
22. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2016. – V.28, №27. – P.275201.
- Terephthalate and its Carbon Nanotube Composites]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.43-51.
15. Clark S. J., Segall M., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M., Refson K., Payne M. C. [First principles methods using CASTEP]. *Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials*, 2005, vol.220, no.5-6, pp.567-570.
16. Liu B., Lv F., Fan X., Li Y., Jiang B. [Molecular Dynamics Study of the Influence of Nano SiO₂ on the Thermodynamic Properties of PMIA Composites]. *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2022, vol.14, no.15, p.3134.
17. Hasan N.H.J.A. [Prediction of mechanical properties of EPON 862 (DGEBF) cross-linked with curing agent (TETA) and SiO₂ nanoparticle based on materials studio]. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing*, 2018, vol.454, no.1, p.012139.
18. Muslov S.A., Gvetadze R.Sh., Arutyunov S.D. *Koefitsient Puassona kristallov florapatita* [Poisson's ratio of fluorapatite crystals]. *Molekulyarnaya Meditsina* [Molecular medicine], 2023, vol.21, no.6, pp.33-40.
19. Chen H., Liu S., Fan J., Pengfei L. [Study on micromolecular mechanical properties of C-atom reinforced SBR polymer composites]. *Sci. Rep.*, 2024, vol.14, no.1, p.104.
20. Mo Y., Zhang H., Xu J. [Molecular dynamic simulation of the mechanical properties of PI/SiO₂ nanocomposite based on materials studio]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, vol.6, no.6, pp.1534-1539.
21. Shenogina N. B., Tsige M., Patnaik S. S., Mukhopadhyay S. [Molecular Modeling Approach to Prediction of Thermo-Mechanical Behavior of Thermoset Polymer Networks]. *Macromolecules. American Chemical Society*, 2012, vol.45, no.12, pp.5307-5315.
22. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. [ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, vol.28, no.27, p.275201.

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. Х. Бикмеева (к.х.н., доц.), Н. В. Ермолаева (магистрант),
К. М. Бабанкина (магистрант), В. С. Серебренникова (студ.)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, A. Kh. Bikmeeva, N. V. Ermolaeva, K. M. Babankina, V. S. Serebrennikova

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES FORMATION BASED ON LIGNOSULFONATE AND POLYDIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Представлены физико-химические закономерности образования водорастворимого полиэлектролитного комплекса на основе лигносульфоната натрия и полидиаллилдиметиламмоний хлорида, состав которого определен на основе электрохимических эквивалентов мономерных звеньев исходных полимеров. Методом анализа главных компонент установлена стехиометрическая точка комплексообразования и определены технологические границы агрегативной устойчивости. Показано, что для предотвращения микрокоагуляции и сохранения полной водорастворимости реагента нефтегазодобычи, массовое соотношение компонентов в системе лигносульфонат : полидиаллилдиметиламмоний хлорида должно составлять более 10:1 (в анионной области) или менее 3:1 (в катионной области). Методом ИК-Фурье спектроскопии подтверждено формирование полиэлектролитного комплекса. Полученные количественные спектральные сдвиги интенсивностей (в зонах 0.206 для сульфогрупп и 0.089 для алифатического сектора) подтверждают образование интерполимерного комплекса.

Ключевые слова: ИК-спектр; импедансометрия; интенсивность полос поглощения; лигносульфонат натрия; метод главных компонент; полианион; полидиаллилдиметиламмоний хлорид; полиэлектролит; полиэлектролитный комплекс; природный полимер; синтетический полимер; функциональные группы

The paper presents the physicochemical patterns of formation of a water-soluble polyelectrolyte complex based on sodium lignosulfonate and polydiallyldimethylammonium chloride, the composition of which was determined based on the electrochemical equivalents of the monomer units of the original polymers. Using the principal component analysis method, the stoichiometric point of complex formation was established and the technological limits of aggregation stability were determined. It is shown that in order to prevent microcoagulation and maintain complete water solubility of the oil and gas production reagent, the mass ratio of the components in the lignosulfonate: polydiallyldimethylammonium chloride system should be either greater than 10:1 (in the anionic region) or less than 3:1 (in the cationic region). The formation of the polyelectrolyte complex was confirmed by FTIR spectroscopy. The obtained quantitative spectral shifts of intensities (especially in the zones of 0.206 for sulfo groups and 0.089 for the aliphatic sector) confirm the formation of the interpolymer complex

Key words: absorption band intensity; functional groups; impedance spectroscopy; IR spectrum; natural polymer; polyallyldimethylammonium chloride; polyanion; polyelectrolyte; polyelectrolyte complex; principal component analysis; sodium lignosulfonate; synthetic polymer

Дата поступления 31.01.26

Современный этап развития нефтегазодобывающей отрасли характеризуется непрерывным ростом доли трудноизвлекаемых запасов, высокой обводненностью пластов и усложнением горно-геологических условий эксплуатации скважин¹. В связи с этим принципиальное значение приобретает разработка и внедрение новых высокоэффективных химических реагентов полимерного типа для регулирования и стабилизации параметров буровых растворов и интенсификации добычи нефти. Среди многообразия полимерных систем особый интерес вызывают полиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся в результате межмолекулярных взаимодействий противоположно заряженных полиионов².

Актуальность создания и исследования ПЭК обусловлена уникальной способностью этих систем к комплексообразованию в водных средах и возможностью направленного регулирования физико-химических и реологических свойств ПЭК непосредственно в технологическом процессе, что открывает широкие перспективы для их применения в условиях нефтегазодобычи.

Наиболее перспективным и экономически оправданным подходом к формированию ПЭК является сочетание в одной системе природных и синтетических водорастворимых полимеров. Модификация природных макромолекул синтетическими полиэлектролитами позволяет получать гибридные комплексы, обладающие рядом выраженных преимуществ перед индивидуальными компонентами^{3–5}.

Использование природных полимеров, таких как лигносульфонаты (крупнотоннажные отходы целлюлозно-бумажной промышленности), обеспечивает конечным реагентам низкую себестоимость, экологическую безопасность, биоразлагаемость и доступность сырьевой базы. Лигносальфонаты обладают высокой поверхностной активностью, однако их самостоятельное применение часто ограничено слабой устойчивостью к поливалентным солям и жестким пластовым условиям⁶.

Введение в систему полидиаллилдиметиламоний хлорида (ПДАДМАХ), являющегося линейным синтетическим поликатионом, позволяет поликомплексу сохранять устойчивость к агрессивному воздействию высокотемпературных и высокоминерализованных пластовых вод^{7,8}. При этом варьирование соотношения исходных компонентов и ионной силы среды открывает возможности для направленного регулирования реологических свойств, позволяя получать полиэлектролитные комплексы с заданными вязкостными параметрами в широком диапазоне от подвижных дисперсных растворов до плотных пространственно-сшитых гидрогелей. Дополнительным

преимуществом таких систем является их улучшенная адсорбционная способность, благодаря которой комплексы эффективно закрепляются на пористой поверхности как терригенных, так и карбонатных коллекторов, формируя прочные протяженные гидроизоляционные экраны непосредственно в пластовых условиях. С практической точки зрения важным аспектом выступает высокая эколого-экономическая эффективность разработки, поскольку частичная замена дорогостоящего синтетического полимера на доступный лигносульфонат натрия существенно снижает себестоимость производства итогового химического реагента без потери его целевых функциональных и технологических свойств.

Традиционные методы контроля формирования ПЭК (вискозиметрия, потенциометрическое титрование, турбидиметрия и динамическое рассеяние света) обладают рядом ограничений. Применение известных методов требуют сильного разбавления растворов, либо фиксируют изменения лишь на макроуровне, не позволяя оценивать кинетику фазовых переходов в реальном времени, особенно в концентрированных или непрозрачных технологических средах к которым относятся растворы лигносульфонатов⁹.

В связи с этим, применение метода спектроскопии электрохимического импеданса (импедансометрии) является актуальной и открывает новые технологические перспективы. Метод позволяет с высокой точностью регистрировать точку эквивалентности, определяющую стехиометрическое соотношение зарядов сульфогрупп лигносульфоната и четвертичных аммониевых групп ПДАДМАХ, при которой проводимость системы падает до минимума из-за максимальной нейтрализации зарядов¹⁰. Импедансометрия не нарушает термодинамическое равновесие системы, не требует разбавления или специальной пробоподготовки. Это позволяет использовать метод как экспресс-тест непосредственно в реакторе при промышленном производстве реагента.

Таким образом, изучение физико-химических закономерностей формирования ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ с применением метода импедансометрии представляет собой актуальную практическую задачу, решение которой направлено на расширение ассортимента и области применения реагентов для нефтегазохимического комплекса.

Материалы и методы

В качестве анионного компонента комплекса использовали лигносульфонат натрия – технический жидкий производства ОАО «Сясьский

ЦБК», СТО 8418-022-2010 с массовой долей сухих веществ не менее 47%, концентрацией ионов водорода в водном растворе – не менее 4.0 ед. рН; условной вязкостью не более 320 с, плотностью – 1230 кг/м³.

В качестве катионного компонента комплекса использовали полиэлектролит полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) водорастворимый марки ВПК-402 производства ОАО «БСК» (ТУ 2227-184-00203312-2012) с массовой долей основного вещества не менее 25%, массовой долей хлористого натрия не более 13% и остаточного мономера не более 0.5%, кинематической вязкостью раствора полиэлектролита не менее 2 мм²/с и водородным показателем 4–8 ед. рН.

Для получения стабильных водорастворимых полиэлектролитных комплексов (ПЭК), устойчивых к макрофазовому расслоению (коагуляции), расчет состава систем производили на основе электрохимических эквивалентов мономерных звеньев исходных полимеров ¹¹.

Поскольку ПДАДМАХ является сильным линейным полиэлектролитом, молекулярная масса $M_{\text{звена ПДАДМАХ}}$ его структурного мономерного звена (C₈H₁₆NCl), несущего один элементарный положительный заряд (N⁺), строго фиксирована и составляет 161.5 г/моль ¹².

Лигносультонат натрия (ЛСТ) представляет собой нерегулярный природный полимер, усредненное фенилпропановое структурное звено (C₉-структура) которого обладает молекулярной массой порядка 215 г/моль. С учетом средней степени сульфирования ($\alpha \approx 0.4$) ¹³, эквивалентная масса ЛСТ, приходящаяся на один активный отрицательный заряд сульфогруппы (–SO₃[–]), рассчитывалась по формуле (1):

$$M_{\text{экв}}(\text{ЛСТ}) \frac{M_{\text{звена}}}{\alpha} = \frac{215}{0.4} = 537.5 \text{ г/моль} \quad (1)$$

Для потенциометрии полимерных комплексов оптимальной является концентрация заряженных центров в диапазоне от 0.005 до 0.01 моль/л ¹⁴.

Для приготовления 100 мл рабочего раствора потребуется 0.1615 г ПОЛИДАДМАХ в пересчете на абсолютно сухое вещество:

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{звена}} = 0.01 \cdot 161.5 = 1.615 \text{ г/л}$$

Для приготовления 100 мл рабочего раствора потребуется 0.5375 г лигносультоната натрия в пересчете на абсолютно сухое вещество:

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{звена}} = 0.01 \cdot 537.5 = 5.375 \text{ г/л}$$

Чтобы стабилизировать показания потенциала и исключить влияние конформационных эф-

фектов титрование проводили в присутствии фоновой соли 0.01 М NaCl, которая обеспечивает минимально необходимую ионную силу для стабилизации показаний электрода, но при этом не экранирует заряды полимеров. В таких условиях сохраняется строгая эквимольная стехиометрия взаимодействия реакционных центров (1:1) ¹⁵.

В измерительную ячейку потенциометра вносили 20.0 мл рабочего раствора лигносультоната натрия ($C = 5.375$ г/л), приготовленного на основе фоновой соли 0.01 М NaCl. В контролируемую среду при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке порционно вводили рабочий раствор ПДАДМАХ ($C = 1.615$ г/л), содержащий аналогичную концентрацию фоновой соли, с фиксацией параметров системы после достижения термодинамического равновесия на каждом шаге титрования.

Спектры импеданса в формате диаграммы Найквиста регистрировали с помощью электрохимического комплекса «Элинс» марки Р-40Х при потенциале индикаторного электрода равным нулю с постоянным перемешиванием исследуемого раствора. Единичные режимы регистрации спектральных данных подбирали на основании литературных данных ¹⁶.

Полученные спектры преобразовали в массив данных с помощью программного обеспечения Microsoft Excel. Для хеометрической обработки спектральных данных импедансометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в программном обеспечении фирмы CAMO The Unscrambler. Точку эквивалентности определяли методом двух касательных по точке перегиба кривой титрования на графике счетов.

Потенциометрическое титрование позволяет зафиксировать изоэлектрическую точку и определить стехиометрический состав образующегося полиэлектролитного комплекса.

Идентификация структуры ПЭК спектральным методом (ИК-Фурье) базировалась на фиксации смещения или исчезновения характеристических полос поглощения функциональных групп исходных полимеров за счет образования межцепных ионных связей.

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) исследуемых образцов анализировали с помощью ИК-Фурье спектрометра i-Red 7800 u-L (Silab, Китай) в диапазоне 4000–400 см^{–1} с разрешением 4.0 см^{–1}. Обработка данных проводилась в программном обеспечении SiLab WSI. Для регистрации спектров жидкие и твердые образцы наносились на приставку НПВО-Алмаз.

Результаты и их обсуждение

Изучение межмакромолекулярных взаимодействий в системе лигносульфонат : ПДАДМАХ электрохимическими методами связано с обработкой многомерных массивов данных. Для корректной интерпретации частотных зависимостей комплексного импеданса на каждом шаге титрования был применен хемометрический метод анализа главных компонент (МГК). Этот подход позволил спроецировать многомерное спектральное пространство на двухмерную плоскость главных компонент РС-1 и РС-2. Результаты МГК-моделирования спектров импеданса реакции титрования лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ представлены на рис. 1.

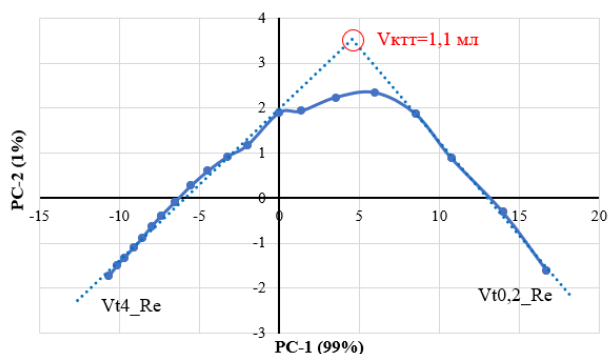


Рис. 1. График счетов титрования лигносульфоната с ПДАДМАХ

Применение метода анализа главных компонент (МГК) к массиву данных импедансометрического титрования позволило с высокой точностью установить стехиометрическую точку комплексообразования. Графическая экстраполяция линейных участков первой главной компоненты (РС-1), описывающей 99% дисперсии системы, выявила четкий перелом при объеме титранта $V_{\text{кит}} = 1.1$ мл. Установлено, что в диапазоне до вве-

дения 1.1 мл ПДАДМАХ система сохраняет агрегативную устойчивость, формируя растворимый полиэлектролитный комплекс с отрицательно заряженной гидрофильной оболочкой из избыточных макромолекул лигносульфоната. Область непосредственно за точкой перегиба ($V > 1.1$ мл) характеризуется гидрофобизацией поликомплексных частиц вследствие их электронейтральности, что приводит к потере растворимости и переходу системы в гетерогенное состояние (микро- и макроаглогация). Дальнейшее движение по траектории РС-1 отражает процесс электростатической перезарядки комплекса избыточными макроионами ПОЛИДАДМАХ, возвращающий системе агрегативную устойчивость в катионной области.

На основании данных импедансометрического титрования и хемометрического анализа МГК определены технологические границы агрегативной устойчивости полиэлектролитного комплекса. Для предотвращения микроаглогации и сохранения полной водорастворимости реагента нефтегазодобычи, массовое соотношение компонентов в системе Лигносульфонат : ПДАДМАХ должно составлять либо более 10:1 (в анионной области), либо менее 3:1 (в катионной области). Интервал соотношений от 4:1 до 8:1 является критическим и ведет к фазовому расслоению системы.

Для подтверждения получения полиэлектролитного комплекса проведены сравнительные исследования образцов ПЭК относительно исходных компонентов методом ИК-Фурье спектроскопии.

На рис. 2 представлен ИК-спектр поглощения исходного лигносульфоната натрия с указанием основных характеристических полос, определяющих структуру природного ароматического полианиона.

В ИК спектрах образца лигносульфоната натрия присутствуют уширенные полосы поглощения –ОН групп при $3374\text{--}3255\text{ см}^{-1}$. Полоса при

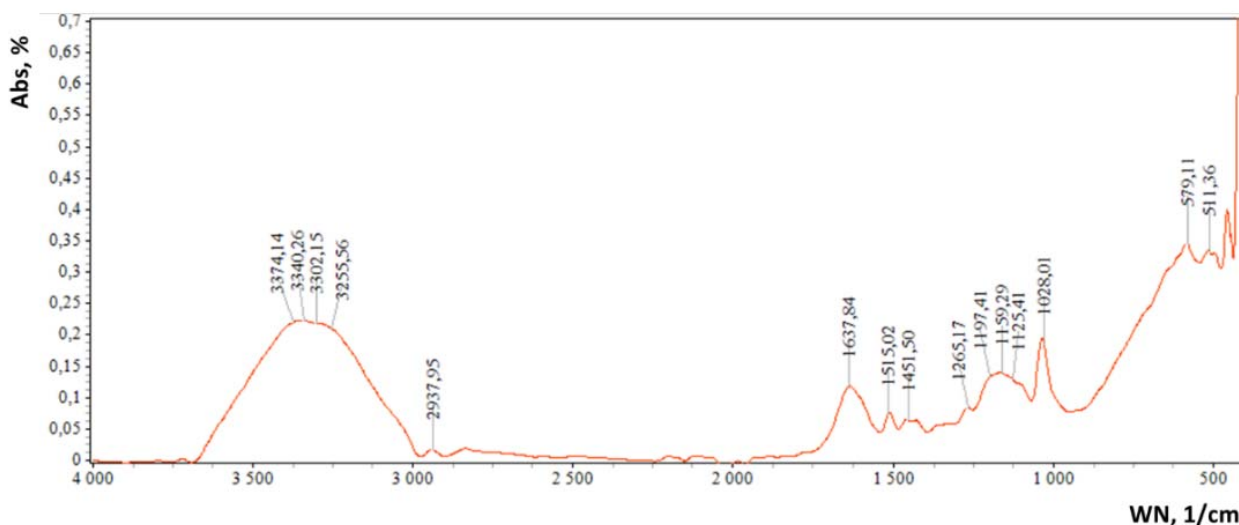


Рис. 2. ИК-спектр лигносульфоната

2938 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями алифатических C–H связей, тогда как полоса поглощения при 1451 см^{-1} соответствует их деформационным колебаниям в $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ группах. Сигнал при 1637 см^{-1} соответствует ароматическим колебаниям C=C связей в бензольных кольцах лигнина. Полоса поглощения при 1515 см^{-1} характеризует ароматическое кольцо лигнина, подтверждая его присутствие в структуре вещества. Следует отметить, что сигналы при 1267, 1197, 1159 см^{-1} связаны с асимметричными валентными колебаниями S=O связей в сульфонатных группах ($-\text{SO}_3^-$). Область 579–511 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей C–S. Полоса 1028 см^{-1} обусловлена колебаниями эфирных (C–O–C) и сульфогрупп (рис. 2).

На представленном ИК-спектре поглощения исходного ПДАДМАХ четко фиксируются ключевые полосы, характерные для циклической пирролидиновой структуры цепи и четвертичных аммониевых групп (рис. 3). Область (1300–600 см^{-1}) характеризуется отсутствием выраженных полос поглощения и наличием ровного профиля (базовой линии) спектра, что существенно облегчит даль-

нейшую идентификацию сульфогрупп лигносульфоната при анализе ПЭК.

ИК-спектр катионного синтетического полиэлектролита демонстрирует уширенную полосу поглощения в области 3382–3285 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям O–H групп, связанным с присутствием влаги (сухой остаток товарной формы – 25%). Эти сигналы могут частично перекрываться с колебаниями N–H групп, полоса поглощения которых соответствует 1637 см^{-1} , тогда как пик при 1472 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям метиленовых ($-\text{CH}_2$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп, а также колебаниям связи C–N. Область низких частот 600–400 см^{-1} обусловлена колебаниями четвертичного аммониевого центра $[-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]$, а так же возможно, связи C–Cl.

ИК-спектр полученного ПЭК отличается от спектра лигносульфоната преимущественно интенсивностью полос поглощения, соответствующих функциональных групп (рис. 4).

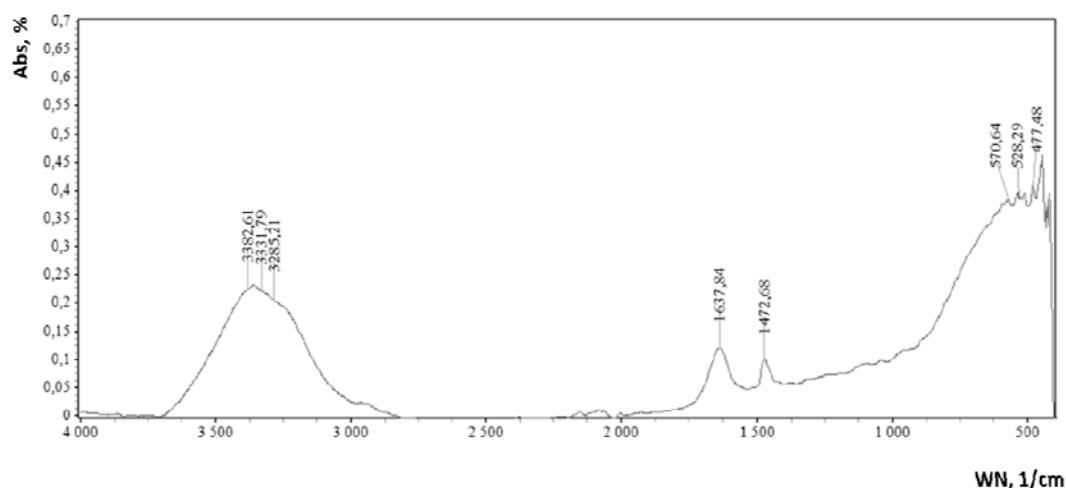


Рис. 3. ИК-спектр ПДАДМАХ

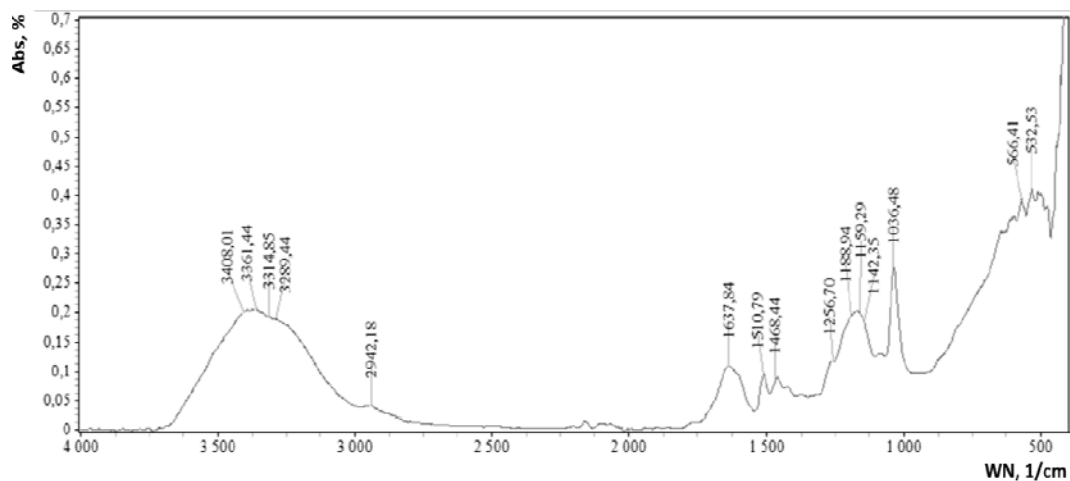


Рис. 4. ИК-спектр ПЭК (1:1)

Интенсивность характерных полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов

Образцы	Интенсивность полос поглощения, соответствующих функциональным группам						
	-ОН	Ароматич. C=C	Ароматич. кольцо (лигнин)	-CH ₂ -CH ₃	[N ⁺ (CH ₃) ₂]	-SO ₃ ⁻	C-O-C
ЛСТ	0.221	0.118	0.077	0.065	-	0.138	0.195
ПДАДМАХ	0.231	-	-	0.145	0.098	-	-
ПЭК	0.206	0.115	0.099	0.089	0.082	0.206	0.281

Основные различия наблюдаемые в области полос поглощения, соответствующие основным функциональным группам исследуемых образцов представлены в табл. 1.

На основании сравнительных результатов, представленных в табл. 1 видно, что для образца ПЭК наблюдается резкий скачкообразный рост интенсивности асимметричных колебаний групп ($-\text{SO}_3^-$) от 0.138 до 0.206 и симметричных колебаний от 0.195 до 0.281 относительно исходного лигносульфоната. Одновременно наблюдается падение интенсивности пика четвертичного азота $[\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]$ с 0.098 до 0.082 относительно исходного ПДАДМАХ. Подобные сильные разнонаправленные изменения оптических плотностей количественно доказывают глубокую поляризацию связей (S=O) и экранирование катионных центров, обусловленное формированием межмакромолекулярных ионных пар за счет взаимодействия анионных ($-\text{SO}_3^-$) и катионных ($-\text{N}^+$) групп полиэлектролитов. На рис. 5 представлена предположительная структура полиэлектролитного комплекса на основе ПДАДМАХ и лигносульфоната натрия.

Снижение интенсивности деформационных колебаний ($-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$) групп в ПЭК до 0.089 (при 0.15–0.18 для синергетического смешения композиций) указывает на гипохромный эффект и изменение конформации макроцепей. При комплексообразовании гидрофобный осто

ПДАДМАХ сворачивается внутрь формирующейся глобулы, маскируясь ароматическими фрагментами лигносульфоната.

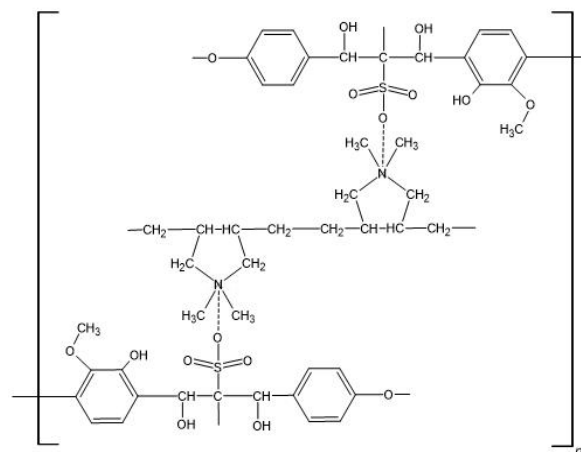


Рис. 5. Вероятная структура полиэлектролитного комплекса на основе ПДАДМАХ и ЛСТ

Развитие синергизма в простых смесях обычно сопровождается усилением гидратации за счет раскрытия дополнительных полярных центров, однако в случае исследуемого ПЭК наблюдается обратная тенденция – снижение интенсивности поглощения гидроксильных групп ($-\text{OH}$) с 0.221 до 0.206 относительно исходного лигносульфоната, что математически подтверждает вытеснение связанной внутрисферной воды из координационной зоны полиионов.

Литература

1. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. – 398 с.
2. Силин М.А., Магадова Л.А. Химические реагенты для интенсификации добычи нефти и ограничения водопритока // Труды РГУНГ им. И.М. Губкина. – 2018. – №4 (293). – С.67-79.
3. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Жирнова Е.Д. Полиэлектролитный комплекс на основе природного и синтетического полимеров – реагент для буровых растворов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – №4 (138). – С.43-53.

References

1. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshchenie-Yug Publ., 2004, 398 p.
2. Silin M.A., Magadova L.A. *Khimicheskiye reagenty dlya intensivifikatsii dobychi nefi i ogranicheniya vodopritoka* [Chemical reagents for intensifying oil production and limiting water influx]. *Trudy RGUNG im. I.M. Gubkina* [Proceedings of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas], 2018, no.4 (293), pp.67-79.
3. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidel'nikov A.V., Zhirnova E.D. *Polielektrolitnyi kompleks na osnove prirodnogo i sinteticheskogo polimerov – reagent dlya burovyykh rastvorov* [Polyelectrolyte complex based on natural and synthetic polymers – a reagent for drilling

4. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Ладесов А.В., Ивахнов А.Д. Взаимосвязь структуры и ионообменных свойств полиэлектролитных комплексов на основе биополимеров // ЖПХ. – 2015. – Т.88, №1. – С.109-114.
5. Shibeka L.A., Toropov V.I. Development of PEG-grafted-lignosulfonate/cationic-polyelectrolyte/poly(acrylic acid) ternary complexes // Polymer. – 2023. – V.270. – Pp.125-132.
6. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Voloshin A.I., Sahibgareev S.R. Investigation of the feasibility of obtaining a lignosulfonate reagent based on complex compounds to regulate drilling mud parameters // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – V.60, №1. – Pp.14-20.
7. Агзамов Ф.А., Измухамбетов И.И. Исследование реологических показателей поликатионных буровых растворов // Вестник ЦКР Роснедра. – 2019. – №2. – С.34-39.
8. Dautzenberg H. Polyelectrolyte complex formation in highly dilute solutions: structure and behavior of the complexes // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – V.198, №1. – Pp.211-229.
9. Moraes J., Sibaja R., Polyakov M. et al. *In situ* monitoring of polyelectrolyte complexation using electrochemical impedance spectroscopy // Polymer Testing. – 2021. – V.100. – P.107241.
10. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Мустафин А.Г., Сафина А.Р. Исследование возможности получения реагента нефтегазодобычи на основе природных и синтетических полимеров // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №2. – С.50-55.
11. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированном состоянии // Успехи химии. – 2004. – Т.73, №2. – С.154-176.
12. Cardenas V., Ramos J., Schulz P. C. et al. DNA-Poly-(diallyldimethylammonium chloride) Complexation: Effect of the Cationic Charge Density // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V.114, №29. – Pp.9331-9342.
13. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
14. Кабанов, В. А., Zubov, В. П., Евдаков, В. П. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
15. Dautzenberg H., Jaeger G. Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl // Macromolecules. – 1997. – V.30, №24. – Pp.7519-7525.
16. Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Кудашева Ф.Х., Максютлова Э.И., Тихонова А.А. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т.22, №2. – С.367-273.
4. Palamarchuk I.A., Brovko O.S., Bogolitsyn K.G., Boitsova T.A., Ladesov A.V., Ivakhnov A.D. [Relationship of the structure and ion-exchange properties of polyelectrolyte complexes based on biopolymers]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol.88, no.1, pp.103-109.
5. Shibeka L.A., Toropov V.I. [Development of PEG-grafted-lignosulfonate/cationic-polyelectrolyte/poly(acrylic acid) ternary complexes]. *Polymer*, 2023, vol.270, pp.125-132.
6. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Voloshin A.I., Sahibgareev S.R. [Investigation of the feasibility of obtaining a lignosulfonate reagent based on complex compounds to regulate drilling mud parameters]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.14-20.
7. Agzamov F.A., Izmukhambetov I.I. *Issledovaniye reologicheskikh pokazateley polikationnykh burovyykh rastvorov* [Study of rheological parameters of polycationic drilling fluids]. *Vestnik TSKR Rosnedra* [Bulletin of the Central Control Center of Rosnedra], 2019, no.2, pp.34-39.
8. Dautzenberg H. [Polyelectrolyte complex formation in highly dilute solutions: structure and behavior of the complexes]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, vol.198, no.1, pp.211-229.
9. Moraes J., Sibaja R., Polyakov M. et al. [*In situ* monitoring of polyelectrolyte complexation using electrochemical impedance spectroscopy]. *Polymer Testing*, 2021, vol.100, p.107241.
10. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidelnikov A.V., Mustafin A.G., Safina A.R. *Issledovaniye vozmozhnosti polucheniya reagenta neftegazodobychi na osnove prirodnnykh i sinteticheskikh polimerov* [Study of the possibility of obtaining an oil and gas production reagent based on natural and synthetic polymers]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.2, pp.50-55.
11. Kabanov V.A. *Polyelectrolyte complexes in solution and in the condensed state* [Polielektrolitnyye komplekсы v rastvore i v kondensirovannom sostoyanii]. *Uspekhi khimii*, 2004, vol.73, no.2, pp.154-176.
12. Cardenas V., Ramos J., Schulz P. C. et al. [DNA-Poly-(diallyldimethylammonium chloride) Complexation: Effect of the Cationic Charge Density]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol.114, no.29, pp.9331-9342.
13. Nikitin V. M., Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P. *Chemistry of wood and cellulose* [Khimiya drevesiny i tsellyulozy]. Moscow, Lesnaya Promyshlennost Publ., 1978, 368 p.
14. Kabanov V. A., Zubov V. P., Evdakov V. P. *Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya* [Complex-radical polymerization]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 256 p.
15. Dautzenberg H., Jaeger G. [Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl]. *Macromolecules*, 1997, vol.30, no.24, pp.7519-7525.
16. Sidelnikov A.V., Dubrovsky D.I., Kudasheva F.Kh., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. *Impedansometricheskoye opredeleniye kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodom titrovaniya* [Impedancemetric determination of cationic surfactants by titration]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2017, vol.22, no.2, pp.367-273.

А. Н. Шакиров (асп.)¹, К. Р. Кудашева (магистрант)¹,
Н. И. Петухова (к.б.н., доц.)¹, В. В. Зорин (чл. корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)^{1, 2}

БИОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ БАКТЕРИЙ *RHODOCOCCLUS RUBER* VKM AC-1167 И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ АКРИЛАМИДА В АКРИЛГИДРОКСАМОВУЮ КИСЛОТУ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: orionii@mail.ru

² Академия наук Республики Башкортостан, Отделение химических технологий и новых материалов
450008, г. Уфа, ул. Кирова, 15; e-mail: zorinbiochemtech@mail.ru

A. N. Shakirov, K. R. Kudasheva, N. I. Petukhova, V. V. Zorin

BIOCATALYST BASED ON *RHODOCOCCLUS RUBER* VKM AC-1167 BACTERIA AND BACTERIAL CELLULOSE FOR THE TRANSFORMATION OF ACRYLAMIDE INTO ACRYLHYDROXAMIC ACID

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

² Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
15, Kirova Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: zorinbiochemtech@mail.ru

Изучен процесс биотрансформации акриламида в акрилгидроксамовую кислоту с помощью биомассы бактерий *Rhodococcus ruber* VKM Ac-1167, обладающих амидазной активностью. На основе гелевой пленки бактериальной целлюлозы, синтезированной с помощью бактерий *Komagataeibacter sucrofermentans* VKPM B-13858, создан биокатализатор с иммобилизованными клетками бактерий *Rhodococcus ruber* VKM Ac-1167. Показано, что биокатализатор стабильно конвертирует акриламид в акрилгидроксамовую кислоту с выходом около 60% в течение 7 циклов трансформации.

Ключевые слова: амидаза; бактериальная целлюлоза; биокатализ; гидроксамовая кислота; *Rhodococcus ruber*; иммобилизация

Амидазы (или амидогидролазы), благодаря своей гидролитической и ацилтрансферазной активности по отношению к C–N связям, являются универсальными биокатализаторами, способными гидролизовать широкий спектр амидов (алифатические амиды, ариламины, α-аминоамиды и α-гидроксиамиды), проявляя высокую устойчивость при экстремальных значениях pH и температуры¹.

Дата поступления 22.01.26

The biotransformation of acrylamide into acrylohydroxamic acid using the biomass of *Rhodococcus ruber* VKM Ac-1167 bacteria, which exhibit amidase activity, was studied. A biocatalyst with immobilized *Rhodococcus ruber* VKM Ac-1167 cells was created using a bacterial cellulose gel film synthesized using *Komagataeibacter sucrofermentans* VKPM B-13858 bacteria. The biocatalyst was shown to stably convert acrylamide into acrylohydroxamic acid with a yield of approximately 60% over seven transformation cycles.

Key words: amidase; bacterial cellulose; biocatalysis; hydroxamic acid; *Rhodococcus ruber*; immobilization

В промышленности амидазы в сочетании с нитрилгидратазами используются для производства коммерчески важных органических кислот (акриловой кислоты, *n*-аминобензойной кислоты, пиразиновой кислоты, никотиновой кислоты и т. д.) в процессе биотрансформации нитрилов².

Перспективным направлением в применении амидаз микроорганизмов является биотрансформация амидов в присутствии гидроксиламина

с образованием гидроксамовых кислот, которые представляют собой важный класс соединений, имеющих большое практическое значение. Благодаря своей способности хелатировать ионы переходных металлов, гидроксамовые кислоты и полимеры с гидроксамовыми группами широко используются в качестве агентов при извлечении тяжелых и редкоземельных металлов. Кроме того, в последнее время эти соединения находят все большее применение в качестве биологически активных веществ (инсектицидов, противогрибковых и противомикробных средств, а также противовирусных и противораковых соединений, препаратов против болезни Альцгеймера и др.)³⁻⁷.

Известно, что гидроксамовые кислоты синтезируют путем N-ацилирования гидроксилamina и его O- или N-замещенных производных различными ацилирующими агентами. Однако при необходимости проведения моноацилирования гидроксилamina, легко осуществляемого с помощью большинства ацилирующих агентов, могут также образовываться ди- и триацильные производные в процессе замещения оставшихся протонов при атомах азота и кислорода в остатке гидроксилamina, что приводит к снижению выхода и чистоты получаемого продукта. Кроме того, при использовании оптически активных ацилирующих агентов энантиомерная чистота продукта зачастую снижается.

Биокаталитический синтез гидроксамовых кислот с помощью амидаз микроорганизмов может протекать энантиоселективно, позволяя в процессе кинетического разделения рацемических амидов карбоновых кислот получать в мягких условиях высоко энантиомерно чистые продукты¹.

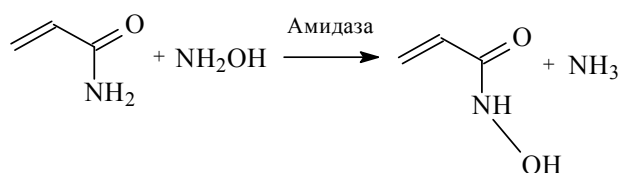
Синтезировать амидазы могут бактерии, дрожжи, грибы, растения и животные^{8,9}. Перспективными для использования в промышленности продуцентами амидаз являются бактерии рода *Rhodococcus*^{10,11}, клетки которых могут работать даже в экстремальных условиях¹².

Использование в качестве биокатализатора иммобилизованных клеток бактерий повышает их стабильность при хранении, облегчает отделение продуктов при повторном использовании в случае проведения биотрансформации в периодических условиях, а в случае непрерывного процесса - избежать вымывания энзиматически активной биомассы из биореактора¹¹.

В последние годы в качестве перспективного носителя для иммобилизации микроорганизмов рассматривается бактериальная целлюлоза, обладающая уникальной трехмерной структурой, высокой прочностью, влагоудерживающей способностью, а также совместимостью с живыми организмами¹³⁻¹⁵. На основе гелевых пленок бактериальной целлюлозы и

клеток различных микроорганизмов созданы биокатализаторы для трансформации органических соединений¹⁶⁻¹⁹, системы доставки пробиотиков²⁰, компоненты биоэлектрокаталитических устройств (биосенсоров, микробных топливных ячеек)^{21,22}, сорбенты для адсорбции тяжелых металлов²³, повязки с антимикробными свойствами для лечения ран²⁴, упаковки для пищевых продуктов²⁵ и т.д.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения бактериальной целлюлозы в качестве носителя для разработки биокатализатора, пригодного для трансформации амидов в гидроксамовые кислоты. В качестве субстрата использовали акриламид:



На первом этапе исследования осуществляли поиск перспективных штаммов бактерий, обладающих амидазной активностью. Для этого проводили экспресс-тестирование бактерий видов *R. erythropolis* (штаммы A25, A4-72, A18-19 и VKM Ac-1161) и *R. ruber* (штамм VKM Ac-1167), направленное на выявление способности клеток катализировать реакцию переноса ацильного остатка амида на молекулу гидроксилamina с образованием гидроксамовых кислот, которые в присутствии ионов Fe^{3+} дают окрашенные комплексы. Биомассу микроорганизмов для трансформации акриламида получали на питательной среде (рыбном агаре), содержащей 1% глюкозы в качестве основного источника углерода.

В результате исследования амидазная (ацилтрансферазная) активность в отношении акриламида была обнаружена у всех исследованных штаммов родококков (рис. 1).

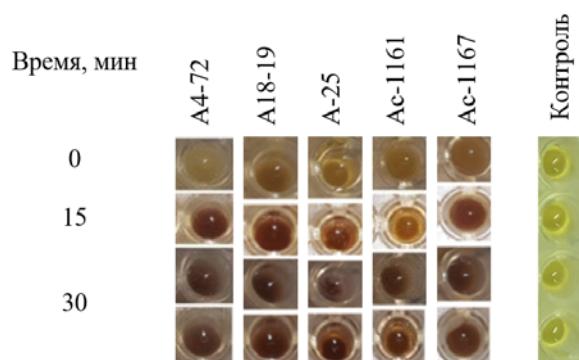


Рис. 1. Результаты тестирования амидазной активности родококков

На втором этапе для наиболее активного штамма *R. ruber* VKM Ac-1167 была подобрана

питательная среда, обеспечивающая получение высокоактивной биомассы бактерий.

В ходе разработки питательной среды было обнаружено, что для получения энзиматически активной биомассы *R. ruber* VKM Ac-1167 более эффективным источником углерода является глицерин. В присутствии биомассы, полученной на среде с глицерином, начальная скорость реакции в 2.5 раза больше, чем у клеток, выращенных на среде с глюкозой (рис. 2).

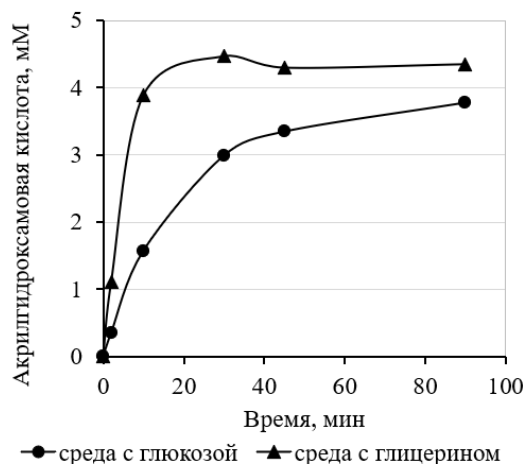


Рис. 2. Кинетика накопления акрилгидроксамовой кислоты в присутствии биомассы *R. ruber* VKM Ac-1167, выращенной на средах с глюкозой и глицерином

Установлено, что добавление в содержащую глицерин питательную среду акриламида в концентрации 1 г/л с целью индукции синтеза амидазы приводит к увеличению в 2.3 раза амидазной активности клеток *R. ruber* VKM Ac-1167 по сравнению с контролем (рис. 3). Однако, в более высокой концентрации (5 г/л) акриламид оказывает негативное действие, почти полностью подавляя активность биомассы.

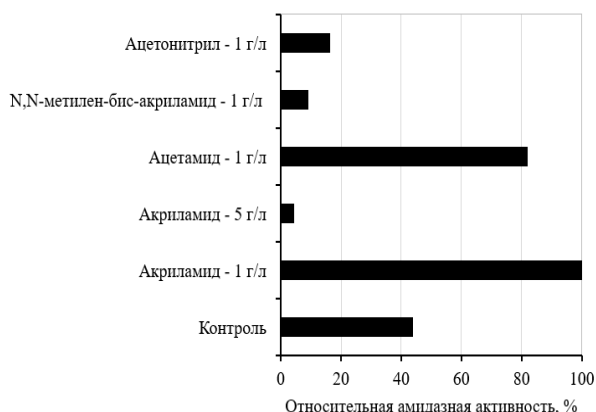


Рис. 3. Амидазная активность биомассы, полученной культивированием бактерий *R. ruber* VKM Ac-1167 на средах с различными индукторами

Исследование возможности использования вместо акриламида других потенциальных индукторов амидаз, представленных на рис. 3, показало,

что ацетамид в концентрации 1 г/л также вызывает увеличение амидазной активности в 1.9 раз по сравнению с контролем. Однако, он уступает по эффективности акриламиду, используемому в той же концентрации. Другие соединения, такие как N,N-метилден-бис-акриламид и ацетонитрил, напротив, уже в концентрации 1 г/л существенно снижают амидазную активность биомассы *R. ruber* VKM Ac-1167.

Стимулирующий эффект в отношении амидазной активности биомассы *R. ruber* VKM Ac-1167 был получен также при добавлении в питательную среду карбамида (рис. 4). При этом наибольшая амидазная активность была достигнута при концентрации карбамида 10 г/л.

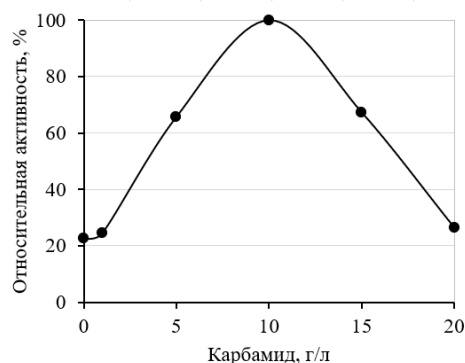


Рис. 4. Влияние концентрации карбамида на амидазную активность биомассы двухсуточной культуры *R. ruber* VKM Ac-1167

Сравнение выхода биомассы, полученной с одной чашки Петри при культивировании бактерий в присутствии акриламида (1 г/л) и карбамида (10 г/л), а также ее амидазной активности показало, что более эффективной является карбамидсодержащая среда (рис. 5). В случае применения карбамида высокоактивная биомасса образуется в течение 2 сут культивирования. При этом ее выход и амидазная активность на 37 и 38 %, соответственно, больше, чем у биомассы, полученной на среде с акриламидом.

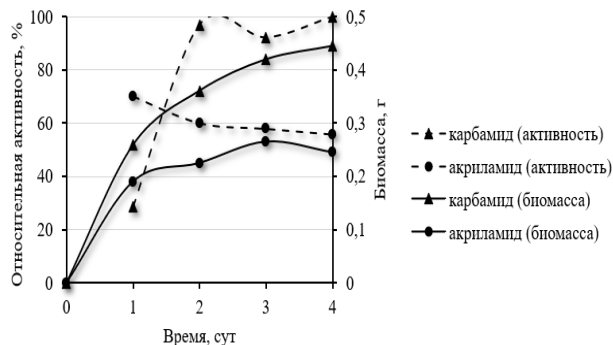


Рис. 5. Динамика роста микроорганизмов и изменения амидазной активности клеток при культивировании *R. ruber* VKM Ac-1167 в присутствии акриламида (1 г/л) и карбамида (10 г/л)

На основании полученных результатов карбамидсодержащая среда с глицерином в качестве основного источника углерода была выбрана для получения иммобилизованного биокатализатора.

Для иммобилизации бактерий измельченную гель-пленку бактериальной целлюлозы, предварительно пропитанную жидкой питательной средой, инокулировали культурой бактерий *R. ruber* VKM Ac-1167 и культивировали при 30 °C в течение 2 сут для обрастания носителя микроорганизмами.

Для трансформации акриламида использовали 2.5 г биокатализатора, который помещали в 30 мл 0.1 М Na-фосфатного буфера с pH 7.0, содержащего 20 мМ акриламида и 250 мМ гидроксилamina. Реакцию осуществляли при 30 °C и перемешивании при 180 об/мин.

В результате исследования кинетики синтеза акрилгидроксамовой кислоты в этих условиях было обнаружено, что с помощью иммобилизованного биокатализатора удается достичь концентрации целевого продукта около 12.8 мМ в течение 3 ч (рис. 6), что соответствует выходу 64% от теоретически возможного.

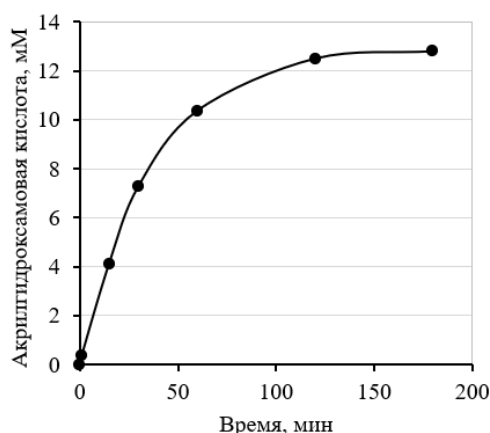


Рис. 6. Кинетика образования акрилгидроксамовой кислоты в процессе трансформации акриламида в присутствии гидроксилamina с помощью иммобилизованного биокатализатора

Установлено, что биокатализатор может быть использован многократно. Как видно из рис. 7, биокатализатор, по крайней мере, в течение 7 циклов позволяет стабильно получать акрилгидроксамовую кислоту с выходом около 60%.

Таким образом, бактериальная целлюлоза может быть функционализирована с помощью клеток микроорганизмов, обладающих амидазной активностью, а полученные результаты могут представлять интерес для разработки эффективных биокаталитических методов получения практически важных гидроксамовых кислот.

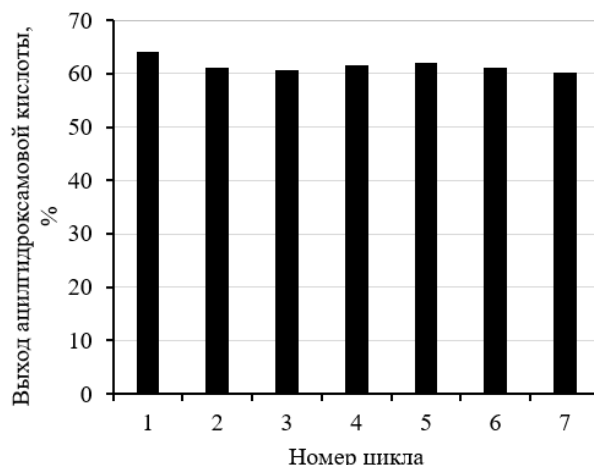


Рис. 7. Выход продукта при многократном использовании иммобилизованного биокатализатора трансформации акриламида в присутствии гидроксилamina

Экспериментальная часть

Для поиска бактерий с амидазной активностью использовали культуры *R. erythropolis* VKM Ac-1161 и *R. ruber* VKM Ac-1167, полученные из Всероссийской коллекции микроорганизмов, а также три штамма *R. erythropolis* A4-72, A18-19 и A25, выделенные из почвы и сточных вод нефтехимических предприятий²⁶.

Для получения энзиматически активной биомассы бактерии выращивали в чашках Петри на агаризованном гидролизате рыбной муки, содержащем 1% глюкозы или глицерина в качестве основного источника углерода. Культивирование микроорганизмов осуществляли при температуре 30±2 °C в течение 3 сут. По окончании культивирования биомассу собирали с поверхности среды, отмывали 0.05 М натрий фосфатным буфером с pH 7.0 и использовали для трансформации акриламида.

Для экспресс-тестирования на амидазную (ацилтрансферазную) активность биомассу в количестве 100 мг по сырому весу суспендировали в 0.5 мл 0.1 М фосфатного буфера и добавляли 0.25 мл 1 М свежеприготовленного раствора солянокислого гидроксилamina в дистиллированной воде, доведенного 10 Н NaOH до pH 7.0. Реакцию запускали добавлением 0.25 мл 20 мМ раствора акриламида в дистиллированной воде. Для контроля реакции периодически отбирали пробы по 50 мкл. Пробы сразу же переносили в ячейки на имуноферментном плато, в которые заранее было налито по 100 мкл раствора хлорида железа III (0.355 М FeCl₃ в 0.665 М HCl). При наличии в пробе гидроксамовой кислоты наблюдался переход окраски из светло-желтого к темно-коричне-

вому, по интенсивности которой можно судить о количестве образовавшейся гидроксамовой кислоты.

Количественное определение концентрации акрилгидроксамовой кислоты осуществлялось спектрофотометрически на спектрофотометре (СФ - 2000, Россия). Из отобранных проб центрифугированием удалялась биомасса при 8000 об/мин в течение 2 мин. Затем один объем (0.4–0.5 мл) пробы смешивался с двумя объемами (0.8–1.0 мл) раствора хлорида железа (III), смесь переносилась в кювету (длина оптического пути 1 см) и сразу же снимался спектр в видимом диапазоне (400–800 нм) относительно раствора сравнения (одна часть дистиллированной воды и две части раствора хлорида железа).

Концентрацию акрилгидроксамовой кислоты рассчитывали согласно работе²⁷. В качестве контроля использовали реакционную смесь без акриламида.

Гель-пленки бактериальной целлюлозы для иммобилизации бактерий *R. ruber* VKM Ас-1167 получали в процессе культивирования уксуснокислых бактерий *K. sucrofermentans* ВКПМ В-13858 в статических условиях при 30 °С в колбах на 250 мл, содержащих 50 мл среды Хестрина - Шрамма с этанолом (1%) в течение 12 сут²⁸. По окончании культивирования гель-пленки поли-

мера промывали дистиллированной водой, обрабатывали 0.5 М раствором NaOH при 80 °С в течение 30 мин и снова промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH.

Иммобилизацию бактерий *R. ruber* VKM Ас-1167 на гель-пленках целлюлозы осуществляли адсорбционно-инкубационным методом. Образцы пленок массой 8 г помещали в колбы объемом 250 мл, содержащие 20 мл суспензии бактерий в жидкой питательной среде, содержащей 1% глицерина и 10 г/л карбамида, и перемешивали при 180 об./мин в течение 3 ч. Затем избыток среды декантировали и инкубировали пленки при 30 °С в статических условиях в течение 2 сут.

Для исследования трансформации акриламида с помощью иммобилизованной культуры *R. ruber* VKM Ас-1167 полученные биокатализаторы массой 2.5 г помещали в колбы объемом 250 мл, добавляли 30 мл 0.1 М Na-фосфатного буфера с pH 7.0, содержащего 20 мМ акриламида и 250 мМ гидроксилamina и перемешивали при 30 °С и 180 об./мин на шейкер-инкубаторе Biosan ES-20/60.

Все эксперименты проводили в трех повторностях. Полученные данные обрабатывали с использованием компьютерной программы Microsoft Excel. Стандартное отклонение не превышало 5% от средних значений.

Литература

1. Wu Z., Liu C., Zheng Z., Zhang R., Zheng Y. Amidase as a versatile tool in amide-bond cleavage: From molecular features to biotechnological applications // *Biotechnology Advances*. – 2020. – V.43. – P.107574.
2. Sharma M., Sharma N.N., Bhalla T.C. Amidases: versatile enzymes in nature // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2009. – V.8. – Pp.343-366.
3. Li Y., Chen X., Guo B., Dai Z., Kong Z., Li F., Ou J. Synthesis of polyacrylate-divinylbenzene hydroxamic resins and its gallium adsorption performance in sulfuric acid solution // *J. Water Process Engineering*. – 2024. – V.60. – Pp.105191.
4. Muri E. M., Nieto M. J., Sindelar R. D., Williamson J. S. Hydroxamic acids as pharmacological agents // *Current Medicinal Chemistry*. – 2002. – V.9, №17. – Pp.1631-1653.
5. Bauer L., Exner O. The chemistry of hydroxamic acids and N-hydroxyimides // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1974. – V.13, №6. – Pp.376-384.
6. Pan Y., Hou H., Zhou B., Gao J., Gao F. Hydroxamic acid hybrids: Histone deacetylase inhibitors with anticancer therapeutic potency // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2023. – V.262. – P.115879.
7. Nampoothiri K. M., Roopesh K., Chacko S., Pandey A. Comparative study of amidase production by free and immobilized *Escherichia coli* cells // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2005. – V.120. – Pp.97-108.

References

1. Wu Z., Liu C., Zheng Z., Zhang R., Zheng Y. [Amidase as a versatile tool in amide-bond cleavage: From molecular features to biotechnological applications]. *Biotechnology Advances*, 2020, vol.43, p.107574.
2. Sharma M., Sharma N.N., Bhalla T.C. [Amidases: versatile enzymes in nature]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, vol.8, pp.343-366.
3. Li Y., Chen X., Guo B., Dai Z., Kong Z., Li F., Ou J. [Synthesis of polyacrylate-divinylbenzene hydroxamic resins and its gallium adsorption performance in sulfuric acid solution]. *J. Water Process Engineering*, 2024, vol.60, pp.105191.
4. Muri E. M., Nieto M. J., Sindelar R. D., Williamson J. S. [Hydroxamic acids as pharmacological agents]. *Current Medicinal Chemistry*, 2002, vol.9, no.17, pp.1631-1653.
5. Bauer L., Exner O. [The chemistry of hydroxamic acids and N-hydroxyimides]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1974, vol.13, no.6, pp.376-384.
6. Pan Y., Hou H., Zhou B., Gao J., Gao F. [Hydroxamic acid hybrids: Histone deacetylase inhibitors with anticancer therapeutic potency]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2023, vol.262, p.115879.
7. Nampoothiri K. M., Roopesh K., Chacko S., Pandey A. [Comparative study of amidase production by free and immobilized *Escherichia coli* cells]. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2005, vol.120, pp.97-108.

8. Kang X.M., Cai X., Liu Z.Q., Zheng Y.G. Identification and characterization of an amidase from *Leclercia adecarboxylata* for efficient biosynthesis of L-phosphinothricin // *Bioresource technology*.– 2019.– V.289.– P.121658.
9. Pace H.C., Brenner C. The nitrilase superfamily: Classification, structure and function // *Genome biology*.– 2001.– V.2, №1.– Pp.1-9.
10. Busch H., Hagedoorn P. L., Hanefeld U. *Rhodococcus* as a versatile biocatalyst in organic synthesis // *International journal of molecular sciences*.– 2019.– V.20.– №19.– Pp.4787.
11. Мочалова Е. М., Максимова Ю. Г. Имобилизация клеток нитрилгидролизующих бактерий *Rhodococcus erythropolis* 4-1 и *Alcaligenes faecalis* 2 с использованием термотропных и ионотропных гелей // *Вестник Пермского университета. Серия: Биология*. – 2020. – №1. – С.26-32.
12. Ившина И. Б., Каменских Т. Н., Анохин Б. А. Адаптационные механизмы выживания алканотрофных родококков, реализованные в неблагоприятных условиях среды // *Вестник Пермского университета. Серия: Биология*.– 2007.– №5.– С.107-112.
13. Zywicka A., Banach A., Junka A.F., Drozd R., Fijalkowski K. Bacterial cellulose as a support for yeast immobilization – correlation between carrier properties and process efficiency // *Journal of Biotechnology*.– 2019.– V.291.– Pp.1-6.
14. Gilbert C., Tang T.-C., Ott W., Dorr B.A., Shaw W.M., Sun G.L., Lu T.K., Ellis T. Living materials with programmable functionalities grown from engineered microbial co-cultures // *Nature Materials*.– 2021.– V.20.– Pp.691-700.
15. Петухова Н.И., Колобова С.А., Зорин В.В. Использование бактериальной целлюлозы в процессе получения энзиматически активной биомассы дрожжей *Debaryomyces hansenii* – биокатализатора энантиоселективного восстановления ацетофенона в S-1-фенилэтанол // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*.– 2025.– Т.15, №4.– С.515-527.
16. Колобова С.А., Скорняков А.Н., Петухова Н.И., Алексеева В.Э., Халимова Л.Х., Зорин В.В. Окисление пирокатехина с помощью биоконпозита на основе спорообразующих бактерий и бактериальной целлюлозы // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №4.– С.48-55.
17. Lee S.H., Ahn G., Shin W.-R., Choi J.-W., Kim Y.-H., Ahn J.-Y. Synergistic outcomes of Chlorella-bacterial cellulose based hydrogel as an ethylene scavenger // *Carbohydrate Polymers*.– 2023.– V.321.– P.121256.
18. Колобова С.А., Назмутдинов Д.З., Петухова Н.И. Бактериальная целлюлоза - перспективный материал для иммобилизации микроорганизмов - деструкторов фенола // *Баш. хим. ж.*– 2019.– Т.26, №1.– С.105-111.
19. Kolobova, S.A., Petukhova, N.I., Zorin, V.V. Intensification of Phenol Biodegradation Using a Biocomposite Based on a Bacterial Cellulose Gel Film and Yeast *Debaryomyces hansenii* // *Russian Journal of General Chemistry*.– 2025.– V.95, №13.– Pp.4184-4189.
20. Fijalkowski K., Peitler D., Rakoczy R., Zywicka A. Survival of probiotic lactic acid bacteria immobilized in different forms of bacterial cellulose in simulated gastric juices and bile salt solution // *LWT-Food Science and Technology*.– 2016.– V.68.– P.322-328.
8. Kang X.M., Cai X., Liu Z.Q., Zheng Y.G. [Identification and characterization of an amidase from *Leclercia adecarboxylata* for efficient biosynthesis of L-phosphinothricin]. *Bioresource technology*, 2019, vol.289, pp.121658.
9. Pace H.C., Brenner C. [The nitrilase superfamily: Classification, structure and function]. *Genome biology*, 2001, vol.2, no.1, pp.1-9.
10. Busch H., Hagedoorn P. L., Hanefeld U. [*Rhodococcus* as a versatile biocatalyst in organic synthesis]. *International journal of molecular sciences*, 2019, vol.20, no.19, pp.4787.
11. Mochalova E. M., Maksimova Yu. G. *Immobilizatsiya kletok nitrilgidrolizuyushchikh bakteriy Rhodococcus erythropolis 4-1 i Alcaligenes faecalis 2 s ispol'zovaniem termotropnykh i ionotropnykh geley* [Immobilization of cells of nitrile-hydrolyzing bacteria *Rhodococcus erythropolis* 4-1 and *Alcaligenes faecalis* 2 using thermotropic and ionotropic gels]. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Biologiya* [Perm University Bulletin. Series: Biology], 2020, no.1, pp.26-32.
12. Ivshina I. B., Kamenskih T. N., Anohin B. A. *Adaptatsionnye mekhanizmy vyzhivaniya alkanotropnykh rodokokkov, realizovannye v neblagopriyatnykh usloviyakh sredy* [Adaptive survival mechanisms of alkanotrophic rhodococci realized in unfavorable environmental conditions]. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Biologiya* [Perm University Bulletin. Series: Biology], 2007, no.5, pp.107-112.
13. Zywicka A., Banach A., Junka A.F., Drozd R., Fijalkowski K. [Bacterial cellulose as a support for yeast immobilization – correlation between carrier properties and process efficiency]. *Journal of Biotechnology*, 2019, vol.291, pp.1-6.
14. Gilbert C., Tang T.-C., Ott W., Dorr B.A., Shaw W.M., Sun G.L., Lu T.K., Ellis T. [Living materials with programmable functionalities grown from engineered microbial co-cultures]. *Nature Materials*, 2021, vol.20, pp.691-700.
15. Petuhova N.I., Kolobova S.A., Zorin V.V. *Ispol'zovanie bakterial'noy tsellyulozy v protsesse polucheniya ehzymaticheskoi aktivnoy biomassy drozhzhey Debaryomyces hansenii – biokatalizatora ehntioselektivnogo vosstanovleniya atsetofenona v S-1-fenilehtanol* [The use of bacterial cellulose in the process of obtaining enzymatically active biomass of the yeast *Debaryomyces hansenii* – a biocatalyst for the enantioselective reduction of acetophenone to S-1-phenylethanol]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Universities News. Applied Chemistry and Biotechnology], 2025, vol.15, no.4, pp.515-527
16. Kolobova S.A., Skornyakov A.N., Petuhova N.I., Alekseeva V.Eh., Halimova L.H., Zorin V.V. *Okislenie pirokatekhina s pomoshch'yu biokompozita na osnove sporoobrazuyushchikh bakteriy i bakterial'noy tsellyulozy* [Oxidation of pyrocatechol using a biocomposite based on spore-forming bacteria and bacterial cellulose]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.4, pp.48-55.
17. Lee S.H., Ahn G., Shin W.-R., Choi J.-W., Kim Y.-H., Ahn J.-Y. [Synergistic outcomes of Chlorella-bacterial cellulose based hydrogel as an ethylene scavenger]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, vol.321, pp.121256.
18. Kolobova S.A., Nazmutdinov D.Z., Petuhova N.I. *Bakterial'naya tsellyuloza – perspektivnyi material dlya immobilizatsii mikroorganizmov-destruktorov fenola* [Bacterial cellulose is a promising material for the

21. Zhao C., Wang G., Sun M., Cai Z., Yin Z., Cai Y. Bacterial Cellulose Immobilized *S. cerevisiae* as Microbial Sensor for Rapid BOD Detection // *Fibers and Polymers*.– 2021.– V.22, №5.– Pp.1208-1217.
22. Тарасов С.Е., Плеханова Ю.В., Китова А.Е., Быков А.Г., Мачулин А.В., Колесов В.В., Кленова Н. А., Ревин В. В., Понаморева О. Н., Решетилов А. Н. Бактериальная целлюлоза как матрица для микроорганизмов в биоэлектрокаталитических системах // *Прикладная биохимия и микробиология*.– 2022.– Т.58, №4.– С.388-399.
23. Xiao J., Chen Y., Xue M., Ding R., Kang Y., Tremblay P.L., Zhang, T. Fast-growing cyanobacteria bio-embedded into bacterial cellulose for toxic metal bioremediation // *Carbohydrate Polymers*.– 2022.– V.295.– P.119881.
24. Savitskaya I.S., Shokatayeva D.H., Kistaubayeva A.S., Ignatova L.V., Digel I.E. Antimicrobial and wound healing properties of a bacterial cellulose based material containing *B. subtilis* cells // *Heliyon*.– 2019.– V.5, №10.– P.e02592.
25. Atta O.M., Manan S., Ahmed A.A.Q., Awa M.F., Ul-Islam M., Subhan F., Ullah M.V., Yang G. Development and Characterization of Yeast-Incorporated Antimicrobial Cellulose Biofilms for Edible Food Packaging Application // *Polymers*.– 2021.– V.13, №14.– P. 2310.
26. Petukhova N.I., Mityagina A.V., Zorin V.V. *Rhodococcus erythropolis* A-27 as a Biocatalyst for Enantioselective Reduction of Ketones in the Presence of High Concentrations of Isopropanol // *Applied Biochemistry and Microbiology*.– 2025.– V.61, №1.– Pp.27-35.
27. Fournand D., Pirat J. L., Bigey F., Arnaud A., Galzy P. Spectrophotometric assay of aliphatic monohydroxamic acids and α -, β -, and γ -aminohydroxamic acids in aqueous medium // *Analytica chimica acta*.– 1997.– V.353, №2-3.– Pp. 359-366.
28. Hestrin S., Schramm M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose // *Biochemical Journal*.– 1954.– V.58, №2.– P.345.
19. Kolobova, S.A., Petukhova, N.I., Zorin, V.V. [Intensification of Phenol Biodegradation Using a Biocomposite Based on a Bacterial Cellulose Gel Film and Yeast *Debaryomyces hansenii*]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2025, vol.95, no.13, pp.4184-4189.
20. Fijalkowski K., Peitler D., Rakoczy R., Zywicka A. [Survival of probiotic lactic acid bacteria immobilized in different forms of bacterial cellulose in simulated gastric juices and bile salt solution]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, vol.68, pp.322-328.
21. Zhao C., Wang G., Sun M., Cai Z., Yin Z., Cai Y. [Bacterial Cellulose Immobilized *S. cerevisiae* as Microbial Sensor for Rapid BOD Detection]. *Fibers and Polymers*, 2021, vol.22, no.5, pp.1208-1217.
22. Tarasov S.E., Plehanova Yu.V., Kitova A.E., Bykov A.G., Machulin A.V., Kolesov V.V., Klenova N.A., Revlin V. V., Ponomareva O. N., Reshetilov A. N. *Bakterial'naya tsellyuloza kak matritsa dlya mikroorganizmov v bioelektrokataliticheskikh sistemakh* [Bacterial cellulose as a matrix for microorganisms in bioelectrocatalytic systems]. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 2022, vol.58, no.4, pp.388-399.
23. Xiao J., Chen Y., Xue M., Ding R., Kang Y., Tremblay P.L., Zhang, T. [Fast-growing cyanobacteria bio-embedded into bacterial cellulose for toxic metal bioremediation]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol.295, pp.119881.
24. Savitskaya I.S., Shokatayeva D.H., Kistaubayeva A.S., Ignatova L.V., Digel I.E. [Antimicrobial and wound healing properties of a bacterial cellulose based material containing *B. subtilis* cells]. *Heliyon*, 2019, vol.5, no.10, p. e02592.
25. Atta O.M., Manan S., Ahmed A.A.Q., Awa M.F., Ul-Islam M., Subhan F., Ullah M.V., Yang G. [Development and Characterization of Yeast-Incorporated Antimicrobial Cellulose Biofilms for Edible Food Packaging Application]. *Polymers*, 2021, vol.13, no.14, pp.2310.
26. Petukhova N.I., Mityagina A.V., Zorin V.V. [*Rhodococcus erythropolis* A-27 as a Biocatalyst for Enantioselective Reduction of Ketones in the Presence of High Concentrations of Isopropanol]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2025, vol.61, no.1, pp.27-35.
27. Fournand D., Pirat J. L., Bigey F., Arnaud A., Galzy P. [Spectrophotometric assay of aliphatic monohydroxamic acids and α -, β -, and γ -aminohydroxamic acids in aqueous medium]. *Analytica chimica acta*, 1997, vol.353, no.2-3, pp.359-366.
28. Hestrin S., Schramm M. [Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose]. *Biochemical Journal*, 1954, vol.58, no.2, pp.345.

Д. В. Балькова (асс.)¹, Б. С. Жирнов (д.т.н., проф.)¹,
Ф. Р. Опарина (к.т.н., доц.)¹, А. М. Хабибуллин (зам. ген. дир.)²

ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СЕРЫ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Химико-технологические процессы»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: reznikdasha148@yandex.ru

² ООО «Газпром нефтехим Салават»
453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30; e-mail: snos@snos.ru

D. V. Balykova¹, B. S. Zhirnov¹, F. R. Oparina¹, A. M. Khabibullin²

POSSIBILITIES OF PROCESSING SULPHIDE-ALKALINE WASTEWATER FROM PETROCHEMICAL PRODUCTION TO OBTAIN HIGHLY DISPERSED SULPHUR

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: reznikdasha148@yandex.ru

² Gazprom Neftekhim Salavat LLC
30, Molodogvardeyev Str., 453256, Salavat, Russia; e-mail: snos@snos.ru

Сульфидно-щелочные стоки, образующиеся на нефтехимических производствах, относятся к категории высокотоксичных и сильно загрязняющих отходов. Существующие методы их обезвреживания не обеспечивают требуемой эффективности, что делает разработку новых подходов к очистке актуальной научно-практической задачей. В работе проанализированы современные технологии очистки таких стоков, выявлены их ключевые преимущества и ограничения. Предложен метод обезвреживания, основанный на окислении сульфидов диоксидом серы (IV) до элементарной серы в мягких условиях: при температуре 35–45 °C и pH=4.0–4.5. К числу преимуществ технологии относится использование отходящего сернистого газа нефтехимического производства в качестве реагента и получение товарного продукта – высокодисперсной серы.

Ключевые слова: диоксид серы (IV); ионное равновесие; кислотность раствора; окисление; сера; сточные воды; сульфиды; сульфидно-щелочные стоки; сульфиты; тиосульфат

Sulfide-alkaline wastewater generated in petrochemical industries belongs to the category of highly toxic and highly polluting waste. The existing methods of its neutralization do not provide the required efficiency, which makes the development of new approaches to purification an urgent scientific and practical task. The paper analyzes modern technologies for the purification of such wastewater and identifies their key advantages and limitations. A method of neutralization based on the oxidation of sulfides by sulfur dioxide (IV) to elemental sulfur under mild conditions is proposed: at a temperature of 35–45 °C and a pH of 4.0–4.5. The advantages of this technology include the use of waste sulfur dioxide from petrochemical production as a reagent and the production of highly dispersed sulfur as a commercial product.

Key words: acidity of the solution; ionic equilibrium; oxidation; sulfide-alkaline wastewater; sulfur; sulfides; sulfur dioxide (IV); sulfites; thiosulfate wastewater

Сульфидно-щелочные стоки формируются на нефтехимических предприятиях, применяющих реагентные методы очистки для синтеза особо чистых химических веществ. В процессе улавливания отходящих газов посредством щелочного раствора происходит образование высокотоксичных сульфидно щелочных стоков, требующих последующей нейтрализации и очистки. Несмотря на относительно небольшой объем образования, данные стоки характеризуются повышенной токсичностью и высокой степенью загрязнения ¹.

В современной практике большинства нефтехимических производств наблюдается следующая схема обращения с сульфидно щелочными стоками ²:

1. Сброс без предварительной локальной очистки в сернисто щелочную канализацию.
2. Смешение с потоками сточных вод второй системы канализации.
3. Прохождение этапов механической и физико химической очистки.
4. Направление на биологическую очистку.

Указанная схема не обеспечивает эффективного удаления токсичных сульфидов, что создает риски для функционирования биологических очистных сооружений и негативно влияет на общую экологическую безопасность. В связи с этим разработка экологически безопасных методов детоксикации сульфидсодержащих сточных вод нефтехимических производств представляет собой актуальную научно практическую задачу.

Цель настоящего исследования – разработка технологических решений по переработке сульфидно щелочных стоков с применением диоксида серы в качестве реагента. Также реализация процесса очистки сточных вод на нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях сопряжена с возможностью технологической интеграции стадии выделения коллоидной серы, что позволяет трансформировать отходы в ценный товарный продукт. Предложенный подход потенциально позволяет снизить экологическую нагрузку, оптимизировать процессы водоочистки на нефтехимических предприятиях и организовать получение коллоидной серы, как целевой вторичный продукт.

Материалы и методы исследования

В данной работе использовались сульфидно-щелочные стоки ООО «Газпром нефтехим Салават». Состав сточных вод является сложным и содержит как неорганические, так и органические примеси. Так, содержание сульфидов может достигать 10000–15000 мг/дм³, водородный показатель рН=10–12, ионы аммония 1000 мг/дм³, нефтепродукты 100 мг/дм³, свободную щелочь, фено-

лы, сульфаты и другие. При этом тиосульфаты отсутствуют. Стоки имеют резкий запах, ярко выраженную желтую окраску.

Исследования проводились в лабораторных условиях. Содержание сульфидов в сточной воде определяли химическим методом ³. Метод основан на осаждении сульфидов суспензией CdCO₃, фильтрации и иодометрическом титровании. Водородный показатель определяли потенциометрическим методом ⁴.

В качестве окислителя использовали диоксид серы (IV) физико-химические свойства его подробно изложены в литературе ^{5–7}. В промышленных процессах диоксид серы SO₂ выполняет несколько функций: служит реагентом для синтеза сернистой кислоты H₂SO₃ и соответствующих солей; применяется как антимикробный агент в пищевой промышленности (пищевая добавка E220); используется в качестве отбеливающего агента при обработке различных материалов. Одновременно SO₂ представляет собой типичный побочный продукт ряда технологических процессов: нефтехимических производств, а также процессов сжигания углеводородов (нефтепродуктов, природного газа), что обуславливает его вклад в загрязнение атмосферного воздуха

Сернистую кислоту H₂SO₃ синтезировали взаимодействием безводного Na₂SO₃ с 76%-ной H₂SO₄ при 80 °C с последующим поглощением выделяющегося SO₂ водой. Концентрацию H₂SO₃ в полученном растворе определяли иодометрическим методом ⁸.

Окисление сульфидов в сточных водах осуществляли двумя методами:

Метод 1. Окисление раствором сернистой кислоты.

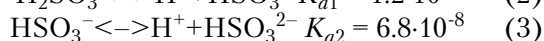
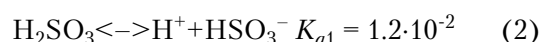
К образцу сточной воды добавляли раствор сернистой кислоты (H₂SO₃) и проводили смешивание реагентов при комнатной температуре (20±2 °C). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч, после чего фильтровали для отделения твердой фазы. Выпавшую в ходе реакции элементарную серу высушивали до постоянного веса для дальнейшего анализа.

Метод 2. Окисление пропусканием сернистого газа.

Альтернативный способ окисления заключался в барботировании сернистого газа SO₂ через объем сточной воды. SO₂ генерировали в отдельной реакционной колбе и постепенно подавали в поглотительное устройство, заполненное сточной водой. Процесс проводили при атмосферном давлении, обеспечивая эффективное поглощение газа и взаимодействие с сульфидсодержащими компонентами стоков.

Кислотность среды является ключевым фактором, влияющим на протекание химических реакций, что обуславливает важность расчета кислотно-основных равновесий.

Сернистый газ хорошо растворяется в воде, его растворимость в 100 г H₂O при различных температурах: 22.8 г (при 0 °С); 11.3 г (при 20 °С); 2.1 г (при 90 °С) ⁵. Диоксид серы SO₂ проявляет окислительно-восстановительные свойства, со слабыми восстановителями – окислительные свойства. При растворении в воде этот кислотный оксид образует слабую сернистую кислоту, которая диссоциирует в две ступени:



На рис. 1 представлены результаты расчетов мольной доли ионов в растворе H₂SO₃ от величины pH.

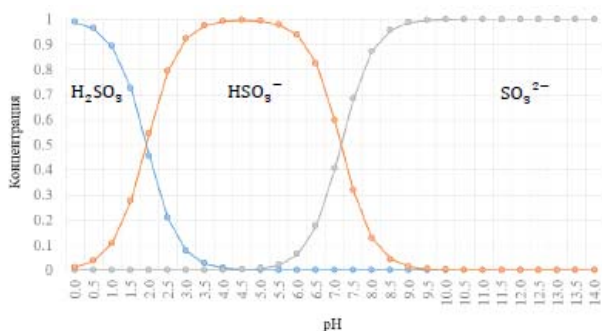


Рис. 1. Диаграмма равновесия сернистой кислоты в водном растворе

Как видно из рисунка, сернистая кислота в молекулярной форме существует в кислой среде при pH < 2; гидросульфит-анион HSO₃⁻ устойчив в диапазоне pH = 2–7, максимум соответствует pH = 4.5, при этом мольная доля составляет ~0.9931; сульфит-анион SO₃²⁻ устойчив в сильно-щелочной среде при pH > 7.

Таким образом, в щелочных сточных водах сернистая кислота присутствует в виде сульфита натрия Na₂SO₃, в кислой среде – в молекулярном виде H₂SO₃, в слабокислой среде активность проявляют сульфит-анионы HSO₃⁻.

Также можно сделать вывод о том, что оксид серы является доступным окислителем сульфидов в щелочных стоках. Растворяясь в воде, он не только нейтрализует щелочные стоки, но и окисляет сульфиды до менее токсичных тиосульфатов, а в кислой среде разлагает промежуточный продукт (тиосульфат-анион) до элементарной серы.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные параметры и результаты процесса окисления стоков сернистой кислотой в лабораторных условиях. Реакция протекает быстро, сразу после смешивания выпадает коллоидная сера в виде осадка, при отстаивании происходит укрупнение ее частиц. Выход серы в расчете на исходное количество сульфидов в данных условиях составляет 45.8–66.9 %. Сульфиды разрушаются полностью.

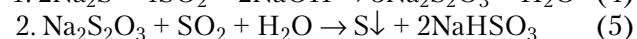
Таблица 1

Результаты окисления сульфидно-щелочных стоков сернистой кислотой

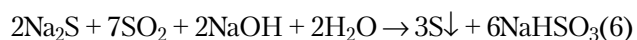
Опытные данные	Опыт		
	1	2	3
Объем сточной воды V, см ³	200	200	200
Объем раствора H ₂ SO ₃ V, см ³	300	450	300
Концентрация раствора H ₂ SO ₃ , г/дм ³	7.05	7.05	14.0
Температура опыта, °С	18	18	18
pH фильтрата	4.84	2.59	3.04
Масса серы, г	1.447	1.458	2.117

При пропускании сернистого газа через сточную воду происходит постепенное изменение ее pH. Сера начинает выпадать в кислой среде. После обработки диоксидом серы исчезает желтая окраска сточной воды. Сульфиды в обработанном стоке отсутствуют ⁹.

Процесс окисления протекает в две стадии. В щелочной воде pH > 7 раствор становится прозрачным, при этом идет образование тиосульфата натрия в две стадии, и в кислой среде наблюдается разложение тиосульфата с образованием серы:



Суммарное уравнение:



Стадия 1 протекает быстро, стадия 2 – медленно. Степень разложения тиосульфата зависит от концентрации реагентов и температуры.

Установлено, что снижение pH < 4 приводит к избыточной концентрации H₂SO₃ и не приводит к полному разрушению тиосульфатов. Повышение температуры увеличивает скорость реакции, однако снижает растворимость диоксида серы в воде и концентрацию сернистой кислоты. Побочными продуктами реакции являются также гидросульфит натрия NaHSO₃ и остаточный тиосульфат натрия.

Таким образом, диоксид серы является доступным и эффективным окислителем сульфидов в щелочных стоках. Сульфиды полностью разрушаются. Происходит обесцвечивание раствора и окисление легко окисляющихся органических примесей.

Оптимальными условиями процесса окисления являются температура 35–45 °С, pH=4.0–4.5.

Товарный продукт – сера, выделяемая из водного раствора, представляет собой тонкодисперсную систему и может быть выделена в виде пасты или мелкодисперсного порошка.

Промежуточным веществом реакции является тиосульфат натрия. Разложение тиосульфата является неполным, поэтому предлагается цирку-

ляционная система возврата очищенных от сульфидов стоков с добавлением щелочи. При добавлении щелочи гидросульфит переходит в сульфит Na_2SO_3 , который вступает во взаимодействие с сульфидами. Избыток тиосульфата и гидросульфита натрия может быть выделен из насыщенного раствора, и они также могут быть товарными продуктами.

Предложенный жидкофазный способ обезвреживания сульфидно-щелочных стоков нефтехимических производств путем окисления сульфидов диоксидом серы является простым и не требует использования катализатора. Реализация этого процесса сможет ликвидировать сульфидно-щелочные стоки.

Литература

1. Будник В.А., Бобровский Р.И., Бабкин Д.Е. Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств // Нефтегазовое дело. – 2019. – №5. – С.58-82.
2. Родионов А.И., Клущин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. – Калуга: издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 365 с.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.4.121-97. Количественный химический анализ сточных вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. – М., 2018. – 12 с.
5. Лидин Р.А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических соединений. – М.: Химия, 2000. – 217 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 106 с.
7. Смола В.И. Диоксид серы в атмосфере: состояние, проблемы и решения. Ч. 1. – М.: Полиграфсервис, 2017. – 515 с.
8. ПНД Ф 14.1:2.4.163-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций сульфитов и тиосульфатов в питьевых и сточных водах титриметрическим методом. – М., 2009. – 13 с.
9. Патент РФ №2829082. Способ очистки сульфидосодержащих сточных вод /Жирнов Б.С., Муртазин Ф.Р., Опарина Ф.Р., Балыкова Д.В., Сусликов А.В., Прозорова О.Б. // Б.И. – 2024. – №30.

References

1. Budnik V.A., Bobrovskiy R.I., Babkin D.E. *Kompleksnye metody oчитki sernistno-schelochnykh stochnykh vod neftepererabatyvayushchikh proizvodstv* [Integrated methods for treating sulfur-alkaline wastewater from oil refineries]. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2019, no.5, pp.58-82.
2. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. *Tekhnologicheskie protsessy ekologicheskoy bezopasnosti* [Technological processes of environmental safety]. Kaluga, N. Bochkareva Publ., 2000, 365 p.
3. Lure Yu.Yu., Rybnikova A.I. *Khimicheskiy analiz proizvodstvennykh stochnykh vod* [Chemical analysis of industrial wastewater]. Moscow, 1974, 336 p.
4. *PND F 14.1:2.4.121-97. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmereniy pH v vodakh potentsiometricheskim metodom* [PND F 14.1:2.4.121-97. Quantitative chemical analysis of wastewater. Methodology for measuring pH in waters using the potentiometric method]. Moscow, 2018, 12 p.
5. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh soedineniy* [Chemical properties of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 217 p.
6. Vasilev V.P. *Analiticheskaya khimiya. Kn.1. Titrimetricheskie i gravimetricheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Book 1. Titrimetric and gravimetric methods of analysis]. Moscow, Drofa Publ., 2002, 106 p.
7. Smola V.I. *Dioxid sery v atmosfere: sostoyanie, problemy i resheniya. Ch. 1* [Sulfur dioxide in the atmosphere: status, problems, and solutions. P.1]. Moscow, Poligrafservis Publ., 2017, 515 p.
8. *PND F 14.1:2.4.163-2000. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh kontsentratsiy sulfityv i tiosulfatov v pitevykh i stochnykh vodakh titrimetricheskim metodom* [Quantitative chemical analysis of waters. Methodology for measuring mass concentrations of sulfites and thiosulfates in drinking and wastewater using the titrimetric method]. Moscow, 2009, 13 p.
9. Zhirnov B.S., Murtazin F.R., Oparina F.R., Balykova D.V., Suslikov A.V., Prozorova O.B. *Sposob oчитki sulfidsoderzhashchikh stochnykh vod* [Method for purifying sulfide-containing wastewater]. Patent RF no.2829082, 2024.

А. С. Олькова (асп.), В. Г. Рябов (д.т.н., проф.), А. Н. Чудинов (к.х.н., доц.),
Т. А. Роздяловская (к.х.н., доц.), Т. С. Прокопенко (студ.), А. Д. Петухов (студ.)

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
кафедра «Химические технологии»
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29; e-mail: asolkova@pstu.ru

A. S. Olkova, V. G. Ryabov, A. N. Chudinov,
T. A. Rozdyalovskaya, T. S. Prokopenko, A. D. Petukhov

ANALYSIS OF THE PROSPECTS FOR USING POLYETHYLENE AS A RAW MATERIAL IN THE PROCESS OF CATALYTIC CRACKING

Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolsky Prospekt Str., 614990, Perm, Russia; e-mail: asolkova@pstu.ru

Исследована возможность переработки композиций вакуумный газойль-полимер в процессе каталитического крекинга в псевдооживленном слое. В качестве образцов полимерных материалов использовали полиэтилен низкого и высокого давления. Вакуумный газойль, применяемый в экспериментах, получен на установке первичной переработки нефти. Для него определены физико-химические характеристики (плотность, вязкость, содержание серы) и фракционный состав. Полимерные смеси с вакуумным газойлем характеризовались по ключевым свойствам: плотности, коксуемости по методу Конрадсона и динамической вязкости при различных температурах. Установлено, что полиэтилен высокого давления хорошо растворяется в вакуумном газойле до 7% мас., образуя гомогенную композицию. Смеси, приготовленные с добавлением ПЭНД, требуют предварительного пиролиза для снижения вязкости. Оптимальная концентрация ПЭВД и ПЭНД – 5% мас.

Ключевые слова: динамическая вязкость; каталитический крекинг; коксуемость по Конрадсону; плотность; полиэтилен высокого и низкого давления

За последние 60 лет производство пластика многократно возросло благодаря его дешевизне, многофункциональности, долговечности и легкости¹. Однако рост производства ведет к увеличению объемов отходов пластика, что создает ряд проблем и требует решения проблемы их утилизации.

The feasibility of recycling vacuum gas oil-polymer compositions via catalytic cracking in a fluidized bed was investigated. Low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE) served as the polymer samples. The vacuum gas oil used in experiments was obtained from a primary crude oil processing unit, with its physicochemical properties (density, viscosity, sulfur content) and fractional composition determined. Polymer mixtures with vacuum gas oil were characterized for key properties: density, Conradson carbon residue, and dynamic viscosity at various temperatures. It was found that HDPE dissolves well in vacuum gas oil up to 7% mas., forming a homogeneous composition. Mixtures prepared with LDPE require preliminary pyrolysis to reduce viscosity. The optimal concentration for both HDPE and LDPE is 5% mas.

Key words: catalytic cracking; conradson coking ability; density; dynamic viscosity; high- and low-pressure polyethylene

Такие пластики, как полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиуретан (ПУ) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) – это синтетические полимеры, получаемые из продуктов нефтепереработки². Наибольшее применение среди них нашел полиэтилен³. ПЭНД используется в текстильной промышленности,

Дата поступления 26.01.26

для упаковки пищевых продуктов, для производства автомобильных деталей, лабораторного оборудования и т. д. Благодаря своей прочности, легкости и простоте обработки, ПЭНД находит применение как на крупных промышленных предприятиях, так и в быту ^{4,5}.

Переработка полимерных отходов становится актуальной задачей, поскольку ежегодно в мире производится более 400 млн т пластических материалов, из которых примерно 60% превращается в отходы. Среди этих отходов около 2/3 приходится на полиэтилен (ПЭ) ³. Переработка ПЭ экономически невыгодна, поскольку она дороже его производства ⁶. Поэтому большое количество таких пластических материалов выбрасывается после использования, что приводит к увеличению общего количества отходов в окружающей среде ⁷.

ПЭ не поддается биологическому разложению из-за своей гидрофобности, что ограничивает диффузию воды и других ферментов, кислот и био-ПАВ, вырабатываемых микроорганизмами. Использование таких добавок, как антиоксиданты, стабилизаторы, в процессе производства делают ПЭ более стойким к биоразложению ⁸. Частичную биodeградацию полиэтиленовой пленки во влажной почве в течение 32 лет наблюдали авторы ⁹. В статье ¹⁰ показано, что полиэтилен сохраняется в окружающей среде в течение более длительного периода, поскольку он не подвержен микробному воздействию из-за отсутствия функциональных групп.

Таким образом, деструкция ПЭ может занимать от 100 лет и больше, что приводит к сильному загрязнению окружающей среды, поэтому поиск эффективных и устойчивых способов утилизации полимерных отходов является актуальной задачей ¹¹.

Среди известных методов утилизации полимерных отходов наиболее популярны захоронение и сжигание. Однако стоит отметить, что захоронение пластика на свалках и сжигание приводят к выбросам большого количества CO₂, и, вследствие к усилению глобального потепления ¹².

Существуют альтернативные способы переработки пластиков, где полимеры рассматриваются не как источник загрязнения, а как сырье для вторичного производства полимерных материалов ^{13,14}.

Одним из таких методов является каталитический крекинг. Данный метод представляет собой высокотемпературный процесс разложения сложных углеводородов на более простые соединения с использованием различных катализаторов ¹⁵. Целью этого метода является не только получение высококачественных нефтепродуктов, таких, как бензины и газовое топливо, но и утилизация полимерных отходов ¹⁶.

Использование технологий каталитического крекинга предоставляет уникальную возможность значительно сократить объемы пластиковых отходов, преобразуя их в высококачественное топливо и химические вещества, которые могут быть повторно использованы в производстве. Стоит отметить, что процесс каталитического крекинга играет ключевую роль не только в повышении экономической эффективности, но и в продвижении к экологической устойчивости ¹⁷. Этот метод переработки пластиковых отходов дает возможность значительно уменьшить их негативное воздействие на окружающую среду ¹⁸.

Целью данной работы является оценка возможности использования полиэтилена в качестве традиционного сырья каталитического крекинга.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели были приготовлены смеси из полиэтилена высокого или низкого давления и негидроочищенного вакуумного газойля (ВГ) при разных температурах и концентрациях, а также проведено определение физико-химических свойств полученных композиций.

Объектами исследования являлись:

- ВГ установки первичной перегонки нефти;
- ПЭВД марка 15803-20 высший сорт (ГОСТ 16337-77 изм. 1-3);
- ПЭНД Снолен EP 0.26/51 N.

Полимер добавляли к ВГ в количестве 3, 5 и 7 % мас. при температурах 150, 200 и 250 °C и выдерживали при данной температуре и перемешивании в течение 3 ч. Для всех образцов были определены физико-химические свойства: плотность, коксуемость по Конрадсону и динамическая вязкость.

Определение плотности осуществлялось по ГОСТ 3900-85 пикнометрическим методом.

Измерение коксуемости проводили на микроанализаторе коксового остатка. В работе использовался прибор Normalab NMC 445, стеклянные пробирки, эксикатор и аналитические весы с точностью 0.0001 г. В пробирку помещали 0.5 г образца и загружали в коксовую печь, нагревая до 500±2 °C в течение 30 мин. После завершения нагрева тигель охлаждали в эксикаторе и снова взвешивали.

Для оценки динамической вязкости образца применялся модульный компактный реометр Anton Paar MCR 102 с использованием геометрии плита-плита с диаметром 25 мм при скорости вращения 10 об/мин. Для обеспечения точности измерений важно правильно подготовить образец: он должен быть выдержан при температуре измерения (например, 25 °C) не менее 15 мин.

Результаты и их обсуждение

Для сравнения полученных смесей с исходным сырьем каталитического крекинга – вакуумным газойлем, необходимо было исследовать его состав и свойства. В табл. 1 приведены результаты определения параметров негидроочищенного вакуумного газойля, а в табл. 2 – его фракционный состав.

Таблица 1
Физико-химические характеристики вакуумного газойля

Образец	ВГ без ПЭВД
Плотность, кг/м ³	919/13
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0/32
Содержание серы, % мас.	2/32

Таблица 2
Фракционный состав вакуумного газойля

Фракционный состав вакуумного газойля, % мас.										
н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	к.к.
271.2	352.2	383.0	407.8	430.4	450.4	470.0	487.4	507.2	532.8	593.2

Из табл. 2 видно, что параметры ВГ соответствуют требованиям к сырью для каталитического крекинга: температура начала кипения 10%-го отгона составляет около 350 °С, а максимальная конечная точка кипения газойля не превышает 600 °С.

В табл. 3–5 приведены характеристики получаемых смесей, состоящих из ВГ и разных концентраций добавленных ПЭВД и ПЭНД.

Как видно из табл. 3, добавление полимера к газойлю приводит к незначительному снижению

плотности, при этом коксуемость образцов с добавлением ПЭНД в сравнении с ПЭВД выше на 30–46 %.

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что плотность при увеличении температуры перемешивания композиций изменяется хаотично. У смесей с добавкой 5% мас. ПЭВД растет плотность, при этом коксуемость остается в приблизительно одинаковых пределах. У образцов с добавлением ПЭНД плотность незначительно снижается, при этом изменяется коксуемость.

При введении в состав образцов 7% мас. ПЭНД не предоставлялось возможным корректно измерить плотность композиции из-за ее неоднородной структуры и склонности к расслаиванию. При анализе композиций с содержанием 7% мас. ПЭВД выявлено, что увеличение температуры растворения полимера в газойле приводит к снижению плотности композиций. При этом коксуемость образцов с содержанием двух полимеров (ПЭВД и ПЭНД) становится выше, чем у образца из вакуумного газойля без добавок полимера.

На рис. 1 представлен график изменения вязкости для исходного вакуумного газойля, а на рис. 2–4 – зависимости динамической вязкости композиций с полимерами от температуры. Из рис. 1 видно, что процесс застывания исходного вакуумного газойля начинается при температуре ниже 39 °С, что удовлетворяет требованиям к качеству сырья для процесса каталитического крекинга.

Таблица 3
Физико-химические характеристики полимерных смесей с концентрацией полимеров 3% мас.

Показатели	Значение показателей для образцов		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	920.45/919.23	918.49/918.86	918.15/917.84
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.58/0.74	0.50/0.73	0.52/0.71

Таблица 4
Физико-химические характеристики полимерных смесей с добавлением 5% мас. полимера

Показатели	Значение показателей для		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	923.17/926.40	924.47/926.28	925.51/925.62
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.49/0.54	0.46/0.49	0.50/0.67

Таблица 5
Физико-химические характеристики полимерных смесей с добавлением 7% мас. полимера

Показатели	Значения показателей для образцов		
	ВГ+ПЭВД 150 °С/ ВГ+ПЭНД 150 °С	ВГ+ПЭВД 200 °С/ ВГ+ПЭНД 200 °С	ВГ+ПЭВД 250 °С/ ВГ+ПЭНД 250 °С
Плотность, кг/м ³	921.06	920.68	918.72
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.47/0.42	0.46/0.42	0.50/0.36

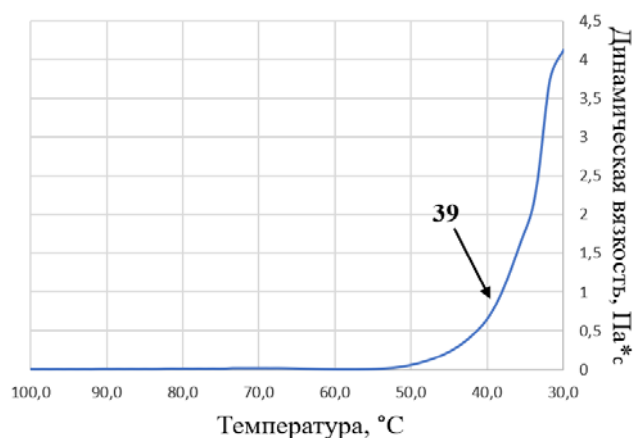


Рис. 1. Динамическая вязкость негидроочищенного вакуумного газойля

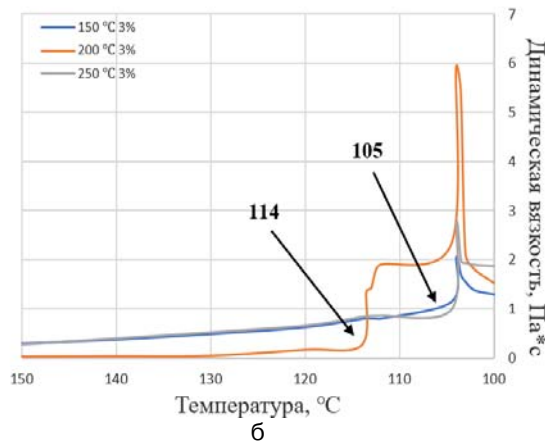
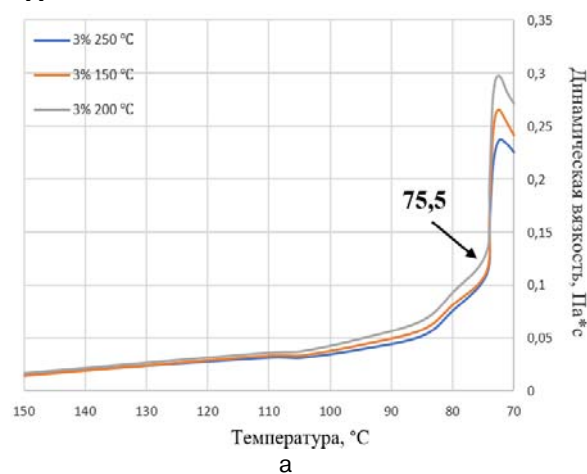
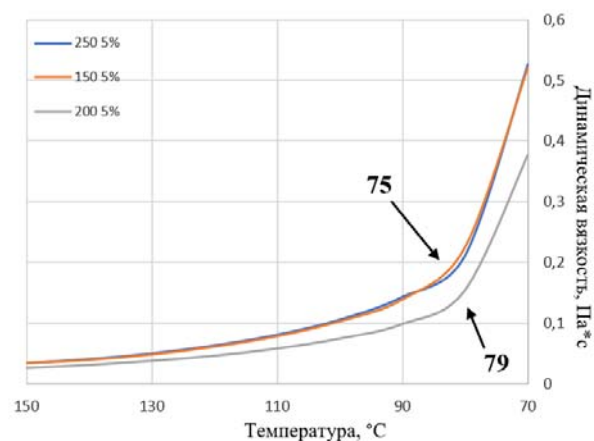


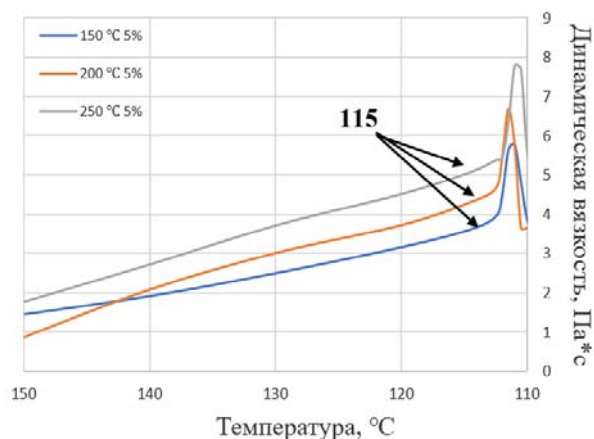
Рис. 2. Динамическая вязкость смесей: а – ВГ-ПЭВД; б – ВГ-ПЭНД 3% мас.

Как видно из рис. 2, вязкость у смеси с добавлением ПЭНД значительно выше, чем у смеси с ПЭВД. Также отличается и температура, при которой теряется подвижность смесей – для композиции с ПЭВД она составляет 75.5 °C, для композиций с ПЭНД находится в пределах 105–125 °C.

При анализе рис. 3 можно заметить, что закономерность изменения вязкости и разницы в температурах кристаллизаций композиций с добавлением полимеров аналогична показателям образцов с добавкой 3% мас.



а



б

Рис. 3. Динамическая вязкость смесей: а – ВГ-ПЭВД; б – ВГ-ПЭНД 5% мас.

На рис. 4 представлена графическая зависимость изменения вязкости смеси, содержащей 7 масс. % полиэтилена высокого давления. Измерение вязкости для композиции ВГ-ПЭНД с аналогичным содержанием добавки (7% мас.) оказалось невозможным из-за неоднородной структуры образца, демонстрировавшего расслоение.

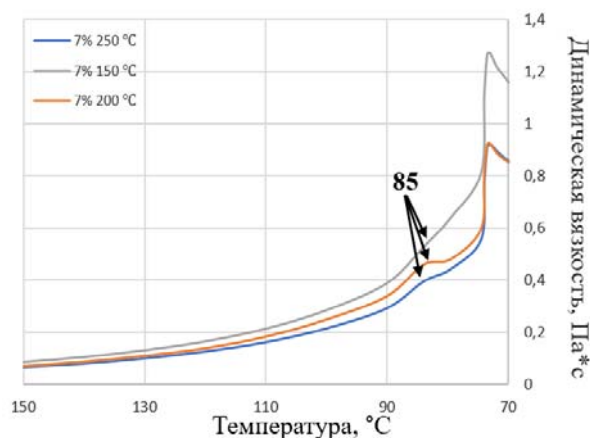


Рис. 4. Динамическая вязкость смеси ВГ-ПЭВД 7% мас.

Таким образом, наблюдается хорошая совместимость ПЭВД (3 и 5 % мас.) с вакуумным газойлем, что открывает возможность создания гомогенных композиций для дальнейшей переработки в процессе каталитического крекинга в псевдоожиженном слое.

Образцы вакуумного газойля с добавлением ПЭНД необходимо подвергать дополнительной

термической обработке, что снизит вязкость полученных композиций и позволит использовать их в качестве сырья процесса крекинга.

Оптимальная концентрация для вовлечения ПЭВД и ПЭНД в совместную переработку с вакуумным газойлем методом каталитического крекинга составляет 5% мас.

Литература

1. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Science advances*. – 2017. – V.3, №7. – P.e1700782.
2. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V.344. – Pp. 179-199.
3. Devi S.R., Rajesh Kannan V., Nivas D., Kannan K., Chandru S., Robert Antony A. Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India // *Marine Pollution Bulletin*. – 2015. – V.96, №1-2. – Pp.32-40.
4. Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S. Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation // *Enzyme and Microbial Technology*. – 1995. – V.17, №9. – Pp.848-852.
5. Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Muller R.J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates // *Chemosphere*. – 2001. – V.44. – Pp.289-299.
6. Tolinski M. *Plastics and sustainability: Towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics*. – Beverly: Scrivener Publishing LLC., 2012. – 298 p.
7. Alvarez-Barragan J., Domanguez-Malfavan L., Vargas-Suarez M., Gonzalez-Hernandez R., Aguilar-Ororio, G., Loza-Tavera H. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2016. – V.82, №17. – Pp.5225-5235.
8. Krueger M.C., Seiwert B., Prager A., Zhang S., Abel B., Harms H. Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: Opportunities and limitations // *Chemosphere*. – 2017. – V.173. – Pp.520-528.
9. Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea-formaldehyde resin buried under soil for over 32 years // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – V.56. – Pp.1789-1796.
10. Tribedi P., Sil A.K. Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 biofilm // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2013. – V.20. – Pp.4146-4153.

References

1. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. [Production, use, and fate of all plastics ever made]. *Science advances*, 2017, vol.3, no.7, p.e1700782.
2. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. [An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol.344, pp.179-199.
3. Devi S.R., Rajesh Kannan V., Nivas D., Kannan K., Chandru S., Robert Antony A. [Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, vol.96, no.1-2, pp.32-40.
4. Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S. [Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, vol.17, no.9, pp.848-852.
5. Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Muller R.J. [Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates]. *Chemosphere*, 2001, vol.44, pp.289-299.
6. Tolinski M. [Plastics and sustainability: Towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics]. Beverly, Scrivener Publishing LLC., 2012, 298 p.
7. Alvarez-Barragan J., Domanguez-Malfavan L., Vargas-Suarez M., Gonzalez-Hernandez R., Aguilar-Ororio, G., Loza-Tavera H. [Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, vol.82, no.17, pp.5225-5235.
8. Krueger M.C., Seiwert B., Prager A., Zhang S., Abel B., Harms H. [Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: Opportunities and limitations]. *Chemosphere*, 2017, vol.173, pp.520-528.
9. Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K. [Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea-formaldehyde resin buried under soil for over 32 years]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, vol.56, pp.1789-1796.
10. Tribedi P., Sil A.K. [Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 biofilm]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol.20, pp.4146-4153.

11. Гейер Р., Дзамбек Дж.Р., Ло К.Л. Производство, использование и судьба всего когда-либо созданного пластика // *Science Advances*.– 2017.– Т.3, №7.– P.e1700782.
12. Eriksson O., Finnveden G. Plastic waste as a fuel-CO₂-neutral or not? // *Energy & Environmental Science*.– 2009.– V.2, №9.– P.907.
13. Борисова О.Н., Доронкина И.Г., Шубов Л.Я. Перспективные технологии переработки полимерных отходов в контексте устойчивого развития // *Экология и промышленность России*.– 2018.– Т.22, №10.– С.56-61.
14. Герасимов Г.Н., Павлов А.С., Тарасов А.Л. Термохимические методы переработки пластиковых отходов: сравнительный анализ // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*.– 2022.– №3.– С.112-125.
15. Ахметов А.Ф., Гайсин Р.Б., Гильманов А. А. Каталитический крекинг смесей полиэтилена с нефтяными фракциями // *Нефтепереработка и нефтехимия*.– 2020.– №5.– С.34-39.
16. Иванов А.В., Сидоров А.И., Кузнецов П.Н. Влияние добавок полиэтилена на свойства нефтяных фракций при каталитическом крекинге // *Химическая технология*.– 2021.– Т.22, №8.– С.345-352.
17. Тимофеев В.Н., Козловский А.М., Соколов А.Д. Экономическая эффективность переработки полимерных отходов методами каталитического крекинга // *Экономика и предпринимательство*.– 2023.– №2.– С.456-462.
18. Зайцева Е.А., Коротков А.Б. Экологические риски и перспективы перехода к циркулярной экономике в сфере переработки пластика // *Экология и промышленность России*.– 2021.– Т.25, №7.– С.44-49.
11. Geier R., Dzhambek Dzh.R., Lo K.L. Proizvodstvo, ispol'zovanie i sud'ba vsego kogda-libo sozdannogo plastika [The production, use, and fate of all plastic ever created]. *Science Advances*, 2017, vol.3, no.7, pp.e1700782.
12. Eriksson O., Finnveden G. [Plastic waste as a fuel-CO₂-neutral or not?]. *Energy & Environmental Science*, 2009, vol.2, no.9, p.907.
13. Borisova O.N., Doronkina I.G., Shubov L.Ya. *Perspektivnye tekhnologii pererabotki polimernykh otkhodov v kontekste ustoichivogo razvitiya* [Promising technologies for processing polymer waste in the context of sustainable development]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2018, vol.22, no.10, pp.56-61.
14. Gerasimov G.N., Pavlov A.S., Tarasov A.L. *Termokhimicheskie metody pererabotki plastikovykh otkhodov: sravnitel'nyi analiz* [Thermochemical methods of plastic waste recycling: comparative analysis]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennye nauki* [Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. The Natural Sciences series], 2022, no.3, pp.112-125.
15. Akhmetov A.F., Gaisin R.B., Gil'manov A.A. *Kataliticheskiy kreking smesei polietilena s neftyanymi fraktsiyami* [Catalytic cracking of polyethylene mixtures with petroleum fractions]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry]. 2020, no.5, pp.34-39.
16. Ivanov A.V., Sidorov A.I., Kuznetsov P.N. *Vliyaniye dobavok polietilena na svoystva neftyanykh fraktsiy pri kataliticheskom krekinge* [The effect of polyethylene additives on the properties of petroleum fractions during catalytic cracking]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology]. 2021, vol.22, no.8, pp.345-352.
17. Timofeev V.N., Kozlovskiy A.M., Sokolov A.D. *Ekonomicheskaya effektivnost' pererabotki polimernykh otkhodov metodami kataliticheskogo krekinga* [Economic efficiency of polymer waste processing by catalytic cracking methods]. *Ekonomika i predprinimatel'stvo* [Economics and entrepreneurship]. 2023, no. 2, pp.456-462.
18. Zaitseva E.A., Korotkov A.B. *Ekologicheskie riski i perspektivy perekhoda k tsirkuliarnoy ekonomike v sfere pererabotki plastika* [Environmental risks and prospects for the transition to a circular economy in the field of plastic recycling]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia]. 2021, vol.25, no. 7, pp.44-49.

Т. П. Белова (к.т.н., доц., в.н.с.), З. И. Хижко (м.н.с.)

СОРБЦИЯ ИОДИД-ИОНОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОНАМИ СЕРЕБРА

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56; e-mail: nigtс@nigtс.ru

T. P. Belova, Z. I. Khizhko

SORPTION OF IODIDE IONS BY USE OF AG-MODIFIED NATURAL ZEOLITES

Research Geotechnological Center of the Far Eastern Branch of the RAS
30, Severo-Vostochnoye shosse Str., 683002, Petropavlovsk-Kamchatskiy, Russia; e-mail: nigtс@nigtс.ru

Установлены оптимальные условия модификации цеолитов морденит-клиноптилолитового и гейландит-клиноптилолитового типов ионами серебра и определены их сорбционные характеристики по отношению к иодид-ионам. На основании экспериментальных данных установлено, что оптимальным временем контакта цеолитов с растворами серебра при модификации является 24 часа. Процесс модификации удовлетворительно описывается кинетическим уравнением псевдвторого порядка. Для описания процессов сорбции иодид-ионов модифицированными формами изученных цеолитов могут быть использованы кинетические модели как псевдопервого, так и псевдвторого порядков. Низкие значения коэффициентов диффузии свидетельствуют о том, что лимитирующим фактором является процесс внутренней диффузии ионов серебра при модификации или иодид-ионов при сорбции. Серебросодержащие цеолиты могут использоваться для очистки загрязненных вод от иодид-ионов, в том числе и радиоактивных. Отработавшие твердые сорбенты подлежат утилизации стандартными методами.

Ключевые слова: иодид-ионы; кинетика; константа скорости сорбции; коэффициент диффузии; минеральные сорбенты; порядок реакции; серебро; сорбционная емкость; сорбция; цеолит

Как известно, наибольшую опасность с точки зрения неожиданного и неконтролируемого загрязнения радиоактивными отходами окружающей среды представляют атомные станции – выбросы радиоэлементов происходят и при нормальной работе станции, и при чрезвычайных ситуациях, и при переработке отходов ядерного топлива.

Продуктами отработанного ядерного топлива, в том числе, являются изотопы иода I^{129} и I^{131} .

Дата поступления 17.10.25

The aim of this study is to determine the optimal conditions for modifying mordenite-clinoptilolite and heulandite-clinoptilolite zeolites using silver ions, as well as to characterize their sorption properties with respect to iodide ions. Based on experimental data, it was found that 24 hours is the optimal time for contact between zeolites and silver solutions during the modification process. The modification process can be satisfactorily described using a pseudo-second-order kinetic equation. Both pseudo-first- and pseudo-second-order kinetics models can be used to describe iodide ion sorption processes by modified forms of zeolites under study. The low values of the diffusion coefficients indicate that the process of internal diffusion of silver ions during modification or iodide ions during sorption can be referred to as limiting factor. Silver-containing zeolites have the potential to be used for the purification of polluted waters from iodide ions, including those containing radioactive isotopes. After use, spent solid sorbents should be disposed of in accordance with standard procedures.

Key words: iodide ions; kinetics; sorption rate constant; diffusion coefficient; mineral sorbents; reaction order; silver; sorption capacity; sorption; zeolite

Изотоп I^{129} представляет большую опасность ввиду долгого периода полураспада ($1.57 \cdot 10^7$ лет). В системах очистки газов 94–99 % иода улетучивается ¹, однако механизм очищения воды от иода несовершенен и требует доработки.

Для удаления радиоиода из жидких отходов используется сорбция на различных сорбентах. В последнее время в литературе обсуждаются методы получения сорбентов, полученных модификацией органической или минеральной матрицы

элементным серебром или его соединениями. Например, разработан метод ² получения катионита с нановключениями серебра. В основе метода лежит химическая реакция, проводимая в матрице катионита КУ-2-8: через катионит в натриевой форме сначала пропускают нитрат серебра, а затем восстанавливают серебро борогидридом натрия. Таким образом формируется слой наночастиц серебра на поверхности гранул катионита. Созданный нанокомпозитный катионит, сохраняя ионообменные свойства, проявляет антибактериальное действие, что является важным в процессе водоподготовки.

Исследована кинетика сорбции иодид-ионов ³ анионитом АВ-17-8 в хлоридной форме как из низко, так и из высокоминерализованных растворов. В качестве фонового раствора использовали хлорид натрия в различных концентрациях. Результаты показали, что процесс сорбции контролируется гелевой диффузией.

Хорошо показали себя сорбенты на основе минеральной матрицы. Натуральные минеральные сорбенты халькоцит и макинавит, имеющие в своем составе медь и железо соответственно, без предварительной обработки хорошо справляются с сорбцией радиоиода ⁴. Синтезированные цеолитоподобные сорбенты ⁵ и керамические матрицы ⁶ также показали высокую сорбционную емкость при сорбции галогенид-ионов из жидких радиоактивных отходов.

Достаточно часто встречается модификация натуральных цеолитов различными металлами, такими как серебро и медь, для увеличения сорбционной емкости. Так, модификация серебром бентонита используется для удержания иодид-ионов ⁷, а насыщение серебром морденита – для сорбции паров метилиодида ⁸. По данным ⁹, рекомендовано использование соединения иода с серебром как наиболее надежное для иммобилизации иода за счет низкого произведения растворимости иодида серебра.

Высокую сорбционную способность по отношению к иодид-ионам показал сорбент на основе бентонитовой глины с нанесенным на поверхность хлоридом серебра ¹⁰. Обмен хлорид-ионов на иодид-ионы в фазе сорбенты основан на разнице в значениях произведения растворимости, у иодида серебра это значение ниже, но полученный сорбент обладает высокой устойчивостью в агрессивных средах.

Для поглощения летучих соединений иода предложен сорбент ¹¹, полученный пропиткой силикагеля растворами нитратов серебра и никеля и последующим восстановлением части ионов серебра до металлического обработкой раствором аммиака. Дальнейшее прокаливание при темпера-

туре 275–300 °С приводит к образованию в фазе силикагеля высокодисперсного оксида никеля и металлического серебра. Эффективность поглощения летучих соединений радиоактивного иода из паровоздушной смеси достигает 99.99%.

Целью настоящей работы является установление оптимальных условий модификации цеолитов морденит-клиноптилолитового и гейландит-клиноптилолитового типов ионами серебра и определение их сорбционных характеристик по отношению иодид-ионам.

Материалы и методы

Для исследований были взяты навески натуральных и модифицированных цеолитов Ягоднинского (№1) и Середочного (№2) месторождений Камчатского и Хабаровского краев соответственно. Их подробный состав был ранее нами описан ¹². Модификация цеолитов осуществлялась в статическом режиме растворенной в воде навеской нитрата серебра (ч.д.а., ГОСТ 1277-75), концентрация раствора по серебру составила 30±5 мг/л. Отношение Т:Ж = 1:50. В целях равномерной сорбции цеолитом нитрата серебра был использован лабораторный шейкер-инкубатор ES-20/80 («Bio-San2, Латвия») скорость вращения 150 об/мин, температура 25 °С. Время контакта 24 ч. Для насыщения цеолитов иодом была взята навеска KI (х.ч., ГОСТ 4232-77), концентрация раствора по иоду составила 102±7 мг/л. Для сорбции иода модифицированными цеолитами использовались те же параметры, что и для сорбции серебра. В исследовании кинетики сорбции иода модифицированными серебром цеолитами диапазон времени контакта цеолитов с раствором иодида калия составил от 0.5 до 24 ч. Концентрацию иода определяли по методу Фольгарда обратным титрованием: к раствору иодистого калия прибавляли избыток нитрата серебра и титровали роданидом аммония в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора до окрашивания титруемого раствора в красный цвет.

Результаты и их обсуждение

В исследовании процесса сорбции применялись модели псевдопервого и псевдовторого порядков (уравнения 1 и 2 соответственно) ^{13–15}.

$$A_t = A_{eq} (1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

$$A_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 A_{eq}^2} + \frac{t}{A_{eq}}}, \quad (2)$$

где A_t и A_{eq} – сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия соответственно, ммоль/г;

k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, c^{-1} ;

k_2 – константа скорости сорбции псевдовторого порядка, г/(ммоль·с).

График зависимости $\ln(1-F)$ от t , построенный для подтверждения модели псевдопервого порядка (уравнение 1), имеет прямолинейный характер. Параметр F , выраженный как отношение A_t к A_{eq} , характеризует степень достижения равновесия системой.

При расчетах по модели псевдовторого порядка (уравнение 2) константа скорости сорбции порядка k_2 рассчитывается из графика зависимости в линейных координатах (t/A_t от t).

Для получения модифицированного серебром сорбента навески исходного цеолита находились в контакте с раствором нитрата серебра в течение 24 ч. В результате проведения процедуры насыщения цеолита ионами серебра методом отдельных навесок получено несколько образцов модифицированных цеолитов, содержащих различное количество ионов серебра. Это позволило предварительно оценить эффективность сорбции иодид-ионов сорбентами в зависимости от степени насыщения серебром. Было выбрано по два образца каждого типа цеолитов: цеолит, насыщенный ионами серебра в течение 4-х и 24-х ч. Цеолит месторождения №1, насыщенный ионами серебра в течение 4-х ч, имеет емкость по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г, в течение 24-х ч – 0.014 ± 0.0021 мг-экв/г. Емкость цеолита месторождения №2 спустя четыре часа – 0.007 ± 0.0011 мг-экв/г, а через 24 ч – 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г. Ионы серебра и иодид-ионы реагируют в стехиометрическом соотношении 1:1, поэтому в идеальном случае значения сорбционной емкости по серебру должны быть равны значению сорбционной емкости по иодид-иону. Затем все четыре сорбента были приведены в контакт с раствором иодида калия, концентрация которого была заведомо больше, чем теоретически рассчитанная. Через 24 ч сорбент отделили от раствора и произвели расчет. Оказалось, что цеолит месторождения №1 при емкости по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г поглощает 88.2%, а при емкости по серебру 0.014 ± 0.0021 мг-экв/г – 90.8% иодид-иона от теоретического. Цеолит месторождения №2 в целом имеет более низкую сорбционную емкость, и реализация сорбционной емкости по иодид-иону ниже, чем у цеолита месторождения №1. Так, при емкости по серебру 0.007 ± 0.0011 мг-экв/г сорбционная емкость реализуется на 68.7%, а при емкости по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г это значение повышается

незначительно и составляет 69.6% от теоретической. Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что оптимальным временем насыщения исходных форм цеолитов ионами серебра является 24 ч.

На рис. 1А показан график зависимости $\ln(1-F) - f(t)$, являющийся логарифмическим видом уравнения (1), описывающего сорбционный процесс по модели псевдопервого порядка. Для обработки экспериментальных данных было сделано упрощение, и кривая представлена двумя прямолинейными участками. Для каждого прямолинейного участка проведена линия тренда и приведено соответствующее уравнение. Обращают на себя внимание высокие значения коэффициентов корреляции – в диапазоне 0.929–0.998. Коэффициент при x равен константе скорости сорбции по модели псевдопервого порядка.

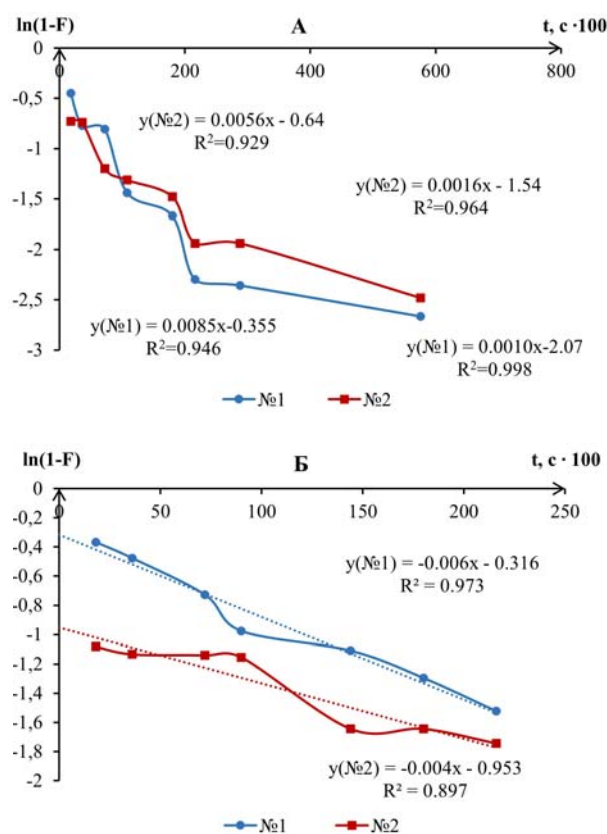


Рис. 1. График зависимости $\ln(1-F)=f(t)$ уравнения псевдопервого порядка: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

На графике рис. 2А приведены экспериментальные данные в линейных координатах $t/A - f(t)$ уравнения (2) псевдовторого порядка. По модели псевдовторого порядка рассчитаны константы скорости k_2 . Коэффициенты корреляции практически равны между собой для цеолитов обоих месторождений, их значение составляет 0.996–0.998. Следует отметить, что модель псевдовторого по-

Экспериментальные данные модификации цеолитов и сорбционные свойства серебро содержащих цеолитов по отношению к иодид-ионам

Цеолит	$k_1, \text{с}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г/ммоль} \cdot \text{с}$	R^2	$D_{\text{eff}}, \text{см}^2/\text{с}$	R^2
Модификация исходной формы						
№1	$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.946	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.998	$1.19 \cdot 10^{-9}$	0.924
	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.998	—	—	$9.82 \cdot 10^{-12}$	0.890
№2	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.929	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0.996	$2.16 \cdot 10^{-9}$	0.928
	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.964	—	—	$5.34 \cdot 10^{-11}$	0.938
Сорбция иодид-ионов модифицированной формой цеолитов						
№1	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.973	$6.15 \cdot 10^{-3}$	0.997	$1.12 \cdot 10^{-9}$	0.990
	—	—	—	—	$8.84 \cdot 10^{-11}$	0.967
№2	$3.8 \cdot 10^{-5}$	0.897	$1.88 \cdot 10^{-2}$	0.996	$4.40 \cdot 10^{-9}$	0.930
	—	—	—	—	$6.14 \cdot 10^{-11}$	0.925

рядка более адекватно описывает процесс модификации цеолитов изученных месторождений ионами серебра по сравнению с моделью псевдопервого порядка.

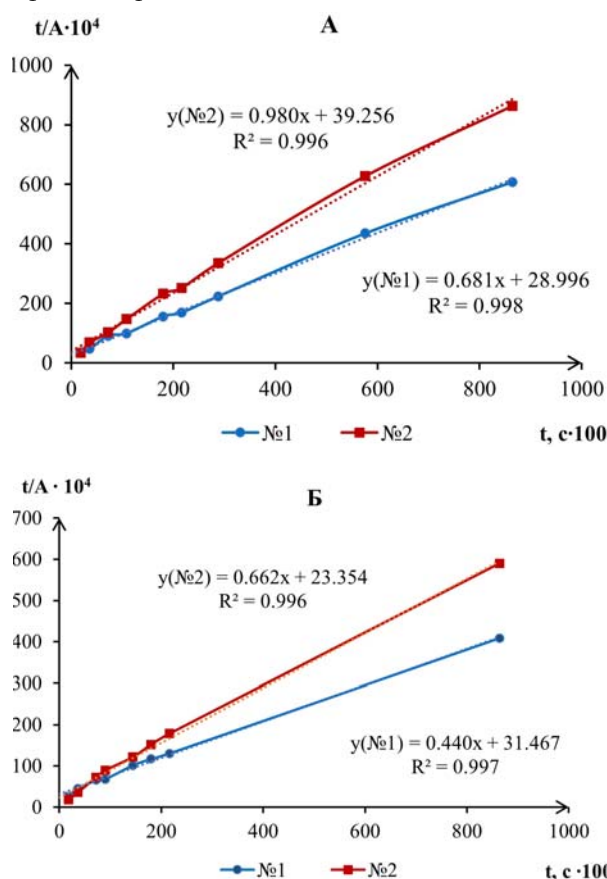


Рис. 2. Графическое представление экспериментальных данных в линейных координатах кинетического уравнения псевдовторого порядка: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

На рис. 3А приведены данные, позволяющие рассчитать коэффициент диффузии D_{eff} и определить лимитирующую стадию. Как видно из графика, точка перегиба также располагается в области, когда сорбционная емкость реализована на 90% от

максимальной, а время контакта составляет 6 ч. Таким образом, при модификации цеолитов ионами серебра спустя 6 ч контакта твердой фазы с раствором начинает преобладать внутридиффузионный процесс. Коэффициенты диффузии понижаются на 2-3 порядка (табл. 1).

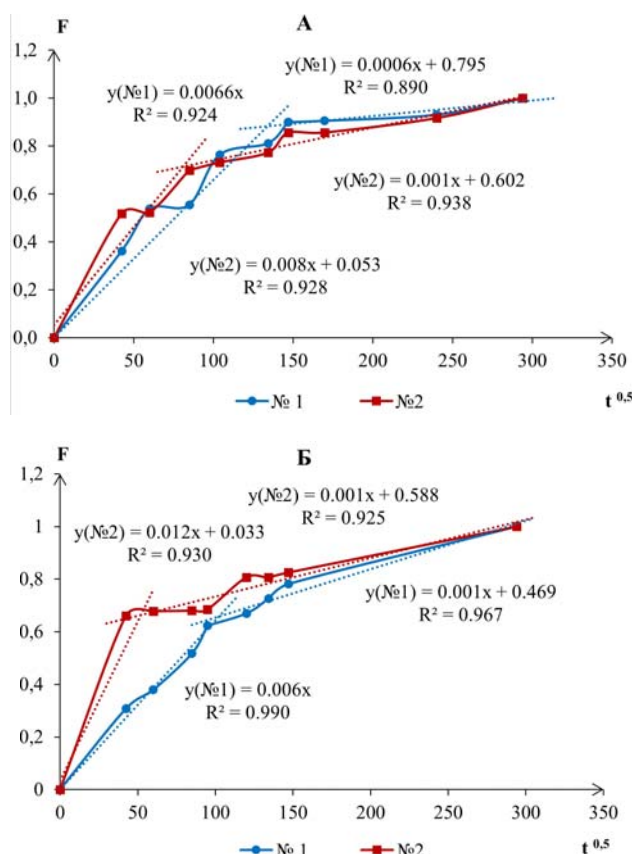


Рис. 3. Зависимость степени насыщения от времени протекания процесса: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

Модифицированные формы цеолитов были испытаны в лабораторных условиях на предмет поглощения иодид-ионов из растворов иодида калия. Кинетика сорбции иодид-ионов может быть описана как с помощью модели псевдопервого по-

рядка, так и с помощью модели псевдвторого порядка. Графики (рис. 1Б и рис. 2Б) линейны, коэффициенты корреляции R^2 имеют высокие значения от 0.897 до 0.997. Константы скорости сорбции k_1 псевдопервого порядка равны $5.6 \cdot 10^{-5}$ и $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при сорбции модифицированными цеолитами №1 и №2 соответственно. Константы скорости сорбции иодид-ионов k_2 (г/ммоль·с) псевдвторого порядка имеют значения $6.15 \cdot 10^{-3}$ и $1.88 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

Таким образом, оптимальным временем модификации цеолитового сырья ионами серебра является 24 ч. Сорбционная емкость цеолита №1 по ионам серебра в полтора раза выше, чем цеолита №2 в одинаковых условиях. Процесс модифи-

кации более адекватно описывается кинетическим уравнением псевдвторого порядка. Для описания процессов сорбции иодид-ионов модифицированными формами изученных цеолитов могут быть использованы кинетические модели как псевдопервого, так и псевдвторого порядков.

Модификация цеолитов ионами серебра и сорбция иодид-ионов модифицированными формами лимитируются внутридиффузионными процессами, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициентов диффузии.

Цеолитсодержащее сырье может с успехом применяться для очистки загрязненных вод от иодид-ионов, в том числе и радиоактивных.

Литература

1. Robshaw T.J., Turner J., Tuck O., Pyke C., Kearney S., Simoni M., Sharrad C. A., Walkley B., Mark D. Odgen Functionality screening to help design effective materials for radioiodine abatement // *Front. Chemistry*. – 2022. – V.10. – P.997147.
2. Гарипов И.Т., Юлдашев А.Б., Хайдаров Р.Р., Гапурова О.У., Садиков И.И., Прудникова С.В., Евграфова С.Ю. Получение и применение катионита с нановключениями серебра // *Управление техносферой: электрон. журнал*. – 2020. – Т.3, №3. – С. 386-400.
3. Строева Э.В., Стряпков А.В., Кiekпаев М.А. Исследование кинетики сорбции иода из водных растворов методом прерывания // *Вестник ОГУ*. – 2004. – №4. – С.108-110.
4. Park Ch-K., Park T.-J., Lee S.-Y., Lee J.-K. Sorption characteristics of iodide on chalcocite and mackinawite under pH variations in alkaline conditions // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2019. – V.51(4). – Pp.1041-1046.
5. Шилина А.С., Бахтин В.Д., Бурухин С.Б., Асхадуллин С. Р. Сорбция катионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред новым синтетическим цеолитоподобным сорбентом // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. – 2017. – №1. – С.116-126.
6. Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И., Мартынов К.В., Гавлина О.Т., Суворова В.А. Синтез минералов и полиминеральных матриц для иммобилизации элементов РАО // *Геохимия*. – 2019. – Т.64, №10. – С.1047-1063.
7. Малышев А.В., Бубнов А.С., Прыдко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т.37, №9(271). – С.15-17.
8. Goettshe H., Raja K., Sabharwall P., Vivek U. Treatment of Off-Gass Emissions Kinetics of Silver Mordenite Catalyzed Methyl Iodide Decomposition // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2022. – V.10. – P.100290.
9. Истомин И. А. Опыт эксплуатации системы йодной очистки на радиохимическом производстве // *Universum: химия и биология*. – 2022. – №12-3(102). – С.46-51.

References

1. Robshaw T.J., Turner J., Tuck O., Pyke C., Kearney S., Simoni M., Sharrad C. A., Walkley B., Mark D. [Odgen Functionality screening to help design effective materials for radioiodine abatement]. *Front. Chemistry*, 2022, vol.10, p.997147.
2. Garipov I.T., Yuldashev A.B., Khaydarov R.R., Gapurova O.U., Sadikov I.I., Prudnikova S.V., Evgrafov S.Yu. *Poluchenie i primeneniye kationita s nanovklyucheniymi serebra* [Preparation and application of the cationite with the silver nanoclusions]. *Upravleniye tehnosferoy: elektron. zhurnal*. [Management of the Technosphere. The electronic journal], 2020, vol.3, pp.386-400.
3. Stroeve E.V., Stryapkov A.V., Kiekpaev M.A. *Issledovaniye kinetiki sorbtzii ioda iz vodnykh rastvorov metodom preryvaniya* [Research of kinetics of iodine's sorption out of grouts by the method of breaking]. *Vestnik OGU* [OSU Bulletin], 2004, no.4, pp.108-110.
4. Park Ch-K., Park T.-J., Lee S.-Y., Lee J.-K. Sorption characteristics of iodide on chalcocite and mackinawite under pH variations in alkaline conditions. *Nuclear Engineering and Technology*, 2019, vol.51(4), pp.1041-1046. doi: 10.1016/j.net.2019.01.014
5. Shilina A.S., Bahtin V.D., Burukhin S.B., Ashadullin S.R. *Sorbtsiya kationov tyazhelykh metallov i radionuklidov iz vodnykh sred novym sinteticheskim tseolitopodobnym sorbentom* [Sorption of cations the heavy metals and radionuclides from the aqueous medium with new synthetic zeolite-similar sorbent]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika* [News of Higher Education Institutions. Nuclear Energy], 2017, no.1, pp.116-126.
6. Kotelnikov A.R., Akhmedzhanova G.M., Suk N.I., Martynov K.V., Gavlina O.T., Suvorova V.A. *Sintez mineralov i polimineral'nykh matric dlya immobilizatsii elementov RAO* [Synthesis of minerals and polymineral matrixes for immobilization of radioactive wastes elements]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2019, vol.64, no.10, pp.1047-1063.
7. Malyshev A.V., Bubnov A.S., Pryadko A.V., Tyupina E.A. *Issledovaniye funktsional'nykh svoystv bentonita, modifitsirovannogo metallicheskim srebrom, kak komponenta inzhenernogo bar'era bezopasnosti v khranilishhakh radioaktivnykh otkhodov* [Investigation of a sorbent for anionic forms of radioactive iodine

10. Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного йода // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2023.– Т.23, №1.– С.74-85.
11. Патент №2346347 РФ. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля / Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. //Б.И.– 2009.– №4.
12. Белова, Т.П., Хижко З.И. Устойчивость природных цеолитов при сорбции золота из модельных растворов при различных значениях pH // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия.– 2023.– Т.9, №2.– С.251-258.
13. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф. Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов.– М.: Наука, 1988.– С. 7, 32, 34.
14. Khan S., Idrees M., Bilal M. Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.– 2021.– V.623.– P.126711.
15. Ogunlalu O., Oyekunle I.P., Aderibigbe A.D., Iwuozor K.O., Emenike E.C. Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents // Current Research in Green and Sustainable Chemistry.– 2021.– V.4.– P.100188.
8. Goettshe H., Raja K., Sabharwall P., Vivek U. [Treatment of Off-Gass Emissions Kinetics of Silver Mordenite Catalyzed Methyl Iodide Decomposition]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, vol.10, p.100290.
9. Istomin I.A. *Opyt ekspluatatsii systemy iodnoy ochistki na radiokhimicheskoy proizvodstve* [Experience in iodine retention system operation under radiochemical production conditions]. *Universum: khimiya i biologiya* [Universum: chemistry and biology], 2022, no.12-3(102), pp.46-51.
10. Tyupina E.A., Pryadko A.V. *Sorbent na osnove bentonita, modifitsirovannogo khloridom serebra metodom osazhdeniya, dlya fiksatsii anionnykh form radioaktivnogo ioda* [Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species]. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatography processes], 2023, vol.23, no.1, pp.74-85.
11. Kulyukhin S.A., Mizina L.V., Konovalova N.A., Rumer I.A. *Sorbent dlya ulavlivaniya letuchikh form radioaktivnogo ioda na osnove silikagelya* [Silica gel-based sorbing agent for radioiodine recovery]. Patent RF no. 2346347, 2009.
12. Belova T.P., Khizhko Z.I. *Ustoychivost' prirodnnykh tseolotov pri sorbtzii zolota iz model'nykh rastvorov pri razlichnykh znacheniyakh pH* [Stability of natural zeolites in sorption of gold from model solutions at different pH values]. *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Biologiya. Khimiya* [Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry], 2023, vol.9, no.2, pp.251-258.
13. Chelishhev N.F., Volodin V.F. Kryukov V.L. *Ionoobmennyye svoystva prirodnnykh vysokokremnistykh tseolotov* [Ion-exchange properties of natural high-silica zeolites]. Moscow, Nauka Publ, 1988, pp.7, 32, 34
14. Khan S., Idrees M., Bilal M. [Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol.623, p.126711.
15. Ogunlalu O., Oyekunle I.P., Aderibigbe A.D., Iwuozor K.O., Emenike E.C. [Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol.4, p.100188.

В. В. Харьков (к.т.н., доц.), О. С. Дмитриева (к.т.н., доц.)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОРОШАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ В ВИХРЕВЫХ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СЕПАРАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
кафедра «Оборудование пищевых производств»
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; e-mail: v.v.kharkov@gmail.com

V. V. Kharkov, O. S. Dmitrieva

EXPERIMENTAL STUDY OF IRRIGATING LIQUID DISPERSION IN VORTEX GAS-LIQUID SEPARATION DEVICES

Kazan National Research Technological University
68, K. Marksa Str., 420015, Kazan, Russia; e-mail: v.v.kharkov@gmail.com

Представлены результаты исследования дисперсного состава орошающей жидкости вихревых сепарационных устройств мокрой очистки газовых выбросов фотометрическим методом с использованием сепарационных устройств с аксиальными и тангенциальными лопаточными завихрителями в широком диапазоне скоростей газа (22–46 м/с) и физико-химических свойств жидкости (вязкость 1–15 мПа·с, поверхностное натяжение 35–70 мН/м). Установлено, что тангенциально-лопаточные завихрители формируют более крупные капли (на 17% больше, чем аксиальные) с менее асимметричным распределением размеров. Повышение скорости газового потока приводит к уменьшению среднего диаметра капель, тогда как вязкость жидкости практически не влияет на дисперсность, в отличие от поверхностного натяжения. Разработаны критериальные зависимости для расчета среднего объемно-поверхностного диаметра капель с погрешностью менее 5%. Отсутствие вторичного диспергирования подтверждает стабильность дисперсной фазы, что упрощает моделирование процессов газоочистки. Полученные данные позволяют оптимизировать конструкцию вихревых сепарационных устройств и режимы их работы для повышения эффективности сепарации.

Ключевые слова: аксиальный завихритель; вязкость жидкости; газожидкостный поток; диаметр Заутера; дисперсный состав; критериальная зависимость; мокрая очистка; орошающая жидкость; поверхностное натяжение; скорость газа; тангенциальный завихритель

This paper presents the results of an experimental study of the dispersed composition of an irrigating liquid in vortex separation devices designed for wet scrubbing of gas emissions. The study was performed using a photometric method with separation devices equipped with axial and tangential vane swirlers over a wide range of gas velocities (22–46 m/s) and liquid physicochemical properties (viscosity 1–15 mPa·s, surface tension 35–70 mN/m). It was found that tangential vane swirlers form larger droplets (17% larger than axial ones) with a less asymmetric size distribution. An increase in gas flow velocity leads to a decrease in the average droplet diameter, while liquid viscosity has practically no effect on dispersion, unlike surface tension. Criterion relationships for calculating the average Sauter mean diameter of droplets with an error of less than 5% were developed. The absence of secondary dispersion confirms the stability of the dispersed phase, which simplifies the modeling of gas cleaning processes. The obtained data allow for the optimization of the design of vortex separation devices and their operating modes to improve separation efficiency.

Key words: axial swirler; criterion relationship; droplet size distribution; gas velocity; gas-liquid flow; irrigating liquid; liquid viscosity; Sauter mean diameter; surface tension; tangential swirler; wet gas cleaning

Дата поступления 04.12.25

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Академии наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ (соглашение №10/2025-ПД-КНИТУ от 22.12.2025).

The work was carried out with the financial support of a grant from the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan to educational institutions of higher education, scientific and other organizations to support plans for the development of human resources in terms of stimulating their scientific and scientific-pedagogical staff to defend doctoral dissertations and carry out research work (agreement No.10/2025-PD-KNITU dated 12/22/2025).

Одним из перспективных методов мокрой очистки промышленных газовых выбросов является применение вихревых сепарационных устройств, работающих с орошением по принципам скруббера¹⁻³. Их конструкция, основанная на прямоочном движении фаз и центробежной сепарации жидкости, обеспечивает высокую эффективность разделения при скоростях газа 20–30 м/с. Вихревые сепарационные устройства могут использоваться в качестве контактных элементов в многоступенчатых аппаратах (колоннах), включая как одноэлементные, так и многоэлементные конструкции. Благодаря компактности этих элементов их гидродинамические характеристики могут быть изучены в лабораторных условиях без трудоемкого масштабирования. При этом внутри каждого элемента взаимодействие фаз происходит в прямооточке, тогда как в целом колонна работает в противоточном режиме, обеспечивая высокую эффективность сепарации. Простота изготовления дополнительно расширяет потенциал их применения в системах очистки промышленных выбросов, что делает данную технологию актуальной для решения экологических задач^{4,5}.

Несмотря на очевидные преимущества и широкое распространение вихревых устройств в технических системах, физические механизмы процесса диспергирования жидкости в их рабочем пространстве остаются недостаточно изученными. Конкретно: неизвестна количественная зависимость дисперсного состава капель от конструктивных параметров устройства (типа завихрителя, его геометрии) и режимных условий (скорость газа, физико-химические свойства жидкости). Это создает серьезные препятствия для точного расчета эффективности газоочистки и оптимизации конструкций таких устройств.

Основным конструктивным параметром вихревых сепарационных устройств является тип завихрителя для газовой фазы. На практике используются два основных типа лопаточных завихрителей: (1) аксиальные, подводящие жидкость вблизи оси над втулкой завихрителя, и (2) тангенциальные, подводящие жидкость вблизи глухого

торца. Поскольку конкретная конструкция завихрителя определяет характер течения жидкости и, как следствие, специфику ее диспергирования в виде струй, капель или пленок, то закономерности диспергирования жидкости отличаются от равновесных в зоне вращающегося капельного слоя⁶⁻⁸.

Исследование дисперсного состава образующихся при диспергировании капель в вихревом сепарационном устройстве приобретает принципиальное значение, поскольку именно средний размер частиц определяет удельную поверхность жидкой фазы. Это ключевой параметр, от которого напрямую зависит площадь межфазного взаимодействия. Отсутствие детальных данных о распределении капель по размерам в контактных элементах существенно ограничивает точность расчетов эффективности сепарационных процессов, происходящих в них, что актуализирует необходимость комплексного изучения закономерностей диспергирования с учетом специфики гидродинамики вихревых течений^{9,10}. Кроме того, данные по дисперсному составу капель позволяют разрабатывать более совершенные конструкции закручивающих и оросительных устройств, а также подбирать наиболее рациональные гидродинамические режимы работы, то есть имеет непосредственное практическое значение для инженерных расчетов аппаратов газожидкостной сепарации.

Для прогнозирования дисперсного состава капель предложено множество математических моделей. В научных работах используются различные функции распределения: нормальное распределение (гауссовское), логарифмически-нормальное, γ , β -распределение, а также распределения Вейбулла (Розина-Раммлера), Нукиямы-Танасавы, Байенса, Беземера-Шварца и др. Например, показатели Нукиямы-Танасавы широко применяются при анализе диспергирования в пневматических форсунках¹¹:

$$\frac{dn}{d\delta_k} = B\delta_k^p e^{-C\delta_k^q}, \quad (1)$$

где n – нормализованное числовое распределение;
 δ_k – диаметр капли;
 B, C, p, q – эмпирические коэффициенты.

Однако применение этих концептуальных моделей к вихревым сепарационным устройствам имеет дополнительные ограничения. Во-первых, коэффициенты распределений (в Нукиямы-Танасавы это параметры B и C) зависят от режимных параметров и физико-химических свойств среды, что резко снижает их универсальность. Во-вторых, распределение часто имеет узкий диапазон применения, связанный с воздействием механизма разрушения в каждом типе устройств. В-третьих, для вихревых устройств с нестационарными полями течения использование полных кривых распределений затруднено из-за высокой чувствительности к условиям эксперимента, что требует новых подходов к описанию дисперсности.

В связи с этими ограничениями для характеристик дисперсного состава капель в вихревых сепарационных устройствах используется интегральный параметр – средний объемно-поверхностный диаметр Заутера (δ_{32}). Этот параметр лучше всего отражает удельную межфазную поверхность – ключевой параметр для расчета массообмена и эффективности сепарации. Для вихревых устройств, где наблюдаются сложные нестационарные поля течений, использование δ_{32} вместо полного распределения особенно оправдано, так как позволяет получить надежную и универсальную характеристику процесса, свободную от недостатков эмпирических моделей распределения ^{12, 13}.

Основной проблемой при практическом применении вихревых сепарационных устройств является отсутствие количественных данных о влиянии конструктивных параметров (тип и размер завихрителя), режимных условий (скорость газа) и физико-химических свойств жидкости (вязкость, поверхностное натяжение) на дисперсный состав капель. Это ограничивает возможность точно рассчитать эффективность газоочистки и оптимизировать конструкции таких устройств для различных промышленных применений. Целью настоящей работы является экспериментальное определение дисперсного состава капель орошаемой жидкости в вихревых сепарационных устройствах с аксиальными и тангенциальными завихрителями в широком диапазоне рабочих параметров (скорость газа 22–46 м/с, вязкость жидкости 1–15 мПа·с, поверхностное натяжение 35–70 мН/м) для разработки критериальных моделей расчета среднего объемно-поверхностного диаметра капель. Новизна работы заключается в получении новых количественных критериальных зависимостей конкретно для вихревых сепарационных устройств двух основных типов.

Экспериментальная часть

Для анализа факторов, влияющих на качество диспергирования орошающей жидкости в вихревых сепарационных устройствах, было выполнено экспериментальное исследование на системе воздух-вода с двумя типами завихрителей потока газа:

- аксиально-лопаточный завихритель диаметром 100 мм с плоскими направляющими лопастями, у которого коэффициент крутки потока составлял 0.195 при втулочном отношении 0.4 (рис. 1а);
- тангенциально-лопаточный завихритель диаметром 80 мм и высотой 100 мм, у которого коэффициент крутки находился в пределах 0,54 (рис. 1б).

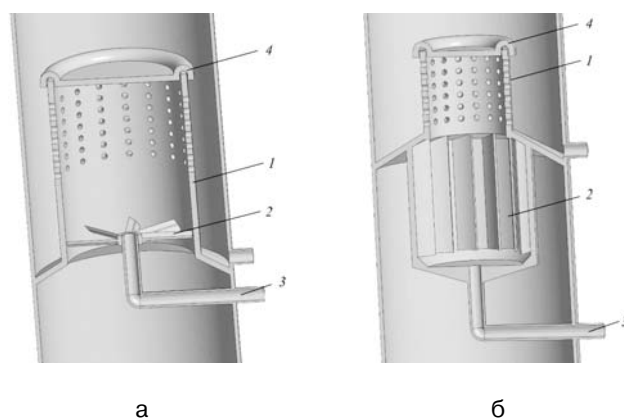


Рис. 1. Газожидкостные сепарационные устройства: а – с аксиально-лопаточным завихрителем; б – с тангенциально-лопаточным завихрителем потока газа (продольный разрез): 1 – корпус; 2 – лопаточный завихритель; 3 – узел подвода жидкости; 4 – комбинированный узел сепарации жидкости и газа

Данные значения коэффициентов крутки были выбраны на основе анализа промышленных аналогов и обеспечивали интенсивное вихреобразование, необходимое для эффективного диспергирования и сепарации в исследуемом диапазоне скоростей.

Скорость воздушного потока в щелях завихрителей изменялась в диапазоне от 22 до 46 м/с, а соотношение массовых расходов жидкой и газовой фаз было равно 1.0 кг/кг. Вязкость жидкости регулировалась в пределах 1–15 мПа·с путем добавления глицерина в воду, а поверхностное натяжение изменялось от 35 до 70 мН/м за счет введения поверхностно-активных веществ. При этом изменение плотности жидкости не превышало 5%. Выбранные диапазоны параметров охватывают типичные рабочие жидкости для мокрой газоочистки: вязкость 1–15 мПа·с соответствует водным растворам от чистой воды до вязких абсорбентов; поверхностное натяжение 35–70 мН/м охватыва-

ет жидкости от дистиллированной воды до водных растворов поверхностно-активных веществ, используемых в скрубберах для повышения смачиваемости пыли. Все эксперименты проводились при постоянной температуре рабочих сред 20 ± 0.5 °C, что обеспечивало воспроизводимость результатов.

Для экспериментального определения среднего объемно-поверхностного диаметра в условиях высокودинамичных вихревых течений применялся фотометрический метод прямого анализа дисперсного состава. В качестве фотометрического инструмента применялась система цифровой съемки с импульсной светодиодной (LED) подсветкой, а источника освещения – высокоинтенсивный светодиодный осветитель Cavilux Smart UHS с длительностью импульса до 10 нс и мощностью светового потока 200 Вт, что обеспечивало четкую фиксацию быстро движущихся капель без размытия. Регистрация изображений проводилась с помощью цифровой камеры Nikon Z6 Kit (максимальное разрешение 6048×4024), оснащенной макрообъективом Nikkor Z 24-70 f/4 S). Для исключения влияния внешнего освещения съемка осуществлялась в затемненной камере с полной синхронизацией по импульсу подсветки.

Для определения дисперсного состава в каждом опыте измеряли диаметры приблизительно 20 тыс. капель в диапазоне от 50 до 550 мкм. Предварительный анализ характера кривых распределения показал, что доля капель диаметром менее 50 мкм не превышает 1–3 % от общей массы орошаемой жидкости, поэтому их исключение из рассмотрения не влияет на точность определения диаметра Заутера. Капли размером более 550 мкм встречались единично (< 0.5% от общего числа) и также не учитывались. Обработка изображений выполнялась с использованием программы ImageJ (Wayne Rasband) с алгоритмами машинного обучения для автоматического распознавания и анализа размера и формы капель. Для валидации алгоритма распознавания капли использовались эталонные микросферы диаметром 100, 200 и 300 мкм. Разработанный алгоритм показал погрешность не более 3% при распознавании сферических частиц. Для минимизации ошибки, связанной с возможным отклонением формы капель от сферической, в алгоритм обработки был включен критерий округлости (> 0.9). Капли, не удовлетворяющие этому критерию, исключались из анализа. Каждый режим исследовался в трехкратной повторности с вычислением среднего арифметического и доверительного интервала (доверительная вероятность 0.95).

Результаты и их обсуждение

Получены дифференциальные кривые распределения капель жидкости по размерам на системе «воздух–вода» в вихревых устройствах: с аксиально-лопаточными (рис. 2а) и тангенциально-лопаточными (рис. 2б) завихрителями потока газа. Для всех исследованных режимных параметров наблюдается одномодальное распределение среднего (объемно-поверхностного) диаметра с максимумом в области 0.15–0.22 мм для аксиально-лопаточных завихрителей и 0.20–0.26 мм – для тангенциально-лопаточных. Как и предполагалось, повышение скорости газа в живом сечении завихрителя приводит к уменьшению среднего диаметра капель, что характеризуется смещением моды влево для обоих типов завихрителей.

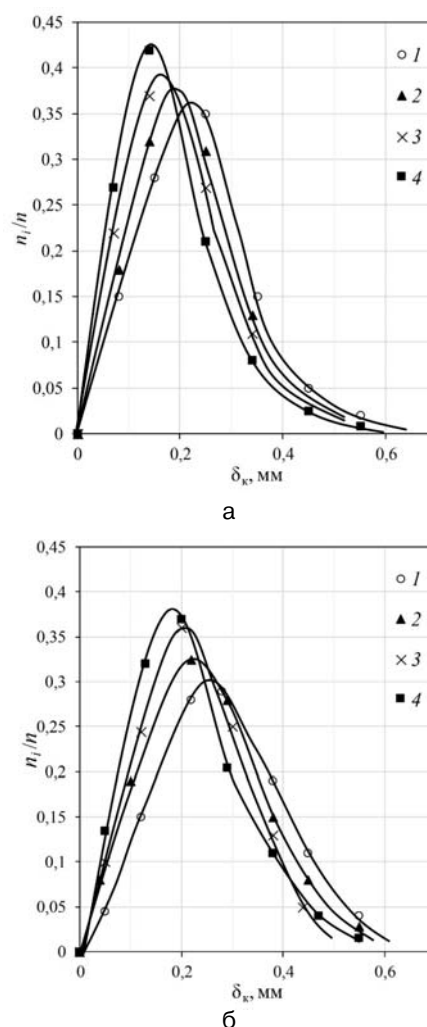


Рис. 2. Распределения капель орошающей жидкости в вихревом устройстве: а – с аксиально-лопаточным завихрителем; б – с тангенциально-лопаточным завихрителем при скорости газа $W_{г\text{в}}$, м/с; 1 – 22; 2 – 30; 3 – 38; 4 – 46

Сравнительный анализ различных конструкций вихревых сепарационных устройств показывает, что тангенциально-лопаточные завихрители обеспечивают большее значение модального диа-

метра в среднем на 17% при сопоставимых скоростях газа. Кривые распределения размеров капель для аксиально-лопаточных завихрителей демонстрируют более выраженную асимметрию (коэффициент асимметрии 0.8–1.2) по сравнению с тангенциальными (0.5–0.7). Более выраженная асимметрия распределения обусловлена неравномерностью поля скоростей вблизи оси завихрителя, где подводится жидкость. При аксиальном подводе жидкая фаза попадает в область с более высокими локальными скоростями газа, приводящими к дополнительному распаду капли на периферии. В тангенциальных завихрителях подвод жидкости осуществляется в закрученный поток вблизи стенки, где поле скоростей более однородно, что приводит к формированию капель большего размера и более узкому распределению их размеров.

Также при уменьшении скорости W_{ax} в два раза происходит уменьшение максимальной доли фракции капель приблизительно на 9% для аксиально-лопаточного завихрителя и на 15% для тангенциально-лопаточного (рис. 2).

Образованные капли характеризуются высокой степенью сферичности, стабильностью формы в рабочей зоне устройства и отсутствием вторичного распада. Это подтверждается отсутствием полимодальности распределений, что свидетельствует о достижении равновесного состояния, при котором силы поверхностного натяжения уравнивают аэродинамическое воздействие.

Исследование влияния физических характеристик жидкой фазы на ее дисперсность показало (рис. 3), что при увеличении вязкости в 15 раз средний объемно-поверхностный диаметр капли практически не изменяется для обоих типов завихрителей (в пределах погрешности измерений), в том числе и при увеличении скорости газа в 1.44 раза (для аксиального завихрителя). То есть в исследуемых устройствах преобладает инерционный режим распада капель над вязкостным.

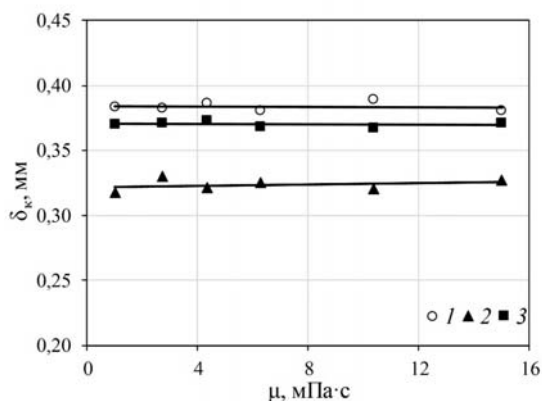


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра капли от вязкости жидкости для аксиально-лопаточного завихрителя: 1 – $W_{ax} = 32$ м/с; 2 – $W_{ax} = 46$ м/с; и тангенциально-лопаточного завихрителя: 3 – $W_{ax} = 32$ м/с

В то же время изменение поверхностного натяжения жидкости от 35 до 70 мН/м оказывает существенное влияние на диаметр капли по Заутеру, что представлено на рис. 4. Выявлено, что как для аксиальных, так и для тангенциальных лопаточных завихрителей двукратное увеличение поверхностного натяжения σ приводит к росту среднего диаметра капель и смещению кривой распределения в область больших размеров.

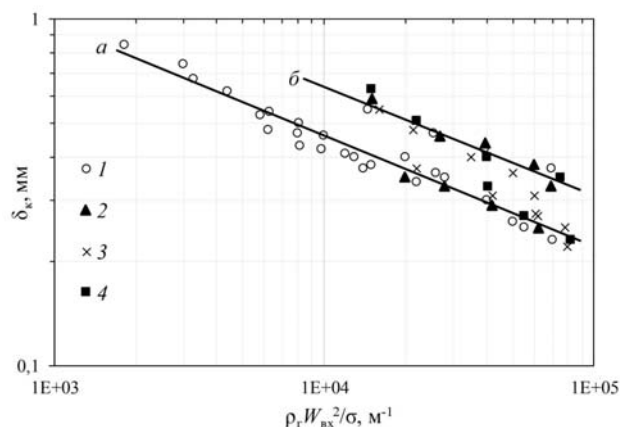


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра капель орошаемой жидкости δ_k в вихревых орошаемых устройствах с аксиально-лопаточными (а) и тангенциально-лопаточными (б) завихрителями от поверхностного натяжения жидкости σ , мН/м: 1 – 70; 2 – 58; 3 – 46; 4 – 35

Экспериментальные данные были систематизированы и представлены в виде критериальных зависимостей. Для вихревых орошаемых устройств с аксиально-лопаточными завихрителями была получена зависимость вида:

$$\frac{\delta_{32}}{D} = 0.054 \left(\frac{\rho_g W_{ax}^2 D}{\sigma} \right)^{-0.35}, \quad (2)$$

а с тангенциально-лопаточными завихрителями:

$$\frac{\delta_{32}}{D} = 0.066 \left(\frac{\rho_g W_{ax}^2 D}{\sigma} \right)^{-0.35}, \quad (3)$$

где D – диаметр устройства, м;

ρ_g – плотность газа, кг/м³;

W_{ax} – скорость газа в живом сечении завихрителя, м/с;

σ – поверхностное натяжение капли, мН/м.

Отклонение опытных данных от расчетных значений среднего диаметра капель не превышало 5%.

Сравнение кривых распределения, а также значений средних диаметров капель, полученных при одинаковых условиях в устройствах с аксиальными и тангенциальными лопаточными завихрителями, показывает, что для тангенциальных устройств капли орошающей жидкости крупнее,

что объясняется более низким уровнем скорости газа вблизи глухого торца завихрителя. Следует отметить, что при диспергировании орошающей жидкости получаются достаточно крупные капли, полная сепарация которых в вихревом устройстве не вызывает сомнений.

Данные зависимости позволяют определить степень диспергирования капель в вихревых сепарационных устройствах, что необходимо для нахождения площади межфазной поверхности и последующей оценки эффективности процессов мокрой газоочистки. Разработанные критериальные модели позволяют инженерам оптимизировать конструкции вихревых сепарационных устройств для промышленных приложений. Например, для очистки газа с высокой концентрацией частиц необходимо увеличить удельную поверх-

ность капель (выбрать режим с высокой скоростью газа и низким поверхностным натяжением), в то время как для сохранения орошения следует предпочесть тангенциальные завихрители. Кроме того, независимость диаметра капли от вязкости позволяет использовать более вязкие абсорбенты без изменения конструкции аппарата.

Таким образом, выбранный метод проведения эксперимента обеспечил комплексный анализ процесса диспергирования жидкости в вихревых сепарационных устройствах. Полученные критериальные зависимости и установленные закономерности позволяют проводить целенаправленный инженерный расчет и оптимизацию вихревых устройств для задач мокрой очистки газовых выбросов в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Makhmudov M.J., Yuldashev T.R. Cleaning of Industrial Emissions from Gas and Dispersive Particles // *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*.– 2023.– V.16, №2.– Pp.198-210.
2. Чагин О.В., Блиничев В.Н., Колобов М.Ю. Эффективность процесса мокрого пылеулавливания в аппаратах с различными типами контактных устройств // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*.– 2021.– №2(66).– С.89-93.
3. Дмитриева О.С., Харьков В.В., Николаев А.Н. Экспериментальное исследование очистки промышленных газов от пыли в вихревом скруббере // *Экология и промышленность России*.– 2025.– Т.29, №6.– С.4-10.
4. Акулич А.В., Лустенков В.М., Акулич А.А. Эффективные способы и вихревые аппараты для очистки пылегазовых выбросов от мелкодисперсных частиц // *Вестник Могилевского государственного университета продовольствия*.– 2018.– №1(24).– С.75-81.
5. Николаев А.Н., Нуртдинов Н.М., Харьков В.В. Эффективность инерционного осаждения частиц на каплях жидкости в полых вихревых аппаратах при очистке выбросов пищевых производств // *Вестник технологического университета*.– 2015.– Т.18, №3.– С.294-296.
6. Быков В.Н., Лаврентьев Т.Е. Разрушение пленки жидкости, стекающей с кромки пластины в сputном потоке газа // *Инженерно-физический журнал*.– 1976.– Т.31, №6.– С.1074-1078.
7. Даскал Ю.И. Метод расчета дисперсности двухфазного потока с учетом распада капель // *Известия вузов. Энергетика*.– 1983.– №5.– С.65-69.
8. Kharkov V.V. Mathematical modelling of thermolabile solutions concentration in vortex chamber // *Journal of Physics: Conference Series*.– 2018.– V.980.– P.012006.
9. Николаев А.Н., Дмитриева О.С., Харьков В.В. Определение дисперсного состава капель во вращающемся капельном слое вихревого сепарационного устройства // *Вестник технологического университета*.– 2024.– Т.27, №6.– С.90-93.

References

1. Makhmudov M.J., Yuldashev T.R. [Cleaning of industrial emissions from gas and dispersive particles]. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 2023, vol.16, no.2, pp.198-210.
2. Chagin O.V., Blinichev V.N., Kolobov M.Yu. *Effektivnost' protsessa mokrogo pyleulavlivaniya v apparatakh s razlichnymi tipami kontaknykh ustroystv* [Effectiveness of the wet dust collection process in apparatus with various types of contact devices]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Regionalnoe prilozhenie* [Modern science-intensive technologies. Regional application], 2021, no.2(66), pp.89-93.
3. Dmitrieva O.S., Kharkov V.V., Nikolaev A.N. *Eksperimental'noye issledovaniye ochistki promyshlennykh gazov ot pyli v vikhrevom skrubbere* [Experimental study of industrial dust gas cleaning using vortex scrubber]. *Ekologiya i promyshlennost Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2025, vol.29, no.6, pp.4-10.
4. Akulich A.V., Lustenkov V.M., Akulich A.A. [Effective methods and vortex apparatus for cleaning dust-gas emissions from fine particles]. *Vestnik Mogilevskogo gosudarstvennogo universiteta prodovolstviya* [Bulletin of Mogilev State University of Food], 2018, no.1(24), pp.75-81. (In Russian)
5. Nikolaev A.N., Nurtdinov N.M., Kharkov V.V. *Effektivnost' inertsiionnogo osazhdeniya chastits na kaplyakh zhidkosti v polykh vikhrevykh apparatakh pri ochistke vybrosov pishchevykh proizvodstv* [Efficiency of inertial particle deposition on liquid droplets in hollow vortex apparatus for food production emissions purification]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Technological University], 2015, vol.18, no.3, pp.294-296.
6. Bykov V.N., Lavrentyev T.E. *Razrusheniye plenki zhidkosti, stekayushchey s kromki plastiny v sputnom potoke gaza* [Destruction of a liquid film flowing from a plate edge in a co-current gas flow]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal* [Journal of Engineering Physics and Thermophysics], 1976, vol.31, no.6, pp.1074-1078.
7. Daskal Yu.I. *Metod rascheta dispersnosti dvukhfaznogo potoka s uchetom raspada kapel'* [Method for calculating the dispersity of a two-phase flow taking into account droplet breakup]. *Izvestiya vuzov*.

10. Дмитриева О.С., Харьков В.В., Николаев А.Н. Дисперсный состав жидкой фазы вихревого сепарационного устройства // Вестник технологического университета. – 2024. – Т.27, №5. – С.54-58.
11. Semiao V., Andrade P., Carvalho M. da G. Spray characterization: Numerical prediction of Sauter mean diameter and droplet size distribution // *Fuel*. – 1996. – V.75, №15. – Pp.1707-1714.
12. Зуев Ю.В. Математическая модель для расчета параметров факела распыла пневматической форсунки // Тепловые процессы в технике. – 2018. – Т.10, №5-6. – С.228-237.
13. Овчинников А.А., Харьков В.В. Описание структуры закрученных потоков в вихревых камерах // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, №23. – С.322-325.
8. Kharkov V.V. [Mathematical modelling of thermolabile solutions concentration in vortex chamber]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol.980, pp.012006.
9. Nikolaev A.N., Dmitrieva O.S., Kharkov V.V. *Opredeleniye dispersnogo sostava kapel' vo vrashchayushchemsya kapel'nom sloye vikhrevogo separatsionnogo ustroystva* [Determination of droplet size distribution in a rotating droplet layer of a vortex separation device]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Technological University], 2024, vol.27, no.6, pp.90-93.
10. Dmitrieva O.S., Kharkov V.V., Nikolaev A.N. *Dispersnyi sostav zhidkoy fazy vikhrevogo separatsionnogo ustroystva* [Dispersed composition of the liquid phase of a vortex separation device]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Technological University], 2024, vol.27, no.5, pp.54-58.
11. Semiao V., Andrade P., Carvalho M.da G. [Spray characterization: Numerical prediction of Sauter mean diameter and droplet size distribution]. *Fuel*, 1996, vol.75, no.15, pp.1707-1714.
12. Zuev Yu.V. *Matematicheskaya model' dlya rascheta parametrov fakela raspyla pnevmaticheskoy forsunki* [Mathematical model for calculating spray torch parameters of a pneumatic nozzle]. *Teplovyie protsessy v tekhnike* [Heat Processes in Engineering], 2018, vol.10, no.5-6, pp.228-237.
13. Ovchinnikov A.A., Kharkov V.V. *Opisaniye struktury zakruchennykh potokov v vikhrevykh kamerakh* [Description of the structure of swirled flows in vortex chambers]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.23, pp.322-325.

Р. В. Абражеев (к.х.н., доц.), Н. И. Куанчу Нжеуджи (асп.),
О. В. Нипрук (д.х.н., проф.), Е. В. Елипашева (к.х.н., доц.)

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Br, I, Mo, W И Cr В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
кафедра аналитической и медицинской химии химического факультета
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23; e-mail: abrazheev@chem.unn.ru

R. V. Abrazheev, N. N. I. Kuanchu, O. V. Nipruk, E. V. Elipasheva

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF Br, I, Mo, W AND Cr IN AQUEOUS SOLUTIONS

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

23, Prospekt Gagarina Str., 603022, Nizhnyi Novgorod, Russia; e-mail: abrazheev@chem.unn.ru

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения Br, I, Mo, W и Cr в водных растворах. Построены градуировочные графики для определения названных элементов при различных характеристических длинах волн. Наименьшее значение предела обнаружения достигнуто для молибдена (по линии K_{α}) – $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, наибольшее – для иода (по линии K_{α}) – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наибольшая относительная случайная погрешность составила 6% для иода (по линии K_{α}), для остальных элементов она в пределах 1–3%. Установлено сильное взаимное мешающее влияние элементов на результаты совместного определения, при этом иод сильнее мешает определению брома, чем наоборот, и молибден сильнее мешает определению вольфрама.

Ключевые слова: взаимное мешающее влияние элементов; водные растворы; градуировочные графики, определение брома, иода, молибдена, вольфрама и хрома; рентгенофлуоресцентный метод; способ добавок; сравнение характеристических линий

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – современный метод, позволяющий определять значительное число химических элементов. К достоинствам метода следует отнести простую пробоподготовку, экспрессность, прецизионность, неразрушающий характер, малую зависимость от химической формы нахождения определяемого элемента в пробе, возможность определения нескольких аналитов без их отделения друг от друга. Существенным недостатком РФА является матричный эффект, возникающий, как правило, в результате поглощения характеристического излучения определяемого элемента атомами сопутствующих элементов.

A method for the X-ray fluorescence determination of Br, I, Mo, W, and Cr in aqueous solutions has been developed. Calibration graphs were constructed for the determination of the mentioned elements using different characteristic wavelengths. The lowest detection limit was achieved for molybdenum (K_{α} line) – $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, whereas the highest was obtained for iodine (K_{α} line) – $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L. The highest relative random error was 6% for iodine (K_{α} line); for the other elements it ranged within 1–3%. Strong mutual interference effects of the elements on each other's determination were established, with iodine interfering more strongly with the determination of bromine than vice versa, and molybdenum interfering more strongly with the determination of tungsten.

Key words: aqueous solutions; calibration graphs; comparison of characteristic lines; determination of bromine, iodine, molybdenum, tungsten, and chromium; mutual interference of elements; standard addition method; X-ray fluorescence method

Анализ литературных источников, опубликованных в последние годы, показал, что рентгенофлуоресцентный метод активно применяется для определения широкого круга металлов в различных объектах. Так, экспресс-анализ снежного покрова в промышленных зонах с помощью РФА позволил определить содержание Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и V ¹. Определение золота в драгоценных сплавах выполнено авторами ². Они установили, что в присутствии Ag, Cu, Zn, Ni и Pd растёт погрешность анализа, и использовали многофакторный регрессионный подход для ее снижения. Методом РФА было установлено ³, что вследствие селективного выщелачивания Cu и Pb с поверхности древних серебряных монет содержание серебра в патине превышало объемное содержание до

Дата поступления 17.12.25

30%, что свидетельствует о необходимости применения методов профилирования по глубине (например, микро-РФА) или анализа шлифов в исследованиях культурного наследия. Определение следовых количеств Fe и Cr в сверхтонкой алюминиевой фольге, выполненное в работе ⁴, выявило занижение результатов вследствие неучтенного самопоглощения. Авторы предложили снизить его, учитывая толщину фольги, что обеспечило точность контроля. В работе с использованием волнодисперсионного РФА показано ⁵, что повышенное содержание K и Rb в глинах снижает температуру обжига и увеличивает пористость керамических изделий.

Важной особенностью РФА-анализа является возможность неразрушающего исследования. В работе ⁶ предложена рентгенофлуоресцентная методика определения Mo и Co в цементированных карбидах без разрушения образцов, что сократило время анализа более чем на 75%.

Рентгенофлуоресцентный анализ применяется и в исследовании проб с органической матрицей. В работе ⁷ было определено содержание Fe и Zn в металлоорганических соединениях, а использование программного обеспечения ALPHA-VRA-30 обеспечило высокую точность результатов, особенно с учетом частичного перекрытия аналитических линий определяемых элементов. Полимерные гидрогели, используемые для очистки воды, были непосредственно (без элюирования) проанализированы РФА ⁸, что подтвердило эффективное совместное удержание Fe, Mn, Cu, Cr, Co и Ni.

Кроме твердых проб, объектами рентгенофлуоресцентного анализа могут быть и жидкие среды. В работе ⁹ анализированы цинксодержащие хелатные комплексы, как в форме твердых излучателей, так и в форме водных растворов. Было показано, что при анализе растворов снижается влияние Ca и Fe на результаты определения цинка.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа в экологических исследованиях позволяет реконструировать исторические тенденции загрязнения и выявлять антропогенные источники металлов. Анализ кернов верховых болот Архангельской области методом энергодисперсионного РФА показал повышенные концентрации Ti, Cr, Pb в верхних слоях, коррелирующие с деятельностью металлургических комбинатов по переработке сульфидных руд ¹⁰. Анализ таежных почв полуострова Ямал после лесных пожаров разного возраста (7, 23 и 30 лет) не выявил значимых долгосрочных изменений концентраций Fe, Mn и Cr, что позволило предположить авторам ¹¹, что в олиготрофных северных экосистемах тяжелые металлы остаются относительно инертными. При анализе городских почв установлено ¹², что существенными факторами, влияющими на концент-

рации Pb, Zn и Cu, являются количества общего органического углерода и карбонатов, меняющие вымываемость и биодоступность металлов. Исследование *Achillea millefolium* (тысячелистника обыкновенного) с применением энергодисперсионного РФА и гамма-спектрометрии выявило ¹³, что участки с высоким содержанием Zn и Mn систематически характеризовались низкими концентрациями Cd и Pb, что, возможно, указывает на конкурентное ингибирование поглощения в корнях растений.

Содержание неметаллов также является предметом рентгенофлуоресцентного анализа. В работе ¹⁴ авторы предложили методику определения иода в молоке, отметив высокую экспрессность определения, отсутствие этапов лиофилизации или кислотного разложения пробы. В работе ¹⁵ показана пригодность метода РФА для определения микрограммовых масс иода в поливитаминных таблетках, со случайной погрешностью не более нескольких процентов. Авторы ¹⁶ выполнили определение Br, Cl, F, P, S в почвах и донных отложениях, показав наличие спектральных и матричных помех. В статье ¹⁷ была предложена методика с применением портативного РФА анализатора для обнаружения брома как маркера антипиреновых строительных пен, что позволило надежно различать строительные изоляционные материалы и упаковочные пены, встречающиеся в окружающей среде. В ¹⁸ разработана методика определения брома и иода в почвах с использованием вторичных мишеней (Mo и Al₂O₃), снижающем спектральные помехи.

Таким образом, РФА широко применяется при исследовании горных пород и почв, металлов, их сплавов, фармацевтических продуктов, которые являются, главным образом, твердыми объектами. Для анализа растворов рентгенофлуоресцентный метод применяется реже, поэтому работа, которая посвящена рентгенофлуоресцентному определению ионов в растворе, является актуальной.

Целью настоящей работы являлась оценка возможностей рентгенофлуоресцентного метода для анализа водных растворов, содержащих Br, I, Mo, W, Cr.

Материалы и методы

Градуировочные растворы приготовили, растворив навески соответствующих солей (бромид калия, иодида натрия, молибдата аммония, вольфрамата натрия, нитрата хрома) квалификации чистоты «х.ч.», взятые на весах AND GR-200, в дистиллированной воде. Приготовленные растворы галогенидов стандартизировали аргентометрическим титрованием (метод Фольгарда), растворы ионов металлов – комплексонометричес-

ким титрованием (Cr – обратным титрованием солью цинка, Mo и W определяли после восстановления). Аликвоты разбавленных в желаемое число раз растворов индивидуальных солей, их смесей (при исследовании взаимного влияния) или объектов анализа помещали в кювету, дно которой затягивали полипропиленовой пленкой, прозрачной для рентгеновского излучения. Аналитический сигнал (скорость счета в тыс. импульсов в секунду на микроампер – cps/ μ A) измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-900. Управление прибором, задание условий измерения, сбор и обработку результатов проводили с помощью установленного на персональном компьютере программного обеспечения. Полученные результаты фиксировали.

Результаты и обсуждение

Программное обеспечение спектрометра EDX-900 позволяет выполнять определение рассматриваемых элементов при нескольких линиях. Их характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1
Условия определения изучаемых элементов методом РФА на EDX-900*

Элемент	Аналитическая линия	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
Cr	K_{α}	5.4	5.22–5.62
	K_{β}	5.9	5.74–6.14
W	L_{α}	8.4	8.2–8.6
Br	K_{α}	11.9	11.66–12.16
	K_{β}	13.3	13.04–13.54
Mo	K_{α}	17.5	17.20–17.70
	K_{β}	19.6	19.38–19.88
I	K_{α}	28.5	28.12–28.92
	K_{β}	32.3	31.78–32.78

* В порядке возрастания энергии аналитической линии.

Из таблицы следует, что определение изучаемых элементов, за исключением W, может быть выполнено, по крайней мере, по двум линиям. Энергия линий K_{α} и K_{β} вольфрама слишком велика и поэтому на EDX-900 их использовать нельзя. Очевидно, что возможности анализа по разным линиям одного элемента будут отличаться.

Для построения градуировочных графиков были приготовлены серии растворов KBr, NaI, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Na_2WO_4 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Растворы анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900 в выбранных условиях. По полученным данным строили зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации элемента в растворе – градуировочные графики.

На рис. 1 в качестве примера представлен градуировочный график для определения молибдена.

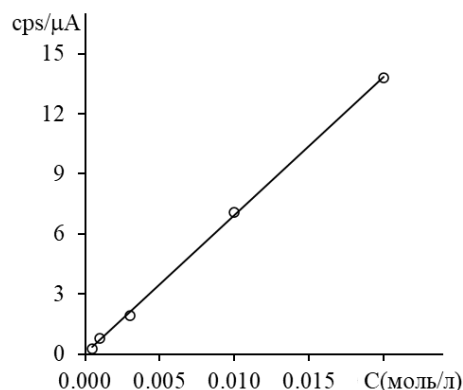


Рис. 1. Градуировочный график для определения Mo в водных растворах: EDX-900; напряжение на трубке 50 кВ; линия Mo K_{α} ; время регистрации 100 с

По полученным данным рассчитали уравнения градуировочных графиков для определения выбранных элементов методом наименьших квадратов (табл. 2). Для всех изученных линий в рассматриваемой области концентраций элементов выполняется прямо пропорциональная зависимость интенсивности от концентрации с высокими значениями коэффициентов детерминации – не менее 0.98. Это подтверждает пригодность выбранного подхода к анализу. В целом, для однотипных линий наблюдается соответствие полученных результатов известным закономерностям – в РФА чем выше молярная масса элемента, тем более низкие концентрации обычно можно определять. Исключение представляет иод, для которого угловой коэффициент при обеих линиях меньше, чем для брома. Кроме того, для одного и того же элемента угловые коэффициенты для линий K_{α} превышают аналогичные величины для K_{β} и, тем более, для L_{α} . Так, при линиях L_{α} определение хрома и брома в выбранном интервале концентраций невозможно из-за маленьких значений измеряемых аналитических сигналов. Это объясняет тот факт, что в программном обеспечении в большинстве случаев именно линии K_{α} являются рекомендуемыми «по умолчанию» при определении изучаемых элементов, а другие следует выбирать вручную.

Оценили относительную погрешность результатов измерений при концентрациях, соответствующих линейной области градуировочных графиков. Из полученных данных следует, что определение хрома и молибдена можно проводить с погрешностью не более 1–2 %. Наибольшее значение погрешности наблюдалось при определении иода – около 6%, что, в целом, связано с невысокой интенсивностью линии.

Сравнение угловых коэффициентов в уравнениях графиков, которые представляют собой коэф-

Параметры градуировочных зависимостей для определения Cr, Br, Mo, I и W в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом на EDX-900 по доступным аналитическим линиям (EDX-900, напряжение на трубке 50 кВ, время регистрации 100 с)

Определяемый элемент	Объект анализа, раствор	Уравнения градуировочных графиков ($n=5$, $P=0.95$)*	Коэффициент детерминации R^2
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$y_{K_\alpha} = (49.3 \pm 0.4)x$ $y_{K_\beta} = (8.6 \pm 0.1)x$	0.9998
Br	KBr	$y_{K_\alpha} = (3.5 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$ $y_{K_\beta} = (60 \pm 2)x$	0.9971
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$y_{K_\alpha} = (6.9 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$ $y_{K_\beta} = (59 \pm 7)x$ $y_{L_\alpha} = (1.00 \pm 0.02)x$	0.9994
I	NaI	$y_{K_\alpha} = (14 \pm 1)x$ $y_{K_\beta} = (3.0 \pm 0.2)x$	0.9821
W	Na_2WO_4	$y_{L_\alpha} = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$	0.9929

* y – интенсивность рентгеновской флуоресценции, cps/A; x – молярная концентрация элемента в анализируемом растворе.

фициенты чувствительности, позволяет делать предварительные выводы о возможности методик определения в области низких концентраций, однако, для объективной оценки необходимо установить пределы обнаружения. С этой целью измерили интенсивность 50 холостых проб (дистиллированной воды) при выбранных условиях анализа. Проверили подчинение результатов измерения рентгеновской флуоресценции холостого опыта нормальному распределению с помощью коэффициентов асимметрии и эксцесса. Предел обнаружения оценивали по предварительно рассчитанному уравнению градуировочного графика с учетом утроенного стандартного отклонения сигнала холостого опыта (табл. 3).

Таблица 3

Пределы обнаружения элементов в водных растворах (EDX-900, напряжение на трубке 50 кВ, время регистрации 100 с)

Элемент	Линия	C_{min} , моль/л
Mo	K_α	$3 \cdot 10^{-7}$
W	L_α	$1 \cdot 10^{-6}$
Br	K_α	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	K_α	$2 \cdot 10^{-6}$
I	K_α	$4 \cdot 10^{-6}$

Видно, что наиболее низкие пределы обнаружения наблюдаются при линии K_α для молибдена и вольфрама, а наиболее высокий предел обнаружения – для иода. Более низкая чувствительность определения вольфрама по сравнению с молибденом связана с тем, что определение вольфрама проводится по линии L_α а определение молибдена и остальных в данной работе – по линии K_α . Линии K имеют в целом более высокую интенсивность по сравнению с линиями L . Использование линии K для определения вольфрама недоступно из-за ее высокой энергии (58.9 кэВ).

Наличие мешающего влияния устанавливали по итогам сравнения результатов анализа смешанных растворов солей и растворов индивиду-

альных солей таких же концентраций с помощью простого теста Стьюдента. Установили, что как при одновременном присутствии брома и иода, так и при одновременном присутствии молибдена и вольфрама в анализируемом растворе наблюдается занижение измеряемого аналитического сигнала. Это может быть связано с поглощением характеристического излучения определяемого элемента в присутствии сопутствующего. Сила влияния возрастает с ростом концентрации обоих элементов: при концентрации определяемого элемента порядка 0.05 моль/л влияние проявляется при содержании мешающего 20–70 % (в зависимости от элемента и аналитической линии) от определяемого, при концентрации 10^{-4} моль/л мешающее влияние начинает проявляться при полутора-двухкратном избытке. В целом, мешающее влияние брома на результаты определения иода проявляется в меньшей степени, чем мешающее влияние иода на результаты определения брома, также установлено, что вольфрам сильнее мешает определению молибдена, чем наоборот.

С учетом значительного мешающего влияния, анализ реальных объектов выполняли способом добавок, для чего растертую навеску витаминно-минерального комплекса отечественного производства с заявленными в описании препарата концентрациями элементов (образец №1) обработали азотной кислотой, разбавили в мерной колбе дистиллированной водой и отфильтровали. Приготовили серию растворов с одинаковым содержанием анализируемого раствора и возрастающим объемом стандартного раствора молибдата аммония. Результаты измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции серии растворов использовали для расчета содержания молибдена в препарате. При анализе морской соли (образец №2) на содержание иода и брома ее точную навеску растворили в мерной колбе в дистиллированной

воде. Серию растворов приготовили и результаты обрабатывали способом, аналогичным вышеописанному. Результаты анализа представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты анализа реальных объектов способом добавок (EDX-900)

Образец	Элемент	Определено ($n=3, P=0.95$)
№1	Mo	115±15 мкг в таблетке
№2	Br	$(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \%$
	I	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \%$

Литература

1. Мельниченко М.А. Определение содержания токсикантов в твердой фазе снега методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии // Актуальные вопросы современной науки. – 2021. – №2. – С.24-27.
2. Хабеев И.А., Царенко В.А., Хабеев С.И., Чехмарев В.С., Грузенкин Д.В. Разработка и внедрение методики рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах в аналитическом центре ОАО «Крастцветмет» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т.86, №6. – С.14-23.
3. Федан П.В., Мухаметшин Д.Г., Храменкова Р.Х., Ситдилов А.Г. Химический состав серебряных монет второй половины XIV-первой трети XV вв., имевших хождение в болгарском улусе // Археология евразийских степей. – 2020. – №5. – С.214-226.
4. Патент №2781625 РФ. Способ рентгенофлуоресцентного определения содержания примесей металлов в тонких металлических фольгах / Калинин Б.Д. // Изобретения. Полезные модели. – 2022. – №29.
5. Курьян Н.Н., Ануфрик С.С., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Спектральный анализ элементного состава керамической плитки производства ОАО «Керамин» // Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. – 2017. – Т.7, №1. – С.69-78.
6. Таланова В.Н., Лепендина О.Л., Китаева Д.Х., Кабаева Н.М., Таказова Р.У., Буяновская А.Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание кобальта и молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т.87, №8. – С.12-18.
7. Лукьянова О.П., Казеев К.Ш., Шерстнев А.К., Колесников С.И. Содержание тяжелых металлов в почвах кладбищ // Гигиена и санитария. – 2023. – Т.102, №1. – С.22-28.
8. Симакина Я.И., Кузьмина Т.Г., Сенин В.Г. Исследование сорбционных свойств полимерных гидрогелей на основе акриламида спектральными методами анализа // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т.76, №11. – С.997-1003.
9. Марухленко А.В., Максимова Т.В., Плетенева Т.В., Морозова М.А. Разработка и валидация методики количественного определения цинка в его хелатных комплексах с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т.10, №4. – С.154-161.
10. Яковлев Е.Ю., Дружинина А.С., Дружинин С.В., Бедрин Д.Д., Орлов А.С., Спиров Р.К., Мищенко Е.В., Жуковская Е.В. Оценка физико-химических

Полученные результаты по содержанию молибдена соответствуют данным, приведенным в аннотации на препарат (образец №1, паспортное содержание молибдена 100±8 мкг на таблетку).

Результаты определения брома и иода в морской соли не противоречат имеющейся в доступных источниках информации по ее составу. Это подтверждает пригодность способа добавок при анализе реальных объектов сложного состава и в целом метода РФА для решения поставленных задач.

References

1. Mel'nichenko M.A. *Opreделение soderzhaniya toksikantov v tverдой faze snega metodom rentgenofluorestsentnoy spektrometrii* [Determination of the content of toxicants in the snow solid phase by X-ray fluorescence spectrometry]. *Aktual'nye voprosy sovremennoi nauki* [Current issues of modern science], 2021, no.2, pp.24-27.
2. Khabeev I.A., Tsarenko V.A., Khabeev S.I., Chekhmarev V.S., Gruzenkin D.V. *Razrabotka i vnedrenie metodiki rentgenofluorestsentnogo opredeleniya zolota v yuvelirnykh splavakh v analiticheskom tsentre OAO «Krastsvetmet»* [Development and implementation of X-ray fluorescence technique for gold determination in jewelry alloys at the analytical center of the JSC «Krastsvetmet»]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Material diagnostics], 2020, vol.86, no.6, pp.14-23.
3. Fedan P.V., Mukhametshin D.G., Khrumchenkova R.Kh., Sitdikov A.G. *Khimicheskii sostav serebrianykh monet vtoroy poloviny XIV pervoy treti XV vv., imevshikh khozhdenie v bolgarskom uluse* [Chemical composition of silver coins of the second half of 14th - first third of 15th centuries in circulation in the bolgar ulus]. *Arkheologiya evraziiskikh stepey* [Archaeology of the Eurasian steppes], 2020, no.5, pp.214-226.
4. Kalinin B.D. *Sposob rentgenofluorestsentnogo opredeleniya soderzhaniya primesey metallov v tonkikh metallicheskiikh fol'gakh* [Method for X-ray fluorescent determination of content of metal impurities in thin metal foils]. Patent RF no.2781625, 2022.
5. Kur'yan N.N., Anufrik S.S., Znosko K.F., Zhukova I.I. *Spektral'nyi analiz elementnogo sostava keramicheskoi plitki proizvodstva OAO «Keramin»* [Spectral analysis of the elemental composition of the ceramic tiles produced by JSC «Keramin»]. *Vestnik Grodnenskogo gosudarstvennogo universiteta imeni Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematika. Fizika. Informatika, vychislitel'naya tekhnika i upravlenie* [Bulletin of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 2. Mathematics. Physics. Computer Science, Computer Engineering, and Control], 2017, vol.7, no.1, pp.69-78.
6. Talanova V.N., Lependina O.L., Kitaeva D.Kh., Kabaeva N.M., Takazova R.U., Buyanovskaya A.G. *Ekspress-metod rentgenofluorestsentnogo analiza interkaliatsionnykh soedinenii na soderzhanie kobal'ta i molibdena* [Rapid X-ray fluorescence analysis of intercalation compounds for molybdenum and cobalt content]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Material diagnostics], 2021, vol.87, no.8, pp.12-18.
7. Luk'yanova O.P., Kazeev K.Sh., Sherstnev A.K., Kolesnikov S.I. *Soderzhanie tiazhelykh metallov v pochvakh kladbishch* [The content of heavy metals in the soils of cemeteries]. *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation], 2023, vol.102, no.1, pp.22-28.
8. Simakina Y.I., Kuz'mina T.G., Senin V.G. [Study of sorption properties of acrylamide-based polymer

- параметров и распределения металлов в верховом болоте Архангельской области // Успехи современного естествознания. – 2020. – №5. – С.115-120.
11. Печкин А.С., Шинкарук Е.В., Печкина Ю.А., Красненко А.С., Колесников Р.А. Содержание тяжелых металлов и металлоидов в пирогенных северотаежных почвах Надым-Пур-Тазовского междуречья // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. – 2021. – №2. – С.112-123.
 12. Плахов Г.А., Безуглова О.С., Тагивердиев С.С., Горбов С.Н. Взаимосвязь свинца, цинка и меди с органическим веществом и карбонатами в городских почвах (на примере Ростова-на-Дону) // Агроэкоинфо. – 2023. – №4. – С.1-12.
 13. Каликина И.Ю., Турышев А.Ю., Белоногова В.Д., Курицын А.В., Пучнина С.В., Бuzмакова Н.А. Применение рентгенофлуоресцентного и радиационного методов для анализа лекарственного растительного сырья на примере *Achilleae Millefolii Herba* // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2023. – Т.12, №S4. – С.104-111.
 14. Visentin E., Niero G., De Marchi M. Assessment of energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) for quantification of iodine in non-lyophilized milk // Food Chemistry. – 2023. – V.429. – P.136892.
 15. Wu M. Feasibility Study of Portable X-ray Fluorescence (pXRF) for the Determination of Iodine in Pharmaceutical Products // Spectroscopy. – 2019. – V.34, №4. – Pp.40-44.
 16. Hao W., Lu B., Lu S., Zhang T. Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet // Yejin Fenxi. – 2021. – V.41, №4. – Pp.27-33.
 17. Gao G.H.Y., Helm P., Baker S., Rochman Ch.M. Bromine content differentiates between construction and packaging foams as sources of plastic and microplastic pollution // ACS EST Water. – 2023. – V.3, №3. – Pp.876-884.
 18. Tokoro M., Zhiyuan Sh., Yamaji I., Takaku Yu., Sakaguchi A., Hokura A. Quantitative analysis of iodine and bromine in soil using an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer with three-dimensional polarized optics // Analytical Sciences. – 2024. – V.40, №6. – Pp.1157-1166.
 9. Marukhlenko A.V., Maksimova T.V., Pleteneva T.V., Morozova M.A. *Razrabotka i validatsiya metodiki kolichestvennogo opredeleniya tsinka v ego khelatnykh kompleksakh s ispol'zovaniem energodispersionnoy rentgenofluorescentnoi spektroskopii* [Development and validation of method for the quantitative determination of zinc in its chelate complexes using energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* [Development and registration of medicines], 2021, vol.10, no.4. pp.154-161.
 10. Yakovlev E.Yu., Druzhinina A.S., Druzhinin S.V., Bedrina D.D., Orlov A.S., Spirov R.K., Mishchenko E.V., Zhukovskaya E.V. *Otsenka fiziko-khimicheskikh parametrov i raspredeleniya metallov v verkhovom bolote Arkhangel'skoi oblasti* [Assessment of physicochemical parameters and metal distribution in bog of the Arkhangel'sk region]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2020, no.5. pp.115-120.
 11. Pechkin A.S., Shinkaruk E.V., Pechkina Iu.A., Krasnenko A.S., Kolesnikov R.A. *Soderzhanie tiazhelykh metallov i metalloidov v pirogennykh severotaezhnykh pochvakh Nadym-Pur-Tazovskogo mezhdurech'ya* [The content of heavy metals and metalloids in pyrogenic northern taiga soils of the Nadym-Pur-Taz interfluvial]. *Nauchnyi vestnik Yamalo-Nenetskogo avtonomnogo okruga* [Scientific Bulletin of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug], 2021, no.2, pp.112-123.
 12. Plakhov G.A., Bezuglova O.S., Tagiverdiev S.S., Gorbov S.N. *Vzaimosvyaz' svintsa, tsinka i medi s organicheskimi veshchestvami i karbonatami v gorodskikh pochvakh (na primere Rostova-na-Donu)* [Interrelation of lead, zinc, and copper with organic matter and carbonates in urban soils (a case study of Rostov-on-Don)]. *Agroekoinfo*, 2023, no.4, pp.1-12.
 13. Kalikina I.Yu., Turyshev A.Yu., Belonogova V.D., Kuritsyn A.V., Puchnina S.V., Buzmakova N.A. *Primenenie rentgenofluorescentnogo i radiatsionnogo metodov dlya analiza lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya na primere Achilleae Millefolii Herba* [Application of X-ray fluorescence and radiation methods for the analysis of medicinal plant raw materials on the example of *Achilleae Millefolii Herba*]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* [Development and registration of medicines], 2023, vol.12, no S4, pp.104-111.
 14. Visentin E., Niero G., De Marchi M. [Assessment of energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) for quantification of iodine in non-lyophilized milk]. *Food Chemistry*, 2023, vol.429, p.136892.
 15. Wu M. [Feasibility Study of Portable X-ray Fluorescence (pXRF) for the Determination of Iodine in Pharmaceutical Products]. *Spectroscopy*, 2019, vol.34, no.4, pp.40-44.
 16. Hao W., Lu B., Lu S., Zhang T. [Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet]. *Yejin Fenxi*, 2021, vol.41, no.4, pp.27-33.
 17. Gao G.H.Y., Helm P., Baker S., Rochman Ch.M. [Bromine content differentiates between construction and packaging foams as sources of plastic and microplastic pollution]. *ACS EST Water*, 2023, vol.3, no.3, pp.876-884.
 18. Tokoro M., Zhiyuan Sh., Yamaji I., Takaku Yu. et al. [Quantitative analysis of iodine and bromine in soil using an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer with three-dimensional polarized optics]. *Analytical Sciences*, 2024, vol.40, no.6, pp.1157-1166.