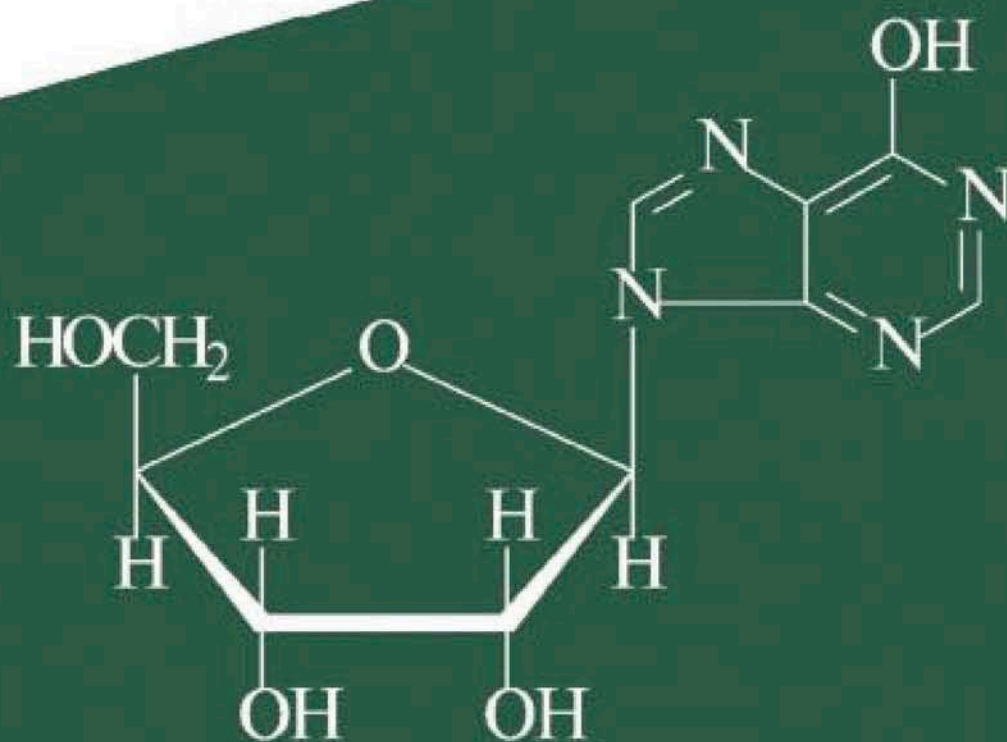


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 32 №4 2025

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 15.12.2025. Дата выхода в свет 23.12.2025.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 14,4. Тираж 500 экз. Заказ №141.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

Бочкор С. А., Кузнецов В. В.
Гетероаналоги циклогексана с фрагментом O–X–O
(X = C, B, Si): сравнительная конформационная
динамика гетероциклического кольца

5 Bochkor S. A., Kuznetsov V. V.
Heteroanalogues of Cyclohexane with the Fragment O–X–O
(X = C, B, Si): Comparative Conformational
Dynamic of Heterocyclic Ring

Кулешина Г. З., Хуснутдинова Н. С.,
Султанова Р. М., Атаманов М. С.
Влияние микроволнового излучения
на NH-алкилирование 2-замещенных имидазолинов

12 Kuleshina G. Z., Khusnutdinova N. S.,
Sultanova R. M., Atamanov M. S.
Effect of Microwave Radiation
on NH-Alkylation of 2-Substituted Imidazolines

Адзияхметова С. Л., Руковицина В. М.,
Поздняков Д. И., Оганесян Э. Т.
Селективное определение антиоксидантной активности
объектов синтетического происхождения
амперометрическим методом

18 Adzhiakhmetova S. L., Rukovitsina V. M.,
Pozdnyakov D. I., Oganessian E. T.
Selective Determination of Antioxidant Activity
of Objects of Synthetic Origin
by the Amperometric Method

Мамедбейли Э. Г., Удалова Е. А., Гаджиева Г. Э.,
Аюбов И. Г., Исмайлова С. В., Гасимова Ф. И.
Успехи в области получения и изучения тритерпенов

23 Mammadbayli E. H., Udalova E. A., Hajiyeve G. A.,
Ayyubov I. H., Ismayilova S. V., Gasymova F. I.
Advances in the Production and Study of Triterpenes

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Туркова Е. В., Кичатов К. Г.,
Просочкина Т. Р., Вильданов Ф. Ш.
Полимерные материалы на основе полипропилена
и эпоксидных добавок, полученных из растительного сырья

30 Turkova E. V., Kichatov K. G.,
Prosochkina T. R., Vildanov F. Sh.
Polypropylene-Based Materials
with Bio-Derived Epoxy Additives

Бадикова А. Д., Григорьева С. С., Ягудина С. У.,
Борисов И. М., Шадрина П. Н., Павлик А. С.
Исследование процесса десорбции наномаркера
с поверхности пропанта

36 Badikova A. D., Grigoryeva S. S., Yagudina S. U.,
Borisov I. M., Shadrina P. N., Pavlik A. S.
Study of the Process of Desorption of Nanomarker
from the Surface of Proppant

Бабаев Э. Р., Мамедова П. Ш., Муштагова Ф. Г.
Биодесульфуризация нефти и нефтепродуктов
в современных условиях

40 Babaev E. R., Mamedova P. Sh., Mushtagova F. G.
Biodesulfurization of Oils and Petroleum Products
in Modern Conditions

Юдинцев С. В., Пимерзин А. А.
Изучение влияния фосфора на каталитическую активность
и физико-химические свойства CO-Mo/Al₂O₃
катализаторов гидроочистки

47 Yudintsev S. V., Pimerzin A. A.
Study of the Effect of Phosphorus on the Catalytic Activity
and Physico-Chemical Properties
of CO-Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts

Алмохамад А. М., Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А.
Особенности термokatалитического облагораживания
тяжелых нефтяных остатков

53 Almohamad A. M., Kemalov A. F., Kemalov R. A.
Features of Thermocatalytic Refining
of Heavy Oil Residues

Кошель С. Г., Лебедева Н. В.,
Алешина Н. Ю., Хлебникова Т. Д.
Синтез биоцидных присадок фенольного типа
для смазочно-охлаждающих жидкостей

59 Koshel S. G., Lebedeva N. V.,
Aleshina N. Y., Khlebnikova T. D.
Synthesis of Phenolic Biocidal Additives
for Cutting Fluids

Раздел 2.6.10.

Кичатов К. Г., Ахметова И. И.,
Ивлев А. К., Просочкина Т. Р.
**Исследование влияния добавок
на степень кристалличности филамента
на основе полиэтилена высокого давления**

Раздел 2.6.12.

Кузнецов Д. М., Сундукова Н. Г.,
Ганцев А. В., Кучкина В. О.
**Статистические исследования особенностей физических
свойств графитированных углеродных материалов**

Муртазин Ф. Р., Евдокимова Н. Г., Левина Т. М.,
Ибрагимов И. Г., Сидоров Г. М.
**Прогнозирование свойств нефтяных битумов и подбор
оптимальных технологических параметров на основе
математического моделирования**

Кабыш И. А., Ахметов Р. Ф., Набиева А. Р.,
Шамова Н. А., Ибрагимов И. Г.
**Современные методы оптимизации
технологии сжижения природного газа**

Раздел 2.6.13.

Бадьин Ю. А., Вершинин О. А., Ящук В. М.
**Обеспечение снижения рисков и увеличения
межремонтных пробегов на примере технологических печей
установки нефтеперерабатывающего завода**

Муллабаев К. А., Чуракова С. К., Сидоров Г. М.
**Расчетное исследование гидродинамики распределителей
дисперсной фазы в экстракционных аппаратах**

Хайдарова Л. М., Маннанов Т. И.
**Исследование влияния геометрических параметров
на гидродинамику ситчатой тарелки
методом CFD-моделирования**

Раздел 1.4.2.

Булгаков Р. Г., Василюк К. С.,
Якупова С. М., Галимов Д. И.
**Комплекс $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ с $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) - эффективный
усилитель хемилюминесценции, возникающей при окислении
алюминийалкилов кислородом в растворе**

Технология органических веществ

63 Kichatov K. G., Akhmetova I. I.,
Ivlev A. K., Prosochkina T. R.
**Study of the Effect of Additives
on the Degree of Crystallinity of Filaments
Based on High-Dense Polyethylene**

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

71 Kuznetsov D. M., Sundukova N. G.,
Gantsev A. V., Kuchkina V. O.
**Statistical Studies of the Physical Properties
of Graphitized Carbon Materials**

77 Murtazin F. R., Evdokimova N. G., Levina T. M.,
Ibragimov I. G., Sidorov G. M.
**Forecasting the Properties of Oil Bitumens and Selection
of Optimal Technological Parameters Based
on Mathematical Modeling**

84 Kabysh I. A., Akhmetov R. F., Nabieva A. R.,
Shamova N. A., Ibragimov I. G.
**Modern Methods of Optimization
of Natural Gas Liquefaction Technology**

Процессы и аппараты химических технологий

95 Badyin Yu. A., Vershinin O. A., Yashchuk V. M.
**Ensuring Risk Reduction and Increasing Run Length
Between Overhaul on the Example of Technological
Furnaces of an Oil Refinery Installation**

104 Mullabaev K. A., Churakova S. K., Sidorov G. M.
**Computational Study of Dispersed Phase Distributors
Hydrodynamics in Extraction Devices**

108 Khaydarova L. M., Mannanov T. I.
**Investigation of the Influence of Geometric Parameters
on the Hydrodynamics of a Sieve Tray
by CFD Modeling**

Аналитическая химия

115 Bulgakov R. G., Vasilyuk K. S.,
Yakupova S. M., Galimov D. I.
**The $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ Complex with $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) –
an Efficient Enhancer of Chemiluminescence Arising from
Oxidation of Aluminum Alkyls by Oxygen in Solution**

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

ГЕТЕРОАНАЛОГИ ЦИКЛОГЕКСАНА С ФРАГМЕНТОМ О–Х–О (Х=С, В, Si): СРАВНИТЕЛЬНАЯ КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

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

S. A. Bochkor, V. V. Kuznetsov

HETEROANALOGUES OF CYCLOHEXANE WITH THE FRAGMENT O–X–O (X=C, B, Si): COMPARATIVE CONFORMATIONAL DYNAMIC OF HETEROCYCLIC RING

Ufa State Petroleum Technological University

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

С помощью расчетных приближений PBE/3 ζ и riMP2/3 ζ (программное обеспечение ПРИРОДА) впервые исследована конформационная подвижность молекул гипотетического аниона: 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинана с четырехвалентным атомом бора – как дополнительный пример в ряду других гетероаналогов циклогексана с фрагментом О–Х–О: 1,3-диоксана, 1,3-диокса-2-силациклогексана и 2-Н-1,3,2-диоксаборинана. Показано, что для всех соединений характерна интерконверсия кольца *кресло-кресло* либо *софа-софа*. Установлено, что мера конформационной подвижности – потенциальный барьер этого процесса, $\Delta G^\ddagger_{298}$ – в случае тетраэдрической конфигурации атома Х определяется главным образом длинами связей в гетероатомном фрагменте молекул исследуемых соединений. Максимальное значение $\Delta G^\ddagger_{298}$ наблюдается для 1,3-диоксана, далее в порядке убывания следуют 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинан и 1,3-диокса-2-силациклогексан.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан; 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинан; 1,3-диоксан; 1,3-диокса-2-силациклогексан; квантово-химическое приближение; компьютерное моделирование; конфигурация атома; конформационный анализ

Представители шестичленных насыщенных гетероциклических соединений являются значимыми объектами исследования в органической химии. В частности, 1,3-диоксаны широко используются в качестве реагентов тонкого органического синтеза^{1–6}, включая создание жидкокристаллических композиций^{7,8}, а также проектирование биоактивных веществ^{9–11}, и относятся к класси-

Using the PBE/3 ζ and riMP2/3 ζ calculations (PRIRODA software), the conformational mobility of molecules of the hypothetical anion 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane with a tetravalent boron atom was studied for the first time – in comparison with other heteroanalogues of cyclohexane with an O–X–O fragment: 1,3-dioxane, 1,3-dioxa-2-silacyclohexane and 2-H-1,3,2-dioxaborinane. It was established that all compounds are characterized by the *chair-chair* or *sofa-sofa* interconversion of the ring. The measure of conformational mobility – the potential barrier of this process, $\Delta G^\ddagger_{298}$ – in the case of the tetrahedral configuration of atom X is determined mainly by the lengths of the bonds in the heteroatomic fragment of the molecules under study. The maximum value $\Delta G^\ddagger_{298}$ is observed for 1,3-dioxane, then in descending order follow 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane and 1,3-dioxa-2-silacyclohexane.

Key words: computer simulation; configuration of atom; conformational analysis; 2-H-1,3,2-dioxaborinane; 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane; 1,3-dioxane; 1,3-dioxa-2-silacyclohexane; quantum chemical approximation

ческим объектам конформационного анализа^{12–16}. Замещенные 1,3,2-диоксаборинаны играют важную роль в стереоселективном синтезе замещенных алиловых спиртов и полиенов в результате разнообразных реакций борилирования и кросс-сочетания^{17–21}, а также отличаются уникальными особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия)^{14,22–24}. 1,3-Диокса-2-силациклогексаны имеют ограни-

Дата поступления 12.10.25

ченную область применения из-за склонности к самопроизвольной полимеризации²⁵. Тем не менее, они актуальны в качестве агентов сополимеризации, защитных фрагментов и структурирующих добавок²⁶, а также при получении других гетероциклов^{27–29}.

Многие уникальные в практическом отношении свойства органических соединений в значительной мере определяются их строением. Хорошо известно, что незамещенные молекулы гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O (X = CH₂, SiH₂ и B–H) при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР интерконверсии кольца^{12–14}. Ее количественной мерой является величина потенциального барьера инверсии $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ между двумя альтернативными конформерами *кресла* либо – для 2-Н-1,3,2-диоксаборинана – *софы*. Известно также, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) 1,3-диоксана **1** в качестве стационарных точек содержит конформеры *кресла* и инвертированного *кресла*, *K* и *K** (главный минимум), а также промежуточные минимумы *2,5-твист* (*2,5-T*) и *1,4-твист* (*1,4-T*) и переходные состояния: ПС-1 и ПС-2 (практически вырожденные по энергии формы *полукресла*, *ПК*), а также ПС-3 (конформация несимметричной ванны НВ) (схема 1)¹⁴.

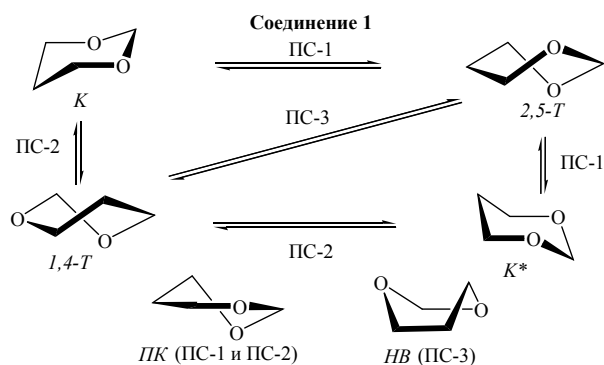


Схема 1

В работах^{30, 31} на основании данных ЯМР ¹H и ¹³C показано, что в зависимости от числа, природы и положения заместителей для 1,3-диокса-2-силациклогексанов характерно равновесие между двумя инвертомерами кресла с довольно низким барьером, либо наличие преимущественного конформера кресла, в отдельных случаях с предполагаемым вкладом гибких форм. Наличие уплощенного в эфирной части кольца кресла подтверждается и данными метода дифракции электронов³². Согласно результатам квантовохимических расчетов, для 1,3-диокса-2-силациклогексана **2** в процессе интерконверсии между формами кресла участвует только один промежуточный минимум: кон-

формер *2,5-T* через переходное состояние ПС-4, близкое к несимметричной ванне (схема 2)¹⁴.

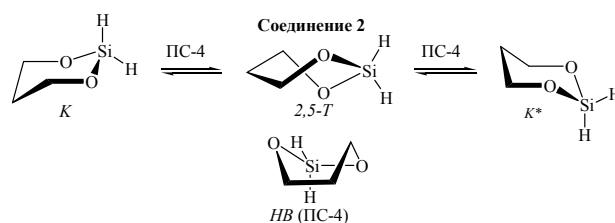


Схема 2

Для 1,3,2-диоксаборинана **3** процесс интерконверсии идет между двумя конформерами *софы* (*C*) через переходное состояние ПС-5, отвечающее форме *2,5-T* (схема 3)¹⁴.



Схема 3

Однако гетероатом бора, являясь кислотным по Льюису²³, может легко присоединять нуклеофильную группу, в частности, гидрид-ион H[–], с формированием аниона **4** или 2-Н-2-[H[–]]-1,3,2-диоксаборинана с тетраэдрическим атомом бора (схема 4).

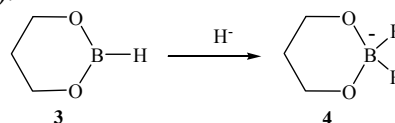


Схема 4

Соединения подобного рода в свободном виде должны существовать в виде солей, но до настоящего времени они неизвестны. В литературе разных лет фигурируют лишь отдельные примеры цвиттерионных циклических борных эфиров с тетраэдрическим атомом бора, в частности, структуры **A**³³, **B**³⁴ и **B**³⁵ (схема 5).

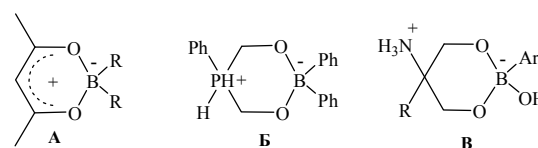


Схема 5

При этом конформационные свойства эфира **4** в силу ряда причин должны заметно отличаться от своего аналога **3** с трехвалентным атомом бора. С другой стороны, ключевым вопросом стереохимии гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O является оценка влияния конфигурации атома X на конформационную подвиж-

ность таких систем. В связи с этим целью настоящей работы является конформационный анализ молекулы аниона **4** в сравнении с данными для соединений **1–3** с помощью DFT-расчетного приближения PBE/3 ζ , а также метода теории возмущений второго порядка Меллера-Плессе riMP2/3 ζ в рамках пакета квантовохимических программ ПРИРОДА³⁶.

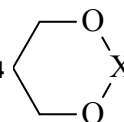
Методика расчетов

Первоначальная оптимизация геометрии конформеров соединений **1–4** осуществлялась в рамках программного обеспечения HyperChem 8.0 (полуэмпирический метод PM3)³⁷, и далее – с помощью приближений PBE/3 ζ и riMP2/3 ζ (программное обеспечение ПРИРОДА, версия 16³⁶). Метод PBE, основанный на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA), хорошо рекомендовал себя при анализе различных моле-

кулярных систем³⁸. Метод теории возмущений второго порядка Меллера-Плессе MP2 повышает точность расчета за счет добавления эффектов электронной корреляции и часто используется для анализа относительно небольших молекулярных систем³⁹. Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым⁴⁰, является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую **aux**-часть и поляризационные функции. Моделирование интерконверсии цикла проводилось путем сканирования соответствующих внутрициклических торсионных углов (рис. 1). Значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска переходных состояний в рамках программного обеспечения ПРИРОДА. Принадлежность стационарных точек ППЭ к переходному состоянию подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане, а к минимуму – отсутствием

Таблица 1

Параметры конформационной динамики соединений **1–4**



X	Конформер	Метод расчета	$\Delta G^0_{298} (\Delta G^{\ddagger}_{298})$ ккал/моль	$\Delta S^0_{298} (\Delta S^{\ddagger}_{298})$ кал/моль·К
CH ₂	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		5.02	1.95
	1,4-T		5.52	2.39
	ПС K-2,5-T		(9.59)	(1.48)
	ПС K-1,4-T		(9.68)	(1.18)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(6.60)	(-1.27)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		4.66	1.71
	1,4-T		5.59	1.85
	ПС K-2,5-T		(10.54)	(0.69)
	ПС K-1,4-T		(10.54)	(0.69)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(6.69)	(-1.29)
SiH ₂	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.39	0.92
	ПС K-2,5-T		(4.17)	(-2.37)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.24	0.20
	ПС K-2,5-T		(4.60)	(-1.45)
B-H	C	PBE/3 ζ	0	0
	ПС C-C		(7.16)	(-0.71)
	C	riMP2/3 ζ	0	0
	ПС C-C		(7.87)	(-1.48)
BH ₂ ⁻	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		4.08	1.87
	1,4-T		5.28	2.76
	ПС K-2,5-T		(7.63)	(0.78)
	ПС K-1,4-T		(7.60)	(0.84)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(7.60)	(0.83)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.80	1.50
	1,4-T		5.37	2.09
	ПС K-2,5-T		(8.61)	(0.71)
	ПС K-1,4-T		(8.61)	(0.71)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(8.61)	(0.71)

мнимых частот. Расчетная погрешность оптимизации энергии составила 0.01 ккал/моль.

Обсуждение результатов

Данные расчетов соединений **1–4** представлены в табл. 1. В первую очередь следует отметить, что оба использованных расчетных приближения дают вполне согласующиеся друг с другом результаты. Для впервые исследуемого аниона борного эфира **4** путь инверсии цикла $K \leftrightarrow K^*$ аналогичен наблюдаемому для 1,3-диоксана **1** (схема 1) и предполагает существование на ППЭ двух промежуточных минимумов. При этом в обоих случаях наиболее близкой по энергии к креслу является форма 2,5-*T*, а самой лабильной остается конформация 1,4-*T*. Диоксан **1** характеризуется максимальным среди всех исследованных соединений значением потенциального барьера инверсии $\Delta G^\ddagger_{298}$ (9.6–10.5 ккал/моль), что хорошо согласуется с данными эксперимента для этого соединения (9–10 ккал/моль)¹².

1,3-Диокса-2-силациклогексан **2**, напротив, демонстрирует самое низкое значение $\Delta G^\ddagger_{298}$ (4.2–4.6 ккал/моль), в целом типичное для соединений этого класса^{30, 31}. Введение в шестичленный цикл атома кремния, проявляющего сильный индуктивный электронодонорный эффект и обладающего вакантными *d*-орбиталями, приводит к формированию более протяженных связей в гетероатомной части кольца: длина связи Si–O (1.651 Å³²) заметно превышает длину C–O связи в 1,3-диоксанах (1.390–1.420 Å^{12, 16}). В результате этого заметно понижаются энергетические барьеры интерконверсии кремнийсодержащих гетероциклов, а также повышается роль стереоэлектронных эффектов в их молекулах⁴¹. Вероятно, всем этим обусловлена еще одна важная особенность конформационных свойств эфира **2**: сближение энергий кресла и 2,5-*T* конформера по сравнению с диоксаном **1** (табл. 1).

Незамещенный 1,3,2-диоксaborинан **3**, существующий только при температурах ниже –100 °C²³, характеризуется расчетной величиной $\Delta G^\ddagger_{298}$, не превышающей 7.9 ккал/моль (табл. 1), что находится в хорошем согласии с данными эксперимента для соединений этого класса (7–8 ккал/моль)^{14, 24}. Это обусловлено частично двойным характером В–О связи из-за *p*- π сопряжения *n*-электронных пар кислорода с вакантной орбиталью атома бора²³. Однако переход к аниону **4** такое взаимодействие обнуляет и приводит, как уже отмечалось выше, к более развитой ППЭ, аналогичной диоксану **1**. При этом закономерно нарушается симметрия кривой зависимости потенциальной энергии аниона **4** от внутрициклического торсион-

ного угла (рис. 1), становясь идентичной кривой, полученной для диоксана **1**.

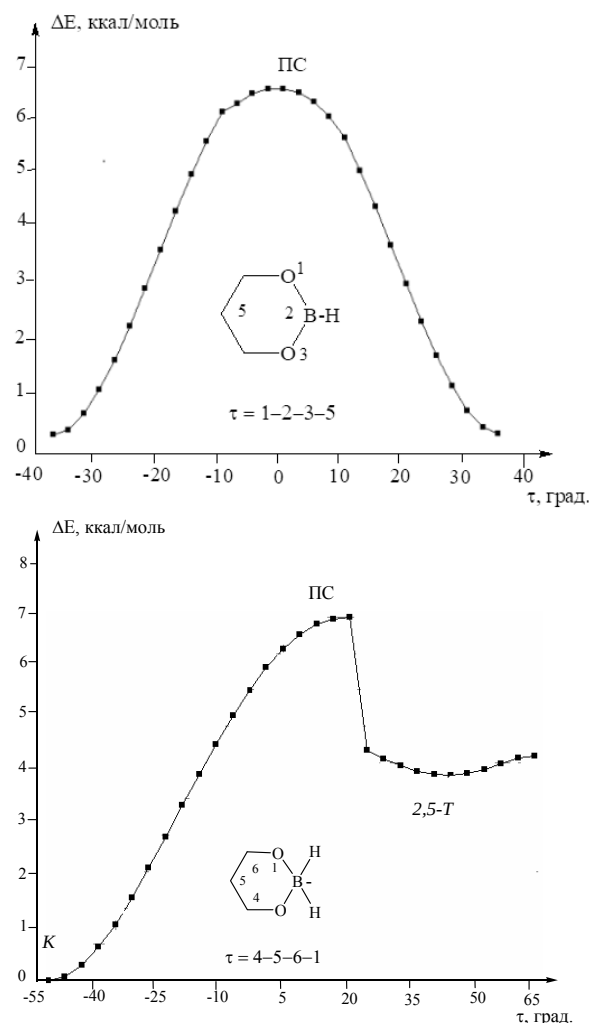


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии эфиров **3** и **4** от величины торсионного угла τ (при 0 К)

В то же время потенциальный барьер инверсии кольца соединения **4** оказывается промежуточным между борным эфиром **3** и диоксаном **1**, оставаясь при этом на 1–2 ккал/моль ниже последнего. Вероятной причиной этого, как и в случае эфира **2**, является увеличение расчетных длин связей в гетероатомном фрагменте аниона **4** по сравнению с диоксаном **1** (схема 6).

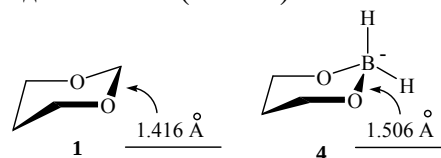


Схема 6

Еще одним следствием возрастания длин связей в циклическом сегменте молекулы аниона **4** является сближение энергий конформеров *K* и 2,5-*T* сравнительно с диоксаном **1** и аналогичное наблюдаемому для кремниевого эфира **2** (табл. 1).

Следует также отметить, что вклад энтропийного фактора в конформационную динамику молекул соединений **1–4** относительно невелик; при этом энтропия активации $\Delta S^\ddagger_{298}$ за редкими исключениями остается положительной величиной (табл.1).

Таким образом, исследование конформационной динамики молекул гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O **1–4** показало, что

конформационные свойства впервые изученного циклического борного аниона **4** логично укладываются в общую закономерность, присущую соединениям **1** и **2**: в случае тетраэдрической конфигурации атома X доминирующим фактором, влияющим на величину потенциального барьера интерконверсии цикла, являются длины связей в гетероатомной части кольца.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979.– Т.5.– 288 с.
2. Ram V.J., Sethi A., Nath M., Pratar R. The chemistry of heterocycles. Chemistry of six- to eight-membered N, O, S, P and Se heterocycles.– Amsterdam: Elsevier Publ., 2019.– Pp.340-392.
3. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез, строение и превращение циклических формалей глицерина // Изв. АН. Сер. хим.– 2015.– №9.– С.2095-2099.
4. Раскильдина Г.З., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез и некоторые реакции формалей полиолов // ЖОХ.– 2020.– Т.90, №1.– С.3-9.
5. Janssens J., Risseuw M.D.P., Eycken J.V., Calenbergh S.V. Regioselective ring opening of 1,3-dioxane-type acetals in carbohydrates // Eur. J. Org. Chem.– 2018.– V.2018.– Pp.6405-6431.
6. Asare-Nkansah S., Wunsch B. Double intramolecular transacetalization of polyhydroxy acetals: synthesis of conformationally-restricted 1,3-dioxanes with axially-oriented phenyl moiety // Molecules.– 2016.– V.21.– Art.no.1503.
7. Maebayashi H., Fuchigami T., Gotoh Y., Inoue M. Stereoselective acetalization for the synthesis of liquid-crystal compounds possessing a *trans*-2,5-disubstituted 1,3-dioxane ring with saturated aqueous solutions of inorganic salts // Org. Process Res. Dev.– 2019.– V.23.– Pp.477-483.
8. Hobbs J., Gibb C.J., Mandle R.J. Emergent antiferroelectric ordering and the coupling of liquid crystalline and polar order // Small Sci.– 2024.– Art.no.2400189.
9. Pingali H., Jain M., Shah S., Basu S., Makadia P., Goswami A., Zaware P., Patil P., Godha A., Giri S., Goel A., Patel M., Patel H., Patel P. Discovery of a highly orally bioavailable c-5-[6-(4-methanesulfonyloxyphenyl)hexyl]-2-methyl-1,3-dioxane-R-2-carboxylic acid as a potent hypoglycemic and hypolipidemic agent // Bioorg. Med. Chem. Lett.– 2008.– V.18.– Pp.5586-5590.
10. Aoki T., Asaki T., Hamamoto T., Sugiyama Y., Ohmachi S., Kuwabara K., Murakami K., Todo M. Discovery of a novel class of 1,3-dioxane-2-carboxylic acid derivatives as subtype-selective peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR α) agonists // Bioorg. Med. Chem. Lett.– 2008.– V.18.– Pp.2128-2132.
11. Тугарова А.В., Казакова А.Н., Камнев А.А., Злотский С.С. Синтез и бактерицидная активность замещенных циклических ацеталей // ЖОХ.– 2014.– Т.84.– С.1652-1655.

References

1. Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotskii S.S., Kantor E.A., Imashev Y.B., Syркиn A.M. *Itogi nauki i tekhniki. Tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Results of Science and Technology. Technology of Organic Compounds]. Moscow, VINITI Publ., 1979, vol.5, 288 p.
2. Ram V.J., Sethi A., Nath M., Pratar R. [The chemistry of heterocycles. Chemistry of six- to eight-membered N, O, S, P and Se heterocycles]. Amsterdam, Elsevier Publ., 2019, pp.340-392.
3. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotskij S.S. [Synthesis, structure, and transformations of cyclic glycerol formals]. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol.64, pp.2095-2099.
4. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotsky S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis and some reactions of polyols formals]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol.90, pp.1-6.
5. Janssens J., Risseuw M.D.P., Eycken J.V., Calenbergh S.V. [Regioselective ring opening of 1,3-dioxane-type acetals in carbohydrates]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, vol.2018, pp.6405-6431.
6. Asare-Nkansah S., Wunsch B. [Double intramolecular transacetalization of polyhydroxy acetals: synthesis of conformationally-restricted 1,3-dioxanes with axially-oriented phenyl moiety]. *Molecules*, 2016, vol.21, 1503-№статья.
7. Maebayashi H., Fuchigami T., Gotoh Y., Inoue M. [Stereoselective acetalization for the synthesis of liquid-crystal compounds possessing a *trans*-2,5-disubstituted 1,3-dioxane ring with saturated aqueous solutions of inorganic salts]. *Org. Process Res. Dev.*, 2019, vol.23, pp.477-483.
8. Hobbs J., Gibb C.J., Mandle R.J. [Emergent antiferroelectric ordering and the coupling of liquid crystalline and polar order]. *Small Sci.*, 2024, Art.no.2400189.
9. Pingali H., Jain M., Shah S., Basu S., Makadia P., Goswami A., Zaware P., Patil P., Godha A., Giri S., Goel A., Patel M., Patel H., Patel P. [Discovery of a highly orally bioavailable c-5-[6-(4-methanesulfonyloxyphenyl)hexyl]-2-methyl-1,3-dioxane-R-2-carboxylic acid as a potent hypoglycemic and hypolipidemic agent]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, vol.18, pp.5586-5590.
10. Aoki T., Asaki T., Hamamoto T., Sugiyama Y., Ohmachi S., Kuwabara K., Murakami K., Todo M. [Discovery of a novel class of 1,3-dioxane-2-carboxylic acid derivatives as subtype-selective peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR α) agonists]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, vol.18, pp.2128-2132.
11. Tugarova A.V., Kazakova A.N., Kamnev A.A., Zlotskii S.S. [Synthesis and bactericidal activity of substituted cyclic acetals]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol.84, pp.1930-1933.

12. Внутреннее вращение молекул. Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. – М.: Мир, 1977. – С.355-391.
13. Kleinpeter E. Conformational analysis of saturated heterocyclic six-membered rings // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2004. – V.86. – Pp.41-127.
14. Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование конформационных превращений 1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и бора // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50, №9. – С.1247-1265.
15. Pihlaja K., Kivela H., Vainiotalo P., Steele W.V. Enthalpies of combustion and formation of severely crowded methyl-substituted 1,3-dioxanes. The magnitudes of 2,4- and 4,6-diaxial Me,Me-interactions and the chair-2,5-twist energy difference // *Molecules.* – 2020. – V.25. – Art.no.2762.
16. Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. Structure and conformational analysis of 5,5-bis(bromomethyl)-2-trichloromethyl-1,3-dioxane by XRD, NMR and computer simulation // *J. Mol. Struct.* – 2022. – V.1254. – Art.no.132326.
17. Madden K.S., Laroche B., David S., Batsanov A.S., Thompson D., Knowles J.P., Whiting A. Approaches to styrenyl building blocks for the synthesis of polyene xanthomonadin and its analogues // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – №38. – Pp.5312-5322.
18. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: Application to the synthesis of natural products // *Chem. Rev.* – 2013. – V.113. – Pp.5595-5698.
19. Madden K.S., Knowles J.P., Whiting A. A low temperature, vinylboronate ester-mediated, iterative crosscoupling approach to xanthomonadin polyenyl pigment analogues // *Tetrahedron.* – 2019. – V.75. – Art.no.130657.
20. Madden K.S., Johhoo H.R.E., Conradi F.D., Knowles J.P., Mullineaux C.W., Whiting A. Using Nature's polyenes as templates: studies of synthetic xanthomonadin analogues and realizing their potential as antioxidants // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V.17. – Pp.3752-3759.
21. Cubinak M., Edlova T., Polak P., Tobrman T. Indolylboronic acids: preparation and applications // *Molecules.* – 2019. – V.24. – Art.no.3523.
22. Ito M., Tanaka A., Hatakeyama K., Kano E., Higuchi K., Sugiyama S. One-pot generation of benzyne from 2-aminophenylboronates via a Rh(II)-catalyzed N-H amination/oxidation/elimination cascade process // *Org. Chem. Front.* – 2020. – V.7. – Pp.64-68.
23. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка. – 1988. – 160 с.
24. Кузнецов В.В. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. – М.: Химия, 2006. – С.336-355.
25. Cragg R., Lane R. Contributions to group IV organometallic compounds. V. Organo-1,3,2-dioxasilacyclohexanes // *J. Organometal. Chem.* – 1984. – V.268. – Pp.1-3.
26. Mori Y., Hayashi H. J. Practical synthesis of 1,3-O-di-tert-butylsilylene-protected d- and l-erythritols as a four-carbon chiral building block // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – Pp.8666-8668.
27. Silcox C. M., Zuckerman J. J. Transformations of heterocycles. The conversion of cyclic esters of silicon into their phosphorus (III) and phosphorus (V) analogs in one step // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – Pp.168-169.
12. [Internal Rotation in Molecules]. Orville-Thomas, W.J. (Ed.) London, New York, Wiley-Interscience Publ., 1974, 606 p.
13. Kleinpeter E. [Conformational analysis of saturated heterocyclic six-membered rings]. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2004, vol.86, pp.41-127.
14. Kuznetsov V.V. [Computer simulation of conformational transformations of 1,3-dioxanes and their 2-sila and 2-bora analogs]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, pp.1227-1246.
15. Pihlaja K., Kivela H., Vainiotalo P., Steele W.V. [Enthalpies of combustion and formation of severely crowded methyl-substituted 1,3-dioxanes. The magnitudes of 2,4- and 4,6-diaxial Me,Me-interactions and the chair-2,5-twist energy difference]. *Molecules*, 2020, vol.25, Art.no.2762.
16. Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. [Structure and conformational analysis of 5,5-bis(bromomethyl)-2-trichloromethyl-1,3-dioxane by XRD, NMR and computer simulation]. *J. Mol. Struct.*, 2022, vol.1254, Art.no.132326.
17. Madden K.S., Laroche B., David S., Batsanov A.S., Thompson D., Knowles J.P., Whiting A. [Approaches to styrenyl building blocks for the synthesis of polyene xanthomonadin and its analogues]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, N 38, pp.5312-5322.
18. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. [Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: Application to the synthesis of natural products]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.5595-5698.
19. Madden K.S., Knowles J.P., Whiting A. [A low temperature, vinylboronate ester-mediated, iterative crosscoupling approach to xanthomonadin polyenyl pigment analogues]. *Tetrahedron*, 2019, vol.75, Art.no.130657.
20. Madden K.S., Johhoo H.R.E., Conradi F.D., Knowles J.P., Mullineaux C.W., Whiting A. [Using Nature's polyenes as templates: studies of synthetic xanthomonadin analogues and realizing their potential as antioxidants]. *Org. Biomol. Chem.*, 2019, vol.17, pp.3752-3759.
21. Cubinak M., Edlova T., Polak P., Tobrman T. [Indolylboronic acids: preparation and applications]. *Molecules*, 2019, vol.24, Art.no.3523.
22. Ito M., Tanaka A., Hatakeyama K., Kano E., Higuchi K., Sugiyama S. [One-pot generation of benzyne from 2-aminophenylboronates via a Rh(II)-catalyzed N-H amination/oxidation/elimination cascade process]. *Org. Chem. Front.*, 2020, vol.7, pp.64-68.
23. Gren A.I., Kuznetsov V.V. *Khimiya tsiklicheskih efirov bornykh kislot* [Chemistry of cyclic esters of boronic acids]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1988, 160 p.
24. Kuznetsov V.V. *Uspekhi organicheskogo kataliza i khimii geterotsiklov* [Advances of organic catalysis in the chemistry of heterocycles]. Moscow, Khimiya Publ., 2006, pp.336-355.
25. Cragg R., Lane R. [Contributions to group IV organometallic compounds. V. Organo-1,3,2-dioxasilacyclohexanes]. *J. Organometal. Chem.*, 1984, vol.268, pp.1-3.
26. Mori Y., Hayashi H. J. [Practical synthesis of 1,3-O-di-tert-butylsilylene-protected d- and l-erythritols as a four-carbon chiral building block]. *J. Org. Chem.*, 2001, vol.66, pp.8666-8668.
27. Silcox C. M., Zuckerman J. J. [Transformations of heterocycles. The conversion of cyclic esters of silicon

28. Кузнецов В.В., Грень А.И., Ларионов В. И., Мусави-
ров Р.С. Реакция замещенных 2-сила-1,3-диокса-
циклогексанов с эфирами алкилборных кислот // *Укр. хим. ж.*– 1991.– Т.57.– С.868-870.
29. Кузнецов В.В. Взаимодействие 2,2,4,5-тетраметил-
1,3-диокса-2-сила-циклогексана с диизобутиловым
эфиром изобутилборной кислоты // *ЖОрХ.*–
1997.– Т.33.– С.1757-1758.
30. Гвоздик С.В., Гальченко Е.П., Мусавилов Р.С. Не-
которые вопросы синтеза и стереохимии замещен-
ных 1,3-диокса-2-силациклогексанов. V. Замещен-
ные 2-хлор-1,3-диокса-2-силациклогексаны // *ЖОХ.*– 1996.– Т.66.– С.804-807.
31. Кузнецов В.В., Бочкор С. А. Квантовохимическое
исследование конформационного состава стерео-
изомеров 2,2,4,5-тетраметил-1,3-диокса-2-сила-
циклогексана // *ЖСХ.*– 2001.– Т.42.– С.173-178.
32. Shultz G., Gergo E., Kolonits M., Hargittai I. Molecular structure of 2,2-dimethyl-1,3-dioxo-2-silacyclohexane from gas phase electron diffraction // *J. Mol. Struct.*– 1993.– V.295.– Pp.143-146.
33. Boese R., Koster R., Yalpani M. The colour of chelates
of boron. An X-ray structural investigation of bis(4-
methylphenyl)boryl and 9-borabicyclo-[3.3.1]nonyl
acetylacetonates // *Chem. Ber.*– 1985.– V.118.–
Pp.670-675.
34. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функционально заме-
щенные фосфины и их производные. – М.: Наука,
1986. – С.75-76.
35. Leon-Negrete A., Villamil-Ramos R., Sanchez-Portillo
P., Gonzalez-Hernandez A., Barba V. Six-membered
heterocyclic boronate esters. Synthesis and structural
analysis // *J. Mex. Chem. Soc.*– 2022.– V.66, №4.–
Pp.421-432.
36. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-хи-
мических программ «ПРИРОДА-04». Новые воз-
можности исследования молекулярных систем с
применением параллельных вычислений // *Изв.
АН. Сер. хим.*– 2005.– №3.– С.804-810.
37. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized
gradient approximation made simple. // *Phys. Rev.
Lett.*– 1996.– V.77.– Pp.3865-3868.
39. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. MP2 energy
evaluation by direct methods // *Chem. Phys. Lett.*–
1988.– V.153, №6.– Pp.503-506.
40. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional
exchange-correlation terms using the expansion of the
electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys.
Lett.*– 1997.– V.281, №1-3.– Pp.151-156.
41. Shainyan, B.A., Kleinpeter E. Silacyclohexanes and
silaheterocyclohexanes – why are they so different
from other heterocyclohexanes? // *Tetrahedron.*–
2013.– V.69.– Pp.5927-5936.
28. Kuznetsov V.V., Gren A.I., Larionov V.I., Musavirov R.S.
*Reaktsiya zameshennykh 1,3-dioxa-2-silacyclohtxanov s
alkylboronovymi efirami* [Reaction of substituted 1,3-
dioxo-2-silacyclohexanes with alkylboronic esters].
Ukrainskiy khimicheskii zhurnal [Ukrainian Chemical
Journal], 1991, vol.57, pp.868-870.
29. Kuznetsov V.V. [Interaction of 2,2,4,5-tetramethyl-1,3-
dioxo-2-silacyclohexane with isobutyl ester of isobutyl-
boronic acid]. *Russ. J. Org Chem.*, 1997, vol.33, p. 1674.
30. Gvozdk S.V., Galchenko E.P., Musavirov R.S. [Some
questions of synthesis and stereochemistry of substi-
tuted 1,3-dioxo-2-silacyclohexanes V. Substituted 2-
chloro-1,3-dioxo-2-silacyclohexanes]. *Russ. J. Gen.
Chem.*, 1996, vol.66, pp.784-787.
31. Kuznetsov V.V., Bochkor S.A. [Quantum-chemical
study of the conformational composition of 2,2,4,5-
tetramethyl-1,3-dioxo-2-silacyclohexane stereoisomers].
J. Struct. Chem., 2001, vol.42, no.1, pp.144-148.
32. Shultz G., Gergo E., Kolonits M., Hargittai I. [Molecular structure of 2,2-dimethyl-1,3-dioxo-2-silacyclohexane from gas phase electron diffraction]. *J. Mol. Struct.*, 1993, vol.295, pp.143-146.
33. Boese R., Koster R., Yalpani M. [The colour of chelates of
boron. An X-ray structural investigation of bis(4-
methylphenyl)boryl and 9-borabicyclo- [3.3.1]nonyl
acetylacetonates]. *Chem. Ber.*, 1985, vol.118, pp.670-675.
34. Erastov O.A., Nikonov G.N. *Funktsionalno
zameshennye fosfiny i ikh proizvodnye* [Functionally
substituted phosphines and their derivatives].
Moscow, Nauka Publ., 1986, pp.75-76.
35. Leon-Negrete A., Villamil-Ramos R., Sanchez-Portillo P.,
Gonzalez-Hernandez A., Barba V. [Six-membered hete-
rocyclic boronate esters. Synthesis and structural ana-
lysis]. *J. Mex. Chem. Soc.*, 2022, vol.66, no.4, pp.421-432.
36. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. [PRIRODA-04: A
quantum-chemical program suite. New possibilities in
the study of molecular systems with the application of
parallel computing]. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol.54,
pp.820-826.
37. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. [Generalized
gradient approximation made simple]. *Phys. Rev. Lett.*,
1996, vol.77, pp.3865-3868.
39. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. [MP2 energy
evaluation by direct methods]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988,
vol.153, no.6, pp.503-506.
40. Laikov D.N. [Fast evaluation of density functional
exchange-correlation terms using the expansion of the
electron density in auxiliary basis sets]. *Chem. Phys.
Lett.*, 1997, vol.281, no.1-3, pp.151-156.
41. Shainyan B.A., Kleinpeter E. [Silacyclohexanes and
silaheterocyclohexanes – why are they so different
from other heterocyclohexanes?]. *Tetrahedron*, 2013,
vol.69, pp.5927-5936.

Г. З. Кулешина (м.н.с.), Н. С. Хуснутдинова (к.х.н, м.н.с.),
Р. М. Султанова (д.х.н., проф.), М. С. Атаманов (магистрант)

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА NH-АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛИНОВ

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

G. Z. Kuleshina, N. S. Khusnutdinova, R. M. Sultanova, M. S. Atamanov

EFFECT OF MICROWAVE RADIATION ON NH-ALKYLATION OF 2-SUBSTITUTED IMIDAZOLINES

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

Алкилированием моно- и тризамещенных имидазолинов алкилгалогенидами в условиях микроволнового излучения синтезированы новые N-замещенные производные, изучена их антикоагуляционная и анти-агрегационная активность. Показано, что микроволновое излучение позволяет сократить время реакции более чем в 10 раз и увеличить выход продуктов до 89%. Обнаружено, что введение в молекулу имидазолина аллильного фрагмента незначительно снижает скорость агрегации тромбоцитов по сравнению с ацетилсалициловой кислотой.

Ключевые слова: алкилгалогениды; алкилирование; антиагрегационная активность; имидазолины; карбоновые кислоты; конденсация; микроволновое излучение; этилендиамин

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности №FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Производные имидазолина обладают широким спектром биологической активности, включая противоопухолевую¹⁻⁴, противогрибковую⁵, антигельминтную⁶, а также используются для коррекции гипертонии⁷ и гипергликемии⁸. Высокая гипотензивная активность выявлена у 2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазола и 2-феноксиметил-4,5-дигидро-1H-имидазола^{9,10}.

Ранее нами было показано, что некоторые 2-замещенные имидазолины, содержащие карбо- и гетероциклические фрагменты, обладают антиагрегационной активностью на уровне ацетилсалициловой кислоты¹¹.

Дата поступления 29.09.25

New N-substituted derivatives were synthesized by alkylation of mono- and trisubstituted imidazolines with alkyl halides under microwave irradiation (MRI), and their anticoagulant and antiplatelet activity was studied. Microwave irradiation was shown to reduce the reaction time by more than 10-fold and increase the product yield to 89%. The introduction of an allyl moiety into the imidazoline molecule was found to slightly reduce the rate of platelet aggregation compared to acetylsalicylic acid.

Key words: alkyl halides; alkylation; antiplatelet activity; carboxylic acids; condensation; ethylenediamine; imidazolines; microwave irradiation.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the RF in the field of scientific activity number FEUR-2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering».

В настоящей работе осуществлен синтез новых производных 4,5-дигидро-1H-имидазолов, *цис*-2,4,5-триарилимидазолинов, изучено влияние микроволнового излучения (МВИ) на протекающие реакции NH-алкилирования 2-замещенных имидазолинов и исследована антикоагуляционная и антиагрегационная активность некоторых синтезированных соединений.

Обсуждение результатов

Исходные 2-алкилимидазолины **2a-d** получали конденсацией карбоновых кислот (бензойная **1a**, феноксиуксусная **1b**, салициловая **1c**

и 4-гидроксibenзойная **1d**) с этилендиамином в присутствии катионообменной смолы КУ-2/8 в *n*-ксилоле в течение 14 ч. Целевые 2-замещенные имидазолины **2a-d** были выделены с выходами 85–92 % ^{11,12}. Имидазолин **3** синтезировали взаимодействием анисового альдегида с водным раствором аммиака с последующей электроциклизацией по известной методике ¹³. Физико-химические характеристики синтезированных соединений **2a-d** совпадают с литературными данными.

Обнаружено, что алкилирование имидазолинов **2a-d**, **3** алкилгалогенидами в условиях МВИ (ДМСО, 400 Вт, 40 °С, 30 мин, ТЭБАХ, КОН) приводит к целевым 2-замещенным имидазолинам **9a-d–14a-d** с выходами до 89% (схема 1), в то время как при проведении этой реакции в стандартных условиях (ДМСО, ТЭБАХ, КОН (тв.), 70 °С, 8 ч) выход целевых продуктов не превышал 10%.

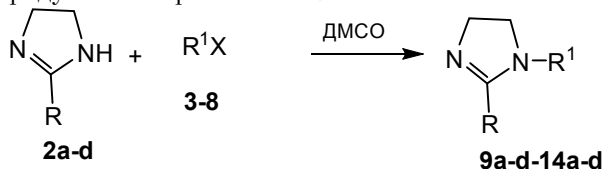


Схема 1

**НН-алкилирование имидазолинов
9a-d–14a-d в условиях МВИ
(ДМСО, 400 Вт, 40 °С, 30 мин)**

№	Шифр	R	R ¹	Выход, %
1	9a	Ph	All	82
2	9b	Ph-O-CH ₂		89
3	9c	2-(OH)C ₆ H ₄		73
4	9d	4-(OH)C ₆ H ₄		77
5	10a	Ph	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	86
6	10b	Ph-O-CH ₂		82
7	10c	2-(OH)C ₆ H ₄		89
8	10d	4-(OH)C ₆ H ₄		73
9	11a	Ph	C ₅ H ₁₁	77
10	11b	Ph-O-CH ₂		86
11	11c	2-(OH)C ₆ H ₄		82
12	11d	4-(OH)C ₆ H ₄		89
13	12a	Ph	C ₆ H ₁₃	73
14	12b	Ph-O-CH ₂		77
15	12c	2-(OH)C ₆ H ₄		82
16	12d	4-(OH)C ₆ H ₄		89
17	13a	Ph		77
18	13b	Ph-O-CH ₂		86
19	13c	2-(OH)C ₆ H ₄		82
20	13d	4-(OH)C ₆ H ₄		82
21	14a	Ph		40
22	14b	Ph-O-CH ₂		42
23	14c	2-(OH)C ₆ H ₄		45
24	14d	4-(OH)C ₆ H ₄		43

Обнаружено, что введение объемных заместителей в 4 и 5 положение имидазолинового кольца не влияет на протекание НН-алкилирования (схема 2). Тризамещенные имидазолины **18-23** образуются с выходами 77–85 % (табл. 2).

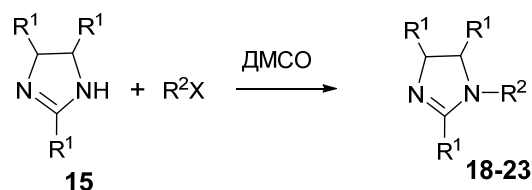


Схема 2

Таблица 2

**Условия синтеза и выход продуктов 18-23
в условиях МВИ (400 Вт, 40 °С, 30 мин)**

№	№ соед-я	R	R ¹	Выход, %
1	18	MeOPh	All	82
2	19	MeOPh	CH ₂ =C(CH ₃)CHO ₂	89
3	20	MeOPh	C ₅ H ₁₁	73
4	21	MeOPh	C ₆ H ₁₃	77
5	22	MeOPh		78
6	23	MeOPh		83

Известно, что артериальная гипертензия является одним из основных факторов риска развития атеросклероза, ишемической болезни сердца и приводит к сердечно-сосудистым осложнениям, таким как инфаркт миокарда, мозговой инсульт и хроническая сердечная недостаточность, в результате тромбообразования. В то же время известно, что 2-фенил-4,5-дигидро-1Н-имидазол (**2a**) и 2-феноксиметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол (**2b**) ^{9,10} проявляют высокую гипотензивную (антигипертензивную) активность. В связи с этим в настоящей работе была исследована антиагрегационная и антикоагуляционная активность синтезированных 4,5-дигидро-1Н-имидазолов **2a-c**, **9b-d**, **15**, **18** *in vitro*.

Измерение антикоагулянтной активности проводили с помощью общепризнанных клоттинговых тестов. Были изучены показатели активированного парциального тромбопластинового времени (АПТВ), протромбинового времени (ПВ) и концентрации фибриногена методом Клаусса, основанном на измерении времени, необходимого для образования нерастворимого фибрин-полимера в разведенной плазме крови после добавления большого количества тромбина ¹⁴. Было обнаружено, что соединения **2a-c**, **9b-d**, **18** не обладают антикоагулянтной активностью и в концентрации 5·10⁻⁴ г/мл не влияют на показатель концентрации фибриногена и ПВ и не изменяют показатель внутреннего пути свертывания крови АПТВ.

Исследование влияния на агрегацию тромбоцитов проводили по методу Борна ¹⁵. Определение антиагрегантной активности исследуемых соединений и препаратов сравнения проводили в конечной концентрации 10⁻³ моль/л. В качестве

индукторов агрегации использовали аденозиндифосфат (АДФ) в концентрации 20 мкг/мл и коллаген в концентрации 5 мг/мл. Проводили оценку максимальной амплитуды (МА) агрегации, скорости агрегации, времени достижения максимальной амплитуды (МА) и дезагрегации в присутствии изучаемых соединений при агрегации тромбоцитов, индуцированной АДФ. При коллаген-индуцированной агрегации тромбоцитов оценивали латентный период, во время которого происходит активация фосфолипазы С (что приводит к образованию вторичных посредников, вследствие чего развивается секреция тромбоцитарных гранул и синтез тромбоксана А₂) (табл. 3).

Влияние впервые синтезированных соединений и препаратов сравнения на систему гемостаза в условиях *in vitro*, Ме (0.25–0.75), представлены в табл. 3.

Полученные результаты (табл. 1) показали, что, в отличие от ацетилсалициловой кислоты, соединения **2a-c**, **15**, **9b-d**, **18** статистически увеличивают латентный период, что соответствует реакции высвобождения тромбоцитов при коллаген-индуцированной агрегации тромбоцитов. В то же время при агрегации тромбоцитов, индуцированной АДФ, имидазолины **2a-c**, **9b-d**, **15**, **18** снижают МА агрегации тромбоцитов и не уступают по своей активности широко используемому препарату – ацетилсалициловой кислоте. Следует отметить, что введение в молекулу имидазолина аллильного фрагмента (соединения **9b-d**) незначительно снижает скорость агрегации тромбоцитов по сравнению с ацетилсалициловой кислотой. Среди тестируемых производных данного ряда наиболее выраженную антикоагуляционную активность и проагрегантный эффект проявило соединение **15**, которое усиливало агрегацию тромбоцитов. При этом наблюдалось пролонгирование реакции высвобождения тромбоцитов, увеличение скорости агрегации тромбоцитов и сокращение времени достижения МА тромбоцитов (табл. 3).

Экспериментальная часть

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker AM-300» с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц соответственно, внутренний стандарт – Me₄Si. ИК-спектры регистрировали на приборе «IR Prestige-21 Shimadzu» в тонком слое. Исследования методом ГЖХ проводили на приборе «Chrom-5» (длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300 °С), газ-носитель – гелий. Хромато-масс-спектры (ГХ/МС) регистрировали на приборе «Кристалл-5000 М» с масс-спектрометрическим детектором «Finnigan DSQ II» при ионизирующем напряжении 70 эВ. Температура ионного источника 200 °С. Разделение на компоненты осуществляли на колонке фирмы «Thermo Scientific» TRACE® TR-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм), скорость потока через колонку 0.7 мл/мин, газ-носитель – гелий. Используемые в работе растворители (толуол, гексан, этилацетат, метил-*трет*-бутиловый эфир) очищали по стандартным методикам ¹⁶, **2a-d**, **18-23**, **9b**, **14a-14b**, **13a-c** были получены по известной методике ¹⁰⁻¹³.

NH-Алкилирование имидазолинов (общая методика).

К раствору имидазолина **2a-d**, **3** (2 ммоль) и соответствующего галогенида **3–8** (2 ммоль) в 20 мл ДМСО добавляли 0.025 г (0.1 ммоль) ТЭБАХ и 0.1 г (2 ммоль) твердого КОН. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 10 мин, затем подвергали микроволновому облучению в течение 30 мин (400 Вт, 20–25 °С). Образование продукта контролировали методом ТСХ (метанол-хлористый метилен, 9 : 1). После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, промывали водой (2×40 мл) и экстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром (2×25 мл). Объединенные органические слои промывали 15%-ным водным раствором NaOH, затем водой до

Таблица 3

Влияние впервые синтезированных соединений и препаратов сравнения на систему гемостаза в условиях *in vitro*, Ме (0.25–0.75)

№	Шифр	Латентный период, % к контролю	A _{max} , % к контролю	Скорость агрегации, % к контролю	Время достижения МА, % к контролю
1	2a	+9.2(8.1–12.3)	–15.6 (12.4–17.9)	–15.8(12.6–18.4)	+13.5 (11.9–15.6)
2	2b	+5.4(4.3–9.2)	–15.3(11.5–16.7)	–8.4(6.2–11.3)	+19.3(17.2–23.2)
3	2c	+5.2(4.3–8.6)	–18.3(15.7–20.4)	–14.7(11.5–16.4)	+17.6(15.4–20.2)
4	9b	+5.2 (4.8–7.3)	–12.9 (10.5–14.6)	–17.5 (12.7–19.3)	–13.5 (10.4–14.2)
5	9c	+4.7 (4.2–7.3)	–11.4 (9.6–14.5)	–12.1 (10.8–13.2)	+11.5 (10.3–14.2)
6	9d	+10.4 (8.6–13.1)	–9.5 (8.7–11.9)	–11.6 (9.5–13.8)	–16.2 (16.1–18.3)
7	15	+6.5 (3.4–7.1)	–10.5 (8.1–12.4)	+15.3 (14.2–19.1)	–11.4 (10.2–15.4)
8	18	+18.5 (16.7–20.4)	–19.3 (15.7–22.6)	–21.4 (18.5–24.7)	+11.3 (10.2–14.5)
9	Ацетилсалициловая кислота	–2.1 (1.1–2.6)	–13.7 (10.8–16.4)	–10.5 (7.6–12.3)	+10.5 (8.7–13.4)

нейтральной реакции, сушили безводным CaCl_2 , растворитель удаляли при пониженном давлении. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент – метанол-хлороформ, 9 : 1).

1-аллил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол (9a). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.15 (с, 2H, CH_2); 3.60 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.75 (с, 2H, CH_2); 4.55 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 4.60 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 4.85 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 7.45-7.80 (м, 5H, 5CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 46.8 (2CH_2), 52.2 (2CH_2), 53.2 (2CH_2), 117.8 (2CH_2), 127.3 (2CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 131.0 (CH), 133.0 (C_{Ar}), 166.1 (C).

1-аллил-2-(феноксиметил)-4,5-дигидро-1H-имидазол (9b). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 3.49 (с, 2H, CH_2); 3.60 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.67 (с, 2H, CH_2); 4.5 (с, 2H, OCH_2); 4.65 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 5.56 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 6.80-7.00 (м, 3H, 3CH_{Ar}); 7.25-7.35 (м, 3H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 50.3 (CH_2), 51.4 (CH_2), 53.7 (CH_2), 62.2 (CH_2), 115.7 (2CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 129.3 (2CH_{Ar}), 133.0 (C), 157.7 (C_{Ar}).

2-(1-аллил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)-фенол (9c). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 3.20 (с, 2H, CH_2); 3.52 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.81 (с, 2H, CH_2); 4.85 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 4.96 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 5.76 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 6.77-6.86 (м, 3H, 3CH_{Ar}), 7.28-7.34 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 11.28 (с, H, OH, $J = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 52.3 (CH_2), 52.4 (CH_2), 55.7 (CH_2), 114.0 (CH), 117.8 (CH_{Ar}), 120.7 (2CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 130.3 (CH), 132.7 (CH_{Ar}), 161.3 (C), 166.9 (C_{Ar}).

4-(1-аллил-4,5-дигидро-1H-имидазол)фенол (9d). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 3.12 (с, 2H, CH_2); 3.52 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.76 (с, 2H, CH_2); 4.76 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 4.96 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 5.76 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 6.79-6.82 (м, 3H, 3CH_{Ar}), 7.29-7.36 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 10.28 (с, H, OH, $J = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 52.1 (CH_2), 52.4 (CH_2), 55.1 (CH_2), 116.0 (CH_2), 117.8 (2CH_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 130.3 (CH), 132.7 (2CH_{Ar}), 161.3 (C), 166.9 (C_{Ar}).

1-(2-метилаллил)-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол (10a). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.81 (с, 3H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 3.16 (с, 2H, CH_2); 3.75 (с, 2H, CH_2); 3.95 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 4.85 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 4.95 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 7.43-7.80 (м, 5H, 5CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.8 (CH_3), 49.8 (2CH_2), 52.9 (2CH_2), 53.6 (2CH_2), 111.8 (CH_2), 126.3 (C_{Ar}), 127.3 (2CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 129.0 (CH), 132.6 (C_{Ar}), 138.1 (C), 162.6 (C).

2-(1-(2-метилаллил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (10c). Масло. Спектр ЯМР ^1H

(CD_3OD , δ , м.д.): 1.82 (с, 3H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 3.25 (с, 2H, CH_2); 3.55 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.96 (с, 2H, CH_2); 5.10 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 5.15 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 6.78-6.87 (м, 3H, 3CH_{Ar}), 8.29-8.35 (м, H, CH_{Ar}), 11.28 (с, H, OH, $J = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 20.2 (CH_3), 52.4 (CH_2), 52.5 (CH_2), 55.8 (CH_2), 111.0 (CH_2), 114.3 (C_{Ar}), 117.3 (CH_{Ar}), 121.7 (2CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 138.7 (C), 159.3 (C_{Ar}), 166.9 (C).

4-(1-(2-метилаллил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (10d). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 1.82 (с, 3H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 3.16 (с, 2H, CH_2); 3.75 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.2$); 3.96 (с, 2H, CH_2); 5.10 (д.д, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$, $J = 2.1$); 5.06 (д, 1H, CH , $J = 7.0$); 6.83-6.87 (м, 3H, 2CH_{Ar}), 8.29-8.35 (м, H, 2CH_{Ar}), 10.28 (с, H, OH, $J = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 20.3 (CH_3), 52.5 (CH_2), 52.6 (CH_2), 55.7 (CH_2), 111.5 (CH_2), 115.3 (C_{Ar}), 118.3 (2CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 130.3 (2CH_{Ar}), 138.7 (C), 159.3 (C_{Ar}), 166.9 (C).

1-пентил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол (11a). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.9 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 1.25-1.50 (м, 4H, 2CH_2), 1.70-1.85 (м, 2H, CH_2), 3.35-3.40 (м, 4H, 2CH_2), 3.68-3.84 (м, 2H, CH_2); 6.89-7.08 (м, 3H, 3CH_{Ar}); 7.28-7.38 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.9 (CH_3), 22.4 (CH_2), 28.9 (CH_2), 29.2 (CH_2), 47.7 (CH_2), 51.3 (CH_2), 55.3 (CH_2), 127.8 (2CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 136.2 (C_{Ar}), 168.4 (C).

1-пентил-2-(феноксиметил)-4,5-дигидро-1H-имидазол (11b). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 1.1 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 1.35-1.45 (м, 4H, 2CH_2), 1.75-1.80 (м, 2H, CH_2), 3.35-3.40 (м, 4H, 2CH_2), 3.49 (с, 2H, CH_2); 3.67 (с, 2H, CH_2); 4.5 (с, 2H, OCH_2); 6.90-7.00 (м, 2H, Ph); 7.25-7.35 (м, 3H, 3Ph); 7.35-7.50 (м, 3H, 3CH_{Ar}); 7.95-8.00 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , δ , м.д.): 13.8 (CH_3), 22.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 47.8 (CH_2), 51.3 (CH_2), 55.3 (CH_2), 64.3 (CH_2), 117.8 (2CH_{Ar}), 116.3 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 154.2 (C), 158.4 (C_{Ar}).

2-(1-пентил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенол (11c). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.0 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 1.40-1.48 (м, 4H, 2CH_2), 1.80-1.85 (м, 2H, CH_2), 3.43-3.47 (м, 4H, 2CH_2), 3.56 (с, 2H, CH_2); 3.69 (с, 2H, CH_2); 6.70-6.84 (м, 2H, CH_{Ar}); 7.30-7.40 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 8.10-8.16 (м, 1H, CH_{Ar}), 11.67 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.0 (CH_3), 22.3 (CH_2), 28.8 (CH_2), 28.9 (CH_2), 47.2 (CH_2), 52.9 (CH_2), 62.3 (CH_2), 114.3 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 156.9 (C_{Ar}), 164.0 (C).

4-(1-пентил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (11d). Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.9 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 1.20-1.38 (м, 4H,

2CH₂), 1.80-1.85 (м, 2H, CH₂), 3.43-3.47 (м, 2H, CH₂), 3.56 (с, 2H, CH₂); 3.69 (с, 2H, CH₂); 6.70-6.84 (м, 2H, 2CH_{Ar}); 7.30-7.40 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 10.17 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.8 (CH₃), 22.3 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 48.2 (CH₂), 53.9 (CH₂), 62.3 (CH₂), 113.3 C_{Ar}), 118.9 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 159.9 (C_{Ar}), 168.0 (C).

1-гексил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол (12a). Масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.9 (т, 3H, CH₃, J = 7.1 Гц), 1.25-1.50 (м, 4H, 2CH₂), 1.70-1.85 (м, 2H, CH₂), 3.35-3.40 (м, 4H, 2CH₂), 3.68-3.84 (м, 2H, CH₂); 6.89-7.08 (м, 3H, 3CH_{Ar}); 7.28-7.38 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.9 (CH₃), 22.4 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.2 (CH₂), 47.7 (CH₂), 51.3 (CH₂), 52.7 (CH₂), 55.3 (CH₂), 127.8 (2CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 136.2 (C_{Ar}), 168.4 (C).

1-гексил-2-(феноксиметил)-4,5-дигидро-1H-имидазол (12b). Масло. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD, δ, м.д.): 1.1 (т, 3H, CH₃, J = 7.1 Гц), 1.35-1.45 (м, 4H, 2CH₂), 1.75-1.80 (м, 2H, CH₂), 3.35-3.40 (м, 4H, 2CH₂), 3.49 (с, 2H, CH₂); 3.67 (с, 2H, CH₂); 4.5 (с, 2H, OCH₂); 6.90-7.00 (м, 2H, Ph); 7.25-7.35 (м, 3H, 3Ph). 7.35-7.50 (м, 3H, 3CH_{Ar}), 7.95-8.00 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD, δ, м.д.): 13.8 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 51.3 (CH₂), 52.9 (CH₂), 55.3 (CH₂), 64.3 (CH₂), 117.8 (2CH_{Ar}), 116.3 (CH_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 154.2 (C), 158.4 (C_{Ar}).

2-(1-гексил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)phenol (12c). Масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.0 (т, 3H, CH₃, J = 7.1 Гц), 1.40-1.48 (м, 4H, 2CH₂), 1.80-1.85 (м, 2H, CH₂), 3.43-3.47 (м, 4H, 2CH₂), 3.56 (с, 2H, CH₂); 3.69 (с, 2H, CH₂); 6.70-6.84 (м, 2H, CH_{Ar}); 7.30-7.40 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 8.10-8.16 (м, 1H, CH_{Ar}), 11.67 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 14.0 (CH₃), 22.3 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 47.2 (CH₂), 52.9 (CH₂), 60.4 (CH₂), 62.3 (CH₂), 114.3 CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 156.9 (C_{Ar}), 164.0 (C).

4-(1-гексил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (12d). Масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.9 (т, 3H, CH₃, J = 7.1 Гц), 1.20-1.38 (м, 4H, 2CH₂), 1.80-1.85 (м, 2H, CH₂), 3.43-3.47 (м, 2H, CH₂), 3.56 (с, 2H, CH₂); 3.69 (с, 2H, CH₂); 6.70-6.84 (м, 2H, 2CH_{Ar}); 7.30-7.40 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 10.17 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.8 (CH₃), 22.3 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 48.2 (CH₂), 52.4 (CH₂), 53.9 (CH₂), 62.3 (CH₂), 113.3 C_{Ar}), 118.9 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 159.9 (C_{Ar}), 168.0 (C).

4-(1-((2,2-дихлорциклопропил)метил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (13d). Масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3.35-3.37 (м, 1H, CH₂); 3.63-3.65 (м, 1H, CH₂); 3.70-3.72 (м, 4H, 2CH₂); 5.65-6.0 (м, 1H, CH); 7.45-7.80 (м, 4H, 4CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 46.1 (CH₂), 51.3 (CH₂), 52.8 (CH), 55.6 (CH₂), 57.3 (CH₂), 58.7 (C), 125.6 (2CH_{Ar}), 131.0 (2CH_{Ar}), 153.0 (C_{Ar}), 157.9 (C).

2-(1-((1,3-диоксолан-2)метил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (14c). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3.20-3.36 (м, 2H, CH₂); 3.70-3.72 (м, 2H, CH₂); 3.80-3.85 (м, 2H, CH₂); 3.98-4.1 (м, 2H, CH₂); 5.11 (т, 1H, CH, J = 7.1 Гц); 6.95-6.0 (м, 2H, 2CH_{Ar}); 7.45-7.80 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 10.65 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 48.6 (CH₂), 49.7 (CH₂), 54.3 (CH₂), 64.7 (2CH₂), 105.7 (CH), 113.0 (C_{Ar}), 120.1 (2CH_{Ar}), 130.8 (2CH_{Ar}), 153.0 (C_{Ar}), 160.9 (C).

4-(1-((1,3-диоксолан-2)метил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-2)фенол (14d). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 3.20-3.36 (м, 2H, CH₂); 3.70-3.72 (м, 2H, CH₂); 3.80-3.85 (м, 2H, CH₂); 3.98-4.1 (м, 2H, CH₂); 5.11 (т, 1H, CH, J = 7.1 Гц); 6.95-6.0 (м, 2H, 2CH_{Ar}); 7.45-7.80 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 10.65 (уш.с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 48.6 (CH₂), 52.7 (CH₂), 54.3 (CH₂), 64.7 (2CH₂), 106.7 (CH), 117.0 (2CH_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 132.8 (2CH_{Ar}), 160.0 (C_{Ar}), 164.5 (C).

Все полученные соединения перспективны в плане дальнейших биологических исследований и изучения их гипотензивной активности, острой токсичности и расчета условного терапевтического индекса.

Литература

1. Zhou Z., Staropoli I., Brelot A., Suzanne P., Lesnard A. et.al. Discovery of Bis-Imidazoline Derivatives as New CXCR4 Ligands // *Molecules*. – 2023. – V.28, №3. – P.1156.
2. Sharma V., Hupp C., Tepe J. J. Enhancement of chemotherapeutic efficacy by small molecule inhibition of NF-κB and checkpoint kinases // *Curr. Med. Chem.* – 2007. – V.14, №10. – Pp.1061-1074.
3. Sharma V., Lansdell T.A., Peddibhotla S., Tepe J.J. Sensitization of tumor cells toward chemotherapy: enhancing the efficacy of camptothecin with imidazolines // *Chem. Biol.* – 2004. – V.11, №12. – Pp.1689-1699.

References

1. Zhou Z., Staropoli I., Brelot A., Suzanne P., Lesnard A. et.al. [Discovery of Bis-Imidazoline Derivatives as New CXCR4 Ligands]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.3, p.1156.
2. Sharma V., Hupp C., Tepe J.J. [Enhancement of chemotherapeutic efficacy by small molecule inhibition of NF-κB and checkpoint kinases]. *Curr. Med. Chem.*, 2007, vol.14, no.10, pp.1061-1074.
3. Sharma V., Lansdell T.A., Peddibhotla S., Tepe J.J. [Sensitization of tumor cells toward chemotherapy: enhancing the efficacy of camptothecin with imidazolines]. *Chem. Biol.*, 2004, vol.11, no.12, pp.1689-1699.

4. Sharma V., Peddibhotla S., Tepe J.J. Sensitization of cancer cells to DNA damaging agents by imidazolines // *J. Am. Chem. Soc.*– 2006.– V.128, №28.– Pp.9137-9143.
5. Sharma V., Hupp C.D., Tepe J.J. Enhancement of chemotherapeutic efficacy by small molecule inhibition of NF- κ B and checkpoint kinases // *Curr. Med. Chem.*– 2007.– V.14, №10.– Pp.1061-1074.
6. Kahlon D. K., Lansdell T.A., Fisk J.S., Hupp C.D. et.al. Nuclear factor- κ B mediated inhibition of cytokine production by imidazoline scaffolds // *J. Med. Chem.*– 2009.– V.52, №5.– Pp.1302-1309.
7. Kahlon D.K., Lansdell T.A., Fisk J.S., Tepe J.J. Structural-activity relationship study of highly-functionalized imidazolines as potent inhibitors of nuclear transcription factor- κ B mediated IL-6 production // *Biorg. Med. Chem.*– 2009.– V.17, №8.– Pp.3093-3103.
8. Azevedo L.M., Lansdell T.A., Ludwig J.R., Mosey R.A. et.al. Inhibition of the human proteasome by imidazoline scaffolds // *J. Med. Chem.*– 2013.– V.56, №14.– Pp.5974-5978.
9. Gentili F., Bousquet P., Brasili L., Dontenwill M., Feldman J. et.al. Imidazoline Binding Sites (IBS) Profile Modulation: Key Role of the Bridge in Determining I1-IBS or I2-IBS Selectivity within a Series of 2-Phenoxymethylimidazoline Analogues // *J. Med. Chem.*– 2003.– V.46, №11.– Pp.2169-2176.
10. Anastassiadou M., Danoun S., Crane L., Baziard-Mouysset G., Payard M. D.-H. et.al. Sensitization of tumor cells toward chemotherapy: enhancing the efficacy of camptothecin with imidazolines // *Biorg. Med. Chem.*– 2001.– V.9.– Pp.585-590.
11. Султанова Р. М., Хуснутдинова Н. С., Борисова Ю. Г., Раскильдина Г. З., Мещерякова С. А., Самородов А. В., Злотский С. С. Синтез и антиагрегационная активность 2-замещенных имидазолинов // *Известия Академии наук. Сер. хим.*– 2023.– Т.72, №7.– С.1-6.
12. Кулешина Г.З., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р. М. Получение 2-замещенных 4,5-дигидро-1Н-имидазолов и определение их активности как ингибиторов солеотложения и коррозии // *НефтеГазоХимия.*– 2025.– №1-2.– С.10-13.
13. Султанова Р. М., Базанов Д. Р., Кулешина Г. З., Лозинская Н. А., Свирщевская Е. В., Злотский С. С. Новые N-замещенные 2,4,5-триарилимидазолины: синтез и противоопухолевая активность // *Известия Академии наук. Сер. хим.*– 2024.– Т.73, №12.– С.3732-3739.
14. Clauss A. Gerinnungs physiologische Schnellmethode zur Bestimmung des Fibrinogens // *Acta Haematol.*– 1957.– V.17.– Pp.237-246.
15. Born G. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal // *Nature.*– 1962.– V.194.– Pp.927-929.
16. Гордон А. Дж., Форд Р. А. Спутник химика.– М.: Мир, 1976.– 589 с.
4. Sharma V., Peddibhotla S., Tepe J.J. [Sensitization of cancer cells to DNA damaging agents by imidazolines]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol.128, no.28, pp.9137-9143.
5. Sharma V., Hupp C.D., Tepe J.J. [Enhancement of chemotherapeutic efficacy by small molecule inhibition of NF- κ B and checkpoint kinases]. *Curr. Med. Chem.*, 2007, vol.14, no.10, pp.1061-1074.
6. Kahlon D. K., Lansdell T.A., Fisk J.S., Hupp C.D. et.al. [Nuclear factor- κ B mediated inhibition of cytokine production by imidazoline scaffolds]. *J. Med. Chem.*, 2009, vol.52, no.5, pp.1302-1309.
7. Kahlon D.K., Lansdell T.A., Fisk J.S., Tepe J.J. [Structural-activity relationship study of highly-functionalized imidazolines as potent inhibitors of nuclear transcription factor- κ B mediated IL-6 production]. *Biorg. Med. Chem.*, 2009, vol.17, no.8, pp.3093-3103.
8. Azevedo L.M., Lansdell T.A., Ludwig J.R., Mosey R.A. et.al. [Inhibition of the human proteasome by imidazoline scaffolds]. *J. Med. Chem.*, 2013, vol.56, no.14, pp.5974-5978.
9. Gentili F., Bousquet P., Brasili L., Dontenwill M., Feldman J. et.al. [Imidazoline Binding Sites (IBS) Profile Modulation: Key Role of the Bridge in Determining I1-IBS or I2-IBS Selectivity within a Series of 2-Phenoxymethylimidazoline Analogues]. *J. Med. Chem.*, 2003, vol.46, no.11, pp.2169-2176.
10. Anastassiadou M., Danoun S., Crane L., Baziard-Mouysset G., Payard M. D.-H. et.al. [Sensitization of tumor cells toward chemotherapy: enhancing the efficacy of camptothecin with imidazolines]. *Biorg. Med. Chem.*, 2001, vol.9, pp.585-590.
11. Sultanova R.M., Khusnutdinova N.S., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Meshcheryakova S.A., Samorodov A.V., Zlotskii S.S. [Synthesis and antiaggregation activity of 2-substituted imidazolines]. *Russian Chemical Bulletin*, 2023, vol.72, no.7, pp.1504-1509.
12. Kuleshina G. Z., Borisova Yu. G., Raskil'dina G. Z., Zlotskii S. S., Sultanova R. M. *Poluchenie 2-zameshchennykh 4,5-digidro-1N-imidazolov i opredelenie ikh aktivnosti kak ingibitorov soleotlozheniya i korrozii* [Preparation of 2-substituted 4,5-dihydro-1H-imidazoles and evaluation of their activity as scale and corrosion inhibitors]. *NefteGazokhimiya* [Petroleum & Gas Chemistry], 2025, no. 1-2, pp.10-13.
13. Sultanova R. M., Bazanov D. R., Kuleshina G. Z., Lozinskaya N. A., Svirshchevskaya E. V., Zlotskii S. S. *Novye N-zameshchennyye 2,4,5-triarilimidazoliny: sintez i protivopukholevaya aktivnost'* [New N-substituted 2,4,5-triarylimidazolines: synthesis and antitumor activity]. *Russian Chemical Bulletin*, 2024, vol.73, no.12, pp.2732-2739.
14. Clauss A. [Gerinnungs physiologische Schnellmethode zur Bestimmung des Fibrinogens]. *Acta Haematol.*, 1957, vol.17, pp.237-246.
15. Born G. [Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal]. *Nature*, 1962, vol.194, pp.927-929.
16. Gordon A. J., Ford R. A. *Sputnik khimika* [The Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publ., 1976, 589 pp.

С. Л. Аджиахметова (к.фармацевт.н., доц.), В. М. Руковицина (к.фармацевт.н., доц.),
Д. И. Поздняков (к.фармацевт.н., доц., зав.каф.), Э. Т. Оганесян (д.фармацевт.н., проф., зав.каф.)

СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ОБЪЕКТОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ МЗ РФ,
кафедра органической химии

357532, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11; e-mail: similla503@mail.ru

S. L. Adzhiakhmetova, V. M. Rukovitsina, D. I. Pozdnyakov, E. T. Oganesyana

SELECTIVE DETERMINATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF OBJECTS OF SYNTHETIC ORIGIN BY THE AMPEROMETRIC METHOD

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – Branch of Volgograd State Medical University

11, Prospekt Kalinina Str., Pyatigorsk, 357532, Russia; e-mail: similla503@mail.ru

Определена антиоксидантная активность синтетических производных хромон-3-альдегида, гликозидов флоридзина, икариина и их агликонов с использованием амперометрического метода в сочетании с жидкостным хроматографом «Цвет Яуза 01-АА». Установлено, что самой высокой антиоксидантной активностью (1.145 ± 0.008 мг/г) обладает естественный флавоноид, мощный антиоксидант растительного происхождения гликозид флоретин. У агликонов флоретина и икаритина, в отличие от их гликозидов, наблюдается выраженная антиоксидантная активность – 0.90 ± 0.01 и 1.07 ± 0.01 мг/г, соответственно.

Ключевые слова: амперометрический метод; икариин; тролокс; флоридзин; хромон-3-альдегид; Цвет Яуза 01-АА

Как известно, свободные радикалы играют двойную роль в живых системах. Они являются токсичными побочными продуктами аэробного метаболизма, приводящими к окислительному повреждению и тканевым нарушениям, а также служат сигналами для активации соответствующих стрессовых реакций^{1, 2}. Баланс между свободными радикалами и антиоксидантами важен для нормального функционирования организма. Если количество свободных радикалов превышает физиологические нормы, имеет место снижение способности организма их контролировать, что приводит к формированию оксидативного стресса^{1, 2}, который является одной из основных

The antioxidant activity of synthetic derivatives of chromone-3-aldehyde, glycosides of phloridzin, icariin and their aglycones was determined using the amperometric method in combination with a Tsvet Yauza 01-AA liquid chromatograph. It was found that the natural flavonoid, a powerful antioxidant of plant origin, glycoside phloretin, possesses the highest antioxidant activity (1.145 ± 0.008 mg/g). The aglycones of phloretin and icaritin, in contrast to their glycosides, exhibit pronounced antioxidant activity of 0.90 ± 0.01 and 1.07 ± 0.01 mg/g, respectively.

Key words: amperometric method; chromone-3-aldehyde; icariin; phloridzin; trolox; Yauza color 01-AA

причин многих заболеваний, включая сахарный диабет, сердечно-сосудистые нарушения, атеросклероз, болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона и рак. Антиоксиданты помогут организму избежать этих явлений¹.

Одним из методов определения суммарного содержания антиоксидантов является амперометрический метод с использованием жидкостного хроматографа «Цвет Яуза 01-АА».

В обзоре³ представлены преимущества амперометрического метода: время исследования каждого образца занимает несколько минут; точное дозирование веществ; ошибка определения не превышает 5%; низкая вероятность взаимного влияния антиоксидантов в смеси.

Дата поступления 18.09.25

В качестве ингибиторов окисления при амперометрическом определении в различных биологических системах, пищевых добавках и лекарственных средствах по отдельности и в смесях используются стандартные образцы мочевой кислоты, глутатиона, тролокса, аскорбиновой кислоты, галловой кислоты, кверцетина, мексидола и фенозана калия⁴.

Амперометрию часто используют при определении суммарного содержания антиоксидантов, и в настоящее время описаны модификации данного метода, например, использование комплекса медь(II)-неокупроин⁵; амперометрическое восстановление 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) на стеклоуглеродном электроде^{6,7}.

Часто в качестве внутреннего стандарта при определении антиоксидантов амперометрическим методом используется тролокс (водорастворимый аналог α -токоферола), который обладает выраженными известными антиоксидантными свойствами. Полученные значения электрохимической окисляемости тролокса коррелируют с параметрами антиоксидантной активности, измеренными другими методами^{4,8,9}.

Ранее нами были синтезированы новые соединения на основе хромон-3-альдегида^{10,11}, а для получения агликонов – флоретина и икаритина был проведен гидролиз их гликозидов^{12,13}. Эти соединения обладают различными видами биологической активности, в том числе антиоксидантной, нейропротекторной, антидиабетической.

Целью данной работы явилось амперометрическое детектирование антиоксидантной активности объектов синтетического происхождения: производных хромон-3-альдегида, гликозидов флоридина, икаритина и их агликонов.

Материалы и методы

Суммарное содержание антиоксидантов в анализируемых извлечениях определяли на жидкостном хроматографе Цвет Яуза 01-АА амперометрическим методом, используя градуировочный график зависимости выходного сигнала от концентрации тролокса (99.87%, «хч», BLD Pharmatech Ltd., CAS 53188-07-1). Методика выполнения измерений содержания антиоксидантов в исследуемых объектах амперометрическим методом, разработанная ОАО НПО «Химвавтоматика», аттестована ФГУП Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы^{1,2}.

Для построения градуировочного графика последовательно регистрировали сигналы растворов тролокса в порядке возрастания их концентрации от 6.5 до 400 мг/л. С целью исключения случайных результатов и усреднения данных проводи-

ли по 5 последовательных измерений каждого из семи градуировочных растворов. За результат принимали среднее арифметическое значение из 5 измерений (относительное среднеквадратическое отклонение не более 5%).

Методика получения анализируемых извлечений: около 0.01 г (точная навеска) исследуемых соединений помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяли в небольшом объеме и доводили до метки 95%-ным этиловым спиртом. В случае необходимости пробу разбавляли¹⁻⁴.

Суммарное содержание антиоксидантов (мг/г) определяли по формуле:

$$X = \frac{X_G \cdot V_n \cdot N}{m_n \cdot 1000},$$

где X_G – массовая концентрация антиоксидантов, найденная по градуировочному графику, мг/л;

V_n – объем извлечения, мл; m_n – навеска анализируемых соединений, г;

N – кратность разбавления.

Амперометрическое детектирование в комбинации с высокоэффективной жидкостной хроматографией широко применяется для определения полифенолов в пищевых продуктах и напитках. Стандартными образцами при определении природных антиоксидантов являются кверцетин и галловая кислота¹⁴. Данные стандартные образцы часто используются при изучении растительных объектов.

В нашем исследовании анализируемые образцы (табл. 1) получены в результате синтеза, поэтому в качестве внутреннего стандарта использовали синтетический препарат тролокс^{10,12,13}.

Сущность амперометрического метода с использованием жидкостного хроматографа «Цвет Яуза 01-АА» состоит в том, что при окислении молекул антиоксидантов на поверхности рабочего электрода изменяется напряжение тока, которое автоматически регистрируется амперометрической ячейкой. Данные из детектора регистрируются процессорным блоком и отображаются в виде пиков на мониторе. Величина возникающей при этом силы электрического тока, будет зависеть от природы и концентрации анализируемых веществ. Концентрацию антиоксидантов определяли по площадям пиков дифференциальных кривых соответствующих извлечений.

Результаты и их обсуждение

Массовую концентрацию антиоксидантов исследуемого образца определяли по градуировочному графику тролокса¹², его концентрация и выходные сигналы представлены в табл. 2.

Названия и структурные формулы анализируемых соединений

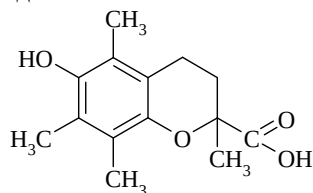
Название	Формула	Название	Формула
Хромон-3-альдегид 1		3,5-дигидрокси-2-[3-(4-гидроксифенил)пропаноил]-фенил-β-Д-глюкопиранозид (флоридзин) 7	
6-хлор-4-оксо-4Н-1-бензопиран-3-карбальдегид 2		3-(4-гидроксифенил)-1-(2,4,6-тригидроксифенил)-пропан-1-он, (флоретин) 8	
7-метокси-4-оксо-4Н-1-бензопиран-3-карбальдегид 3		7-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидрокси-4'-метокси-8-(3-метилбут-2-ен-1-ил)-3-(α-L-рамнопиранозилокси) флавон (икариин) 9	
3-формил-4-оксо-4Н-1-бензопиран-6-ил ацетат 4		7-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидрокси-4'-метокси-8-(3-метилбут-2-ен-1-ил)флавонон, (икаризид I) 10	
3-формил-4-оксо-4Н-1-бензопиран-7-ил ацетат 5		3,5,7-тригидрокси-4'-метокси-8-пренилфлавонон (икаритин) 11	
6-фтор-4-оксо-4Н-1-бензопиран-3-карбальдегид 6			

Таблица 2

Концентрации и выходные сигналы тролокса 12

№ п/п	Концентрация тролокса, мг/л	Сигнал тролокса, нАс
1	6.5	80.45
2	12.5	140.87
3	25	334.99
4	50	608.47
5	100	1237.95
6	200	2501.17
7	400	5024.45

На рис. 1 представлена структурная формула тролокса, на рис. 2 – градуировочный график зависимости выходного сигнала от его концентрации.



12

Рис. 1. Структурная формула тролокса

Визуальная оценка графика свидетельствует о его линейности, при этом коэффициент корреляции составляет 0.9999, что позволяет использовать его для определения суммарного содержания антиоксидантов в анализируемых соединениях синтетического происхождения. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$y = 0.00008x + 0.0006$$

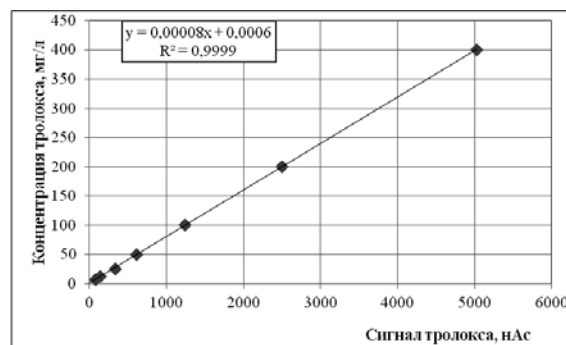


Рис. 2. Градуировочный график тролокса

Антиоксидантная активность анализируемых соединений

№ п/п	Соединение	Содержание антиоксидантов (в пересчете на тролокс, мг/г)	Метрологические характеристики
1	1	$\bar{X} = 0.63 \pm 0.01$	$S = 0.0100$, $\bar{S} = 0.0041$, $\varepsilon = 1.62\%$
2	2	$\bar{X} = 0.471 \pm 0.0008$	$S = 0.0080$, $\bar{S} = 0.0033$, $\varepsilon = 1.76\%$
3	3	$\bar{X} = 1.145 \pm 0.008$	$S = 0.0075$, $\bar{S} = 0.0031$, $\varepsilon = 0.69\%$
4	4	$\bar{X} = 0.98 \pm 0.01$	$S = 0.0118$, $\bar{S} = 0.0048$, $\varepsilon = 1.26\%$
5	5	$\bar{X} = 0.89 \pm 0.01$	$S = 0.0101$, $\bar{S} = 0.0041$, $\varepsilon = 1.20\%$
6	6	$\bar{X} = 0.491 \pm 0.007$	$S = 0.0064$, $\bar{S} = 0.0026$, $\varepsilon = 1.38\%$
7	7	$\bar{X} = 0.064 \pm 0.001$	$S = 0.0008$, $\bar{S} = 0.0003$, $\varepsilon = 1.24\%$
8	8	$\bar{X} = 0.90 \pm 0.01$	$S = 0.0097$, $\bar{S} = 0.0040$, $\varepsilon = 1.13\%$
9	9	$\bar{X} = 0.409 \pm 0.006$	$S = 0.0059$, $\bar{S} = 0.0024$, $\varepsilon = 1.50\%$
10	10	$\bar{X} = 0.72 \pm 0.01$	$S = 0.0103$, $\bar{S} = 0.0042$, $\varepsilon = 1.49\%$
11	11	$\bar{X} = 1.07 \pm 0.01$	$S = 0.0137$, $\bar{S} = 0.0056$, $\varepsilon = 1.34\%$

Суммарное содержание антиоксидантов определяли исходя из площадей пиков дифференциальных кривых соответствующих спиртовых растворов изучаемых соединений. Полученные данные представлены в табл. 3. Для каждой из проб проводили по шесть последовательных измерений выходного сигнала (площади пика) анализируемого антиоксиданта.

В ходе исследования было обнаружено, что самой высокой антиоксидантной активностью

(1.145 ± 0.008 мг/г) обладает соединение **3**. У агликонов флоретина и икаритина **8** и **11** наблюдается выраженная антиоксидантная активность – 0.90 ± 0.01 и 1.07 ± 0.01 мг/г, соответственно, в отличие от их гликозидов.

Эти результаты согласуются с полученными ранее данными по антиоксидантной активности производных хромон-3-альдегида в условиях мышечной дисфункции ¹¹.

Литература

1. Hassan H.A., Ahmed H.S., Hassan D.F. Free radicals and oxidative stress: Mechanisms and therapeutic targets // *Hum Antibodies*.– 2024.– V.32, №4.– Pp. 151-167.
2. Alkadi H. A Review on Free Radicals and Antioxidants // *Infect Disord Drug Targets*.– 2020.– V.20, №1.– Pp.16-26.
3. Тринеева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации // Разработка и регистрация лекарственных средств Раздел: Аналитические методики и методы контроля.– 2017.– Т.4, №21.– С.180-197.
4. Sazhina N., Plotnikov E., Korotkova E., Dorozhko E., Voronova O. Electrochemical oxidability of antioxidants: synergism and antagonism in mixes // *J Pharm Bioallied Sci*.– 2018.– V.10, №2.– P.60-65.
5. Ayaz S., Uzer A., Dilgin Y., Apak R. A novel flow injection amperometric method for sensitive determination of total antioxidant capacity at cupric-neocuproine complex modified MWCNT glassy carbon electrode // *Mikrochim Acta*.– 2022.– V.189, №4.– P.167.
6. Milardovic S., Ivekovic D., Grabaric B.S. A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical // *Bioelectrochemistry*.– 2006.– V.68, №2.– Pp.175-80.
7. Arbnesi T., Frangu A., Fruhbauerova M., Cervenka L., Berisha L., Kalcher K., Sys M. Flow Injection Amperometric Evaluation of Trolox Equivalent

References

1. Hassan H.A., Ahmed H.S., Hassan D.F. [Free radicals and oxidative stress: Mechanisms and therapeutic targets]. *Hum Antibodies*, 2024, vol.32, no.4, pp.151-167.
2. Alkadi H. [A Review on Free Radicals and Antioxidants]. *Infect Disord Drug Targets*, 2020, vol.20, no.1, pp.16-26.
3. Trineeva O.V. *Metody opredeleniya antioksidantnoy aktivnosti obyektov rastitel'nogo i sinteticheskogo proiskhozhdeniya v farmatsii* [Methods for determining the antioxidant activity of plant and synthetic objects in pharmacy]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv. Razdel Analiticheskiye metodiki i metody kontrolya* [Development and registration of drugs. Section Analytical methods and control methods], 2017. vol.4, no.21, pp.180-197.
4. Sazhina N., Plotnikov E., Korotkova E., Dorozhko E., Voronova O. [Electrochemical oxidability of antioxidants: synergism and antagonism in mixes]. *J Pharm Bioallied Sci*, 2018. vol.10, no.2, pp.60-65.
5. Ayaz S., Uzer A., Dilgin Y., Apak R. [A novel flow injection amperometric method for sensitive determination of total antioxidant capacity at cupric-neocuproine complex modified MWCNT glassy carbon electrode]. *Mikrochim Acta*, 2022. vol.189, no.4, p.167.
6. Milardovic S., Ivekovic D., Grabaric B.S. [A novel amperometric method for antioxidant activity determination using DPPH free radical]. *Bioelectrochemistry*, 2006, vol.68, no.2, pp.175-180.
7. Arbnesi T., Frangu A., Fruhbauerova M., Cervenka L., Berisha L., Kalcher K., Sys M. [Flow Injection

Antioxidant Capacity of Chocolates with Different Cocoa Content at a Boron-Doped Diamond Electrode // *Food Technol Biotechnol.*– 2021.– V.59, №2.– Pp.194-200.

8. Plotnikov E., Korotkova E., Voronova O., Sazhina N., Petrova E., Artamonov A., Chernyavskaya L., Dorozhko E. Comparative investigation of antioxidant activity of human serum blood by amperometric, voltammetric and chemiluminescent methods // *Arch Med Sci.*– 2016.– V.12.– Pp.1071-1076.
9. Mudric S.Z., Gasic U.M., Dramicanin A.M., Ciric I.Z., Milojkovic-Opsenica D.M., Popovic-Dordevic J.B., Momirovic N.M., Tesic Z.L. The polyphenolics and carbohydrates as indicators of botanical and geographical origin of Serbian autochthonous clones of red spice paprika // *Food Chem.*– 2017.– №217.– Pp.705-715.
10. Rukovitsina V., Oganessian E., Pozdnyakov D. Synthesis and study of the effect of 3-substituted chromone derivatives on changes in the activity of mitochondrial complex III under experimental cerebral ischemia // *Journal of Research in Pharmacy.*– 2022.– V.26, №2.– Pp 408-420.
11. Воронков А.В., Поздняков Д.И., Руковицина В.М., Оганесян Э.Т. Антиоксидантная активность новых производных хромон-3-альдегида в условиях мышечной дисфункции // *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии.*– 2018.– Т.21, №6.– С.38-42.
12. Адзиахметова С.Л., Поздняков Д.И., Дибизева Н.М., Оганесян Э.Т. Исследование процесса гидролиза икариина // *Баш. хим. ж.*– 2024.– Т.31, №2.– С.10-14.
13. Поздняков Д.И., Адзиахметова С.Л., Червонная Н.М., Оганесян Э.Т. Химическая модификация *ex planta* флавоноида флоридзина реакцией оксимирования и оценка его нейропротекторной активности // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №4.– С.17-21.
14. Яшин А.Я. Методология определения антиоксидантной активности пищевых продуктов и биологических жидкостей // *Аналитические методы и приборы.*– 2021.– Т.11, №5.– С.370-384.
- Amperometric Evaluation of Trolox Equivalent Antioxidant Capacity of Chocolates with Different Cocoa Content at a Boron-Doped Diamond Electrode]. *Food Technol Biotechnol.*, 2021, vol.59, no. 2, pp. 194-200.
8. Plotnikov E., Korotkova E., Voronova O., Sazhina N., Petrova E., Artamonov A., Chernyavskaya L., Dorozhko E. [Comparative investigation of antioxidant activity of human serum blood by amperometric, voltammetric and chemiluminescent methods]. *Arch Med Sci.*, 2016, vol.12, pp.1071-1076.
9. Mudric S.Z., Gasic U.M., Dramicanin A.M., Ciric I.Z., Milojkovic-Opsenica D.M., Popovic-Dordevic J.B., Momirovic N.M., Tesic Z.L. [The polyphenolics and carbohydrates as indicators of botanical and geographical origin of Serbian autochthonous clones of red spice paprika]. *Food Chem.*, 2017, no.217, pp.705-715.
10. Rukovitsina V., Oganessian E., Pozdnyakov D. [Synthesis and study of the effect of 3-substituted chromone derivatives on changes in the activity of mitochondrial complex III under experimental cerebral ischemia]. *Journal of Research in Pharmacy*, 2022, vol.26, no.2, pp.408-420.
11. Voronkov A.V., Pozdnyakov D.I., Rukovitsina V.M., Oganessian E.T. *Antioksidantnaya aktivnost' novykh proizvodnykh khromon-3-al'degida v usloviyakh myshechnoy disfunktsii* [Antioxidant activity of new derivatives of chromone-3-aldehyde under conditions of muscle dysfunction]. *Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy i farmatsevticheskoy khimii* [Issues of biological, medical and pharmaceutical chemistry], 2018, vol. 21, no. 6, pp. 38-42.
12. Adzhiakhmetova S.L., Pozdnyakov D.I., Dibizheva N.M., Oganessian E.T. [Study of the icariin hydrolysis process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2024, vol.31, no.2, pp.10-14.
13. Pozdnyakov D.I., Adzhiakhmetova S.L., Chervonnaya N.M., Oganessian E.T. [Ex planta chemical modification of the flavonoid phloridzin by oximation reaction and evaluation of its neuroprotective activity]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.4, pp.17-21.
14. Yashin A.Ya. *Metodologiya opredeleniya antioksidantnoy aktivnosti pishchevykh produktov i biologicheskikh zhidkostey* [Methodology for determining the antioxidant activity of food products and biological fluids]. *Analiticheskiye metody i pribory* [Analytical methods and devices], 2021, vol.11, no.5, pp.370-384.

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф.)¹, Е. А. Удалова (д.х.н., проф.)², Г. Э. Гаджиева (к.х.н., доц.)¹,
И. Г. Аюбов (д.х.н., доц.)¹, С. В. Исмайлова (докторант)¹, Ф. И. Гасимова (докторант)¹

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ ТРИТЕРПЕНОВ

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

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

E. H. Mammadbayli¹, E. A. Udalova², G. A. Hajiyeva¹,
I. H. Ayubov¹, S. V. Ismayilova¹, F. I. Gasymova¹

ADVANCES IN THE PRODUCTION AND STUDY OF TRITERPENES

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

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

Рассмотрены источники и пути биологического синтеза тритерпеновых соединений и их функционально-замещенных производных. Описаны результаты работ по изучению противовоспалительной, гепатопротекторной, противовирусной и противоопухолевой активности различных представителей этого класса биологически активных соединений. Представлены результаты исследований в области поиска новых методов синтеза тритерпенов, имеющих высокий потенциал для различных областей медицинской химии и фармакологии.

Ключевые слова: биологически активные соединения; сапонины; стерины; стероиды; терпены; тритерпены

Тритерпены представляют собой органические соединения класса терпенов, состоящие из шести изопреновых фрагментов с молекулярной формулой $C_{30}H_{48}$, их также можно рассматривать как соединения, состоящие из трех терпеновых фрагментов. Выявлено около 200 различных тритерпеновых каркасов, различающихся по количеству колец, среди которых преобладают пентациклические соединения (табл. 1).

Природные тритерпены синтезируются в растениях посредством сложных биохимических путей с участием ферментов, таких как оксидоск-

The sources and routes of biological synthesis of triterpene compounds and their functionally substituted derivatives are examined. The results of studies investigating the anti-inflammatory, hepatoprotective, antiviral, and antitumor activities of various representatives of this class of biologically active compounds are described. The results of research into new methods for synthesizing triterpenes, which have high potential for various areas of medicinal chemistry and pharmacology, are presented.

Key words: biologically active compounds; saponins; steroids; sterols; terpenes; triterpenes

валенциклазы (ОСЦ), и играют важную роль в защите и развитии растений¹.

Таблица 1
Классификация тритерпеновых соединений

Количество колец	Примеры
0	скавален
1	ахиллеол А
2	полиподатетраен
3	мадабарийскит
4	ланостан, кукурбитацин
5	гопан, олеанан, урсоловая кислота
6	хамецидин

Дата поступления 20.08.25

Синтез тритерпенов в лабораторных или промышленных масштабах осуществляется следующими основными методами:

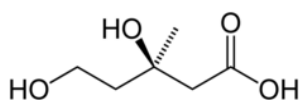
1. Биосинтез: тритерпены образуются в результате мевалонатного пути, где фарнезилдифосфат связывается с образованием сквалена, который затем окисляется до 2,3-оксидосквалена.

2. Ферментативная циклизация: оксидоскваленциклазы (ОСЦ) циклизуют 2,3-оксидосквален в различные тритерпеновые скелеты, которые могут быть модифицированы путем окисления, гликозилирования и ацилирования для создания разнообразных соединений, таких как сапонины и стерины.

3. Метаболическая инженерия: биоинженерия и синтетическая биология используются для оптимизации производства тритерпенов путем модификации генов и ферментов, участвующих в этих путях, особенно в микробных и растительных системах.

В фармацевтике тритерпены используются как адъюванты вакцин (например, вакцинный адъювант QS-21 – это природный тритерпен, прошедший клиническую проверку), а также в составе противораковых, противовирусных и противовоспалительных препаратов. Благодаря своей разнообразной биологической активности тритерпены используются в косметической промышленности. В сельском хозяйстве тритерпены способствуют защите и адаптации растений, а биоинженерия растений для получения специфических тритерпеноидов является одним из способов улучшения свойств сельскохозяйственных культур, таких как устойчивость к болезням. В последние годы простые и конъюгированные тритерпены находят применение в различных секторах промышленной биотехнологии.

Биосинтез тритерпенов – многоступенчатый, сложный биохимический процесс, который в основном происходит через мевалоновую кислоту (MVA).



мевалоновая кислота

Этот путь биосинтеза тритерпенов имеет решающее значение в образовании различных изопреноидов. В начале этого процесса сквален, важный исходный субстрат, играет основополагающую роль. Биосинтез тритерпенов начинается с объединения изопреноидных единиц с изопентенилдифосфатом (IPP) и диметилаллилдифосфатом (DMAPP) для ферментативного синтеза. Эти молекулы являются основными пятиуглеродны-

ми единицами, которые образуют строительные блоки терпенов. В пути MVA несколько ферментативных стадий приводят к синтезу IPP и DMAPP из более простых молекулярных активностей, известных как предшественники. Затем эти молекулы подвергаются серии реакций конденсации, в которых несколько единиц IPP и DMAPP соединяются вместе по типу «голова к хвосту». Последовательное добавление этих пятиуглеродных единиц в конечном итоге приводит к образованию 30-углеродного соединения, известного как сквален. Синтез сквалена является ключевым этапом в пути биосинтеза тритерпенов, поскольку он знаменует собой переход от линейных к циклическим молекулам. После синтеза сквалена претерпевает различные ферментативные превращения скваленэпоксидазой и оксидоскваленциклазой, которые катализируют циклизацию сквалена, которая приводит к образованию кольцевых структур. Каждый фермент вносит специфические изменения в молекулу сквалена, что приводит к различным тритерпеновым структурам. Полученные тритерпены затем могут претерпевать дальнейшие модификации, такие как окисление и перегруппировки, что приводит к еще большему разнообразию тритерпеновых структур. Эти модификации, катализируемые другими специфическими ферментами, добавляют функциональные группы к тритерпеновым скелетам, изменяя их биологическую активность и делая их полезными для различных физиологических функций.

До сих пор считалось, что все известные тритерпены образуются из общего предшественника или источника – сквалена, однако японские ученые обнаружили новый тип тритерпенов, не требующий сквалена².

В работе³ реакции Гриньяра были применены для синтеза 2-этинил-2-гидроксилаллобетулина из 2-оксоаллобетулина. Это соединение играет важную роль в качестве исходного материала для синтеза гетероциклических тритерпенов с использованием клик-реакции. Был успешно получен ряд новых производных 1,2,3-триазола, полученных из 2-оксоаллобетулина. В аналогичных условиях реакции только одно соединение сохранило гидроксильную функциональную группу, в то время как в других соединениях такие группы были удалены. Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью 2D-ЯМР-спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ показал, что был получен только один изомер, и в этом соединении гидроксильная группа расположена с той же стороны, что и эфирная группа, а этинильная группа расположена с противоположной стороны. Все продукты также были оценены на их цитостатическую активность в культуре

клеток, включая L1210, СЕМ и Hela. Несколько соединений показали измеримую цитостатическую активность в микромолярном диапазоне.

В работе ⁴ рассмотрены последние достижения в химии и энзимологии скваленциклазы и оксидоскваленциклазы. Показано, что ферментативные циклизации сквалена и оксидосквалена являются наиболее значимыми этапами биосинтеза стеролов и тритерпенов. Полиены преобразуются в различные полициклические тритерпены различными ферментными системами, используя лишь незначительные модификации активного центра. Недавние исследования кристаллографии и структурного мутагенеза, а также использование химически синтезированных зондов активного центра, начали выявлять тонкие структурные детали реакций циклизации, инициируемых ферментами.

Отмечается ⁵, что тритерпены обладают заметной цитотоксической активностью в отношении клеток карциномы легких человека. Данное исследование сосредоточено на разработке энантиомера леворадикального фрагмента одного из тритерпенов с использованием легкодоступного фарнезола в два ключевых этапа. Кроме того, этот путь позволяет синтезировать различные существующие аналоги, которые могут обладать дополнительной биологической активностью.

Описано применение диэтилалюминийэтоксидов в качестве реагента для некоторых чрезвычайно затрудненных внутримолекулярных альдольных конденсаций, дающих субстраты, используемые в синтезе пентациклических тритерпенов ⁶.

В работе ⁷ отмечается, что простые тритерпены входят в состав поверхностных восков и специализированных мембран и потенциально могут выступать в качестве сигнальных молекул, тогда как сложные гликозилированные тритерпены (сапонины) обеспечивают защиту от патогенов и вредителей.

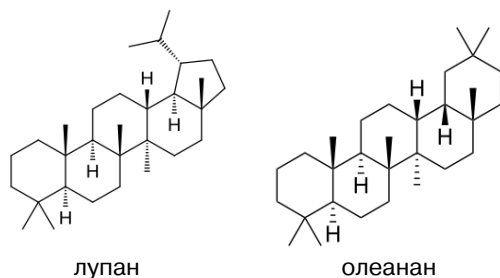
Наиболее представительными полициклическими тритерпенами являются гопаиноиды и стеринны ⁸. Первые в основном встречаются у бактерий, тогда как вторые в основном ограничены эукариотами, хотя и с растущим числом бактериальных исключений. Учитывая их важную роль и повсеместное распространение у большинства эукариот, в отличие от их скудного представительства у бактерий, биосинтез стериннов долгое время считался эукариотической инновацией. Таким образом, их присутствие у некоторых бактерий считалось результатом латерального переноса генов от эукариот. Выяснение происхождения и эволюции путей синтеза полициклических тритерпенов важно для понимания роли этих соединений в эукариогенезе и их геобиологической ценности как биомаркеров в палеонтологической летописи. В данной работе авторы рассмотрели

филогению основных ферментов, участвующих в синтезе тритерпенов, проведя анализ генного соседства и филогенетическое профилирование. Показано, что сквален может биосинтезироваться двумя различными путями, включающими белки HpnCDE или Sqs. Полученные результаты предполагают, что ферменты HpnCDE происходят от ферментов биосинтеза каротиноидов и что они образовались в ходе предкового пути синтеза сквалена у бактерий, оставаясь при этом метаболически универсальными. Напротив, фермент Sqs склонен участвовать в латеральном переносе генов, и его появление, возможно, связано со специализацией на биосинтезе сквалена. Биосинтез гопаиноидов, по-видимому, является предковым в домене бактерий. Более того, тритерпеновые циклазы не обнаружены у архей, что предполагает потенциальный сценарий, в котором эукариотические гены биосинтеза стеролов были собраны из предковых бактериальных генов в ранних эукариотических линиях.

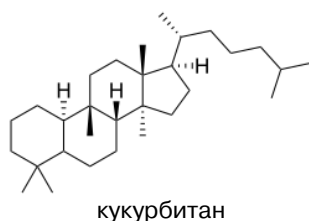
Большинство квантово-механических исследований синтеза тритерпенов было проведено на малых моделях. Авторы работы ⁹ рассчитали энергии mPW1PW91/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G* для многих интермедиатов $C_{30}H_{51}O^+$, чтобы установить первые комплексные энергетические профили катионной циклизации оксидосквалена в ланостерол, лупеол и хопен-3 β -ол. Различия между этими тремя профилями были обусловлены напряжением кольца, стерическими эффектами и сродством к протону. Небольшие энергетические барьеры активации и высокая экзотермичность большинства аннелирований указывают на то, что катионные интермедиаты редко нуждаются в ферментативной стабилизации. Ход реакции определяется гиперконъюгацией карбокатионной 2p-орбитали с параллельными связями C–C и C–H. Гиперконъюгация для катионов с горизонтальной 2p-орбиталью приводит к аннелированию и расширению кольца. Если 2p-орбиталь становится вертикальной, гиперконъюгация способствует 1,2-метильным и гидридным сдвигам. Переходные состояния, приводящие к кольцам, представляли собой мостиковые циклопропан/карбониевые ионы, которые позволяют расширять кольцо/аннелировать, минуя образование нежелательных антимарковниковских катионов. Подобные мостиковые виды также участвуют во многих перегруппировках катионов. Проведенные авторами расчеты выявили систематические ошибки в энергиях циклизации DFT. Ярким примером было предсказание эндотермичности сильно экзотермической циклизации сквалена в хопен с помощью B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G*. Энергии циклизации DFT для базисного набора

6-311+G(2d,p) варьировались от приемлемой точности (mPW1PW91, TPSSh с 25% HF-обменом) до заниженных (B3LYP, HCTH, TPSS, O3LYP) или завышенных (MP2, MPW1K, PBE1PBE) значений. Несмотря на небольшие неточности, геометрии B3LYP/6-31G* обычно давали достоверные энергии одноточечной структуры mPW1PW91.

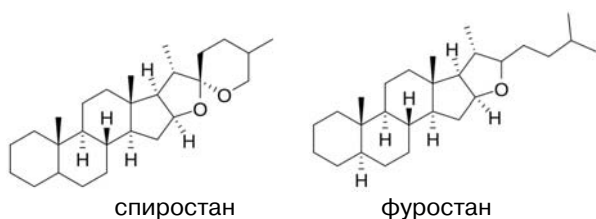
Тритерпеноиды – это тритерпены, содержащие гетероатомы, обычно кислород. Они обладают богатой химической и фармакологической активностью и содержат несколько пентациклических фрагментов. Лупан, олеанан и урсан особенно перспективны в качестве противораковых средств.



К важнейшим тритерпеноидам относятся стероиды и сапонины. Стероиды имеют кукурбитановое ядро, хотя на практике они биосинтезируются либо из ланостерола (у животных и грибов), либо из циклоартенола (у растений) посредством циклизации сквалена. Стероиды выполняют две основные биологические функции: являются либо ключевыми компонентами клеточных мембран, либо сигнальными молекулами, активирующими рецепторы стероидных гормонов. Важные подклассы включают стеринны и кукурбитацины.

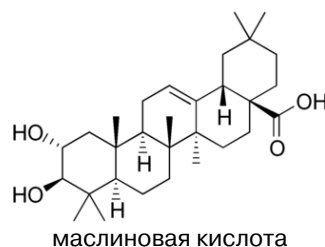


Тритерпеновые сапонины – это тритерпены, относящиеся к группе сапонинов, что делает их тритерпеновыми гликозидами. Они вырабатываются растениями в рамках механизма самозащиты, включая важные подклассы, включая гинзенозиды и элеутерозиды. К важнейшим стероидным сапонином можно отнести спиростан и фураностан.



Тритерпены представляют собой сложные по структуре природные соединения с многообещающими терапевтическими свойствами. Сложность химического синтеза затрудняет их использование в разработке лекарственных препаратов. Недавние достижения позволяют получать доступ к структурному разнообразию тритерпенов и использовать его с помощью методов инженерной биологии, что позволяет открывать и оптимизировать новое поколение потенциальных лекарственных препаратов¹⁰.

В работе¹¹ был синтезирован набор из 12 конъюгатов маслиновой кислоты и кумарина, 9 из которых представляли собой конъюгаты маслиновой кислоты, диамина и кумарина по карбоксильной группе C-28 тритерпеновой кислоты, а остальные три представляли собой конъюгаты маслиновой кислоты и кумарина по C-2/C-3 и/или C-28 тритерпенового скелета.



Цитотоксические эффекты этих 12 тритерпеновых конъюгатов были оценены на трех линиях раковых клеток (B16-F10, HT29 и Hep G2) и сравнены, соответственно, с тремя линиями неопухолевых клеток из той же или схожей ткани (HPF, IEC-18 и WRL68). Наиболее сильные цитотоксические результаты были достигнуты с помощью конъюгата с двумя молекулами кумарин-3-карбоновой кислоты, связанными через гидроксильные группы C-2 и C-3 маслиновой кислоты. Данный конъюгат продемонстрировал субмикромольные значения IC₅₀ в двух из трех протестированных линий раковых клеток (0.6, 1.1 и 0.9 мкМ), что в 10–30 раз превышает эффективность соответствующего предшественника. Более того, этот конъюгат продемонстрировал процент жизнеспособности клеток в трех неопухолевых линиях, равный 90%. Четыре конъюгата маслиновой кислоты и кумарина продемонстрировали апоптотический эффект в обработанных клетках с общим уровнем апоптоза от 40 до 85 % по сравнению с контрольной группой. Практически все протестированные соединения вызывали остановку клеточного цикла во всех линиях раковых клеток, увеличивая количество этих клеток в фазе G0/G1.

В работе¹² обсуждается современный синтез тритерпеновых сапонинов – гликоконъюгатов, и особое внимание уделяется стереоконтролируе-

мому гликозилированию, глобальному защите/снятию защиты и полному синтезу четырех необычных тритерпеновых сапонинов.

В работе ¹³ показано, что стерины играют важную роль в мембранах и передаче сигналов. Фитостерины синтезируются изопреноидным путем путем циклизации 2,3-оксидосквалена в циклоартенол. Растения также превращают 2,3-оксидосквален в другие стероподобные продукты циклизации, включая простой тритерпен β -амирин. Функция β -амирина как такового неизвестна, но эта молекула может служить промежуточным продуктом в синтезе более сложных тритерпеновых гликозидов, связанных с защитой растений. β -амирин присутствует в небольших количествах в корнях диплоидного овса (*Avena strigosa*). Корни овса также синтезируют производный β -амирина тритерпеновый гликозид авенацин А-1, который обеспечивает защиту от болезней, передающихся через почву. Гены, ответственные за ранние этапы синтеза авенацина А-1 [сапонин-дефицитные 1 и 2 (Sad1 и Sad2)], были рекрутированы из стеролового пути путем дубликации генов и неофункционализации. В данной работе авторы показывают, что Sad1 и Sad2 регулируются древним процессом развития корня, который сохраняется у различных видов. Активность промотора Sad1 зависит от мотива L1-бокса, что указывает на стерол/липид-связывающие факторы транскрипции класса IV гоомеодоменной лейциновой молнии как на потенциальные регуляторы. Метаболизм β -амирина блокируется у мутантов sad2, которые, следовательно, накапливают аномально высокие уровни этого тритерпена. Накопление повышенных уровней β -амирина у этих мутантов запускает фенотип "суперволосистого" корня. Важно отметить, что этот эффект проявляется очень рано на этапе формирования эпидермиса корня, приводя к тому, что большая доля эпидермальных клеток специфицируется как клетки корневых волосков, а не как неволосковые клетки. В совокупности эти результаты свидетельствуют о том, что простые тритерпены могут иметь широко распространенные и пока еще не до конца изученные функции в росте и развитии растений.

В работе ¹⁴ описаны современные полные синтезы природных тритерпеноидных сапонинов. Особое внимание уделено природным монодесмозидным и бидесмозидным сапонином олеананового и лупаноподобного типов, обладающим мощными фармакологическими свойствами, включая цитотоксическую и противоопухолевую активность.

Учитывая, что число охарактеризованных ферментов биосинтеза тритерпенов в последнее время быстро растет, возникла острая необходимость в базе данных по энзимологии тритерпенов ¹⁵.

Сообщается ¹⁶, что видоспецифичные тритерпеноиды в листьях дерева *Cyclocarya paliurus*, широко распространенного в субтропических районах Китая имеют подтвержденные оздоровительные эффекты, включая гипогликемическую и гиполипидемическую активность. Было обнаружено содержание общих тритерпеноидов и шести тритерпеновых соединений, а также относительная экспрессия трех ключевых генов. Результаты показали, что содержание тритерпенов и паттерны экспрессии генов значительно различались между образцами. Различное время обработки также оказывало различное влияние на накопление тритерпеноидов и экспрессию генов. Данное исследование послужило основой для повышения степени накопления тритерпеноидов в листьях на плантациях *C. paliurus*.

Тритерпеноиды можно считать природными продуктами, полученными в результате циклизации сквалена с образованием 3-дезокситритерпенов (углеводородов) или 3-гидрокситритерпенов. Авторы ¹⁷ разработали методы скрининга, идентифицировали гены, участвующие в путях, и выделили соответствующие стратегии, используемые для улучшения их биосинтетического производства с целью содействия коммерческому процессу получения тритерпеноидов с помощью метода синтетической биологии.

Авторы работы ¹⁸ отмечают, что простые тритерпены входят в состав поверхностных восков и специализированных мембран и потенциально могут выступать в качестве сигнальных молекул, тогда как сложные гликозилированные тритерпены (сапонины) обеспечивают защиту от патогенов и вредителей.

Сообщается ¹⁹ о синтезе, растворимости и оценке цитотоксичности анионных фосфонатов, полученных из бетулина, бетулиновой кислоты, олеаноловой кислоты и урсоловой кислоты. Фосфонатные фрагменты были успешно установлены в терпеноиде С28 путем последовательности депротонирования/алкилирования карбоновой кислоты с использованием (диметоксифосфорил) метилтрифторметансульфоната в качестве алкилирующего реагента. Также получен и охарактеризован бис-фосфонат, полученный из бетулина и связанный с эфиром. После деметилирования в присутствии TMSI полученные фосфоновые кислоты были преобразованы в их динатриевые соли. Все целевые соединения демонстрируют отличную растворимость в воде, что было определено с помощью qNMR в D₂O. Тесты на цитотоксичность проводились в различных концентрациях каждого соединения (10–50 мкМ) против линии клеток остеосаркомы человека MG-63 и линии клеток-предшественников остеобластов MC3T3-

Е1. Улучшенная растворимость в воде и низкий профиль цитотоксичности новых тритерпеноидных фосфонатов открывают высокий потенциал для различных областей медицинской химии и фармакологии в будущем.

Отмечается²⁰, что производство тритерпеновых сапонинов ограничено их сложными биосинтетическими путями и доступностью гликозильных доноров. УДФ-гликозилтрансферазы (УГТ) играют ключевую роль в гликозилировании тритерпеновых сапонинов, значительно повышая их структурное разнообразие, растворимость, фармакологическую активность и биодоступность. Поэтому идентификация и модификация эффективных, специфичных и стабильных УГТ привлекли внимание. Показано, что сочетание геномики, транскриптомики и метаболомики предоставило мощные инструменты для скрининга УГТ, значительно повысив эффективность и точность идентификации УГТ. Кроме того, методы, основанные на кластерах генов, филогенетическом анализе и мотиве вторичного продукта гликозилтрансферазы растений, также открывают новые перспективы для идентификации УГТ. Эти исследования открывают новые возможности и задачи для синтеза и применения тритерпеноидных сапонинов, способствуя их промышленному потенциалу.

В работе²¹ рассматриваются основные связи между иммунным ответом и противовоспалительной активностью с особым акцентом на корреляции между тритерпенами и тритерпеноидами. Эти связи были изучены на различных клеточных моделях, а также в исследованиях *in vitro* и *in vivo*.

Как известно дерматомикозы являются одними из наиболее распространенных поверхностных и кожных грибковых инфекций у человека²², и существует острая необходимость в разработке

эффективных и нетоксичных противогрибковых средств с определенным спектром действия. Было показано, что тритерпены обладают широким спектром биологической активности, включая противогрибковую. В данном исследовании авторы стремились получить тритерпеновые изостерные молекулы из бетулиновой и урсоловой кислот путем полусинтеза для повышения противогрибковой активности и расширения спектра действия этих соединений. Шесть соединений были ресинтезированы и протестированы против одиннадцати возбудителей кожных грибковых заболеваний. Результаты анализов чувствительности были выражены в виде минимальной ингибирующей концентрации (МИК). Значения МИК пиперазинильных производных урсоловой и бетулиновой кислот, активных в отношении патогенных дрожжей, находились в диапазоне 16–32 мкг/мл и 4–16 мкг/мл соответственно, тогда как фунгицидное действие наблюдалось при концентрациях от 16 до 128 мкг/мл и от 8 до 128 мкг/мл соответственно. Пиперазинильное производное бетулиновой кислоты обладало противогрибковым профилем, аналогичным тербинафину, и оказалось наиболее эффективным против дерматофитов. Данная стратегия позволила выявить перспективных кандидатов для разработки нового противогрибкового препарата.

Таким образом, тритерпены и их функционально-замещенные производные являются весьма перспективными органическими соединениями для применения в фармацевтической промышленности. Они обладают разного рода биологической активностью, что создает предпосылки для проведения систематических исследований в области синтеза и определения областей применения новых производных тритерпенового ряда.

Литература

1. Liu J., Yin X., Chengxi K., Thimmappa R., Jua X. Classification, biosynthesis, and biological functions of triterpene esters in plants // *Plant Communications*. – 2024. – V.5, №4. – Pp.100845-100852.
2. Tao H., Lauterbach L., Bian G., Rong Ch. Discovery of non-squalene triterpenes // *Nature*. – 2022. – №1. – Pp.4773-4783.
3. Ngoc Th.D., Dehaen W., Meervelt L.V., Balzarini J. Synthesis of Heterocyclic Triterpene Derivatives with Biological Activities via Click Reaction // *Current Organic Chemistry*. – 2019. – V.23, №26. – Pp.2969-2974.
4. Abel I. Enzymatic synthesis of cyclic triterpenes // *Natural Product Reports*. – 2007. – V.24, №6. – Pp.1311-1331.
5. Sartraz H., Weierbach Sh.M., Lambert K.M. First Partial Total Synthesis of Triterpenes // *ODU Digital Commons*. – 2025. – №1. – Pp.1-12.
6. Apsimon J.W., Lawuvi R.F. Approaches to the Synthesis of Triterpenes. IX. Diethylaluminum

References

1. Liu J., Yin X., Chengxi K., Thimmappa R., Jua X. [Classification, biosynthesis, and biological functions of triterpene esters in plants]. *Plant Communications*, 2024, vol.5, no.4, pp.100845-100852.
2. Tao H., Lauterbach L., Bian G., Rong Ch. [Discovery of non-squalene triterpenes]. *Nature*, 2022, no.1, pp.4773-4783.
3. Ngoc Th.D., Dehaen W., Meervelt L.V., Balzarini J. [Synthesis of Heterocyclic Triterpene Derivatives with Biological Activities via Click Reaction]. *Current Organic Chemistry*, 2019, vol.23, no.26, pp.2969-2974.
4. Abel I. [Enzymatic synthesis of cyclic triterpenes]. *Natural Product Reports*, 2007, vol.24, no.6, pp.1311-1331.
5. Sartraz H., Weierbach Sh.M., Lambert K.M. [First Partial Total Synthesis of Triterpenes]. *ODU Digital Commons*, 2025, no.1, pp.1-12.
6. Apsimon J.W., Lawuvi R.F. [Approaches to the Synthesis of Triterpenes. IX. Diethylaluminum

Ethoxide as a Reagent for the Intramolecular Aldol Condensation // *Synthetic Communications*.– 1987.– V.17, №15.– Pp.1773-1776.

7. Thimmappa R., Geisler K., Lonveau Th., Maille P. Triterpene Biosynthesis in Plants // *Annual Review of Plant Biology*.– 2014.– V.65, №1.– Pp.120229-120234.
8. Santana-Molina C., Rivas-Marin E., Rojas A.M., Devos D.P. Origin and Evolution of Polycyclic Triterpene Synthesis // *Molecular Biology and Evolution*.– 2020.– V.37, №7.– Pp.1925-1941.
9. Matsuda S.P., Wilson W.K., Xiong Q. Mechanistic insights into triterpene synthesis from quantum mechanical calculations. Detection of systematic errors in B3LYP cyclization energies // *Organic and Biomolecular Chemistry*.– 2006.– V.4, №3.– Pp.530-543.
10. Goddard Z.R., Searcey M., Osboum A. Advances in triterpene drug discovery // *Trends in Pharmacological Sciences*.– 2024.– V.45, №11.– Pp.964-968.
11. Vega-Granados K., O'Donnell M., Rivas F., Reyes-Zurita F.J. Synthesis and Biological Activity of Triterpene-Coumarin Conjugates // *J. Nat. Prod.*– 2021.– V.84, №5.– Pp.1587-1597.
12. Biao Y., Jiansong S. Current Synthesis of Triterpene Saponins // *Chemistry. An Asian Journal*.– 2009.– V.4, №5.– Pp.642-654.
13. Kemen A.C., Honkanen S.H., Melton R.E., Osboum A. Investigation of triterpene synthesis and regulation in oats reveals a role for β -amyrin in determining root epidermal cell patterning // *PNAS*.– 2014.– V.111, №23.– Pp.1423-1429.
14. Awen B. Recent Progress in the Synthesis of Naturally Occurring Triterpenoid Saponins // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*.– 2022.– №2.– Pp.1541-1572.
15. Miettinen K., Inigo S., Kreft L., Pollier J. The TriForC database: a comprehensive up-to-date resource of plant triterpene biosynthesis // *Nucleic Acids Res.*– 2017.– V.46.– Special issue.– Pp.586-594.
16. Qinghui X., Wang Z., Xiaoling Ch., Dong X. Effects on the Synthesis and Accumulation of Triterpenes in Leaves of *Cyclocarya paliurus* under MeJA Treatment // *Forests*.– 2023.– V.14, №9.– Pp.1735-1746.
17. Noushabi H.A., Hamid Khan A., Farhan U., Hussain M. Biosynthetic pathways of triterpenoids and strategies to improve their Biosynthetic Efficiency // *Plant Growth Regulators*.– 2022.– V.97, №3.– Pp.439-454.
18. Thimmappa R., Geisler K., Louveau Th., O-Maille P. Triterpene Biosynthesis in Plants // *Annual Review of Plant Biology*.– 2014.– V.65.– Pp.225-257.
19. Liqinina J., Kroskins V., Lacis R., Fedorovska E. Synthesis and preliminary cytotoxicity evaluation of water soluble pentacyclic triterpenoid phosphonates // *Scientific Reports*.– 2024.– V.14.– Pp.28031-28037.
20. Hao L., Liu Y., Dong G., Jingyan L. Multi-strategy ugt mining, modification and glycosyl donor synthesis facilitate the production of triterpenoid saponins // *Front. Plant Sci.*– 2025.– V.16.– Pp.312-318.
21. Mantiniotou M., Athanasiadis V., Kalompatsios D., Bozinou E. Therapeutic Capabilities of Triterpenes and Triterpenoids in Immune and Inflammatory Processes: A Review // *Compounds*.– 2025.– V.5.– №1.– Pp.2-13.
22. Innocente A., Casanova B., Klein F., Lana A.d., Pereira D. Synthesis of Isosteric Triterpenoid Derivatives and Antifungal Activity // *Chemical Biology and Drug Design*.– 2014.– V.83, №3.– Pp.344-349.

Ethoxide as a Reagent for the Intramolecular Aldol Condensation]. *Synthetic Communications*, 1987, vol.17, no.15, pp.1773-1776.

7. Thimmappa R., Geisler K., Lonveau Th., Maille P. [Triterpene Biosynthesis in Plants]. *Annual Review of Plant Biology*, 2014, vol.65, no.1, pp.120229-120234.
8. Santana-Molina C., Rivas-Marin E., Rojas A.M., Devos D.P. [Origin and Evolution of Polycyclic Triterpene Synthesis]. *Molecular Biology and Evolution*, 2020, vol.37, no.7, pp.1925-1941.
9. Matsuda S.P., Wilson W.K., Xiong Q. [Mechanistic insights into triterpene synthesis from quantum mechanical calculations. Detection of systematic errors in B3LYP cyclization energies]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2006, vol.4, no.3, pp.530-543.
10. Goddard Z.R., Searcey M., Osboum A. [Advances in triterpene drug discovery]. *Trends in Pharmacological Sciences*, 2024, vol.45, no.11, pp.964-968.
11. Vega-Granados K., O'Donnell M., Rivas F., Reyes-Zurita F.J. [Synthesis and Biological Activity of Triterpene-Coumarin Conjugates]. *J. Nat. Prod.*, 2021, vol.84, no.5, pp.1587-1597.
12. Biao Y., Jiansong S. [Current Synthesis of Triterpene Saponins]. *Chemistry. An Asian Journal*, 2009, vol.4, no.5, pp.642-654.
13. Kemen A.C., Honkanen S.H., Melton R.E., Osboum A. [Investigation of triterpene synthesis and regulation in oats reveals a role for β -amyrin in determining root epidermal cell patterning]. *PNAS*, 2014, vol.111, no.23, pp.1423-1429.
14. Awen B. [Recent Progress in the Synthesis of Naturally Occurring Triterpenoid Saponins]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2022, no.2, pp.1541-1572.
15. Miettinen K., Inigo S., Kreft L., Pollier J. [The TriForC database: a comprehensive up-to-date resource of plant triterpene biosynthesis]. *Nucleic Acids Res.*, 2017, vol.46, special issue, pp.586-594.
16. Qinghui X., Wang Z., Xiaoling Ch., Dong X. [Effects on the Synthesis and Accumulation of Triterpenes in Leaves of *Cyclocarya paliurus* under MeJA Treatment]. *Forests*, 2023, vol.14, no.9, pp.1735-1746.
17. Noushabi H.A., Hamid Khan A., Farhan U., Hussain M. [Biosynthetic pathways of triterpenoids and strategies to improve their Biosynthetic Efficiency]. *Plant Growth Regulators*, 2022, vol.97, no.3, pp.439-454.
18. Thimmappa R., Geisler K., Louveau Th., O-Maille P. [Triterpene Biosynthesis in Plants]. *Annual Review of Plant Biology*, 2014, vol.65, pp.225-257.
19. Liqinina J., Kroskins V., Lacis R., Fedorovska E. [Synthesis and preliminary cytotoxicity evaluation of water soluble pentacyclic triterpenoid phosphonates]. *Scientific Reports*, 2024, vol.14, pp.28031-28037.
20. Hao L., Liu Y., Dong G., Jingyan L. [Multi-strategy ugt mining, modification and glycosyl donor synthesis facilitate the production of triterpenoid saponins]. *Front. Plant Sci.*, 2025, vol.16, pp.312-318.
21. Mantiniotou M., Athanasiadis V., Kalompatsios D., Bozinou E. [Therapeutic Capabilities of Triterpenes and Triterpenoids in Immune and Inflammatory Processes: A Review]. *Compounds*, 2025, vol.5, no.1, pp.2-13.
22. Innocente A., Casanova B., Klein F., Lana A.d., Pereira D. [Synthesis of Isosteric Triterpenoid Derivatives and Antifungal Activity]. *Chemical Biology and Drug Design*, 2014, vol.83, no.3, pp.344-349.

Е. В. Туркова (асп.), К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.),
Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф.), Ф. Ш. Вильданов (к.т.н., доц.)

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭПОКСИДНЫХ ДОБАВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

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

E. V. Turkova, K. G. Kichatov, T. R. Prosochkina, F. Sh. Vildanov

POLYPROPYLENE-BASED MATERIALS WITH BIO-DERIVED EPOXY ADDITIVES

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

Получена добавка на основе эпоксидированного растительного масла для модификации полипропилена и улучшения его свойств при использовании в 3D-печати. Синтез добавки выполнен с использованием межфазного катализатора, определены соотношения сырья, реагентов, подобраны условия проведения химико-технологического процесса (температура, время контакта, время отстаивания). На основе синтезированной добавки изготовлено три образца полимерных материалов из полипропилена для получения филаментов со сниженной степенью кристалличности.

Ключевые слова: добавка; межфазный катализатор; полипропилен; растительные масла; филамент; эпоксидирование

На сегодняшний день аддитивное производство, известное как «быстрое прототипирование», играет важную роль не только в индивидуальном изготовлении деталей, но и внедряется в технологии современной промышленности. Благодаря широкому спектру применений и доступности оборудования, 3D-печать охватывает как высокотехнологические отрасли с дорогостоящим оборудованием, так и индивидуальные установки с простыми принтерами¹. Особенно востребованным направленным в аддитивных технологиях является моделирование методом наплавления (FDM), в котором основным материалом является филамент – термопластичная нить, подаваемая в сопло принтера².

Полипропилен (ПП) – это полимер, который является одним из наиболее доступных и широко

An additive based on epoxidized vegetable oil was developed for modifying polypropylene and improving its properties for use in 3D printing. The additive was synthesized using a phase-transfer catalyst, the ratios of raw materials and reagents were determined, and the chemical-engineering process conditions (temperature, contact time, and settling time) were selected. Three polymer samples of polypropylene were produced using the synthesized additive to produce filaments with a reduced degree of crystallinity.

Key words: additive; epoxidation; filament; phase-transfer catalyst; polypropylene; vegetable oils

применяемых термопластов; он характеризуется высокой химической стойкостью, низкой плотностью и сравнительно невысокой стоимостью³. Однако его использование ограничено рядом сложностей, основные из которых – большая термическая усадка, вызывающая деформацию моделей, происходящую по мере остывания напечатанной модели, и низкая адгезия к печатающей платформе из-за отсутствия поверхностных функциональных групп⁴.

Решением первой проблемы может быть снижение степени кристалличности полимера за счет ввода добавок, сополимеров, армирующих наполнителей или изменение скорости и температуры охлаждения. Известно, что чем выше степень кристалличности полимера, тем больше усадка. Для ее снижения обычно используются добавки или наполнители, которые уменьшают скорость кристаллизации⁵.

Дата поступления 30.09.25

Вторую проблему решают обычно либо подбором настроек принтера, либо нанесением адгезива на печатающую платформу.

Растительные масла редко используются в качестве добавки, и ранее они применялись в резиновой промышленности в качестве пластификаторов для улучшения сцепления шин с дорожным полотном. В настоящее время растительные масла считаются одним из наиболее потенциальных недорогих и доступных возобновляемых источников сырья, которые можно применять в химической промышленности⁶. Модификация растительных масел путем их эпоксидирования позволяет решить проблему низкой адгезии за счет введения в неполярный полипропилен полярных эпоксидных групп.

Для процесса эпоксидирования подбираются масла, содержащие наибольшее количество ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) – соевое, льняное, рапсовое, оливковое, кукурузное, рыжиковое или подсолнечное (табл. 1)^{7,8}.

Известно, что чем больше непредельных связей в реагенте, тем более полярным может получиться продукт, однако высокая степень эпоксидирования снижает растворимость добавки в полипропилене. Скорость эпоксидирования жирных кислот зависит от количества двойных связей и их расположения в молекуле: чем больше двойных связей в молекуле, тем быстрее проходит эпоксидирование⁹.

Основным методом получения эпоксидированных растительных масел является надкислотный метод по реакции Прилежаева^{10,11}. Однако данный процесс имеет свои недостатки:

- высокая коррозионная активность надкислот;
- необходимость утилизации отработанных кислотных растворов;
- использование концентрированного пероксида водорода;
- наличие токсичных растворителей (ароматических или хлорсодержащих), которые необходимо на заключительном этапе отделять от целевого продукта.

Метод эпоксидирования с использованием межфазного катализатора (МФК) лишен этих проблем, однако сложность регенерации катализатора ограничивает его внедрение в промышленность. Применение МФК, выпадающего в осадок, например диметилалкилбензиламмония хлорида, позволяет существенно упростить стадию отделения катализатора¹².

Основные реакции эпоксидирования в двухфазной системе¹³ представлены на схеме 1.

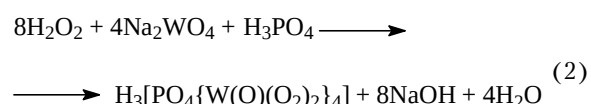
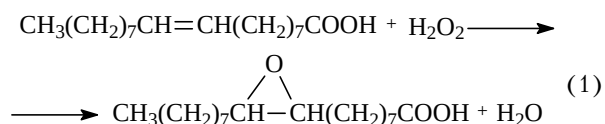


Схема 1

Параллельно протекают процессы разложения пероксида водорода на кислород и воду в водной фазе и гидролиз эпоксидных групп с образованием диолов в органической фазе.

В кислой среде продукты эпоксидирования растительных масел достаточно устойчивы, поэтому процесс можно проводить при избыточном количестве ортофосфорной кислоты¹⁴.

Материалы и методы исследования

Для проведения эпоксидирования протестированы образцы рапсового, конопляного, рыжикового и льняного масел, отбор выполнен на основе анализа количества двойных связей путем определения иодного числа по ГОСТ 2070-82¹⁵. Эпоксидирование отобранных образцов масел проведено с использованием пероксида водорода в присутствии МФК с пероксвольфраматной системой.

Реактивы для эпоксидирования:

- растительное масло рапсовое, производства ООО «Алмаз», г. Новосибирск;

Таблица 1

Содержание некоторых жирных кислот в составе масел

Наименование масла	Состав жирных кислот (X:Y, где X – число атомов углерода, Y – число двойных связей), массовая доля, %				
	Пальмитиновая (C16:0)	Стеариновая (C18:0)	Олеиновая (C18:1)	Линолевая (C18:2)	Линоленовая (C18:3)
Подсолнечное	3.5–6.4	1.6–4.6	24.0–40.0	46.0–62.0	≤ 1.0
Рапсовое	2.5–7.0	0.8–3.0	51.0–70.0	15.0–30.0	5.0–14.0
Соевое	2.5–6.0	4.5–7.3	23.0 – 29.0	51.0–57.0	3.0–6.0
Льняное	5.0–7.0	3.4–4.6	13.0–29.0	15.0–30.0	44.0–61.0
Оливковое	7.5–20.0	0.5–5.0	55.0–83.0	3.5–21.0	≤ 1.0
Кукурузное	9.0–14.0	≤ 2.0	28.0–30.0	30.0–60.0	≤ 2.0
Рыжиковое	5.0–7.0	2.0–3.0	12.0–20.0	14.0–24.0	35.0–47.0

- растительное масло льняное, производства ООО «РУСЬЭКО», пос. Нагорный Ярославской обл.;

- пероксид водорода H_2O_2 – раствор с массовой концентрацией 35% по ГОСТ 177-88 ¹⁶ производства ООО «Селена», г. Ижевск;

- вольфрамат натрия Na_2WO_4 по ГОСТ 18289-78 ¹⁷ производства ООО «Армахим», г. Санкт-Петербург;

- ортофосфорная кислота H_3PO_4 , раствор с массовой концентрацией 85% по ГОСТ 6552-80 ¹⁸ производства ООО «СмолСпецТехнохим», г. Смоленск;

- алкилдиметилбензиламмоний хлорид «Катамин АБ» производства Группы компаний «СНЕМ PORTAL», г. Мытищи.

Сначала выполнялась подготовка органической фазы (ОФ) из растительного масла и МФК, и водной фазы (ВФ) из фосфорной кислоты, пероксида водорода и вольфрамата натрия.

В лабораторный реактор с рубашкой объемом 0.001 м^3 (рис. 1) наливали ОФ, включали перемешивающее устройство, смесь нагревали до температуры $65\text{ }^\circ\text{C}$. Далее к нагретой ОФ вводили ВФ, при этом начинался процесс эпоксидирования. Поддерживали стабильную температуру процесса и частоту вращения мешалки 800 об/мин.

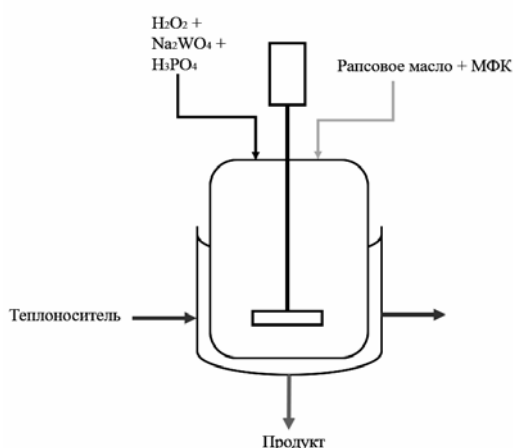


Рис. 1. Схема проведения реакционного процесса

Время реакции варьировалось от 1 до 3 ч. По истечении заданного времени реактор выключали и переливали реакционную смесь в колбу для отстаивания в течение 16–24 ч. Длительное отстаивание обусловлено применяемым катализатором межфазного переноса, который является катионным ПАВ, стабилизирующим эмульсию «вода в масле».

Далее выполнялось определение концентрации эпоксидных соединений с применением обратного титрования по ГОСТ Р 56752-2015 ¹⁹.

После отстаивания смеси в делительной воронке и отделения основной части воды в органи-

ческой фазе остается значительное количество эмульгированной воды, которая препятствует процессу экструзии полимеров (вода закипает при температуре экструзии, что приводит к колебаниям давления в экструдере, неравномерности подачи полимера, колебаниям диаметра получаемого филламент, образованию включений в полимере).

Окончательное обезвоживание проведено безводным сульфатом магния, предварительно прокаленным в муфельной печи при температуре $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Безводный сульфат магния добавляется в колбу с органической частью реакционной массы в количестве, примерно в 2 раза превышающий расчетное количество воды в экстракте. Осушенное эпоксидное соединение, представляющее собой прозрачную маслянистую жидкость желтоватого цвета, использовано в качестве добавки к полипропилену.

Сырьем для получения филламент являлся полипропилен «БАЛЕН 01270» массой 400 г, показатель текучести расплава полимера 27 г/10 мин.

Далее приготовлены три образца материала с массовой концентрацией добавки 1.5, 2.5 и 4.0 % (табл. 2). Выбор концентраций обусловлен тем, что при концентрации добавки менее 1.5 % значение степени кристалличности практически не меняется по сравнению с немодифицированным полимером, а при концентрации добавки более 4.0% наблюдается явление проскальзывания гранул полимера в загрузочной области шнека, что приводит к нестабильной подаче полимера из экструдера и невозможности получения нити стабильного диаметра. Перемешивание гранул полипропилена с добавкой проводили в лабораторном шейкере в течение 1 ч до равномерного покрытия гранул добавкой.

Таблица 2

Рецептуры полученных образцов модифицированного полипропилена

Конц-я эпоксидного соединения, % мас.	Масса эпоксидного соединения, г	Масса органической фазы, г
1.5	6.0	13.3
2.5	10.6	23.5
4.0	16.0	35.6

Далее полученные образцы для получения филламент загрузались в одношнековый экструдер FLD-25, характеристики которого указаны в ²⁰. Также был получен контрольный образец филламент из полипропилена без добавления эпоксидной добавки. Параметры экструзии и диаметры полученных филламентов приведены в табл. 3. Для того, чтобы обеспечить постепенное расплавление гранул немодифицированного и модифицированного полипропилена, установлено следующее температурное распределение зон экструдера:

- I – зона питания с $T = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 II – зона пластикации с $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 III – зона дозирования полимера с $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 IV – зона фильера с $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее проведен анализ ДСК полученных образцов филаментов по ГОСТ Р 55134-2012²¹. Степень кристалличности определена по формуле:

$$Y = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}},$$

где ΔH_m – энтальпия плавления, полученного вещества, Дж/г;

ΔH_m^{100} – теоретическая энтальпия плавления полностью кристаллического полимера, Дж/г.

Энтальпия плавления для 100% кристаллического полипропилена равна 207 Дж/г²².

Результаты и их обсуждение

Для четырех образцов растительного масла выполнено определение иодного числа (табл. 3), которое характеризует высокое содержание непредельных жирных кислот во всех образцах масла. Для процесса эпоксидирования выбраны образцы рапсового масла (самое доступное и дешевое на рынке из представленных видов масел) и льняного масла (с одним из самых высоких значений иодного числа).

Таблица 3

Результаты определения иодного числа для растительных масел

Растительное масло	Иодное число, (г I_2 /100 г)
Рапсовое	25.0
Конопляное	44.2
Рыжиковое	48.2
Льняное	48.1

Для процесса эпоксидирования подготовлено три образца с различным массовым соотношением реагентов и условиями проведения процесса. Расчет дозировки реагентов выполнен на основе концентрации двойных связей (ДС) в образце растительного масла, полученной путем пересчета иодного числа. Параметры процесса и результаты эпоксидирования приведены в табл. 4.

Максимальная доля эпоксидных соединений наблюдается в образце №3, что обусловлено более высоким временем реакции и более низкой температурой процесса. Более высокая температура позволяет уменьшить время реакции, но приводит к ускорению побочной реакции разложения перекиси водорода, что снижает выход продукта по целевой реакции эпоксидирования.

Таблица 4

Результаты процесса эпоксидирования

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
Масло	рапсовое	льняное	рапсовое
[ДС]:[H ₂ O ₂]	1:1.2	1:2	1:2
[ДС]:[Na ₂ WO ₄]	1:0.0055	1:0.0055	1:0.0055
[Na ₂ WO ₄]:[H ₃ PO ₄]:[МФК]	1:2.6:0.8	1:2.6:2.6	1:2.6:2.6
Время процесса, ч	1	1	3
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	80	80	65
Массовая доля эпоксидных соединений, %	32.0	19.9	36.5

Образец добавки с наибольшей массовой долей эпоксидных соединений №3 был использован для получения филаментов с различными концентрациями добавки – 1.5, 2.5 и 4.0 %. мас.

Для каждого образца полученного филамента путем экструзии, выполнен ДСК анализ (табл. 5). Температура плавления и степень кристалличности у всех образцов с добавками ниже по сравнению с контрольным образцом без добавки, что свидетельствует об уменьшении кристаллических областей в полукристаллическом полимере – полипропилене. Выявлено, что увеличение концентрации добавки до 4.0% приводит к снижению степени кристалличности полимерного материала.

Таблица 5

Результаты ДСК анализа материала филаментов

Массовая концентрация добавки, %	$\Delta T_{пл}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\Delta T_{крст}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{крст}, \text{Дж/г}$	Y, %
0	162.4	95.8	101.9	-117.3	56.6
1.5	162.1	95.6	107.3	-115.4	55.7
2.5	159.9	94.2	107.5	-112.6	54.4
4.0	158.4	93.1	107.8	-110.4	53.3

Таким образом, полученные филаменты из модифицированного полипропилена марки «Бален 01270» с эпоксидной добавкой на основе растительного сырья характеризуются меньшей усадкой. По результатам исследования можно рекомендовать использование эпоксидированной растительной добавки на основе рапсового масла для получения филаментов для 3D печати.

Результаты проведенного исследования показывают, что в результате модификации полимеров добавками на основе растительного сырья отечественных промышленных предприятий могут быть получены новые полимерные материалы с пониженной степенью кристалличности, что делает их пригодными для 3D печати изделий.

Литература

1. Гордеев Е.Г., Анаников В.П. Общедоступные технологии 3D-печати в химии, биохимии и фармацевтике: приложения, материалы, перспективы // Успехи химии. – 2020. – Т.89, №12. – С.1507-1561.
2. Timothy J.H., Harrysson L.A.O. Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications // Science Progress. – 2012. – V.95, №3. – Pp.255-282.
3. Эворо Э.Б., Перухин Ю.В., Билалов Р.Р., Дебердеев Т.Р. Использование наполненных композиций полипропилена для 3D-печати // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, №21. – С.56-59.
4. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – V.137, №12. – P.48545.
5. Wang L., Gramlich W., Gardner D. J., Han Y., Tajvidi M. J. Unraveling of Advances in 3D-Printed Polymer-Based Bone Scaffolds // Polymers. – 2022. – V.14, №3. – P.566.
6. Biermann U., Friedt W., Lang S., LuhNew W. Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry // Angew. Chem. – 2000. – V.39, №13. – Pp.2206-2247.
7. ГОСТ 1129-2013 Масло подсолнечное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
8. ГОСТ 31759-2012 Масло рапсовое. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 15 с.
9. Sun J., Zhao X., Sun G., Zeb Sh., Cui Y., You Q. Thermodynamic and kinetic study on the catalytic epoxidation of allyl chloride with H_2O_2 by new catalyst $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N]_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}$ // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V.398. – P.125051.
10. Cogliano T., Turco R., Di Serio M., Salmi T., Tesser R., Russo V. Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – V.63, №26. – Pp.11231-11262.
11. Cogliano T., Russo V., Eranen K., Tesser R., Di Serio M., Salmi T. Comparison of continuous technologies for vegetable oils epoxidation // Chemical Engineering Science. – 2025. – V.301. – P.120726.
12. Nguyen T.T., Pham N.L. Epoxidation of vietnam rubber seed oil by using peroxo-phosphatotungstate catalyst complex based on $Na_2WO_4/H_3PO_4/H_2O_2$ with the presence of phase-transfer catalyst // Molecular Catalysis. – 2021. – V.509, №7. – P.111645.
13. Милославский Д.Г., Готлиб Е.М., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Пашин Д.М. О карбонизации эпоксирированных растительных масел и исследовании свойств получаемых циклокарбонатов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, №7. – С.3-10.
14. Милославский Д.Г., Черезова Е.Н., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Эпоксирирование технической олеиновой кислоты пероксидом водорода на пероксофосфовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.29, №3. – С.72-78.
15. ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения иодных чисел и содержания непредельных углеводородов. – М.: Стандартинформ, 1983. – 6 с.

References

1. Gordeev E.G., Ananikov V.P. [Widely accessible 3d printing technologies in chemistry, biochemistry and pharmaceuticals: applications, materials and prospects]. *Russian Chemical Reviews*, 2020, vol.89, no.12, pp.1507-1561.
2. Timothy J. H., Harrysson L. A. O. [Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications]. *Science Progress*, 2012, vol.95, no.3, pp.255-282.
3. Evoro E. B., Perukhin Yu. V., Bilalov R. R., Deberdeev T. R. *Ispolzovanie napolnennikh kompozitsii polipropilena dlya 3D-pechati* [The use of filled polypropylene compositions for 3D printing]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol.20, no.21, pp.56-59.
4. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. [Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol.137, no.12, p.48545.
5. Wang L., Gramlich W., Gardner D. J., Han Y., Tajvidi M. J. [Unraveling of Advances in 3D-Printed Polymer-Based Bone Scaffolds]. *Polymers*, 2022, vol.14, no.3, p.566.
6. Biermann U., Friedt W., Lang S., LuhNew W. [Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry]. *Angew. Chem.*, 2000, vol.39, no.13, pp.2206-2247.
7. *GOST 1129-2013 Maslo podsolnechnoe. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 1129-2013. Sunflower oil. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 19 p.
8. *GOST 31759-2012 Maslo rapsovoe Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 1129-2013. Rapeseed oil. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 15 p.
9. Sun J., Zhao X., Sun G., Zeb Sh., Cui Y., You Q. [Thermodynamic and kinetic study on the catalytic epoxidation of allyl chloride with H_2O_2 by new catalyst $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N]_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}$]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol.398, p.125051.
10. Cogliano T., Turco R., Di Serio M., Salmi T., Tesser R., Russo V. [Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, vol.63, no.26, pp.11231-11262.
11. Cogliano T., Russo V., Eranen K., Tesser R., Di Serio M., Salmi T. [Comparison of continuous technologies for vegetable oils epoxidation]. *Chemical Engineering Science*, 2025, vol. 301, p.120726.
12. Nguyen T. T., Pham N. L. [Epoxidation of vietnam rubber seed oil by using peroxo-phosphatotungstate catalyst complex based on $Na_2WO_4/H_3PO_4/H_2O_2$ with the presence of phase-transfer catalyst]. *Molecular Catalysis*, 2021, vol.509, no. 7, p.111645.
13. Miloslavskii D.G., Gotlib Ye.M., Akhmedyanova R.A., Liakumovich A.G., Pashin D.M. *O karbonizatsii epoksidirovannikh rastitelnikh masel I issledovaniy svoistv poluchaemikh tsiklokarbonatov* [On carbonization of epoxidized vegetable oils and investigation of the properties of the obtained cyclocarbonates]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News

16. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1989.– 12 с.
17. ГОСТ 18289-78 Реактивы. Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1980.– 18 с.
18. ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1982.– 11 с.
19. ГОСТ Р 56752-2015 Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.– М.: Стандартинформ, 2017.– 12 с.
20. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production // Chemistry and Technology of Fuels and Oils .– 2024.– V.60, №1.– Pp.27-36.
21. ГОСТ Р 55134-2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы.– М.: Стандартинформ, 2014.– 27 с.
22. Кристалличность / Степень кристалличности. NETZSCH. Анализ и тестирование. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (дата обращения: 02.03.2025).– Текст: электронный.
14. Miloslavskiy D.G., Cherezova E.N., Akhmedyanova R.A., Liakumovich A.G. *Epoksidirovanie tekhnicheskoi oleinovo kisloti peroksidom vodoroda na peroksofosfolvolframatnoi kataliticheskoi sisteme, obrazuyushcheisya in situ* [Epoxidation of technical oleic acid with hydrogen peroxide on a peroxophosphovolfamate catalytic system formed *in situ*]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2012, vol.29, no.3, pp.72-78.
15. *GOST 2070-82 Nefteprodukty svetlye. Metody opredeleniya jodnyh chisel i sodержaniya nepredel'nyh uglevodorodov* [State Standard 2070-82. Light oil products. Methods for the determination of iodine numbers and the content of unsaturated hydrocarbons.]. Moscow, Standartinform Publ., 1983, 6 p.
16. *GOST 177-88 Vodoroda perekis. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 177-88. Hydrogen peroxide. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1989, 12 p.
17. *GOST 18289-78 Reaktiv. Natrii volframovokislui 2-vodnoi. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 18289-78. Reagents. Sodium tungstate is 2-aqueous.]. Moscow, Standartinform Publ., 1980, 18 p.
18. *GOST 6552-80 Reaktiv. Kislota ortofosforная. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 6552-80. Reagents. Orthophosphoric acid. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1982, 11 p.
19. *GOST R 56752-2015 Smoli I soedineniya epoksidnie. Metodi opredeleniya massovoi doli epoksidnykh grupp I epoksidnogo ekvivalenta* [State Standard R 56752-2015. Resins and epoxy compounds. Methods for determining the mass fraction of epoxy groups and the epoxy equivalent]. Moscow, Standartinform Publ., 2017, 12 p.
20. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. [Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.27-36.
21. *GOST R 55134-2012. Plastmassi. Differentsialnaya skaniruyushchaya kalorimetriya (DSK). Chast 1. Obshchie printsipy* [State Standard R 55134-2012. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1. General principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 27 p.
22. *Kristallichnost/Stepen kristallichnosti. NETZSCH. Analiz i testirovanie* [Crystallinity/The degree of crystallinity. NETZSCH. Analysis and testing]. Available at: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (accessed: 02.03.2025).

А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), С. С. Григорьева (асп.), С. У. Ягудина (студ.),
И. М. Борисов (д.х.н., проф.), П. Н. Шадрина (к.т.н., доц.)^{*}, А. С. Павлик (асс.)^{*}

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ НАНОМАРКЕРА С ПОВЕРХНОСТИ ПРОПАНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии,

^{*} кафедра разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fohtf@mail.ru

A. D. Badikova, S. S. Grigoryeva, S. U. Yagudina,
I. M. Borisov, P. N. Shadrina, A. S. Pavlik

STUDY OF THE PROCESS OF DESORPTION OF NANOMARKER FROM THE SURFACE OF PROPPANT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

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

Изучены кинетические закономерности десорбции 4 видов серосодержащих наномаркеров с поверхности пропантa ForeProp 16/20. Показано, что десорбция наномаркеров происходит в равновесных условиях. Скорость и степень десорбции наномаркеров зависит от их размеров: чем меньше размер частиц, тем выше скорость десорбции и быстрее достигается равновесие. Степень десорбции наномаркера зависит от способа реализации контакта поверхности маркированного пропантa с жидкой фазой: в статических условиях (когда с поверхностью контактирует один и тот же объем жидкости) степень десорбции низкая, а в условиях перемешивания реакционной системы «пропант+жидкость» (постоянная смена объема контактирующей жидкости) десорбция идет с более высокой скоростью и равновесие достигается за меньший период времени.

Ключевые слова: кинетические закономерности; наномаркер; пропант (расклинивающий агент при гидроразрыве пласта); равновесная десорбция маркера с поверхности пропантa

Kinetic regularities of desorption of 4 types of sulfur-containing nanomarkers from the surface of ForeProp 16/20 proppant were studied. It was shown that desorption of nanomarkers occurs under equilibrium conditions. The rate and degree of desorption of nanomarkers depends on their size: the smaller the particle size, the higher the desorption rate and the faster the equilibrium is reached. The degree of desorption of the nanomarker depends on the method of implementing the contact of the surface of the marked proppant with the liquid phase: under static conditions (when the same volume of liquid contacts the surface), the degree of desorption is low, and under conditions of mixing of the «proppant+liquid» reaction system (constant change in the volume of the contacting liquid), desorption occurs at a higher rate and equilibrium is reached in a shorter period of time.

Key words: equilibrium desorption of the marker from the proppant surface; kinetic patterns; nanomarker; proppant (proppant in hydraulic fracturing)

Для интенсификации работы нефтяных и газовых скважин в настоящее время активно используется гидроразрыв пласта (ГРП) для создания трещин в продуктивном пласте с целью эффективного проникновения флюида в пласт и последующего увеличения притока нефти из пласта в эксплуатационные скважины. Для поддержания трещин в открытом состоянии в пласт загружают специальные расклинивающие вещества, так называемые пропанты¹. Пропант (*propping*

agent – расклинивающий агент) представляет собой гранулированный материал, использование которого способствует устойчивому и эффективному дренированию продуктивного пласта². Без эффективного расклинивания трещины быстро закрываются под действием пластового давления, что сводит на нет эффект ГРП. Для решения проблемы активно применяются разные подходы, включая улучшение свойств самого пропантa, оптимизацию параметров ГРП, а также использование новых технологий контроля за состоянием трещин³.

Дата поступления 27.09.25

Для мониторинга глубины гидроразрыва пласта перспективно использование маркированных пропантов. Включение в состав пропанта маркерных веществ позволяет отслеживать его перемещение в пласте и оценивать эффективность ГРП. Для эффективного использования маркированного пропанта необходимо обеспечить стабильную фиксацию маркировочного вещества на поверхности пропанта. Нанесение пленки из раствора является одним из экономичных и масштабируемых способов формирования покрытий на пропанте. Выбор типа маркера, в том числе наномасштабного размера, зависит от конкретных условий эксплуатации и доступных методов контроля ⁴. Главная отличительная особенность нанообъектов – их высокая дисперсность ⁵, которая влияет на реакционную способность и другие физико-химические свойства материалов. Квантовые эффекты, проявляющиеся на наноуровне, приводят к изменению энергетических уровней электронов, что сказывается на оптических, электрических и магнитных свойствах материалов ⁶.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей десорбции разных маркеров наномасштабного размера с поверхности пропанта.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовался магниезильно-кварцевый пропант марки ForeProp 16/20 (ГОСТ 54571-2023), обладающий высокой прочностью, устойчивостью к кислотам и щелочам. В качестве объектов исследований использовали 4 вида твердых серусодержащих маркеров наноразмерного масштаба, нанесенных на поверхность пропанта: зелено-желтый 15 нм, зелено-желтый 75 нм, синий 75 нм и бирюза 75 нм. В качестве связующей полимерной пленки на поверхности маркированного пропанта использовали сополимер

на основе полибутилметакрилата (ПБМА) и стиролакрилата.

Для получения маркированного образца исходного пропанта 16/20 и серусодержащих наноразмерных маркеров использована следующая методика. В конической колбе на 250 мл сначала растворили в воде (10 мл) полимер (0.3 г) и внесли маркер (0.05–0.2 г), затем добавили пропант. Далее перемешивали реакционные смеси 90 мин при комнатной температуре (25–27 °С). По истечении 90 мин выключили мешалки, слили с колбы лишнюю жидкость и перенесли пропант в чашку Петри, оставив его под вытяжкой до полного высыхания.

Анализ серусодержащих маркеров в системе «маркированный пропант–вода» выполнен с использованием чувствительного флуоресцентного метода на приборе FluM156Pro (диапазон длин волн 200 до 900 нм, скорость сканирования 600 нм/мин, интервал выборки 1.0, уровень фотоумножителя 2, источник излучения – ксантиновая лампа 150 Вт).

Результаты и их обсуждение

Для выявления условий определения маркера в составе флюида первоначально провели калибровку модельных растворов «Маркер–вода», в которых варьировалось содержание серусодержащих маркеров в водном растворе (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что интенсивность флуоресценции зависит от размера наночастиц, и наночастицы меньшего размера (зелено-желтый – 15 нм) демонстрируют более сильную флуоресценцию в коротковолновой области (362 нм) по сравнению с наночастицами размером 75 нм. Частицы разных маркеров одинакового размера (75 нм) дают одинаковые сигналы при равных концентрациях. Эти калибровочные зависимости в дальнейшем были использованы в ходе количественного анализа.

Таблица 1

Результаты определения флуоресценции серии стандартных растворов маркеров при $\lambda = 362$ нм

Концентрация, г маркера/г пропанта		0.050	0.025	0.0125	0.0062	0.0031	0.0015
Интенсивность флуоресценции, Фотон/с	синий 75 нм, бирюза 75 нм, зелено-желтый 75 нм	2219.1	1276.2	767.47	533.81	294.23	182.19
	зелено-желтый 15 нм	9996.7	4037.6	2231.3	1098	603.68	340.9

Таблица 2

Степень десорбции (%) флуоресцентных маркеров в дистиллированной воде из пропанта с содержанием маркера 0.05 г/г пропанта при температуре 25 °С

Тип маркера	Время, ч								
	2	4	6	8	10	28	32	54	171
Синий 75 нм	1.0	2.0	2.2	3.3	4.2	3.9	7.1	4.4	4.5
Бирюза 75 нм	0.8	2.0	2.3	2.8	5.2	5.4	4.1	7.4	14.6
Зелено-желтый 75 нм	1.9	2.3	3.4	3.8	3.2	3.3	5.8	5.4	12.1
Зелено-желтый 15 нм	5.4	9.9	13.0	27.3	35.5	48.2	59.6	82.8	82.9

На данном этапе работы была также изучена кинетика десорбции серосодержащих маркеров с поверхности маркированного пропанта в водную среду (табл. 2). Результаты были получены в статических условиях, когда жидкая фаза не перемешивалась.

Из табл. 2 видно, что с ростом времени контакта маркированного пропанта с водой наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции вследствие десорбции маркера в водную среду. Степень десорбции зависит от размера нанесенного на пропант маркера: более мелкие наночастицы маркера «зелено-желтый 15 нм» в большей мере по сравнению с другими маркерами переходят в раствор с поверхности пропанта, особенно интенсивно в начальный период времени. Следует отметить, что для процесса десорбции маркера «зелено-желтый 15 нм» наблюдается тенденция к установлению равновесного состояния в конце эксперимента. Наночастицы маркеров «синий 75 нм», «бирюза 75 нм» и «зелено-желтый 75 нм» десорбируют с поверхности пропанта с меньшей интенсивностью и не успевают за время эксперимента достичь равновесного состояния. Таким образом, равновесный характер десорбции маркеров с поверхности пропанта необходимо учитывать при использовании маркированных пропантов в условиях эксплуатации в скважине при ГРП.

При эксплуатации расклинивающего агента в скважине, подвергнутой ГРП, поверхность пропанта будет постоянно омываться потоком флюида. Для моделирования этой ситуации были проведены опыты с пропантом, маркированным «синим 75 нм», в условиях постоянного интенсивного перемешивания реакционной смеси на магнитной мешалке (табл. 3). Результаты показывают, что при таком способе проведения эксперимента равновесное состояние было достигнуто уже за 7 ч. Это можно объяснить следующим образом. В статических условиях (табл. 2) с поверхностью пропанта контактирует один и тот же малый объем воды (небольшая доля общего объема), в который обратимо переходят частицы маркера с поверхности твердой фазы. Видимо, в этих условиях содержание наночастиц в жидкой фазе оказывается небольшим и зависит от их растворимости. При перемешивании постоянно обновляется объем жидкой фазы, контактирующей с поверхностью маркированного пропанта. При этом в контакте с поверхностью пропанта оказывается не ограниченный объем, а практически весь объем жидкой фазы. В этих условиях наночастицы более интенсивно десорбируются с поверхности, и за меньший промежуток времени достигается равновесное состояние маркера на поверхности пропанта и во всем

объеме жидкой фазы. При этом достигается значительный процент десорбции маркера (табл. 3).

Как видно из представленных результатов, на степень десорбции маркера с поверхности пропанта существенное влияние оказывает время контакта твердой поверхности с жидкой фазой, поэтому можно предположить, что степень десорбции маркера с поверхности пропанта будет зависеть от скорости потока флюида в продуктивном пласте после ГРП.

Таблица 3
Зависимость степени десорбции (%) маркера «синий 75 нм» в дистиллированную воду от его начальной массы на 1 г пропанта в условиях перемешивания при температуре 25 °С

Время, мин	Степень десорбции, %	
	0.037 г/г	0.050 г/г
30	21.8	19.0
60	28.8	28.8
90	34.0	36.4
120	38.6	40.0
150	42.1	42.7
180	44.3	44.6
210	46.4	46.6
240	48.2	48.6
270	49.6	49.3
300	50.5	50.2
330	50.9	50.9
360	51.3	51.6
390	51.8	52.1
420	52.2	52.6

При гидроразрыве пласта маркированный пропант будет контактировать с водно-нефтяной средой. Поэтому в данной работе был изучен процесс десорбции маркера «синий 75 нм» в модельной системе, в которой в качестве органической фазы был использован гексан (табл. 4).

Таблица 4
Зависимость степени десорбции (%) маркера «синий 75 нм» в гексан от его начальной массы на 1 г пропанта в условиях перемешивания при температуре 25 °С

Время, мин	Степень десорбции, %	
	0.037 г/г	0.050 г/г
30	0.3	0.2
60	1.2	0.6
90	2.1	1.3
120	5.0	2.0
150	6.4	3.2
180	9.5	12.5
210	15.9	30.1
240	21.0	49.1
270	21.0	49.1
300	21.0	49.1

Таким образом, при изучении кинетических закономерностей десорбции нанесенных маркеров с поверхности пропантa показано, что процесс десорбции маркеров имеет равновесный характер. На степень десорбции и условие достижения рав-

новесного состояния маркера на поверхности пропантa и в жидкой фазе оказывают влияние следующие факторы: размер наночастиц, время контакта жидкой фазы с поверхностью маркированного пропантa, природа среды (водная или органическая).

Литература

1. Кудряшов С.И., Бачин С.И., Афанасьев И.С., Латыпов А.Р., Свешников А.В., Усманов Т.С., Пасынков А.Г. Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов // Нефтяное хозяйство. – 2006. – №7. – С.80-83.
2. Сакулин А. В., Иксанов Ф. Р., Коржавин А. Ю. Сравнительная оценка эффективности применения алюмосиликатных и магнезиально-кварцевых пропантов // Бурение и нефть. – 2020. – №11. – С.11-15.
3. Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan a. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. A comprehensive review on proppant technologies // Petroleum. – 2016. – №2. – Pp.26-39.
4. Овчинников К.Н., Молявко Е.А., Буянов А.В., Кашапов Д.В. Моделирование распространения пропантa в трещине гидравлического пласта // Бурение и нефть. – 2020. – №10. – С.20-27.
5. Поленов Ю.В., Лукин М.В., Егорова Е.В. Физико-химические основы нанотехнологий. – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2013. – С.7-9.
6. Nasrollahzaden M., Sajadi S.M., Sajadi M., Issaabadi Z. An introduction to nanotechnology // Interface Sci. Technol. – 2019. – V.28. – Pp.1-27.

References

1. Kudryashov S.I., Bachin S.I., Afanasyev I.S., Latypov A.R., Sveshnikov A.V., Usmanov T.S., Pasyнков A.G. *Gidrorazryv plasta kak sposob razrabotki nizkopronitsayemykh kollektorov* [Hydraulic fracturing as a method for developing low-permeability reservoirs]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2006, no.7, pp.80-83.
2. Sakulin A.V., Iksanov F.R., Korzhavin A.Yu. *Sravnitel'naya otsenka effektivnosti primeneniya al'yumosilikatnykh i magnezial'no-kvartsevykh propantov* [Comparative assessment of the efficiency of using aluminosilicate and magnesia-quartz proppants]. *Burenije i neft'* [Drilling and Oil], 2020, no.11, pp.11-15.
3. Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan a. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. [A comprehensive review on proppant technologies]. *Petroleum*, 2016, no.2, pp.26-39.
4. Ovchinnikov K.N., Molyavko E.A., Buyanov A.V., Kashapov D.V. *Modelirovanie rasprostraneniya propanta v treshchine gidravlichesкого plasta* [Modeling of proppant propagation in a hydraulic formation fracture]. *Burenije i neft'* [Drilling and Oil], 2020, no.10, pp.20-27.
5. Polenov Yu.V., Lukin M.V., Egorova E.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy nanotekhnologii* [Physicochemical foundations of nanotechnology]. Ivanovo, Publishing house of IKHTU, 2013. – Pp.7-9.
6. Nasrollahzaden M., Sajadi S.M., Sajadi M., Issaabadi Z. [An introduction to nanotechnology]. *Interface Sci. Technol.*, 2019, vol.28, pp.1-27.

Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц.) ^{1а}, П. Ш. Мамедова (д.х.н., проф.) ^{1б}, Ф. Г. Муштагова (докторант) ²

БИОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

¹ Институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева Министерства науки и образования Азербайджана,

^а лаборатория «Защитные органические соединения»,

^б лаборатория «Смазочно охлаждающие композиции»,

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, 2062 квартал

² Государственная нефтяная компания Азербайджанской Республики

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, пр. Нефтяников, 73; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

E. R. Babaev ¹, P. Sh. Mamedova ¹, F. G. Mushtagova ²

BIODESULFURIZATION OF OILS AND PETROLEUM PRODUCTS IN MODERN CONDITIONS

¹ Academician A. M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives

Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan

² State Oil Company of the Azerbaijan Republic

73, Prospekt Neftyanikov Str., AZ1029, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Представлен анализ исследований, направленных на поиск штаммов и культур бактерий для биодесульфуризации нефтей и топлив, показаны результаты изучения этого процесса в лабораторных условиях, выявлены сложности, возникающие на пути внедрения его в промышленность. Рассмотрены механизмы биореакции и факторы, влияющие на процесс удаления серы из нефтепродуктов, а также зависимость эффективности биодесульфуризации от модификаций биокатализаторов. Установлено, что под действием бактерий возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений.

Ключевые слова: биокатализаторы; десульфуризация нефти; десульфуризация; микробные штаммы и культуры

Биодесульфуризация – процесс удаления серы из различных нефтей и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов или их ферментов.

Наибольший интерес биодесульфуризация представляет для нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку разработка эффективных методов удаления серы из состава нефтепродуктов и масел до сих пор остается одной из актуальных проблем современной нефтехимии ¹.

Биодесульфуризация (БДС) топлива является перспективным методом снижения содержания серы в сырой нефти и ее производных в будущем, что объясняется его экологичностью и эф-

This article presents an analysis of research aimed at identifying bacterial strains and cultures for the biodesulfurization of oils and fuels. It also presents the results of laboratory studies of this process and identifies the challenges facing its industrial implementation. The mechanisms of bioreaction and factors influencing the process of sulfur removal from petroleum products are examined, as well as the dependence of biodesulfurization efficiency on biocatalyst modifications. It has been established that bacterial action increases the degree of oil oxidation due to an increase in the content of carbonyl-containing compounds.

Key words: biocatalysts; oil desulfurization; desulfurization; microbial strains and cultures

фективностью ². Скорость биореакции зависит от состава обрабатываемой жидкости, соединений серы и применяемых микроорганизмов, а также от условий эксплуатации, специфики и модификация биокатализаторов.

Отмечается, что полиароматические сернистые гетероциклы (PASH), которые присутствуют в сырой нефти, требуют эффективного метода восстановления для достижения значительных уровней десульфуризации ³. Исследования показали, что БДС более эффективен для десульфуризации органической серы по сравнению с традиционным подходом – гидродесульфуризацией (HDS). Создание технологии биоочистки в

Дата поступления 17.08.25

коммерческих масштабах зависит от значительно прогресса в отношении менее дорогостоящего и достаточного производства высокоактивных и стабильных биокатализаторов, которые можно адаптировать к интенсивным условиям, встречающимся на нефтеперерабатывающих заводах.

Авторы работы⁴ считают, что одной из причин, препятствующих широкомасштабному применению биодесульфуризации, является ингибирование активности микроорганизмов легко метаболизируемыми соединениями серы, такими как сульфаты, даже при остаточных концентрациях. Это увеличивает производственные затраты, требуя высокочистых питательных веществ без серы или сложных индукционных этапов для предотвращения/обратного ингибирования. Целью данной работы было обойти это ограничение и продемонстрировать, что можно производить биокатализаторы с активностью биодесульфуризации, используя сульфат в качестве единственного источника серы, без использования индукторов или генетических манипуляций, просто регулируя соотношение сера:углерод в непрерывной культуре. С этой целью бактерия *Gordonia alkanivorans* штамм 1В была выращена в хемостате со средой, содержащей 10 г/л фруктозы в качестве источника углерода и различные концентрации сульфата (12–50 мг на л SO_4^{2-}) с использованием Na_2SO_4 . Затем бактерии были использованы в качестве биокатализаторов в анализах биодесульфуризации с сероорганическим соединением (дибензотиофеном). В этих условиях было отмечено, что 2.2 мг сульфата/г фруктозы обеспечили активность биодесульфуризации на 15% больше, чем сообщалось ранее для этого штамма с индуктором, без ограничения продукции биокатализатора. Эта новая процедура была далее применена к другому биокатализатору, штамму *Rhodococcus erythropolis* D1, что подтвердило ее широкую применимость к другим десульфуризирующим микроорганизмам. Результаты указывают на ранее неизвестный механизм регуляции, зависящий от относительной концентрации серы, которая влияет на клеточные реакции и регулирует активность биодесульфуризации, что позволяет использовать легко метаболизируемые источники серы для производства экономически эффективных биокатализаторов.

Было показано⁵, что биокатализаторы десульфуризации избирательно окисляют и/или расщепляют связи углерод-сера в широком спектре химических веществ, однако экономически жизнеспособный процесс биодесульфуризации до настоящего времени не разработан. Существующие биокатализаторы десульфуризации потенциально могут использоваться для детоксикации боевых отравляющих веществ или для производ-

ства поверхностно-активных веществ, антибиотиков, противораковых препаратов, поли tioэфиров и различных специальных химикатов. Для разработки биокатализаторов с достаточной активностью для коммерческого процесса биодесульфуризации нефти необходимо будет ингибирование продукта, вызванное 2-гидроксифенилом и родственными химикатами, и создать более надежные биокатализаторы.

В большинстве работ предлагаются модели, основанные на прямом выращивании на топливе или серийном производстве биокатализаторов с последующей стадией обработки перед применением для серийной биодесульфуризации, которые трудно воспроизвести в больших масштабах. Актуальной задачей является разработка модели, которую можно адаптировать к процессу переработки, где топливо производится непрерывно. В работе⁶ была разработана лабораторная система непрерывной биодесульфуризации, которая объединяет производство биокатализатора, биодесульфуризацию и разделение топлива в единый непрерывный процесс, используя преимущества метода непрерывного производства биокатализаторов биодесульфуризации, установленного ранее. В этой схеме исключена необходимость обработки биокатализаторов и упрощено разделение топлива. С использованием штамма бактерии *Gordonia alkanivorans* 1В были оптимизированы условия непрерывной культивации для удвоения производства биокатализатора, а полученные биокатализаторы были применены в пакетных двухфазных анализах биодесульфуризации для лучшего понимания влияния различных факторов. Затем была разработана и оценена новая интегрированная система с использованием модельного топлива (*n*-гептан + дибензотиофен) в непрерывных анализах биодесульфуризации. С помощью этой системы штамм 1В показал высокую скорость биодесульфуризации, достигнув 21 мкмоль/ч·г. Кроме того, путем тестирования модельного топлива, состоящего из *n*-гептана с дибензотиофеном и тремя алкилированными производными (с 109 ppm серы), было достигнуто 72% биодесульфуризации путем многократного пропускания одного и того же топлива через систему, поддерживая постоянный отклик на протяжении последовательных циклов биодесульфуризации. Наконец, система также была протестирована с реальным топливом (использованные шины/пластиковое пиролизное масло; малосернистая и сернистая сырая нефть), что выявило повышенную активность десульфуризации. Эти результаты подчеркивают потенциал системы непрерывной биодесульфуризации для ускорения перехода от лабораторного к коммерческому масштабу, способ-

ствуя развитию биодесульфуризационных биоперерабатывающих заводов, сосредоточенных на валоризации остатков/биомасс с высоким содержанием серы для производства энергии.

В работе ⁷ БДС исследовали в биореакторе с пузырьковой колонной с использованием двухфазной среды. Влияние различных параметров процесса, таких как возраст и концентрация биокатализатора, процент органической фракции и тип сернистого соединения, а именно дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен и 4,6-диэтилдибензотиофен, оценивали с использованием покоящихся клеток *Rhodococcus erythropolis* IGTS8. Клетки, полученные из начала экспоненциальной фазы роста бактерии, показали самую высокую эффективность и скорость биодесульфуризации. Биокатализатор показал лучшие результаты при содержании органической фракции 50% об. Степень десульфуризации дибензотиофена зависела от концентрации клеток, причем скорость БДС достигала максимума при промежуточных концентрациях клеток. Была разработана новая полуэмпирическая модель для двухфазного БДС, основанная на общей кинетике Михаэлиса-Ментен и учитывающая дезактивацию биокатализатора с течением времени, а также основные явления массопереноса. Модель соответствовала экспериментальным данным по потреблению дибензотиофена и накоплению 2-гидроксифенила в органической фазе для различных начальных концентраций дибензотиофена и различных сероорганических соединений. При постоянном содержании органической фракции и концентрации биокатализатора наиболее важным параметром, влияющим на эффективность БДС, по-видимому, является дезактивация биокатализатора, которая контролируется сродством биодесульфуризирующих ферментов к различным сероорганическим соединениям. Таким образом, эффективность десульфуризации снижалась с увеличением начальной концентрации дибензотиофена и обратно пропорциональна увеличению числа атомов углерода в алкильных замещающих группах.

В последние годы были достигнуты важные успехи в выяснении механизмов биодесульфуризации ⁸; некоторые из наиболее значительных связаны с ролью флавинредуктазы (DszD) в энзимологии десульфуризации и с использованием новых инструментов, которые позволяют улучшать фермент с помощью манипуляции ДНК, чтобы влиять как на скорость, так и на диапазон субстрата Dsz. Кроме того, начало появляться более четкое понимание уникального этапа десульфиназы в этом пути.

Как известно, прямое сжигание топлива приводит к образованию оксидов серы, которые являются основным источником кислотных дождей, поэтому большинство стран мира регулируют его выбросы в окружающую среду; в последние годы было разработано несколько процессов для десульфуризации сырой нефти и дистиллятов. Благодаря своей специфике БДС является интересной альтернативой для преобразования и модернизации очищенных продуктов, выступая в качестве дополнения к традиционным процессам переработки. В работе ⁹ представлены результаты коллектива Ecopetrol – Instituto Colombiano del Petroleo (ICP) по разработке процесса биодесульфуризации, основанного на активности местного штамма *Gordona rubropertinctus* ICP172. Представлены технические усовершенствования по выделению и характеристике десульфуризирующих микроорганизмов, потенциал разработки новых биокатализаторов с помощью методов направленной эволюции, а также опыт, достигнутый при производстве биокатализатора в крупномасштабных процессах ферментации. Также в работе приведены результаты реакций биодесульфуризации в обычных реакторах и в новом прототипе мембранного биореактора.

В работе ¹⁰ исследовался метаболизм серы в бактериях, биодесульфуризирующих топливо, и лежащие в его основе физиологические процессы. Авторы провели сравнительную протеомику и нецелевую метаболомику в культурах эталонного штамма биодесульфуризации *Rhodococcus qingshengii* IGTS8, выращенных либо на неорганическом сульфате, либо на дизельном сероорганическом соединении дибензотиофен в качестве единственного источника серы. Дибензотиофен значительно изменил биосинтез многих белков и метаболитов метаболизма серы в зависимости от фазы роста, что позволило реконструировать первую экспериментальную модель метаболизма серы в бактериях, биодесульфуризирующих топливо. Все ключевые пути, связанные с ассимиляционным метаболизмом серы, были представлены в протеоме серы, включая поглощение источников серы, получение серы и ассимиляционное восстановление сульфата, в дополнение к биосинтезу ключевых серосодержащих метаболитов, таких как S-аденозилметионин, кофермент А, биотин, тиамин, молибденовый кофактор, микотиол и эрготионеин (низкомолекулярные тиолы). Пятьдесят два белка показали значительно различную распространенность в течение по крайней мере одной фазы роста. Шестнадцать белков были обнаружены уникально, и 47 белков были значительно более распространены в культуре дибензотиофена в течение по крайней мере одной фазы

роста. Культура, содержащая дибензотиофен без сульфата, отреагировала на сульфатное голодание, ограничив ассимиляцию серы, обеспечив сохранение серы и поддерживая окислительно-восстановительный гомеостаз. Биодесульфуризация запустила альтернативные пути для ассимиляции серы, отличные от тех, которые действуют в культуре неорганического сульфата. Перепрограммирование метаболизма серы и метаболические переключения в культуре дибензотиофена проявились в ограничении восстановления сульфита и биосинтеза цистеина, при этом усиливая выработку метионина через кобаламин-независимый путь, а также биосинтез окислительно-восстановительных буферов микотиола и эрготионеина. Данные результаты подчеркивают ключевую роль метаболизма серы в формировании фенотипа биодесульфуризации и выделяют потенциальные цели для улучшения каталитической активности биодесульфуризации с помощью метаболической инженерии.

В течение десятилетий предпринимались попытки внедрить БДС в промышленность, но трудности в получении удовлетворительных результатов заставили исследователей искать новые знания об этом биопроцессе. Необходимость дополнительных исследований, касающихся внедрения этого процесса в промышленных масштабах, очевидна, поскольку данная биотехнология является перспективной альтернативой нефтеперерабатывающим заводам в ближайшем будущем ¹¹.

Интерес вызывает исследование, которое фокусируется на использовании новой бактерии *Staphylococcus* sp. шт. S3/с для эффективного удаления модельного соединения дибензотиофена из модельной нефти, а также его природных производных в прямогонном газойле и гидродесульфуризованном дизельном топливе ¹². Использование ферментов этой бактерии показало окисление дибензотиофена в почти неводных условиях.

В работе ¹³ многие типы микроорганизмов, такие как *Ralstonia eutropha*, *Rhodococcus erythropolis*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, были применены к сернистой тяжелой сырой нефти (содержание серы 4.4%). Также была исследована колония, выделенная из сырой нефти и масляного концентрата путем подачи в нее РТСС 106. Были значительно оценены различные официальные и известные среды, такие как (РТСС 2, РТСС 105, РТСС 106 (9К), РТСС 116, РТСС 123, РТСС 132), среда МГ без серы, среда с базальными солями и минеральные соли. Было обнаружено, что *Rhodococcus erythropolis* и *Acidithiobacillus ferrooxidans* из микроорганизмов и SFM и среда РТСС 105 были выбраны как наиболее высокоэффективные де-

сульфуризаторы сырой нефти, равные 47 и 19.74 % соответственно. Биореакции зависят от обработанной жидкости, нацеленной на сернистые соединения, и типа биоочистителей, являются ли микроорганизмы септическими, полусептическими или асептическими. Оптимальные условия работы были разработаны с использованием метода Definitive, такого как скорость смешивания, температура, доза поверхностно-активного вещества, OWR, кислотность. Оптимальная эффективность, полученная здесь, лучше, чем предыдущие усилия, даже несмотря на то, что она была достигнута с помощью биоинженерии. Биодесализация была одновременным процессом с БДС.

В исследовании ¹⁴ изучена биодесульфуризация смеси дибензотиофена, 4-гексилдибензотиофена, 4,6-дибутилдибензотиофена и различных сероорганических соединений в легком газойле (LGO). Эксперимент проводился путем обработки 1 мл ароматических сероорганических соединений 100 мг/л в тетрадекане или 1 мл LGO с 5 мл минеральных солей в среде без серы, инкубированной при 27 °С в течение 5 дней со встряхиванием при 273 об/мин. Анализы газовой хроматографии показали, что растущие клетки *Sphingomonas subarctica* T7b десульфуривали и преобразовали 88.29% дибензотиофена в 2-гидроксифенил в качестве метаболита, в то время как смесь дибензотиофена и 4,6-дибутилдибензотиофена десульфуривалась на 86.40 и 7.00 %, соответственно. Кроме того, указанная смесь имела процент десульфуризации 84.40, 41.00 и 6.66%, соответственно после пяти дней инкубации. Было замечено, что соединения десульфуривают немного лучше по отдельности по сравнению с тем, когда они смешаны с другими ароматическими соединениями серы.

Было обнаружено ¹⁵, что несколько микроорганизмов десульфуривают дибензотиофен, образуя соединение без серы – 2-гидроксифенил. Они являются многообещающими биокатализаторами в микробной десульфуризации нефти, поскольку без ассимиляции содержания углерода они удаляют только серу из гетероциклических соединений, которая устойчива к обычной химической десульфуризации. В настоящее время проводятся как энзимологические, так и молекулярно-генетические исследования с целью получения улучшенной десульфуризационной активности организмов. Были идентифицированы гены, участвующие в сероспецифической десульфуризации дибензотиофена, и исследованы соответствующие ферменты. С практической точки зрения доказано, что микробная десульфуризация протекает в присутствии высоких концентраций углеводородов, и более сложные аналоги дибензотиофена также десульфуриваются микроорганизмами.

Полиароматические серные гетероциклы, которые присутствуют в сырой нефти, требуют эффективного метода восстановления для достижения значительных уровней десульфуризации¹⁶. В этой статье проводится обзор процессов БДС для удаления неподатливых тиофеновых компонентов из сернистой сырой нефти, охватывающий цель большинства исследований, касающихся десульфуризирующих бактерий, которые обеспечивают глубокую десульфуризацию сероорганических соединений, сохраняя калорийность топлива.

В работе¹⁷ генетически модифицированный микроорганизм *Pseudomonas putida* СЕСТ 5279 используется в качестве десульфуризирующего биокатализатора. Этот микроорганизм обладает способностью осуществлять метаболический путь 4S из *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 для десульфуризации дибензотиофена в качестве модельного соединения. Было обнаружено, что 50% смесь биомассы из клеток в возрасте 5 и 23 ч имеет лучшие показатели БДС, чем клетки в возрасте 9 ч.

Показано, что бактерии *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 удаляют серу из наиболее химически стойких сероорганических соединений с помощью набора реакций, выполняемых четырьмя ферментами (DszA-D)¹⁸.

Авторы исследовали механизм реакции фермента DszB, методами квантовой механики/молекулярной механики и определили требования для обеспечения эффективного катализа¹⁸.

Штамм *Rhodococcus sp.* IGTS8 обладает способностью преобразовывать дибензотиофен в 2-

гидроксифенил с высвобождением неорганической серы¹⁹. Превращение катализируется мультиферментным путем, состоящим из двух монооксигеназ и десульфиназы. Конечная реакция, катализируемая десульфиназой, по-видимому, является этапом, ограничивающим скорость в пути. Каждый из ферментов был очищен до гомогенности, и их кинетические и физические свойства изучены. Ни одна из монооксигеназ не имеет прочно связанного кофактора, и каждая требует для своей активности оксидоредуктазу NADH-FMN. Оксидоредуктаза NADH-FMN была выделена из *Rhodococcus* и представляет собой белок с молекулярной массой около 25 000 без очевидной гомологии последовательности с любым другим белком в базах данных. Авторы этой работы описывают уникальную систему получения серы, которую *Rhodococcus* использует для получения серы из очень стабильных гетероциклических молекул.

В наших работах²⁰⁻²³ исследованы возможности и условия использования микроорганизмов в процессе биоремедиации загрязненных почв нефтяного месторождения Бинагади на Апшеронском полуострове. Полученные данные свидетельствуют о том, что микробиологические процессы способствуют ароматизации и депарафинизации компонентов исследованной нефти²⁴⁻²⁶. Также было установлено, что под влиянием микробиологических процессов возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений²⁷⁻²⁹.

Литература

1. Mamuad R.Y., Choi A.E. Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report // *Energies*. – 2023. – V.16, №6. – Pp.2738-2746.
2. Al-Khazaali W.M., Ataei S.A., Khesareh S. Biodesulfurization of Fossil Fuels: Analysis and Prospective // *F1000Res*. – 2023. – V.12. – Pp.1116-1123.
3. Esmail B., Adibali Y., Norhaim A., Ganapathy B. Biodesulfurization of Sour Crude Oil // *Modern Applied Science*. – 2017. – V.11, №9. – Pp.104-111.
4. Silva T.P., Paixao S.M., Alves L. A new impetus for biodesulfurization: bypassing sulfate inhibition in biocatalyst production // *Green Chemistry*. – 2023. – V.25, №16. – Pp.6416-6431.
5. Kilbane J. Biodesulfurization - how to make it work // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2017. – V.42. – Pp.1-9.
6. Silva T., Paixao S., Tavares J., Paradela F. Streamlining the biodesulfurization process: development of an integrated continuous system prototype using *Gordonia alkanivorans* strain 1B // *RSC Advances*. – 2024. – V.14, №1. – Pp.725-742.
7. Prasoulas G., Dimos K., Glekas P., Kalanizi S. Biodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Alkylated Derivatives in a Two-Phase Bubble Column

References

1. Mamuad R.Y., Choi A.E. [Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report]. *Energies*, 2023, vol.16, no.6, pp.2738-2746.
2. Al-Khazaali W.M., Ataei S.A., Khesareh S. [Biodesulfurization of Fossil Fuels: Analysis and Prospective]. *F1000Res*, 2023, vol.12, pp.1116-1123.
3. Esmail B., Adibali Y., Norhaim A., Ganapathy B. [Biodesulfurization of Sour Crude Oil]. *Modern Applied Science*, 2017, vol.11, no.9, pp.104-111.
4. Silva T.P., Paixao S.M., Alves L. [A new impetus for biodesulfurization: bypassing sulfate inhibition in biocatalyst production]. *Green Chemistry*, 2023, vol.25, no.16, pp.6416-6431.
5. Kilbane J. [Biodesulfurization – how to make it work]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol.42, pp.1-9.
6. Silva T., Paixao S., Tavares J., Paradela F. [Streamlining the biodesulfurization process: development of an integrated continuous system prototype using *Gordonia alkanivorans* strain 1B]. *RSC Advances*, 2024, vol.14, no.1, pp.725-742.
7. Prasoulas G., Dimos K., Glekas P., Kalanizi S. [Biodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Alkylated Derivatives in a Two-Phase Bubble Column

- Bioreactor by Resting Cells of *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 // *Processes*.– 2021.– V.9, №11.– Pp.2064-2069.
8. Gray K.A., Mrachko G.T., Squir Ch.H. Biodesulfurization of fossil fuels // *Current Opinion in Microbiology*.– 2003.– V.6, №3.– Pp.229-235.
9. Acero J., Berdugo C., Mogollon L. Biodesulfurization process evaluation with A *Gordona rubropertinctus* Strain // *Ciencia, Tecnologia y Futura*.– 2003.– V.2, №4.– Pp.41-52.
10. Hirschler A., Carapito Ch., Maurer L., Zumsteg J. Biodesulfurization Induces Reprogramming of Sulfur Metabolism in *Rhodococcus qingshengii* IGTS8: Proteomics and Untargeted Metabolomics // *Microbiology Spectrum*.– 2021.– V.9, №2.– Pp.314-319.
11. Boniek D., Figueiredo D., Batista A., Resende M.A. Biodesulfurization – a mini-review about the immediate search for the future technology // *Clean Technologies and Environmental Policy*.– 2014.– V.17.– Pp.29-37.
12. Goindi H.K., Adhikari D.K., Jaiswal Y.K. Biodesulfurization of fossil fuels: Diesel desulfurization by cells and enzymes of *Staphylococcus* sp. strain S3/c // LAP Lambert Academic Publishing.– 2012.– 216 p.
13. Al-Khazaali W.M., Seyed A. Optimization of Biodesulfurization of sour heavy crude oil // *PLoS ONE*.– 2023.– V.18, №4.– Pp.283-285.
14. Gunam B.W., Sone T., Asano K. Biodesulfurization of the mixture of dibenzothiophene and its alkylated derivatives by *Sphingomonas subarctica* T7b // *Indonesian Journal of Biotechnology*.– 2021.– V.26, №3.– Pp.1-12.
15. Ohshiro T., Izumi Y. Microbial Desulfurization of Organic Sulfur Compounds in Petroleum // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*.– 1999.– V.63, №1.– Pp.1-9.
16. Alkhalili E., Adibah Y., Norahim I., Ganapathy B. Biodesulfurization of Sour Crude Oil // *Modern Applied Science*.– 2017.– V.11, №9.– Pp.104-113.
17. Calzada J., Heras S., Alcon A., Santosa V.E. Biodesulfurization of Dibenzothiophene (DBT) Using *Pseudomonas putida* CECT 5279: A Biocatalyst Formulation Comparison // *Energy Fuels*.– 2009.– V.23, №11.– Pp.5491-5495.
18. Sousa J., Neyes R., Ramos M., Fernandes P.A. Reaction Mechanism and Determinants for Efficient Catalysis by DszB, a Key Enzyme for Crude Oil Bio-desulfurization // *ACS Catal*.– 2020.– V.10, №16.– Pp.9545-9554.
19. Gray K., Pogrebinsky O.S., Mrachko G., Monticello D. Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels // *Nature Biotechnology*.– 1996.– V.14.– Pp.1705-1709.
20. Babayev E.R. Microbiological destruction of oil in the soils of the Apsheron Peninsula // *Territory of Oil and Gas*.– 2017.– №11.– Pp.64-76.
21. Mamedova P.Sh., Babayev E.R., Sultanova S.A., Kahramanova K.R., Yagubova A.V. Evaluation of microorganism numbers in samples of petroleum contaminated soils from territories of Apsheron region // *Ecoenergetics*.– 2007.– №2.– Pp.32-33.
22. Mamedova P.Sh., Kahramanova K.R., Babayev E.R., Aliyeva H.Sh. Isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from oil-contaminated soils of the Surakhani field // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2008.– №3.– Pp.59-62.
23. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Mamedova P.Sh. Analysis of the activity of individual strains-Bioreactor by Resting Cells of *Rhodococcus erythropolis* IGTS8]. *Processes*, 2021, vol.9, no.11, pp.2064-2069.
8. Gray K.A., Mrachko G.T., Squir Ch.H. [Biodesulfurization of fossil fuels]. *Current Opinion in Microbiology*, 2003, vol.6, no.3, pp.229-235.
9. Acero J., Berdugo C., Mogollon L. [Biodesulfurization process evaluation with A *Gordona rubropertinctus* Strain]. *Ciencia, Tecnologia y Futura*, 2003, vol.2, no.4, pp.41-52.
10. Hirschler A., Carapito Ch., Maurer L., Zumsteg J. [Biodesulfurization Induces Reprogramming of Sulfur Metabolism in *Rhodococcus qingshengii* IGTS8: Proteomics and Untargeted Metabolomics]. *Microbiology Spectrum*, 2021, vol.9, no.2, pp.314-319.
11. Boniek D., Figueiredo D., Batista A., Resende M.A. [Biodesulfurization – a mini-review about the immediate search for the future technology]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, vol.17, pp.29-37.
12. Goindi H.K., Adhikari D.K., Jaiswal Y.K. [Biodesulfurization of fossil fuels: Diesel desulfurization by cells and enzymes of *Staphylococcus* sp. strain S3/c]. LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 216 p.
13. Al-Khazaali W.M., Seyed A. [Optimization of Biodesulfurization of sour heavy crude oil]. *PLoS ONE*, 2023, vol.18, no.4, pp.283-285.
14. Gunam B.W., Sone T., Asano K. [Biodesulfurization of the mixture of dibenzothiophene and its alkylated derivatives by *Sphingomonas subarctica* T7b]. *Indonesian Journal of Biotechnology*, 2021, vol.26, no.3, pp.1-12.
15. Ohshiro T., Izumi Y. [Microbial Desulfurization of Organic Sulfur Compounds in Petroleum]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1999, vol.63, no.1, pp.1-9.
16. Alkhalili E., Adibah Y., Norahim I., Ganapathy B. [Biodesulfurization of Sour Crude Oil]. *Modern Applied Science*, 2017, vol.11, no.9, pp.104-113.
17. Calzada J., Heras S., Alcon A., Santosa V.E. [Biodesulfurization of Dibenzothiophene (DBT) Using *Pseudomonas putida* CECT 5279: A Biocatalyst Formulation Comparison]. *Energy Fuels*, 2009, vol.23, no.11, pp.5491-5495.
18. Sousa J., Neyes R., Ramos M., Fernandes P.A. [Reaction Mechanism and Determinants for Efficient Catalysis by DszB, a Key Enzyme for Crude Oil Bio-desulfurization]. *ACS Catal*, 2020, vol.10, no.16, pp.9545-9554.
19. Gray K., Pogrebinsky O.S., Mrachko G., Monticello D. [Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels]. *Nature Biotechnology*, 1996, vol.14, pp.1705-1709.
20. Babayev E.R. [Microbiological destruction of oil in the soils of the Apsheron Peninsula]. *Territory of Oil and Gas*, 2017, no. 11, pp.64-76.
21. Mamedova P.Sh., Babayev E.R., Sultanova S.A., Kahramanova K.R., Yagubova A.V. [Evaluation of microorganism numbers in samples of petroleum contaminated soils from territories of Apsheron region]. *Ecoenergetics*, 2007, no. 2, pp.32-33.
22. Mamedova P.Sh., Kahramanova K.R., Babayev E.R., Aliyeva H.Sh. [Isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from oil-contaminated soils of the Surakhani field]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2008, no. 3, pp.59-62.
23. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Mamedova P.Sh. [Analysis of the activity of individual strains-

- destructors of oil products and their associations for cleaning oil-contaminated soils // *Processes of petrochemistry and oil refining*. – 2008. – №3-4 (35-36). – Pp.229-231.
24. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Kulieva D.M. Selection of optimal nutrient media and cultivation conditions for active growth of microorganisms-destructors of oil // *Processes of petrochemistry and oil refining*. – 2008. – №3-4(35-36). – Pp.177-181.
 25. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Велиева Ф.М. Оптимизация состава питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida* // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2010. – №11. – С.46-51.
 26. Babayev E.R., Mushtagova F.G. Application of microorganisms in the process of bioremediation // *Oil and Gas Chemistry*. – 2024. – №3-4. – Pp.49-55.
 27. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И., Поletaева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю. Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения // *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. – 2016. – №3. – С.24-28.
 28. Babayev E.R. Aminomethyl derivatives of 2, 4-di- α -methylbenzylphenol as multifunctional additives for lubricating oils // *Petroleum Chemistry*. – 2006. – V.46, №3. – Pp.206-208.
 29. Бабаев Э.Р., Алиев Ф.Ю., Мовсумзаде Э.М., Поletaева О.Ю., Азизов С.М., Мамедова П.Ш. Исследование ряда органических дисульфидов в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам // *Территория Нефтегаз*. – 2019. – №1-2. – С.74-79.
 24. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Kulieva D.M. [Selection of optimal nutrient media and cultivation conditions for active growth of microorganisms-destructors of oil]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2008, no.3-4 (35-36), pp.177-181.
 25. Babayev E.R., Movsumzade M.E., Mamedova P.Sh., Kulieva D.M., Velieva F.M. *Optimizatsiya sostava pitatel'nykh sred dlya nefteokislyayushchikh drozhev ykh kul'tur roda Candida* [Optimization of the composition of nutrient media for oil-oxidizing yeast cultures of the genus *Candida*]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2010, no.11, pp.46-51.
 26. Babayev E.R., Mushtagova F.G. [Application of microorganisms in the process of bioremediation]. *Oil and Gas Chemistry*, 2024, no.3-4, pp.49-55.
 27. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Alieva K.I., Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu. Biopovrezhdeniye smazochnykh masel v usloviyakh khraneniya [Biodeterioration of lubricating oils under storage conditions]. *Transport i khraneniye nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya* [Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials], 2016, no.3, pp.24-28.
 28. Babayev E.R. [Aminomethyl derivatives of 2, 4-di- α -methylbenzylphenol as multifunctional additives for lubricating oils]. *Petroleum Chemistry*, 2006, vol.46, no.3, pp.206-208.
 29. Babayev E.R., Aliyev F.Yu., Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Azizov S.M., Mamedova P.Sh. *Issledovaniye ryada organicheskikh disul'fidov v kachestve antimikrobnnykh prisadok k smazochnym maslam* [Study of a number of organic disulfides as antimicrobial additives to lubricating oils]. *Territoriya Neftegaz* [Territory of Oil and Gas], 2019, no.1-2, pp.74-79.

С. В. Юдинцев (асп.), А. А. Пимерзин (к.х.н., инж.)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CO-Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Самарский государственный технический университет,
кафедра химической технологии переработки нефти и газа
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244; e-mail: serg@classmech.ru

S. V. Yudintsev, A. A. Pimerzin

STUDY OF THE EFFECT OF PHOSPHORUS ON THE CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CO-Mo/Al₂O₃ HYDROTREATING CATALYSTS

Samara State Technical University
224, Molodogvardeisky Str., 443100, Samara, Russia; e-mail: serg@classmech.ru

По совокупности исследованных свойств (каталитическая активность, текстурные характеристики, ИК-спектроскопия, рентген-флуоресцентный анализ, термопрограммируемая десорбция аммиака) предложен оптимальный состав катализатора для процессов гидроочистки дизельного топлива. Каталитическая активность синтезированных катализаторов определялась в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена, гидрирования нафталина в присутствии хинолина в проточной лабораторной установке с микрореактором. Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были рассчитаны значения констант скоростей и энергий активации.

Ключевые слова: активность катализатора; гидроочистка; дибензотиофен; дизельное топливо; катализатор; реактор

В настоящее время происходит рост объемов потребления и производства топлив несмотря на то, что за 2018–2019 гг. в мировой экономике наблюдалось замедление темпов роста потребления и производства первичной энергии, однако тенденция на рост все же сохраняется, так наращивание потребления бензинов ожидаемо составит 1% в год, а дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (ULSD) составит около 2% в год^{1,2}.

На фоне истощения запасов легких малосернистых нефтей происходит увеличение темпов добычи тяжелых, битуминозных, высокосернистых нефтей. Поэтому на сегодняшний день почти

Based on the set of properties studied (catalytic activity, textural characteristics, IR spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, temperature-programmed ammonia desorption), the optimal catalyst composition for diesel fuel hydrotreating processes was proposed. The catalytic activity of the synthesized catalysts was determined in the reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrogenation of naphthalene in the presence of quinoline in a flow laboratory setup with a microreactor. For all catalysts, the values of rate constants and activation energies were calculated based on experimental data.

Key words: catalyst; catalyst activity; dibenzothiophene; diesel fuel; hydrotreating; reactor

не представляется возможным представить схему современного НПЗ, способного выпускать высококачественные продукты (в соответствии с ЕВРО-5) без гидрокаталитических процессов, в частности гидроочистки.

Увеличение потребления топлив и снижение запасов легких малосернистых нефтей, ужесточение экологических требований, все это образует научно-технологический вызов всей нефтеперерабатывающей отрасли. Ответом на «научно - технологический вызов» является интенсификация работы действующих установок, подразумевающей увеличение глубины гидрообессеривания очищаемого сырья без снижения производитель-

Дата поступления 24.08.25

ности установки, а также улучшение качества, получаемых продуктов.

Использование новых более эффективных каталитических систем является наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы, так как не требует изменений и в структуре завода, и в аппаратном оформлении отдельного процесса, поэтому разработка и введение в эксплуатацию новых более активных каталитических систем является наиболее эффективным ответом на «научно-технологический вызов».

Существуют различные способы повышения активности катализаторов, одним из них является введение в их состав неорганических модификаторов, влияющих как на активную фазу катализатора, так и на свойства носителя. Модифицирование носителя катализаторов гидроочистки позволяет решить следующие задачи: оптимизация пористой структуры, изменение кислотно-основных свойств, силы взаимодействия носителя с активной фазой, плотности распределения активной фазы, морфологии сульфидной фазы.

Одним из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов является фосфор. Введение фосфора в состав носителя имеет ряд позитивных эффектов, а именно: увеличение количества Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров³⁻⁵; снижение силы взаимодействия носителя с активной фазой^{4,6,7}; лучшее диспергирование MoS_2 по поверхности носителя^{4,5,7}; изменение морфологии сульфидной фазы^{5,6,8,9}; снижение коксообразования^{4,9}. Все это положительным образом влияет на каталитическую активность в реакциях гидродесульфуризации (ГДС)^{4-6,8,9} и гидрирования^{5,6}.

Фосфор применяют в качестве модификатора чаще всего в сочетании с наиболее распространенными и известными прекурсорами активной фазы, такими как парамолибдат (паравольфрамат) аммония и азотнокислые соли Co и Ni. Целью настоящей работы было изучение возможности использования модификаторов в составе носителя с одновременным введением гетерополикислот в качестве предшественника активной фазы.

Экспериментальная часть

В данной работе для приготовления катализаторов применялся промышленный носитель Alumac-3, в качестве модификатора использовали ортофосфорную кислоту в количествах, аналогичных указанным ранее⁹. В качестве прекурсоров активной фазы использовали фосфорномолибденовую гетерополикислоту $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ («хч»), кобальт (II) углекислый основной водный $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ («хч»). В качестве орга-

нического комплексообразователя при синтезе промотированного CoMo-катализатора использовали лимонную кислоту. Пропитку носителей осуществляли по средней влагоемкости синтезированных носителей водными растворами прекурсоров с последующей сушкой при 60, 80, 120 °C (по 2 ч). Мольное соотношение Co:Mo = 0.5^{10,11}.

Содержание фосфора на носителя подтверждалось с помощью ретгенофлуоресцентного анализа на приборе ARLX'TRA (ThermoFisher Scientific). Результаты сравнения данных, полученных методом РФА, с расчетными приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сравнение расчетных значений содержания фосфора на носителе с данными РФА

Показатель	FK-2	FK-3	FK-4	FK-5	FK-6	FK-7
Содержание фосфора, ат/нм ²	0.5	1	1.3	1.8	3	4.5
Содержание фосфора, % мас.	0.93	1.81	2.32	3.12	4.88	6.80
РФА, % мас.	1.07	2.11	2.52	3.5	5.24	8.18

Анализируя представленные в табл. 1. данные, можно отметить, что полученные в ходе эксперимента величины удовлетворительно согласуются с расчетными данными, отклонение экспериментальных данных от расчетных в большинстве случаев укладывается в погрешность измерения. Таким образом, по данным рентгенофлуоресцентного анализа можно сделать вывод, что фактическое значение содержания фосфора на поверхности носителя соответствует расчетному.

ИК-спектры образцов синтезированных носителей записывали в диапазоне 400-4000 см⁻¹ на приборе IRTracer-100 Shimadzu с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры были зарегистрированы для всех концентраций фосфора на синтезируемых носителях (после сушки). Общая тенденция эволюции полос поглощения для модифицированных фосфором образцов сохраняется на спектрах, приведенных на рис. 1.

ИК-полосы 3730, 3690, 3680, 3670, 3640 и 3580 см⁻¹ можно отнести к поверхностным ОН-группам из модели, описанной в работе¹². Широкая полоса при 3580 см⁻¹ в спектре при комнатной температуре может быть отнесена к присутствию водородных связей¹². Все эти полосы становятся слабее при загрузке фосфата и, таким образом, по видимому, поглощаются адсорбцией фосфора. Однако при адсорбции фосфата интенсивность поглощения для полос 3680 и 3794 см⁻¹ в спектре усиливается с увеличением концентрации фосфора в носителе. Интенсивность поглощения при 3680 см⁻¹ растет в зависимости от содержания фосфора и приписывается образованию групп Р-ОН. ИК-спектр (рис. 1) показывает, что интен-

сивность поглощения при 3794 см^{-1} незначительна для чистого оксида алюминия и фактически растет с увеличением содержанием фосфата.

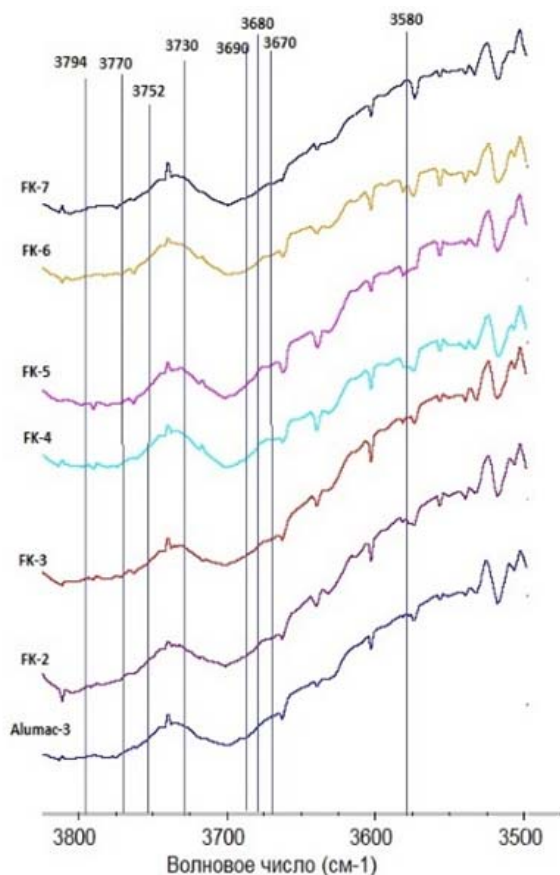


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов

Наличие в ИК-спектре полосы при 3794 см^{-1} также может быть объяснено присутствием фазы AlPO_4 . Действительно, автор работы¹³ приписал очень интенсивную полосу поглощения при 3800 см^{-1} гидроксильным группам, связанным с тетраэдрическим строением AlPO_4 аэрогеля, высушенного при $600\text{ }^\circ\text{C}$. При высоких концентрациях фосфора эти ОН-группы вносят вклад в сигнал 3794 см^{-1} . При высоком содержании фосфора (6.8% мас.) все ОН-группы оксида алюминия прореагировали с фосфорной кислотой, и в ИК-спектрах остаются только две полосы, типичные для AlPO_4 с высокой площадью поверхности, т. е. при 3794 и 3680 см^{-1} . Полоса 1640 см^{-1} (рис. 2) не обус-

ловлена вкладом фосфата и может быть отнесена к модам H_2O . Спектроскопический сигнал в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относится к асимметричному колебанию связи Р–О. Спектры в целом согласуются с тенденциями, описанными в¹⁴.

Текстурные характеристики приготовленных носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по теории БЭТ, общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды (табл. 2).

Анализируя представленные в табл. 2. данные с аналогичными данными для носителя Alumas-3, можно отметить следующее:

- с увеличением содержания фосфора на носителе снижается значения среднего диаметра пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижается значения объема пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе значительно снижается значения удельной площади поверхности.

Полученные значения свидетельствуют о значительном изменении пористой структуры полученных носителей в зависимости от их загрузки фосфором. Указанные изменения хорошо согласуются с литературными данными и позволяют сделать вывод, что фосфорная кислота, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие этого процесса происходит закупорка значительного количества микропор носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

Кислотные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака на приборе TPDRO 1110 от Thermo Fisher Scientific inc. Исследование проводилось в три этапа. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ в токе гелия в течение 5 ч (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10% об. NH_3 в гелии (скорость потока газа $30\text{ см}^3/\text{мин}$) при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость подъема температуры $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 30 мин, затем проводили удаление

Таблица 2

Текстурные характеристики синтезированных носителей

Название	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
Alumas-3	309	0.83	10.7
FK-2	276	0.75	10.9
FK-3	269	0.75	11.2
FK-4	259	0.74	11.4
FK-5	244	0.75	12.3
FK-6	220	0.70	12.7
FK-7	184	0.56	12.2

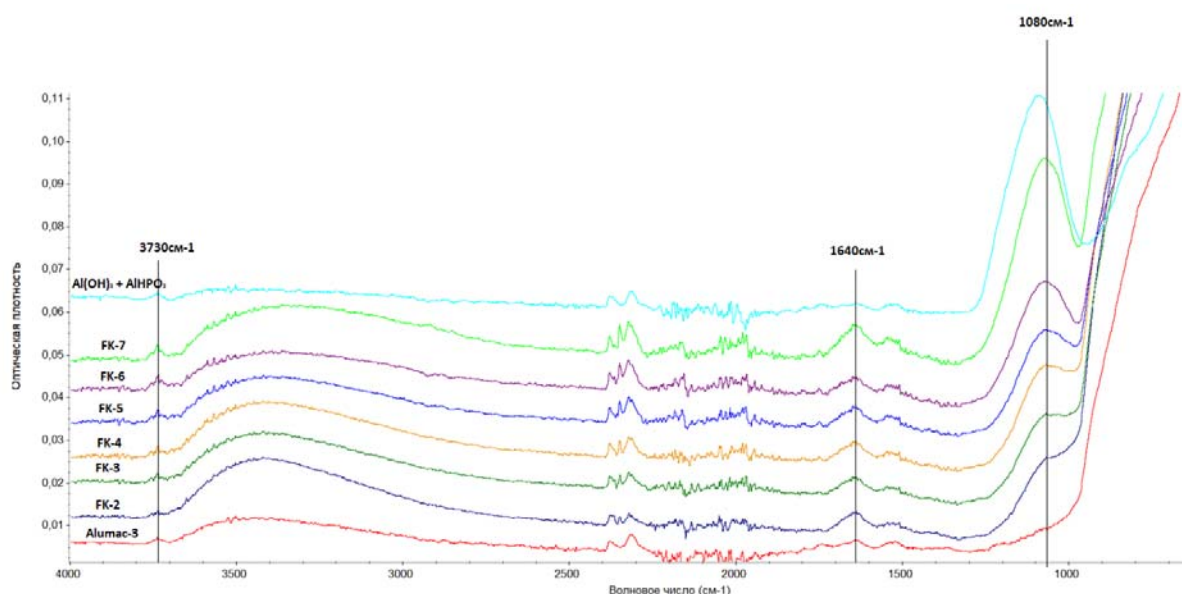


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов

Таблица 3

Кислотные характеристики синтезированных носителей

Катализатор	Содержание Р, % мас.	$t, ^\circ\text{C}$	Количество центров, мкг/моль	Количество центров, %
Alumac	-	219	583	70.75
		577	241	29.24
FK-2	0.93	134	633	80.15
		655	157	19.85
FK-3	1.81	112	842	61.86
		330	156	11.46
FK-4	2.32	614	363	26.68
		138	768	86.30
FK-5	3.12	653	121	13.70
		140	559	65.82
FK-6	4.88	627	290	34.18
		145	599	82.67
FK-7	6.80	621	125	17.33
		334	1688	55.35
		780	1362	44.65

химически несвязанного NH_3 при температуре 60°C в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию NH_3 в токе гелия с подъемом температуры до 750°C (скорость подъема температуры $8^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдержкой в течение 45 мин.

На рис. 3 показаны кривые ТПД NH_3 полученных носителей. На кривых можно выделить три области с максимумами около 140 (220), 570, 630 (780) $^\circ\text{C}$, которые соответствуют кислотным центрам разной силы⁴⁵. Причем у образцов с промежуточными концентрациями фосфора на поверхности, происходит явное смещение пиков кислотных центров слабой силы в сторону низких температур по отношению к исходному оксиду алюминия.

Также у образцов с промежуточных концентраций Р по сравнению с исходным модифицируемым образцом наиболее отчетливо проявляются пики, соответствующие высокотемпера-

турным кислотным центрам. При этом все образцы с промежуточной концентрацией фосфора имеют близкие значения суммарной общей кислотности.

Особо примечательно наличие второго пика низкотемпературных кислотных центров у образца с концентрацией Р на поверхности равной 1.81% мас.

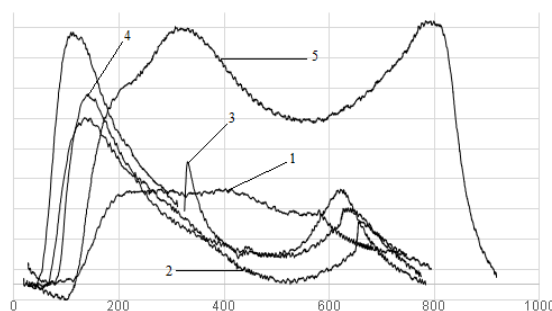


Рис. 3. Кривые ТПД NH_3 для синтезированных носителей: 1 – Alumac-3; 2 – FK-2; 3 – FK-3; 4 – FK-5; 5 – FK-7

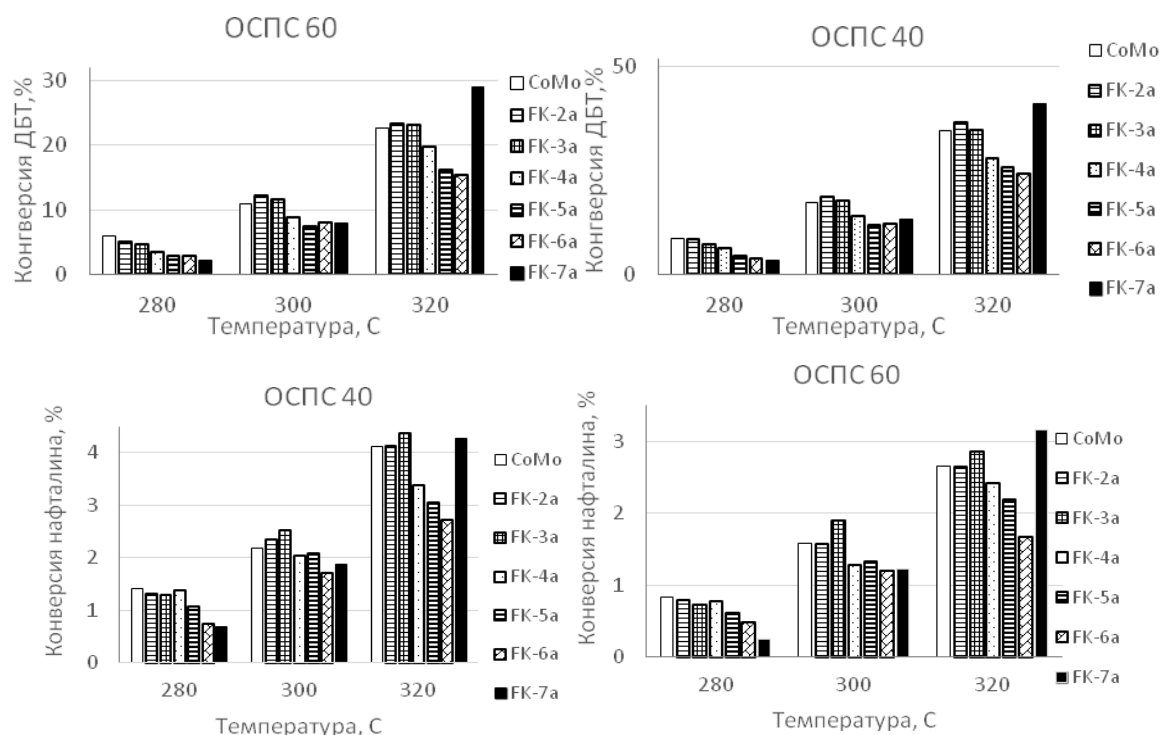


Рис. 4. Результаты каталитических испытаний синтезированных катализаторов для реакций гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина

Также выделяется образец с максимальной концентрацией фосфора на поверхности, он характеризуется наибольшим общим количеством кислотных центров, а также смещением вершин пиков областей, соответствующим низкотемпературным и высокотемпературным центрам, в среднем на 150 °С в сторону повышения температур.

Количественная оценка кислотных свойств синтезированных носителей приведена в табл. 3.

Серия приготовленных катализаторов (FK-2a–FK-7a) подверглась каталитическим испытаниям на проточной установке с микрореактором с целью определения конверсий гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина в присутствии хиолина. Анализируя данные, представленные на рис. 4 для реакции гидродесульфуризации ДБТ, можно сделать вывод, что катализаторы с минимальным содержанием фосфора на носителе проявили положительный эффект при температуре от 300 °С. Стабильный невысокий прирост конверсии в диапазоне 300–320 °С дают катализаторы с малыми содержаниями фосфора. При этом наблюдается максимальный положительный эффект для катализатора с наибольшим содержанием фосфора в носителе при максимальной температуре. Похожая картина наблюдается в реакции гидрирования нафталина.

Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были произведены расчеты констант скоростей и энергий активации (табл. 4).

Таблица 4
Расчетные данные реакций

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	
			ГДС ДБТ	ГИД нафт.
CoMo	280	0.00022	122.3	74.0
	300	0.00045		
	320	0.00101		
FK-2a	280	0.00020	116.3	77.7
	300	0.00050		
	320	0.00110		
FK-3a	280	0.00020	109.5	90.9
	300	0.00040		
	320	0.00100		
FK-4a	280	0.00010	141.8	65.6
	300	0.00030		
	320	0.00080		
FK-5a	280	0.00010	141.1	139.2
	300	0.00030		
	320	0.00070		
FK-6a	280	0.00010	127.7	89.4
	300	0.00030		
	320	0.00070		
FK-7a	280	0.00010	168.9	128.9
	300	0.00030		
	320	0.00120		

Результаты каталитических испытаний синтезированных образцов в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина показывают небольшой прирост активности у образца с содержанием Р на поверхности 0.93% мас. В то же время при максимальной температуре наблюдается значительный (экстремальный) рост активности у образца с содержанием Р на поверхности 0.93% мас.

Литература

1. Иванов А.С., Матвеев И.Е., Волкова М.Д. Мировая энергетика: опора экономики в условиях пандемии // Бурение и нефть. – 2021. – №2. – С.1-4.
2. Jorge Noe Diaz de Leon, Chowdari Ramesh Kumar, Joel Antunez-Garcia and Sergio Fuentes-Moyado. Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel // Catalysts. – 2019. – V.10, №8. – Pp.87-113.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V.260. – Pp.137-151.
4. Zepedaa T.A., Pawelec B., Obeso-Estellaa R. et. al. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V.180. – Pp.569-579.
5. Chan Kwaka, Mi Young Kima, Kyungil Choib, Sang Heup Moona. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V.185. – Pp.19-27.
6. Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis // Catalysis Today. – 2003. – V.86. – Pp.173-189.
7. Nava R., Infantes-Molina A., Castano P., Guil-Lopez R., Pawelec B. Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate // Fuel. – 2011. – V.90. – Pp.2726-2737.
8. Maity S.K., Flores G.A., Ancheyta J., Mohan S. Rana. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity // Catalysis Today. – 2008. – V.130. – Pp.374-381.
9. Roy T., Wisser D., Rivallan M., Corral Valero M., Corre T., Delpoux O. et. al. Phosphate Adsorption on γ -Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements // J. Phys. Chem. – 2021. – V.125. – Pp.10909-10918.
10. Солодова Н.Л., Нурмухаметова А.Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, №10. – С.53-60.
11. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of γ -Alumina Surfaces // J. Catal. – 2004. – V.226. – Pp.54-68.
12. Peri J.B. Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P // Discuss. Faraday Soc. – 1971. – V.52. – Pp.55-65.
13. Decanio E.C., Edwards J.C., Scalzo T.R., Storm D.A., Bruno J.W. FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors // J. Catal. – 1991. – V.132. – Pp.498-511.
14. Виноградов Н.А., Макова А.С., Глотов А.П., Точилин Н.В., Винокуров В.А., Пимерзин А.А. Гидроконверсия *n*-гексадекана на сульфидных цеолитсодержащих катализаторах. Влияние примеси азота в сырье на селективность процесса гидроизомеризации // Нефтехимия. – 2021. – Т.61, №4. – С.494-503-10.
15. Changwei Liu, Chunyan Tu, Qi Chen, Qian Zhang, Wei Huang. Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil // Carbon Resources Conversion. – 2022. – V.5, №3. – Pp.240-247.

References

1. Ivanov A.S., Matveev I.E., Volkova M.D. *Mirovaya energetika: opora ekonomiki v usloviakh pandemii* [Global Energy: Supporting the Economy in a Pandemic]. *Burenie i neft'* [Drilling and oil], 2021, no.2, pp.1-4.
2. Jorge Noe Diaz de Leon, Chowdari Ramesh Kumar, Joel Antunez-Garcia and Sergio Fuentes-Moyado. [Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel]. *Catalysts*, 2019, vol.10, no.8, pp.87-113.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization // *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol.260, pp.137-151.
4. Zepedaa T.A., Pawelec B., Obeso-Estellaa R. et. al. [Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol.180, pp.569-579.
5. Chan Kwaka, Mi Young Kima, Kyungil Choib, Sang Heup Moona. [Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, vol.185, pp.19-27.
6. Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins. [The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis]. *Catalysis Today*, 2003, vol.86, pp.173-189.
7. Nava R., Infantes-Molina A., Castano P., Guil-Lopez R., Pawelec B. [Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate]. *Fuel*, 2011, vol.90, pp.2726-2737.
8. Maity S.K., Flores G.A., Ancheyta J., Mohan S. Rana. [Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity]. *Catalysis Today*, 2008, vol.130, pp.374-381.
9. Roy T., Wisser D., Rivallan M., Corral Valero M., Corre T., Delpoux O. et. al. [Phosphate Adsorption on γ -Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements]. *J. Phys. Chem.*, 2021, vol.125, pp.10909-10918.
10. Solodova N.L., Nurmukhametova A.R. *Katalizatory gidroochistki* [Hydrotreating catalysts]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol.20, no.10, pp.53-60.
11. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. [Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of γ -Alumina Surfaces]. *J. Catal.*, 2004, vol.226, pp.54-68.
12. Peri J.B. [Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P]. *Discuss. Faraday Soc.*, 1971, vol.52, pp.55-65.
13. Decanio E.C., Edwards J.C., Scalzo T.R., Storm D.A., Bruno J.W. [FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors]. *J. Catal.*, 1991, vol.132, pp.498-511.
14. Vinogradov N.A., Tochilin N.V., Pimerzin A.A., Rubtsova M.I., Glotov A.P., Vinokurov V.A. [Hydroconversion of *n*-hexadecane on zeolite-containing sulfide-based catalysts: influence of nitrogen impurity in the feedstock on the hydroisomerization selectivity]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.7, pp.739-747.
15. Changwei Liu, Chunyan Tu, Qi Chen, Qian Zhang, Wei Huang. [Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil]. *Carbon Resources Conversion*, 2022, vol.5, no.3, pp.240-247.

А. М. Алмохамад (асп.), А. Ф. Кемалов (д.т.н., проф., зав.каф.), Р. А. Кемалов (к.т.н., доц.)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Казанский федеральный университет,
кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 4/5; e-mail: Mohamad.alfandi90@gmail.com; alim.kemalov@mail.ru

A. M. Almohamad, A. F. Kemalov, R. A. Kemalov

FEATURES OF THERMOCATALYTIC REFINING OF HEAVY OIL RESIDUES

Kazan Federal University
4/5, Kremlyovskaya, 420008, Kazan, Russia; e-mail: Mohamad.alfandi90@gmail.com; alim.kemalov@mail.ru

Показана возможность переработки высокопарафинистых нефтяных остатков с использованием термокаталитических процессов для получения битума дорожного назначения с улучшенными физико-химическими показателями, соответствующими ГОСТ 33133-2014. Выполнены исследования по изучению кинетических характеристик термокаталитического облагораживания тяжелых нефтяных остатков путем этерификации четырехатомных спиртов с жирными кислотами, выявлены условия и определена скорость образования сложных эфиров в процессе гетерогенного катализа. Доказано, что этерификация протекает в виде ряда последовательных параллельных стадий с образованием промежуточных сложных эфиров. Анализ данных математического моделирования свидетельствует об эффективности влияния термокаталитического облагораживания на конверсию углеводородов при использовании каталитического комплекса, что проявляется в количественном изменении группового химического состава и сопровождается снижением содержания масел, увеличением количества смолисто-асфальтеновых компонентов по сравнению с групповым составом исходного гудрона.

Ключевые слова: термокаталитическое облагораживание; тяжелые нефтяные остатки; этерификация

Проблемы качества битумных материалов, полученных из парафинистого сырья, связаны с нестабильностью их поведения в сложных климатических условиях (широкий диапазон температур) и с нехваткой современных технологий их производства¹.

В связи с увеличением доли высокопарафинистых нефтей среди важнейших задач нефтепе-

The research conducted in this study aimed to investigate the processing of highly paraffinic petroleum residues using thermocatalytic methods to produce road-grade bitumen with enhanced physicochemical properties compliant with GOST 33133-2014. The study examined the kinetic characteristics of thermocatalytic upgrading of heavy petroleum residues through esterification of tetrahydric alcohol with fatty acids. The conditions and rates of ester formation were determined as products of heterogeneous catalysis in esterification reactions. The obtained results indicate that PE esterification proceeds via a series of consecutive-parallel stages, forming intermediate esters. Mathematical modeling data analysis confirms the efficiency of thermocatalytic upgrading in hydrocarbon conversion when using a catalytic complex. This process induces quantitative changes in the group chemical composition of heavy petroleum residues, specifically: A decrease in oil content, an increase in resin-asphaltene components compared to the original vacuum residue.

Key words: esterification; heavy petroleum residues; thermocatalytic refining

реработки на современном этапе является необходимость разработки технологии получения дорожного битума из парафинистого и высокопарафинистого нефтяного сырья, что требует поиска новых, нетрадиционных технологий подготовки и переработки сырья. Проводимые исследования направлены на изучение новых подходов переработки высокопарафинистых нефтяных остатков (ТНО) с использованием термокаталитических процессов, основанных на разработке каталити-

Дата поступления 21.06.25

ческих систем для получения битумных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Следует отметить, что реакционная способность каталитического комплекса для инициации термокatalитического процесса облагораживания ТНО в значительной степени зависит от полноты протекания реакции этерификации.

Сложные эфиры пентаэритрита (ПЭ) и жирных кислот $C_{16}-C_{18}$ используются для создания разного рода высокоэффективных масел, присадок и ПАВ^{2,3}. Разработка научных основ и совершенствование технологий получения ПЭ в настоящее время весьма актуальны. Наличие четырех гидроксильных групп в молекуле ПЭ предопределяет образование в ходе реакции трех полупродуктов: моноэфира, диэфира, триэфира и конечного тетраэфира как продукта полной этерификации. Свойства тетраэфира зависят от химической природы кислотного остатка и возможности комбинирования различных кислотных остатков³⁻⁵. Молекула ПЭ позволяет образовывать сложные эфиры, содержащие четыре различных кислотных остатка в одной молекуле сложного эфира. Исследований, посвященных этерификации полиолов жирными кислотами, технологиям получения сложных эфиров ПЭ и возможному каталитическому ускорению реакции, в литературе немного⁴⁻⁷, но они имеют практическое значение для разработки оптимального способа получения сложных эфиров с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является изучение кинетических характеристик термокatalитического облагораживания тяжелого нефтяного остатка путем этерификации ПЭ с жирными кислотами таллового масла (ТМ), установление условий и скорости образования сложных эфиров ПЭ как продуктов гетерогенного катализа реакций этерификации.

Объекты и методы исследования

В данной работе приводятся исследования термокatalитического способа облагораживания тяжелого нефтяного сырья для производства дорожного битума из парафинистого и высокопарафинистого сырья как потенциальную альтернативу известной технологии окисления гудрона. Процесс основан на инициации реакции этерификации и включает восстановление *n*-парафинов в сырье путем селективного термохимического разрыва наиболее термодинамически слабой одиночной химической связи $C-C$ в *n*-парафиновых соединениях сырья на различных этапах. На заключительной стадии процесса осуществляется термокatalитическое псевдоокисление продуктов, полученных на предыдущих этапах, и их дальней-

шее алкилирование с выходом готовой битумной продукции.

Данная технология представляет интерес с точки зрения теоретических возможностей в решении важной проблемы, связанной с производством дорожного битума из парафинистой нефти. Разрабатываемая концепция термокatalитического процесса облагораживания принципиально отличается от существующих технических решений и оборудования для производства битумных вяжущих.

ПЭ является сложным объектом исследования из-за его высокой температуры плавления (268–269 °С) и чрезвычайно низкой растворимости в органических растворителях по сравнению со значительной растворимостью в воде. Пентаэритрит (ПЭ) представляет собой четырехатомный спирт, этерификация которого, как полагают, происходит путем последовательного замещения ОН-групп. Образующиеся сложные эфиры обладают очень высокой термической стабильностью. Реакция может протекать только при постоянном удалении воды, образующуюся при реакции как побочный продукт. Указанные особенности этерификации пентаэритрита накладывают некоторые ограничения на экспериментальные процедуры и усложняют аналитический контроль реакции.

Сырое талловое масло (СТМ) является продуктом лесопереработки, получается путем разложения сульфатного мыла, которое образуется во время варки древесного сырья. В дальнейшем при вакуумной ректификации СТМ получают дистиллированное талловое масло (ДТМ), жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), канифоль, талловый пек и другие продукты. По происхождению различают лиственные и хвойные ТМ. Кислотное число выше у хвойного ТМ, а неомыляемые вещества выше у лиственного ТМ.

Эксперименты по этерификации ПЭ и жирных кислот СТМ проводились с использованием лабораторной методики, учитывающей особенности обратимой реакции этерификации. Для достижения кинетического режима реакции на начальном этапе работы были подобраны и опробованы условия экспериментов: перемешивание реакционной массы со скоростью не менее 900 об/мин и постоянное удаление воды путем барботажа потоком горячего гелия. Значительная скорость этерификации ПЭ и СТМ наблюдается при температурах выше 130 °С, а скорость начальной стадии реакции становится трудно контролируемой при температуре 180 °С. Для систематических исследований был выбран температурный диапазон 130–150 °С. Методика позволяла измерять количество выделяющейся воды и отбирать пробы реакционной массы в ходе реакции.

Реакцию проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл, установленной на магнитной мешалке с подогревом, которая была снабжена фиксатором и термостатом глицериновой ванны для поддержания заданной температуры реакционной массы. Колба была соединена с обратным холодильником, прямым конденсатором, конденсатором реакционного пара, приемником градуированной воды и газовой трубой с распылительным барботером для подачи горячего гелия в реакционную массу. Реакционный пар захватывался потоком гелия с помощью системы, включающей обратный холодильник (для конденсации захваченной кислоты), прямой конденсатор и конденсатор, в котором вода вымораживалась из гелия и собиралась в ресивере.

Результаты и их обсуждение

Для исследования структурно-группового состава каталитического комплекса был проведен ИК-спектральный анализ СТМ целлюлозно-бумажного производства, ПЭ, а также смеси ПЭ и СТМ при времени их смешивания в течении 10 и 30 мин при температуре 120 °С.

Для определения группового состава сложных смесей обычно используют интенсивности полос поглощения при $E > 10$ моль/(л·см) независимо от строения остальной молекулы; положение характерных полос изменяется в пределах от небольшого диапазона до половины ширины по-

лосы. Структурно-групповой состав исследуемых продуктов основан на расчете спектрометрических показателей, определяемых как отношение значений оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения.

Наблюдается существенное изменение в спектрах ПЭ в интервале от 800 до 1500 см^{-1} и 1650 до 1800 см^{-1} (рис. 1).

Об образованных сложных эфирах реакции ПЭ и СТМ можно судить по пику 1738 см^{-1} , который был вызван валентным колебанием $\text{C}=\text{O}$ группы сложных эфиров. Две полосы в диапазоне 1300–1050 см^{-1} являются следствием асимметричных и симметричных валентных колебаний эфирной группы ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что происходят межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию дисперсных полимерных структур. Такие структуры в реакциях с компонентами тяжелых нефтяных остатков достаточно устойчивы и сохраняются в условиях термических и окислительных процессов битумообразования. При проведении данного процесса каталитического облагораживания происходит изменение количества и качества ингредиентов дисперсной фазы и дисперсионной среды, что влияет на реакционную способность компонентов дисперсной системы, различающихся механизмом химических превращений. Однако для более полного понимания механизма этерификации и ее влияния на свойства тяжелых не-

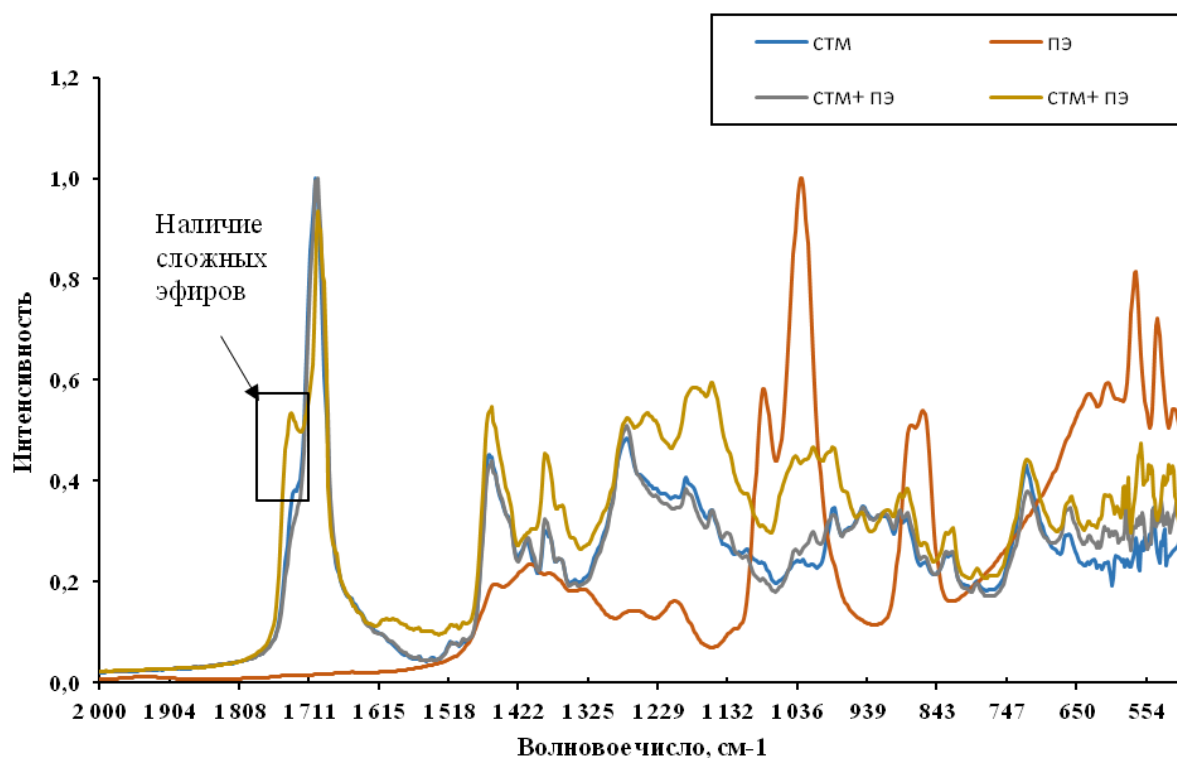


Рис. 1. ИК-спектр ТМ, ПЭ, продуктов этерификации ТМ и ПЭ

фтяных остатков необходимо изучить влияние температуры, времени реакции и соотношения реагентов на процесс этерификации.

Этерификация ПЭ жирными кислотами СТМ представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий последовательные и параллельные стадии химических превращений (табл. 1).

Выделение воды на каждом этапе указывает на необходимость поддержания оптимальных условий процесса, таких как температура и давление, а также своевременного отвода побочных продуктов для смещения равновесия в сторону образования сложных эфиров. Это подтверждает важность контроля параметров реакции для обеспечения высокой степени конверсии и минимизации нежелательных побочных процессов.

Механизм этерификации, катализируемой жирными кислотами СТМ (табл.2) основан на активации карбонильной группы кислоты, что инициирует образование карбокатиона (I), который далее взаимодействует со спиртовой группой ПЭ, формируя промежуточный комплекс (II). Дальнейшее отщепление воды стабилизирует образование конечного сложного эфира.

Контроль температуры и концентрации катализатора в реакционной среде играет решающую роль в достижении высокой конверсии этерификации. Наличие катализатора позволяет ускорить процесс за счет активации реакционноспособных центров и снижения энергетического барьера реакции, что особенно важно при переработке сложных многокомпонентных систем, таких как тяжелые нефтяные остатки.

Оптимальный выбор температуры каталитического облагораживания (140–150 °C), а также

определение необходимой концентрации вводимого каталитического комплекса в тяжелый нефтяной остаток предопределяет стабильность коллоидного состояния и физико-химических свойств получаемого неокисленного битума во времени, а также позволяет осуществить прогноз долговечности данных покрытий на 10-15 лет.

Для оценки влияния термодинамического облагораживания тяжелого нефтяного остатка (ТНО) было проведено математическое моделирование процесса конверсии углеводородов при взаимодействии с каталитическим комплексом. Моделирование выполнено с учетом четырех ключевых переменных: время проведения реакции; концентрация каталитического комплекса в составе ТНО; температура реакции; количество катализатора KMnO_4 .

Системный анализ изменений группового химического состава полученного неокисленного битума проводился в программе Statsoft Statistica. Результаты представлены в виде треугольных диаграмм (рис. 3), которые иллюстрируют влияние каждой переменной на состав продукта.

На основании анализа полученных результатов (рис. 3) установлено, что содержание масел уменьшается с 31 до 24 % мас., что свидетельствует о переработке легких углеводородных фракций; количество смол увеличивается с 62 до 65 % мас., а количество асфальтенов увеличивается с 7 до 11 % мас. что является формированием более стабильных смолисто-асфальтеновых комплексов; устойчивое коллоидное состояние битума и его стабильные физико-химические свойства наблюдаются при температуре проведения процесса 140–150 °C.

Таблица 1

Стадии реакций этерификации ПЭ и жирных кислот СТМ

Стадия реакции	Уравнение реакции	Описание процесса
1	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	Присоединение одной молекулы жирной кислоты с образованием моноэфира и воды
2	$(\text{ROOCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	Замещение второй гидроксильной группы с образованием диэфира
3	$(\text{ROOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	Образование триэфира с выделением воды
4	$(\text{ROOCH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{ROOH} \rightarrow (\text{ROOCH}_2)_4\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	Полное замещение всех гидроксильных групп с образованием тетраэфира

Таблица 2

Механизм этерификации, катализируемой жирными кислотами СТМ

Этапы	Схема реакции	Описание
1. Образование карбокатиона (I)	$\text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}-\text{C}^+-\text{OH}$	Протонирование карбонильной группы
2. Присоединение спирта	$\text{R}-\text{C}^+-\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{C}-(\text{OH})(\text{OR}')$	Образование промежуточного комплекса (II)
3. Отщепление воды	$\text{R}-\text{C}-(\text{OH})(\text{OR}') \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{OR}') + \text{H}_2\text{O}$	Формирование конечного сложного эфира

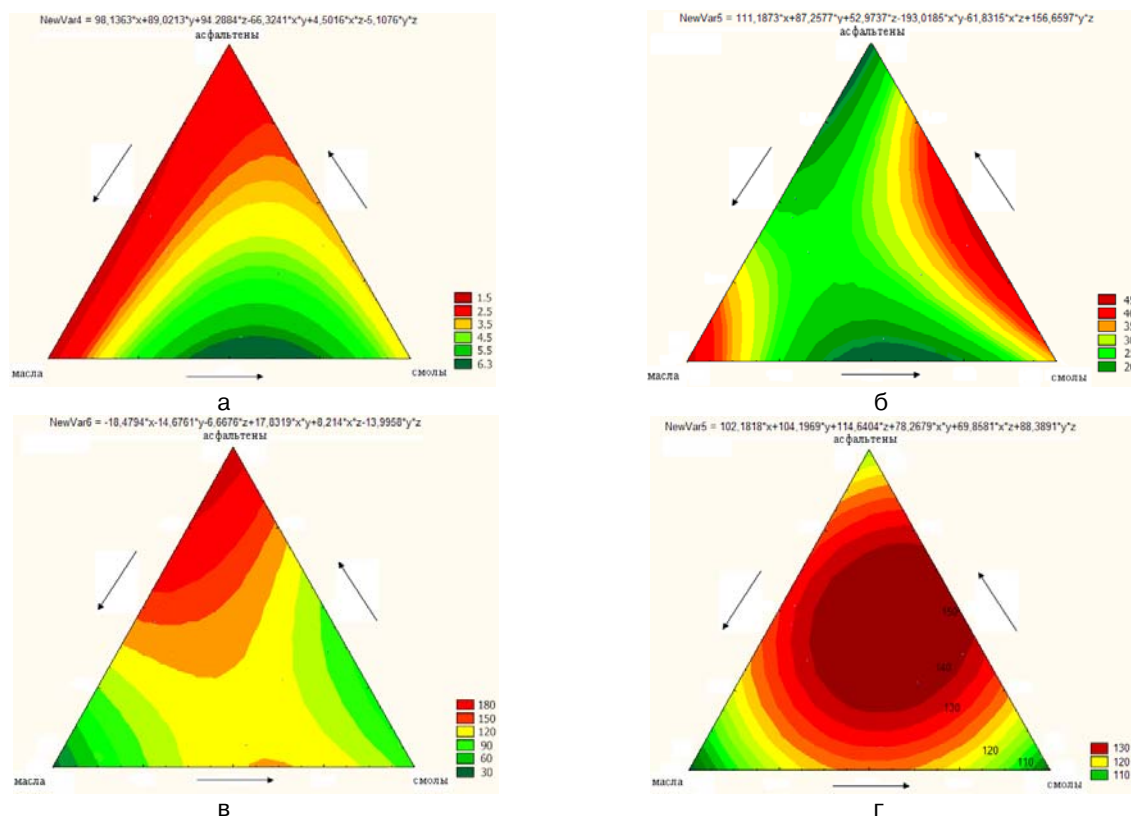


Рис. 3. Изменение группового химического состава ТНО при термокаталитическом облагораживании под влиянием: а – концентрации кат. комплекса в ТНО; б – количества катализатора $KMnO_4$; в – времени реакции; г – температуры реакции

В результате математического моделирования состава каталитического комплекса было подобрано оптимальное соотношение компонентов, предназначенных для преобразования *n*-парафинов, присутствующих

в исходном сырье для получения неокисленных битумов, соответствующих российскому стандарту ГОСТ 33133-2014: перманганата калия – 20–35 % мас., СТМ – 45–60 % мас., ПЭ – 15–25 % мас.

Литература

1. Kemalov A., Kemalov R., Mukhamatdinov I. The study of tar oxidation process kinetics of paraffin naphthenic base with activating complex // *Indian Journal of Science and Technology*.– 2016.– V.9, №18.
2. Белокоп Н.Ю., Компанец В.Г. и др. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов // *Нефтепереработка и нефтехимия*.– 2001.– №1.– С.19-23.
3. Елашева О.М., Смирнова Л.Н. Экологические аспекты реализации отходов нефтедобычи с целью расширения ресурсов нефтяного сырья // *Национальная ассоциация ученых*.– 2015.– №2-3(7).– С.54-56.
4. Гилязов Е.Г. Новые материалы, нефтехимия и экология.– Атырау: Изд-во «НАО Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», 2020.– Т.9.– 298 с.

References

1. Kemalov A., Kemalov R., Mukhamatdinov I. [The study of tar oxidation process kinetics of paraffin naphthenic base with activating complex]. *Indian Journal of Science and Technology*, 2016, vol.9, no.18.
2. Belokon N.Yu., Companets V.G. et al. *Issledovanie vliyaniya gruppovogo sostava gudronov na kachestvo promyshlennykh oksislennykh bitumov* [Investigation of the influence of the group composition of tar on the quality of industrial oxidized bitumen]. *Neftpererabotka i neftekhimiya* [Oil Refining and petrochemistry], 2001, no.1, pp.19-23.
3. Elaseva O.M., Smirnova L.N. *Ekologicheskie aspekty realizatsii otkhodov neftedobychi s tselyu rasshireniya resursov neftyanogo syrya* [Environmental aspects of the sale of oil production waste in order to expand the resources of petroleum raw materials]. *Natsionalnaya assotsiatsiya uchenykh* [National Association of Scientists], 2015, no.2-3(7), pp.54-56.

5. Liu D., Cao L., Zhang G. et al. Catalytic conversion of light alkanes to aromatics by metal-containing HZSM-5 zeolite catalysts // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – V.216. – P.106770.
6. Smith J.R.L., Iamamoto Y., Vinhado F.S. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: Activity and mechanism // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V.252, №1-2. – Pp.23-30.
7. Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М., Нургалиев Д.К. Анализ компонентного состава и свойств тяжелых нефтей in situ // *Георесурсы*. – 2018. – Т.20, №4. – С.308-323.
8. Ding H., Hesp S.A.M. Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy // *Fuel*. – 2020. – V.277. – P.118220.
9. Gorbunova T.I., Sorokina S.M., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I. Resistance of polyfluorinated complete esters of polyhydric alcohols to thermal oxidation: comparison with nonfluorinated analogs // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – V.76, №11. – Pp.1795-1800.
10. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // *Коллоидный журнал*. – 1955. – Т.17, №2. – С.107-119.
4. Gilazhov E.G. *Novye materialy, neftekhimiya i ekologiya* [New materials, petrochemistry and ecology]. Atyrau, Publishing house of NAO Atyrau University of Oil and Gas named after S.Utebayev, 2020, vol.9, 298 p.
5. Liu D., Cao L., Zhang G. et al. [Catalytic conversion of light alkanes to aromatics by metal-containing HZSM-5 zeolite catalysts]. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol.216, p.106770.
6. Smith J.R.L., Iamamoto Y., Vinhado F.S. [Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: Activity and mechanism]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol.252, no.1-2, pp.23-30.
7. Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K. *Analiz komponentnogo sostava i svoystv tyazhyolykh neftey in situ* [Analysis of the component composition and properties of heavy oils in situ]. *Georesursy* [Georesources], 2018, vol.20, no.4, pp.308-323.
8. Ding H., Hesp S.A.M. [Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy]. *Fuel*, 2020, vol.277, p.118220.
9. Gorbunova T.I., Sorokina S.M., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I. [Resistance of polyfluorinated complete esters of polyhydric alcohols to thermal oxidation: comparison with nonfluorinated analogs]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol.76, no.11, pp.1795-1800.
10. Mikhailov N.V., Rebinder P.A. *O strukturno-mekhanicheskikh svoystvakh dispersnykh i vysokomolekulyarnykh sistem* [On the structural and mechanical properties of dispersed and high-molecular systems]. *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal], 1955, vol.17, no.2, pp.107-119.

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 БИОЦИДНЫХ ПРИСАДОК ФЕНОЛЬНОГО ТИПА ДЛЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

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 эоинжиниринга, 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 PHENOLIC BIOCIDAL ADDITIVES FOR CUTTING FLUIDS

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

Представлен метод получения гидроксипроизводных бифенила, включающий алкилирование производных фенола циклогексанолами с последующим дегидрированием циклогексилфенола в гидроксидифенил. Показано, что среди полученных соединений 2,5-бифенилдиол и 5-метил-2-бифенилол представляют интерес для использования их в качестве биоцидных добавок для смазочно-охлаждающих средств (СОЖ). Экспериментально установлено, что в присутствии синтезированных добавок увеличивается время до начала биопоражения рабочих растворов СОЖ.

Ключевые слова: биоцидные добавки; 2,5-бифенилдиол; 5-метил-2-бифенилол; микробиологическая устойчивость; смазочно-охлаждающая жидкость

A method for producing hydroxy derivatives of biphenyl is presented, involving the alkylation of phenol derivatives with cyclohexanol followed by dehydrogenation of cyclohexylphenol to hydroxydiphenyl. Among the resulting compounds, 2,5-biphenyldiol and 5-methyl-2-biphenylol are shown to be of interest for use as biocidal additives for cutting fluids. Experiments have shown that the presence of the synthesized additives increases the time to the onset of biodegradation of cutting fluid solutions.

Key words: biocidal additives; 2,5-biphenyldiol; cutting fluid; 5-methyl-2-biphenylol; microbiological stability

Современное машиностроение характеризуется непрерывным повышением требований к точности, качеству и эксплуатационной стойкости деталей машин. Неотъемлемой частью технологического процесса обработки металлов является применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с целью охлаждения металлических поверхностей инструмента и обрабатываемых деталей, уменьшения трения в зоне их контакта, а также обеспечения антикоррозионной защиты деталей, станка и инструментов ¹.

Одной из наиболее важных проблем в разработке СОЖ является их микробиологическая вос-

приимчивость, которая создает значительные практические трудности из-за разложения основных компонентов (эмульгаторы, ингибиторы коррозии).

Для снижения микробиологической восприимчивости СОЖ используют различные биоцидные добавки. Основные классы органических соединений, используемых в качестве биоцидов к СОЖ, приведены в табл. 1.

Нами разработан метод получения гидроксипроизводных бифенила ², среди которых 2,5-бифенилдиол и 5-метил-2-бифенилол представляют интерес для использования их в качестве биоцидных добавок.

Дата поступления 01.10.25

Таблица 1
Классы органических соединений,
используемых в качестве биоцидов к СОЖ

Класс соединения	Примеры
Альдегиды	формальдегид О-формали N-формали
Производные фенола	орто-фенилфенол пара-фенилфенол
Парабены	сложные эфиры пара- гидроксibenзойной кислоты
Производные сероуглерода	диметилдитиокарбомат
Изотиазолы	1,2-тиазол (CH ₃) ₃ S(N)

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» 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.

ИК-спектры соединений записывали на спектрофотометре «Specord 75 JR» в жидкой пленке.

Спектры ЯМР ¹³C 10%-ных растворов веществ в ДМСО- d₆ сняты на спектрометре Tesla BS-567A (25.142 МГц в режиме Фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от ядер ¹H (ширина полосы 900 Гц); ширина импульса 8 мкс, время прослушивания отклика 1.069 с, время задержки между импульсами 100 с, число проходов 160-2200; стабилизацию проводили на ядрах D ДМСО-d₆ (99% обогащения дейтерием); внутренний стандарт ТМС.

Алкилирование *n*-крезола (гидрохинона) циклогексанолом. К смеси 216.26 г (2.2 моль) *n*-крезола (гидрохинона) и 217.12 г (2.2 моль) фосфорной кислоты при 130 °С в течение 1 ч прибавляли 147.17 (1.47 моль) г циклогексанола. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 3 ч, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Получили 2-циклогексил-4-метилфенол (2-циклогексил-1,4-бензолдиол) с выходом 85%.

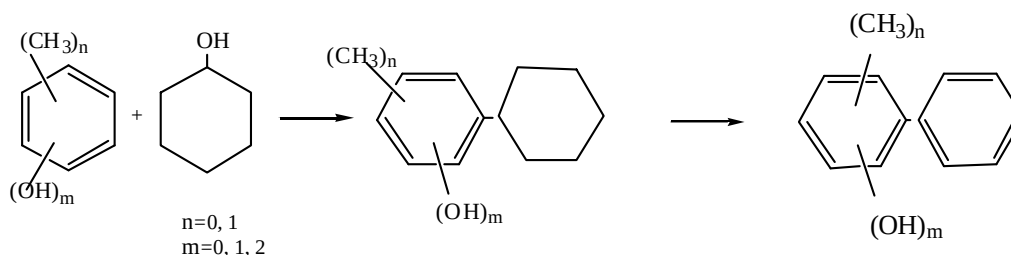


Схема 1

Дегидрирование 2-циклогексил-4-метилфенола (2-циклогексил-1,4-бензолдиола). 95.14 г (0.5 моль) 2-циклогексил-4-метилфенола (2-циклогексил-1,4-бензолдиола) нагревали до 300 °С в присутствии 43 г палладиевого катализатора. Выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 5–6 ч, по окончании процесса ее отфильтровывали от катализатора и охлаждали. Получили 5-метил-бифенил-2-ол (2,5-бифенилдиол) с выходом 95%.

Результаты и их обсуждение

Предложенный нами метод получения гидроксипроизводных бифенила включает алкилирование производных фенола циклогексанолом с последующим дегидрированием циклогексилфенола в гидроксидифенил (схема 1).

Алкилирование производных фенола (гидрохинона и *n*-крезола) проводили в интервале температур 110–130 °С в присутствии кислотных катализаторов в течение 3–5 ч. Установлено, что в этих условиях конверсия исходных фенолов составляет 94–96 %, а выход циклогексилфенолов – 85–92 %³.

Такие реакции характеризуются возможностью использования доступного сырья, практически полной конверсией исходных веществ, высоким выходом целевых продуктов и достаточно мягкими условиями их проведения.

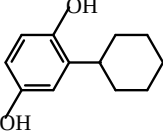
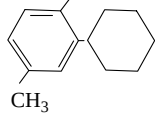
Физико-химические характеристики полученных циклогексильных производных гидрохинона и *n*-крезола приведены в табл. 2.

Синтез бифениолов осуществляли дегидрированием циклогексилфенолов в жидкой фазе при температуре 250–300 °С в присутствии Pt- или Pd-содержащих катализаторов в течение 3 ч. При этом конверсия циклогексилфенолов достигала 90–98 %, а селективность образования бифениолов составила 65–70 %². Физико-химические характеристики синтезированных 2,5-бифенилдиола **1** и 5-метил-2-бифенилола **2** приведены в табл. 3.

Синтезированные бифениолы **1** и **2** были использованы в качестве бактерицидных добавок к СОЖ. Микробиологическая стойкость СОЖ определялась в присутствии индикатора 2,3,5-трифенилтриазолия по методике⁴.

Таблица 2

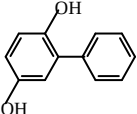
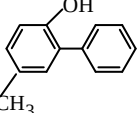
Физико-химические характеристики синтезированных циклогексилфенолов

Исходный фенол	Полученный циклогексилфенол	Температура плавления, °С	Характеристические полосы в ИК-спектре, см ⁻¹	Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹ H, м.д.
Гидрохинон	2-Циклогексил-1,4-бензолдиол 	84–86	860 и 800 (1,2,5-) 3300 - 3470 (ОН)	8.30-8.56 (s, ОН) 6.45 (d, 2H) 6.37 (d, 3H) 6.39 (s, 4H)
<i>p</i> -Крезол	4-Метил-2-циклогексилфенол 	45–47	805 - 870 (1,2,4-) 3470 (ОН)	2.13 (s, CH ₃); 8.87 (s, ОН) 6.47 (d 3H); 6.73 (d, 4H) 6.75 (s, 5H)

Наличие бензольного кольца в ИК-спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см⁻¹, циклогексильного кольца – 2917, 2846, 1446 см⁻¹

Таблица 3

Физико-химические характеристики синтезированных бифениолов

Исходный фенол	Полученный бифенилол	Температура плавления, °С	Характеристические полосы в ИК-спектре, см ⁻¹ (Тип замещения в бензольном кольце)	Химические сдвиги в спектре ЯМР ¹ H, м. д.
2-ЦГ-1,4-бензолдиол	2,5-бифенил-диол  1	91–93	745 (1-) 860 и 800 (1,2,5-)	7.64 (m, 2H, 3H) 7.47 (m, 4H, 5H) 7.37 (m, 6H); 6.67 (d, 7H) 6.77 (d, 8H); 6.96 (s, 9H)
4-метил-2-ЦГФ	5-метил-2-бифенилол  2	57–60	740–700 (1-) 870–805 (1,2,4-) 3470 (ОН)	2.13 (s, CH ₃); 8.87 (s, ОН) 6.47 (d 3H); 6.73 (d, 4H) 6.75 (s, 5H)

Наличие бензольного кольца в ИК-спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см⁻¹, гидроксильной группы – 3200 см⁻¹

Результаты, полученные при введении синтезированных добавок в рабочие растворы СОЖ, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Биологическое поражение СОЖ

Добавка в СОЖ	Степень биопоражения, баллы					
	интервал, сут					
	30	60	90	120	150	180
СОЖ без добавок	1	2	2	3	4	4
СОЖ + фенол	0	0	0	1	1	2
СОЖ + 1	0	0	0	0	0	0
СОЖ + 2	0	0	0	0	0	0

В присутствии синтезированных добавок увеличивается время до начала биопоражения. Так, в СОЖ без добавок этот процесс начинается на 30 суток и составляет 10³ клеток/мл (1 балл), к 60 суткам биопоражение соответствует 2 баллам (10³–10⁵ клеток/мл). В рабочих составах СОЖ с биоцидами на основе синтезированных бифениолов (2,5 бифенил-диол; 5-метил-2-бифенилол) биопоражение не отмечалось в течение 180 суток.

Литература

1. Булыжев Е.М., Меньшов Е.Н. Технологии и техника ресурсосберегающего экологизированного применения смазочно-охлаждающих жидкостей при абразивной обработке. – Ульяновск: УлГТУ, 2023. – 244 с.
2. Кузнецова Е.А., Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Юнькова Т.А., Кошель Г.Н. Синтез гидроксифенилов // ЖОрХ. – 2004. – Т.40, №9. – С.1337-1339.
3. Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кузнецова Е.А., Кошель Г.Н. Синтез циклогексилфенолов // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, №10. – С.1487-1489.
4. Методики контроля и корректировок рабочих эмульсий (растворов) смазочно-охлаждающих технологических средств. – Пермь. 2000. – С.16-18.

References

1. Bulyzhev E.M., Menshov E.N. *Tekhnologii i tekhnika resursosberegayushchego ekologizirovannogo primeneniya smazochno-okhlazhdajushchikh zhidkostey pri abrazivnoy obrabotke* [Technologies and techniques for resource-saving, environmentally friendly use of cutting fluids in abrasive processing]. Ulyanovsk, UlSTU Publ., 2023, 244 p.
2. Kuznetsova E.A., Postnova M.V., Koshel' S.G., Lebedeva N.V., Yun'kova T.A., Koshel' G.N. [Synthesis of hydroxybiphenyls]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004. vol.40, no.9, pp.1288-1290.
3. Postnova M.V., Koshel' S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel' G.N. [Synthesis of Cyclohexylphenols]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, vol.39, no.10, pp.1415-1417.
4. *Metodiki kontrolya i korrekcirovok rabochikh emul'siy (rastvorov) smazochno-okhlazhdajushhih tehnologicheskikh sredstv* [Methods of control and correction of working emulsions (solutions) of lubricating and cooling technological means]. Perm', 2000, pp.16-18.

К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), И. И. Ахметова (магистрант),
А. К. Ивлев (асп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ФИЛАМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

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

K. G. Kichatov, I. I. Akhmetova, A. K. Ivlev, T. R. Prosochkina

STUDY OF THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF FILAMENTS BASED ON HIGH-DENSE POLYETHYLENE

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

Проанализирована возможность применения полиэтилена высокого давления в качестве базового полимера для 3D-печати с применением метода FDM. Показано, что усадка при охлаждении напечатанного изделия является существенным недостатком, зачастую не позволяющим использовать полиэтилен высокого давления в качестве филамента. Для разработки технологии получения филамента из полиэтилена высокого давления со сниженной степенью кристалличности выбраны добавки – карбонат кальция и тальк. Изготовлено и протестировано десять образцов филаментов с различной концентрацией добавок. Выявлено, что лучшей добавкой при получении филамента является тальк с содержанием 1% мас. в материале.

Ключевые слова: добавки; карбонат кальция; 3D-печать; полимерные композиционные материалы; полиэтилен высокого давления; степень кристалличности; тальк; филамент

Для изготовления различных бытовых изделий и промышленных деталей аппаратов все чаще используются аддитивные технологии, основанные на 3D-печати, позволяющей воспроизвести объекты на основе их цифровых моделей с применением поэтапного послойного наплавления материала – филамента^{1, 2}. Ключевыми преимуществами технологий 3D-печати являются: снижение отходов материалов при формировании спроектированных объектов, возможность быстрого прототипирования и производства деталей, имеющих сложные пространственные формы, которые

The feasibility of using high-density polyethylene as a base polymer for 3D printing using FDM was analyzed. It was shown that shrinkage during cooling of the printed part is a significant drawback, preventing its use as a filament. To develop a technology for producing a filament from high-density polyethylene with a reduced degree of crystallinity, additives such as calcium carbonate and talc were selected. Ten filament samples with varying additive concentrations were produced and tested. Talc, at a content of 1% by weight, was found to be the best additive for filament production.

Key words: additives; calcium carbonate; 3D printing; degree of crystallinity; filament; high-density polyethylene; polymer composite materials; talc

ранее невозможно было получить с помощью традиционных методов³. Продукция аддитивных технологий находит применение в аэро- и автомобилестроении, топливно-энергетическом комплексе, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве; новые области использования 3D-печати появляются практически ежегодно и расширяются по мере все более глубокого проникновения этой технологии в промышленный и потребительский сектора экономики⁴.

Несмотря на очевидный прогресс и достижения 3D-печати в мире, в нашей стране эту отрасль можно охарактеризовать как перспективную, но требующую преодоления определенных барьеров

Дата поступления 17.09.25

в ее развитии, таких как зависимость от импортного программного обеспечения, дефицит высокоточного оборудования, ограниченная номенклатура материалов, трудности при стандартизации в связи с отсутствием единых стандартов постобработки, нехватка квалифицированных специалистов. Рынок 3D-печати в РФ описывается базовым и инновационным сценариями до 2030 г. Согласно базовому сценарию развития, который разработан Минпромторгом в рамках Государственной Стратегии развития аддитивных технологий в России, объем рынка 3D-печати увеличится до 13.2 млрд руб., а по инновационному сценарию, по которому предполагается дополнительный рост за счет реализации дополнительных инициатив, объем рынка достигнет 58.2 млрд руб. Согласно последним данным ⁵, рынок аддитивных технологий развивается по сценарию, близкому к инновационному, опережая базовый вариант.

Филамент представляет собой материал, сформированный в виде прутка, который наматывается на катушку. Сегодня наибольшее распространение на рынке аддитивных технологий получили 3D-принтеры, работа которых основана на использовании технологии FDM (Fused Deposition Modelling), как наиболее простые и доступные аппараты, применяющиеся для быстрого прототипирования изделий осаждением расплавленного филамента ⁶.

В технологии FDM используются различные полимерные материалы, например, полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полиэтилентерефталат-гликоль (PETG), полиуретан (PU) и др. ⁷. Также применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Полиэтилен может рассматриваться как базовый полимер для его применения в технологии 3D-печати FDM, однако его использование ограничено несмотря на то, что этот материал более распространен, выпускается в мире и РФ в больших масштабах. Полиэтилен высокого давления (ПВД) и характеризуется устойчивостью в области низких температур, высокой ударной вязкостью, гибкостью, эластичностью, стойкостью к механическим воздействиям и агрессивным жидкостям, воздухо- и влагонепроницаемостью, устойчивостью к излучению в областях видимого и УФ-диапазонов ⁸. Важной характеристикой ПВД является его более низкая стоимость 40–90 руб./кг по сравнению с другими базовыми полимерами, стоимость которых составляет, соответственно, для ABS – 100–400 руб./кг, PLA – 400–1000 руб./кг, PETG – 250–500 руб./кг ^{9,10}.

Термопластичный полимер ПВД получают свободнорадикальной реакцией полимеризации этилена в автоклавных или трубчатых реакторах

при значениях температуры $T = 200–280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давления $P = 150–300\text{ МПа}$ в присутствии в качестве инициаторов кислорода или органических пероксидов ¹¹. Основные физические и механические свойства ПВД ^{12–14} приведены в табл. 1.

Существенным недостатком, не позволяющим широко использовать ПВД для 3D-печати методом FDM, является усадка при охлаждении напечатанного изделия из этого материала, которая составляет 0.018–0.025 мм/мм или 1.8–2.5 %, причиной которой является высокая степень кристалличности ¹⁵. Поэтому ПВД редко применяется для изготовления филаментов, поскольку готовые изделия не только изменяют свои размеры, но и мутнеют и растрескиваются.

ПВД является полукристаллическим полимером, структура которого характеризуется наличием упорядоченных кристаллических и неупорядоченных аморфных областей ¹⁶. Степень кристалличности ПВД определяется скоростью охлаждения, величиной молекулярной массы и наличием добавок или наполнителей ¹⁷.

Как правило, регулирование степени кристалличности возможно обеспечить введением в материал небольших количеств наполнителей и добавок, которые внедряются между макромолекулами полимера, снижая межмолекулярные взаимодействия, препятствуя сближению макромолекул и улучшая механические свойства материала ¹⁸. В то же время, необходимо строго контролировать вязкость расплава получаемого ПКМ, поскольку, при использовании добавок, она повышается, что, в итоге, при высоких объемах наполнителя, может привести к затруднениям при формировании, снижению морозостойкости и увеличению хрупкости готового изделия ¹⁹.

В качестве наполнителей термопластов часто применяют диспергированные твердые вещества, и такие ПКМ называют дисперсно-наполненными ²⁰. При высоком содержании в полимере дисперсных наполнителей происходит образование сплошной коагуляционной структуры, для которой характерно окружение частиц наполнителя оболочкой, состоящей из частично ориентированного полимера ²¹. Наиболее часто в качестве дисперсных наполнителей используются карбонат кальция, оксид цинка, технический углерод и тальк ²².

В связи с этим, изучение влияния дисперсных добавок и наполнителей – карбоната кальция и талька – на степень кристалличности полиэтилена для изготовления филаментов из полученных ПКМ является актуальной задачей, которая позволит на основе базовых полимеров, производимых в Республике Башкортостан, получать перспективные материалы для создания изделий с применением аддитивных технологий.

Основные физические и механические свойства ПВД¹²⁻¹⁴

Наименование показателя	Значение
Температура плавления, °С	103–115
Температура стеклования, °С	минус 25
Температура хрупкости, °С	минус 45 – минус 120
Степень кристалличности, %	50–65
Морозостойкость, °С	минус 70
Температура длительной эксплуатации, °С	50
Температура размягчения по Вика, °С	80–90
Устойчивость к низким температурам, °С	минус 70
Верхний предел рабочей температуры, °С	60–70
Нижний предел рабочей температуры, °С	минус 120 – минус 45
Предел текучести при растяжении, МПа	6.8–13.7
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0.2–20.0
Плотность, кг/м ³	910–930
Насыпная плотность, г/см ³	0.5–0.6
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² без надреза/с надрезом	не разр./ не разр.
Разрывное напряжение при растяжении, МПа	7–16
Разрывное напряжение при изгибе, МПа	12–20
Разрывное напряжение при сжатии, МПа	12
Модуль упругости при растяжении, МПа	147–245
Модуль Юнга, ГПа	0.11–0.86
Модуль упругости при изгибе, МПа	118–225
Число твердости по методу Бринелля, Мпа	13.7–24.5
Относительное удлинение при разрыве, %	150–1000
Число перегибов на 180 градусов	3000
Объемное удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$(0.1–1.0) \cdot 10^{15}$
Поверхностное удельное электрическое сопротивление, Ом	$10^{14}–10^{15}$
Водопоглощение в течение 24 ч при 23 °С, %	0.01
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	2.1–2.8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.2–0.36
Температурный коэффициент линейного расширения, град. ⁻¹	$(22–55) \cdot 10^{-5}$
Коэффициент температуропроводности, м ² /с	$1.4 \cdot 10^{-7}$

Материалы и методы

Для изготовления и тестирования образцов ПКМ выбраны:

- полиэтилен высокого давления марок: ПВД 10803-020, ПВД 15303-003 и ПВД 15803-020;

- наполнители: карбонат кальция (кальций углекислый) CaCO_3 «чда» по ГОСТ 4530-76²³ производства ООО «Русский химик», г. Москва; тальк (тетрагидрат магния) $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ по ГОСТ 21235-75²⁴ производства ООО «Планета», г. Серпухов.

Образцы филаментов композиционных материалов ПВД с наполнителями с массовой долей добавки 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 в количестве 10 штук изготовлены с использованием одношнековой лабораторной экструзионной установки FLD-25 (Производитель Suzhou ACC Machine Co., Ltd., Китай) со следующими характеристиками:

- производительность 1–3 кг/ч;
- диаметр получаемых образцов 1.75 мм с допуском по диаметру не более 0.03 мм;
- диаметр шнека – 25 мм;
- соотношение длины к внешнему диаметру 28:1;

- частота вращения шнека 0–95 об/мин с бесступенчатой регулировкой;

- количество зон контроля температуры (нагревателей) – 4;

- отдельные ванны горячей и холодной воды;

- лазерный измеритель диаметра образца;

- приемно-намоточное устройство;

- система контроля усилия удлинения стренги.

В ходе выполнения эксперимента ограничение процентного содержания добавки составило 5.0%. Добавление наполнителя с большей концентрацией вызывает образование пробок в экструдере и нарушение работы шнека, так как происходит забивание порошка в его полости. Во время наматывания филамента на катушку, отбирались пробы с зафиксированным диаметром ($d = 1.60–1.75$ мм). Температуры зон контроля температуры подобраны опытным путем с применением величины температуры плавления ПВД, определенной с использованием метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для получения однородного материала из полностью расплавленных гранул со стабильным диаметром нити филамента.

рузионный пластометр марки СМАРТЕСТ MFI-1322. Определение показателя текучести расплава по массе ПТР, г/10 мин и по объему ПТР_V, см³/10 мин выполнено по методике, приведенной в ²⁵ при нагрузках: 2.16 Н (2.160 кг) и 211.90 Н (21.600 кг) при температуре 190 °С (табл. А.3, ГОСТ 11645-21, условия испытания 1 и 7 для термопласта полиэтилена). Масса навески составила 4 г, время выдержки 5 мин, по истечении которого выдавливалась холостая проба, затем – четыре отрезка экструдированного материала интервалом хода 5 см. Каждый отрезок взвешивался на аналитических весах, и масса каждого из отрезков вводилась в пластометр с точностью до четырех значащих цифр. После внесения всей информации рассчитывались величины ПТР и ПТР_V при заданных значениях температуры и нагрузки по формулам (1) и (2) соответственно:

$$ПТР = \frac{A \cdot 600 \cdot l \cdot \rho}{t} \quad (1)$$

$$ПТР_V = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t}, \quad (2)$$

где 600 – стандартное время (коэффициент, используемый для преобразования г/с в г/10 мин), с;

m – среднеарифметическое значение массы экструдированных отрезков, г;

t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с;

A – среднее значение номинальных поперечных сечений экструзионной камеры и направляющей головки поршня, см², равное 0.711 см² (примечание);

l – заданное смещение поршня или среднеарифметическое значение смещений поршня для индивидуальных испытаний, см;

ρ – плотность расплава при температуре испытания, г/см рассчитывается по формуле (3):

$$\rho = \frac{m}{A \cdot l}. \quad (3)$$

В соответствии с п. 10 ГОСТ 11645-21 ²⁵ определена величина отношения скоростей потока (FRR), которая является косвенной характеристикой реологических свойств и молекулярно-массового распределения (MMP) или полидисперсности материала по формуле (4):

$$FRR = \frac{ПТР \left(\frac{190C}{21.16 \text{ кг}} \right)}{ПТР_V \left(\frac{190C}{2.16 \text{ кг}} \right)}. \quad (4)$$

Точность определения FRR определяется точностью измерения величин $ПТР$.

Динамическая вязкость $h_{омн}$, (Па·с) образцов филаментов композиционных материалов ПВД с наполнителями рассчитана по формуле (5):

$$h_{омн} = \frac{t_{ПТР}}{g_{ПТР}} \quad (5)$$

где $t_{ПТР}$ – напряжение сдвига, Па;

$g_{ПТР}$ – скорость сдвига, с⁻¹.

Тепловые характеристики образцов ПВД и ПКМ на основе ПВД с наполнителями, связанные с изменениями тепловых эффектов при фазовых переходах материала, установлены с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix по ГОСТ Р 55134-2012 и ГОСТ ²⁶. Суммарную долю кристаллических областей в образце определяют по расчету степени кристалличности вещества, исходя из значения теплоты плавления образца по формуле (6) ²⁷:

$$K = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_{100\%}}, \quad (6)$$

где K – кристалличность, %;

Δh_m – энтальпия плавления, Дж/г;

$\Delta h_{100\%} = 140$ – энтальпия плавления полностью кристаллического материала ПВД, Дж/г.

Энтальпия плавления для 100% кристаллического полиэтилена равна 293 Дж/г ²⁸.

Результаты и их обсуждение

Сначала необходимо осуществить выбор марки ПВД, которая будет использована как базовая для последующего получения ПКМ и филамента из него. Производитель в паспорте указывает интервалы значений ПТР, поэтому для тестируемых образцов ПВД выполнено определение точных значений $ПТР$ и $ПТР_V$ (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость характеристик ПВД различных марок от нагрузки

Нагрузка, кг	Марка ПВД								
	ПВД 15803-020			ПВД 10803-020			ПВД 15303-003		
	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR
2.16	2.52	1.90	55.36	2.48	1.89	41.38	0.29	0.22	151.77
21.16	137.39	105.19		102.67	78.20		43.98	33.39	

Анализ полученных данных подтверждает наименьшее значение ПТР для марки ПВД 15303-003. Расчет величины *FRR* для образцов ПВД показывает, что наибольшая величина *FRR* характерна для марки ПВД 15303-003, следовательно, для этой марки характерно самое узкое *MMP*. Более широкое *MMP* характерно для марок ПВД 10803-020 и ПВД 15803-020, что может, в итоге, способствовать лучшей текучести расплава ПКМ и улучшить его способность к переработке при приготовлении филамента.

В качестве базового полимера выбран ПВД 15803-020, поскольку этот материал предназначен для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, является безвредным и нетоксичным, широко используется в производстве упаковочных материалов, пленок, труб и других изделий, требующих надежности и долговечности. Значение ПТР ≤ 3 г/10 мин означает, что такой полимер возможно перерабатывать экструзионным способом.

Известно²⁸, что для полимеров температуры фазовых переходов (стеклование, кристаллизация, плавление) являются не постоянной величиной, поскольку зависят от упорядоченности структуры макромолекул, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, наличия добавок и т. д. Температура плавления является одной из основных характеристик, влияющих на технологический режим переработки полимера. С целью подбора рабочего режима экструдера для образца ПВД 15803-020 определены температуры фазовых переходов с применением метода ДСК (рис. 1).

Для образца ПВД 15803-020 температура плавления составляет 109.8 °С, что соответствует типичным показателям для ПВД, находящимся в диапазоне значений 105–135 °С. Для того, чтобы обеспечить постепенное расплавление гранул полиэтилена установлено следующее температурное распределение зон экструдера: I – зона питания с $T = 150$ °С, II – зона пластикации с $T = 180$ °С, III – зона дозирования полимера с $T = 200$ °С, IV – зона фильеры с $T = 210$ °С.

Согласно расчету, массовая доля кристаллической фазы для образца ПВД 15803-020 составляет 21.62%. Полиэтилен высокого давления является термопластичным полукристаллическим полимером, т.е. в нем присутствуют как кристаллические области, так и аморфные, образованные разветвлениями молекул различной длины. Согласно данным²⁸, степень кристалличности ПВД невелика и обычно оценивается в 30–50 %. Для того, чтобы получаемый филамент обладал необходимыми эксплуатационными свойствами – прозрачностью, низкой степенью усадки, прочностью на растяжение и на разрыв, нужно обеспечить меньшую степень кристалличности у ПКМ. Введение добавок часто помогает решить эту задачу.

В качестве наполнителей для добавления к ПВД и изготовления образцов филамента выбраны карбонат кальция и тальк. Выбор этих добавок обусловлен следующими факторами:

- возможность контроля усадки полимерных изделий;
- доступность: стоимость наполнителей мала и для CaCO_3 составляет 370 руб./кг, для талька – 75 руб./кг;

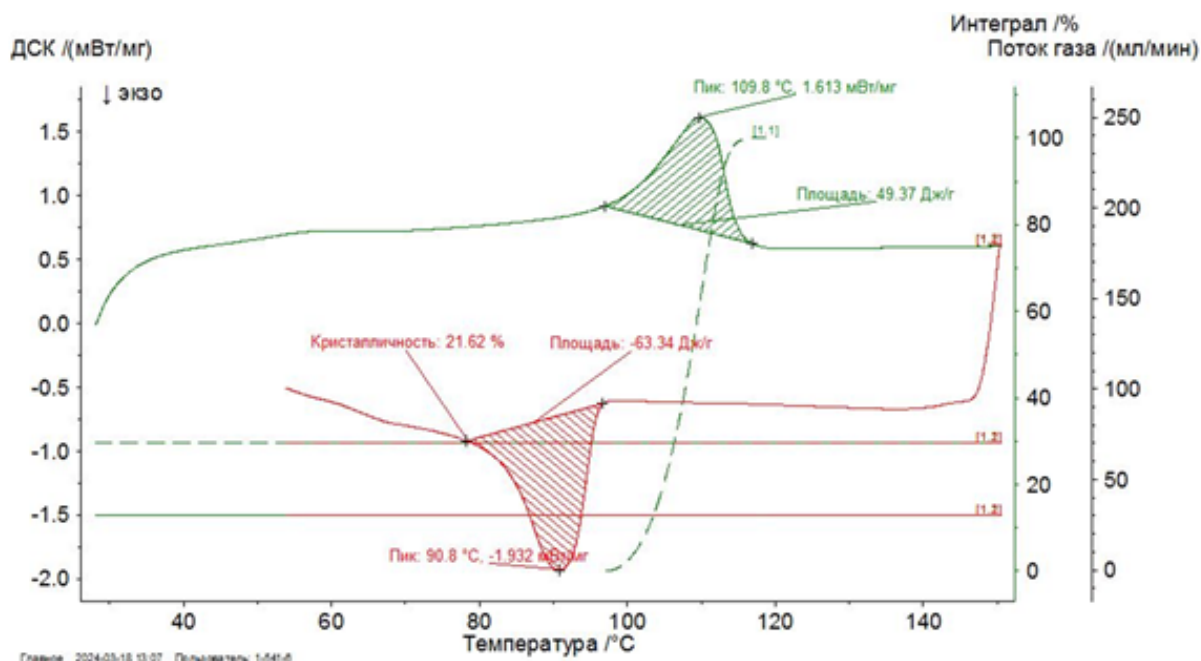


Рис. 1. Термограмма образца ПВД 15803-020

- температура плавления наполнителей составляет 900–1000 °С, что существенно выше температуры экструзии, поэтому исключена возможность деструкции добавок;

- уменьшение износа экструдера во время переработки композиционного материала, что обусловлено тем, что тальк – это очень мягкий наполнитель с твердостью по Моосу, равной 1.0–1.5, для CaCO_3 эта величина равна 3.0²²;

- способность к снижению степени кристалличности полимерного материала и сокращению времени цикла кристаллизации полимеров за счет формирования дополнительных центров кристаллизации на частицах добавки и ограничения подвижности макромолекул ПВД;

- возможность получения хорошо диспергированных материалов в виде порошков, в что позволяет добавке легко проникать в структуру полимерной матрицы;

- создание полимерных структур с повышенной плотностью;

- регулирование текучести полимеров;

- хорошая адгезия к полимерной матрице;

- изменение физико-механических свойств изделий: увеличение жесткости и прочности на сжатие и растяжение готового материала;

- повышение теплостойкости и улучшение электроизоляционных свойств полимерных изделий;

- рост химической стабильности и устойчивости к атмосферным воздействиям;

- изменение оптических свойств полимерных изделий;

- низкая токсичность и биологическая инертность;

- возможность введения в состав красителей.

Для полученные на экструдере десяти образцов ПКМ филаментов определены значения ПТР и степени кристалличности. Фотографии некоторых образцов ПКМ приведены на рис. 2.

Установлено, что оптимальной концентрацией в филаменте является массовая доля обеих добавок, равная 1%. Скорее всего, это объясняется тем, что добавка с более низкой массовой долей не оказывает существенного влияния на структуру базового полимера ПВД, а при более высокой массовой доле добавки происходит ее комкование и

неравномерное распределение по нити филамента. Добавка талька сильнее снижает степень кристалличности ПКМ, по сравнению с CaCO_3 , филамент является более прозрачным, в нем отсутствуют вкрапления, что, по-видимому, связано с меньшей твердостью талька, вследствие чего происходит лучшее размешивание добавки с гранулами ПВД.

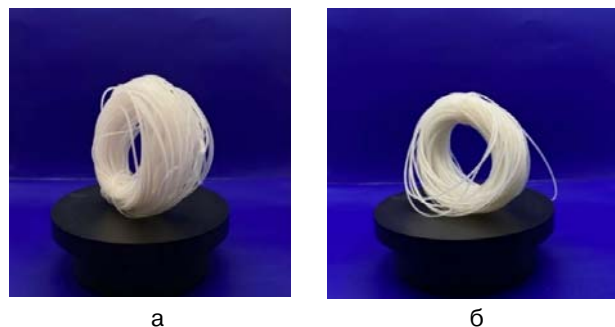


Рис. 2. Полученные образцы филамента из ПВД 15803-020 с добавками: а – CaCO_3 1.0% мас.; б – тальк 1.0% мас.

Таблица 3

Влияние добавок на степень кристалличности образцов филаментов из ПВД 15803-020

Массовая доля добавки, %	Степень кристалличности, %	
	CaCO_3	Тальк
0.0	21.62	21.62
0.1	21.32	15.86
0.5	20.22	14.32
1.0	13.65	11.66
2.5	15.72	16.09
5.0	16.49	18.47

Таким образом, при изготовлении филамента из ПВД лучшей добавкой является тальк, который является более доступным и дешевым материалом, характеризуется лучшей технологичностью за счет малой твердости, что позволяет ему более равномерно распределиться по гранулам полимера.

Степень кристалличности ПВД 15803-020 без добавок составляет 21.62%, при добавлении 1% мас. талька к базовому полимеру его степень кристалличности снижается почти в два раза – до 11.66%, что должно привести к уменьшению усадки готового изделия.

Литература

1. Смуров И.Ю., Конов С.Г., Котобан Д.В. О внедрении аддитивных технологий и производства в отечественную промышленность // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – №2. – С.11-22.
2. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Composites Part B: Engineering. – 2018. – V.143. – Pp.172-196.
3. Karayel E., Bozkurt Y. Additive Manufacturing Method and Different Welding Applications // J. Mater. Res. Technol. – 2020. – V.9. – Pp.11424-11438.
4. Alami A.H., Olabi A.G, Alashkar A., Alasad S., Aljaghoub H., Rezk H., Abdelkareem M.A. Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: Recent trends and role in achieving sustainable development goals // Ain Shams Engineering Journal. – 2023. – V.14, №11. – P.102516.
5. Национальная промышленность и 3D-печать: как развивается рынок аддитивных технологий в России. Сервיוника. URL: <https://servionica.ru/press/tpost/3mzr1uhl51-natsionalnaya-promishlennost-i-3d-pechat> (дата обращения: 29.09.2025).
6. Cano-Vicent A., Tambuwala M.M., Hassan S.S., Barh D., Aljabali A.A.A., Birkett M., Arjunan A., Serrano-Aroca A. Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects // Additive Manufacturing. – 2021. – V.47. – P.102378.
7. Agocs C., Hanon M., Zsidai L. A comprehensive review of Fused Deposition Modeling (FDM) method using PLA, ABS, and PET-G polymers // Gradus. – 2024. – V.11, №1. – Pp.1-12.
8. Ebnesajjad S. Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications (Plastics Design Library). – Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2013. – 384 p.
9. Индекс цен на полимеры в России / Официальный сайт PROPLAST. URL: <https://proplast.ru/poly-index> (дата обращения: 28.09.2025).
10. Bestfilament. 3D-услуги, расходные материалы для оргтехники. URL: <https://bestfilament.ru/kzn/granules-petg/> (дата обращения: 27.09.2025).
11. Arndt J.-H., Brull R., Macko T., Deshmukh S., Monwar M., Yu Y. Low-Density Polyethylene – New insights into an old material under comparative studies using SEC-MALS, AF4-MALS, HT-HPLC and 2D-LC// Polymer. – 2024. – V.290. – P.126582.
12. ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М., Стандартинформ, 2005. – 37 с.
13. Нефть/полимеры/композиты/упаковка/3D-печать: Полиэтилен высокого давления. URL: <https://mplast.by/encyklopedia/polietilen-vysokogo-davleniya-pevd/> (дата обращения: 27.09.2025).
14. Полиэтилен высокого давления: что за материал ПВД / Inpolimer. URL: <https://www.inpolimer.ru/polimery/5374/polietilen-vysokogo-davleniya-chto-za-material-pvd/> (дата обращения: 27.09.2025).
15. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review // Polymer Degradation and Stability. – 2024. – V.228. – P.110902.

References

1. Smurov I.Yu., Konov S.G., Kotoban D.V. *O vnedrenii additivnykh tekhnologii i proizvodstva v otechestvennuyu promishlennost* [On the introduction of additive technologies and production in the domestic industry]. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika* [Materials Science News. Science and Technology], 2015, no.2, pp.11-22.
2. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. [Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol.143, pp.172-196.
3. Karayel E., Bozkurt Y. [Additive Manufacturing Method and Different Welding Applications]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, vol.9, pp.11424-11438.
4. Alami A.H., Olabi A.G, Alashkar A., Alasad S., Aljaghoub H., Rezk H., Abdelkareem M.A. [Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: Recent trends and role in achieving sustainable development goals]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2023, vol.14, no.11, p.102516.
5. <https://servionica.ru/press/tpost/3mzr1uhl51-natsionalnaya-promishlennost-i-3d-pechat> (accessed: 29.09.2025).
6. Cano-Vicent A., Tambuwala M.M., Hassan S.S., Barh D., Aljabali A.A.A., Birkett M., Arjunan A., Serrano-Aroca A. [Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects]. *Additive Manufacturing*, 2021, vol.47, p.102378.
7. Agocs C., Hanon M., Zsidai L. [A comprehensive review of Fused Deposition Modeling (FDM) method using PLA, ABS, and PET-G polymers]. *Gradus*, 2024, vol.11, no1, pp.1-12.
8. Ebnesajjad S. [Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications (Plastics Design Library)]. Norwich, NY, William Andrew Publishing, 2013, p.384.
9. <https://proplast.ru/poly-index/> (accessed: 28.09.2025).
10. <https://bestfilament.ru/kzn/granules-petg> (accessed: 27.09.2025).
11. Arndt J.-H., Brull R., Macko T., Deshmukh S., Monwar M., Yu Y. [Low-Density Polyethylene – New insights into an old material under comparative studies using SEC-MALS, AF4-MALS, HT-HPLC and 2D-LC]. *Polymer*, 2024, vol.290, p.126582.
12. *GOST 16337-77 Polietilen visokogo davleniya. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 16337-77 High-pressure polyethylene. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 37 p.
13. <https://mplast.by/encyklopedia/polietilen-vysokogo-davleniya-pevd/> (accessed: 27.09.2025).
14. <https://www.inpolimer.ru/polimery/5374/polietilen-vysokogo-davleniya-chto-za-material-pvd/> (accessed: 27.09.2025).
15. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. [The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, vol.228, p.110902.
16. Safandowska M., Makarewicz C., Rozanski A. [Tuning Barrier Properties of Low-Density Polyethylene: Impact of Amorphous Region Nanostructure on Gas Transmission Rate]. *Molecules*, 2024, vol.29, no.20, p.4950.
17. Papajani B., Vataj E., Hasimi A., Sinanaj A., Roy A., Ghosh A., Ghosh M. [The Study of the Influence of Additives in the Crystallinity of Recycled LDPE by IR

16. Safandowska M., Makarewicz C., Rozanski A. Tuning Barrier Properties of Low-Density Polyethylene: Impact of Amorphous Region Nanostructure on Gas Transmission Rate // *Molecules*.– 2024.– V.29, №20.– P.4950.
17. Papajani B., Vataj E., Hasimi A., Sinanaj A., Roy A., Ghosh A., Ghosh M. The Study of the Influence of Additives in the Crystallinity of Recycled LDPE by IR and XRD analysis // *RAD Conference Proceedings*.– 2018.– V.3.– Pp.236-240.
18. Murmu U.K., Adhikari J., Naskar A. Mechanical Properties of Crystalline and Semicrystalline Polymer Systems // *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*.– 2022.– V.2.– Pp.917-927.
19. Doronin F., Rudakova A., Rytikov G., Nazarov V. Simple Determination of the Melt Flow Index of Composite Polymer Filaments Used in Material Extrusion Additive Manufacturing // *Coatings*.– 2023.– V.13, №9.– P.1592.
20. Li J., Guan T., Zhang Z., Fu Y-T., Guo F-L., Huang P., Li Z., Li Y-Q., Fu Sh-Y. Orientation of discontinuous fillers in polymer composites: modelling, characterization, control and applications // *Progress in Materials Science*.– 2025.– V.148.– P.101360.
21. Gradin P., Howgate P.G., Selden R., Brown R.A. Dynamic-mechanical Properties // *Comprehensive Polymer Science and Supplements*.– 1989.– V.2.– Pp.533-569.
22. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*.– 2017.– №10.– С.459-465.
23. ГОСТ 4530-76. Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1976.– 16 с.
24. ГОСТ 21235-75. Тальк и талькомагнезит молотые. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1975.– 12 с.
25. ГОСТ 11645-2021 Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.– М.: Стандартинформ, 2021.– 12 с.
26. ГОСТ Р 55134-2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы.– М.: Стандартинформ, 2014.– 27 с.
27. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 2024.– V.60, №1.– Pp.27-36.
28. Кристалличность / Степень кристалличности. NETZSCH. Анализ и тестирование. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (дата обращения: 02.03.2025).
- and XRD analysis]. *RAD Conference Proceedings*, 2018, vol.3, pp.236-240.
18. Murmu U.K., Adhikari J., Naskar A. Mechanical [Crystalline and Semicrystalline Polymer Systems]. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, 2022, vol.2, pp.917-927.
19. Doronin F., Rudakova A., Rytikov G., Nazarov V. [Simple Determination of the Melt Flow Index of Composite Polymer Filaments Used in Material Extrusion Additive Manufacturing]. *Coatings*, 2023, vol.13, no.9, p.1592.
20. Li J., Guan T., Zhang Z., Fu Y-T., Guo F-L., Huang P., Li Z., Li Y-Q., Fu Sh-Y. [Orientation of discontinuous fillers in polymer composites: modelling, characterization, control and applications]. *Progress in Materials Science*, 2025, vol.148, p.101360.
21. Gradin P., Howgate P.G., Selden R., Brown R.A. [Dynamic-mechanical Properties]. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 1989, vol. 2, pp.533-569.
22. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. *Napolniteli dlya modifikatsii sovremennikh polimernikh kompozitsionnikh materialov* [Fillers for modification of modern polymer composite materials]. *Fundamentalnie issledovaniya* [Fundamental research], 2017, no.10, pp.459-465.
23. *GOST 4530-76. Reaktivy. Kaltsiy uglekislyi. Tekhnicheskie usloviya* [State Standart 4530-76. Reagents. Calcium carbonate. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1976. 16 p.
24. *GOST 21235-75. Talk i talkomagnezit molotye. Tekhnicheskie usloviya* [State Standart 21235-75. Talc and talcomagnesite are ground. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1975, 13 p.
25. *GOST 11645-2021 Plastmassy. Metody opredeleniya pokazatelya tekuchesti rasplava termoplastov* [State Standart 11645-2021 Plastics. Methods for determining the flow index of thermoplastics melt]. Moscow, Standartinform Publ., 2021, 12 p.
26. *GOST R 55134-2012. Plastmassy. Differentsialnaya skaniruyushchaya kalorimetriya (DSK). Chast 1. Obshchie printsipy* [State Standard R 55134-2012. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1. General principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 27 p.
27. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. [Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.27-36.
28. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (accessed: 02.03.2025)/

Д. М. Кузнецов (д.т.н., проф.)¹, Н. Г. Сундукова (асп.)¹,
А. В. Ганцев (к.т.н., доц.)², В. О. Кучкина (асп.)²

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
кафедра «Экология и промышленная безопасность»

346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132; e-mail: kuznetsovdm@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Технология нефти и газа»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: leria_02@mail.ru

D. M. Kuznetsov¹, N. G. Sundukova¹, A. V. Gantsev², V. O. Kuchkina²

STATISTICAL STUDIES OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHITIZED CARBON MATERIALS

¹ Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)

132, Prosveshcheniya Str., 346428, Novocherkassk, Russia; e-mail: kuznetsovdm@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: leria_02@mail.ru

Представлены результаты статистических исследований графитированных электродов, полученных на основе игольчатого кокса фирмы «Nichimen», физическими методами. Изучена совокупность физических величин, характеризующих структуру графитированного электрода: плотность, скорость ультразвуковых волн, модуль Юнга, удельное электрическое сопротивление, термический коэффициент линейного расширения. Установлено, что распределение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) по выборке из 112 графитированных образцов имеет стандартный гауссовый колоколообразный вид. Действующая технология изготовления графитированных электродов не позволяет получать материал с достаточно жестким ограничением среднеквадратичного отклонения ТКЛР менее $2.7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, измеренные значения ТКЛР не могут использоваться напрямую для расчета термонапряженного состояния сочленения графит-ниппель.

Ключевые слова: графитированный электрод; модуль Юнга; плотность; скорость ультразвуковых волн; термический коэффициент линейного расширения; удельное электрическое сопротивление

The article presents experimental results of statistical studies of graphitized electrodes obtained on the basis of Nichimen needle coke by physical methods. A set of physical quantities characterizing the structure of a graphitized electrode has been studied: density, ultrasonic wave velocity, Young's modulus, electrical resistivity, thermal coefficient of linear expansion. It is established that the distribution of the temperature coefficient of linear expansion over a sample of 112 graphitized samples has a standard Gaussian bell-shaped appearance. The current technology of manufacturing graphite electrodes does not allow to obtain a material with a sufficiently strict limitation of the RMS deviation of the parameter value of the temperature coefficient of linear expansion less than $2.7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, the measured values of the temperature coefficient of linear expansion cannot be used directly to calculate the thermally stressed state of the graphite nipple joint.

Key words: density; electrical resistivity; graphitized electrode; thermal coefficient of linear expansion; velocity of ultrasonic waves; Young's modulus

Совершенствование технологии производства искусственного графита для электрометаллургии требует повышенного внимания к особенностям технологического процесса. Углеродсодержащие материалы занимают ведущее место в производстве электродов^{1, 2}, их применяют в качестве анодов литиевых источников тока^{3, 4}, для электровосстановления CO_2 ⁵. Игольчатый кокс относится к высококачественным видам сырья для получения современных функциональных углеродных материалов^{6, 7}. Использование его в качестве наполнителя для увеличения термической прочности часто приводит к необходимости корректировки технологического процесса⁸. В этом направлении проводятся фундаментальные исследования физических свойств графитированной продукции^{9–11}.

Управление эксплуатационными характеристиками электродов возможно на основе получения комплексной информации об их физических свойствах и структурных особенностях: плотности D , скорости распространения ультразвуковых волн V , модуля Юнга E , удельного электрического сопротивления ($УЭС$) ρ , термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) α ¹². Исследование этих величин является актуальной задачей, поэтому основной целью настоящей работы было изучение совокупности физических величин графитированных электродов, полученных на основе игольчатого кокса фирмы «Nichimen».

Экспериментальная часть

Измерение α проводилось на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и длиной 100 мм лазерным dilatометром марки ДИД-1^{13–15}. Диапазон рабочих температур этого прибора составляет 30–100 °С. Диапазон измеряемых величин α : $(0.5–20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Максимальная погрешность при измерении при температуре 100 °С составляет $3 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. Интервал изменения термического коэффициента линейного расширения изученных образцов изменялся на порядок – от $2 \cdot 10^{-7}$ до $20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. По этой причине относительная погрешность проведения данного эксперимента варьировалась от 1.5 до 15 %.

Методика измерения скорости ультразвука V подробно описана в¹⁶. Относительная погрешность метода составляла 1.5%.

Плотность D графитированных электродов определена с помощью измерения массы и объема образцов. Относительная погрешность определения плотности составляла 2.5 %.

Модуль Юнга E является комплексным показателем и вычислен по формуле¹⁷:

$$E = D \cdot V^2.$$

Обсуждение результатов

Выбор тела образцов углеродного изделия был обусловлен тем, что в процессе прошивного прессования наводится анизотропия свойств электрода за счет ориентации анизометричных зерен игольчатого кокса. Выстраивание зерен кокса по мере прохождения коксо-пековой заготовки через пресс носит неоднородный характер⁹. Периферийные участки прессуемого электрода перемещаются в прессе с несколько меньшей линейной скоростью, что обусловлено вязким трением с поверхностью металла. Следовательно, в периферийной зоне «зеленой» заготовки будущего электрода формируются более предпочтительные условия для продольной ориентации зерен наполнителя. В случае прессования заготовок разных диаметров на одной и той же прессовой установке происходит различное обжатие прессуемой массы. Этот технологический фактор также изменяет физические свойства графитированного электрода, в первую очередь анизотропию ТКЛР¹⁸.

Другим значимым технологическим фактором является пропитка. Стадия пропитки не только увеличивает плотность электродов, но и структурирует их. Кокс, образующийся из пропиточного пека, структурируется в разных участках объема электродного тела по-разному. Ультразвуковые исследования показали¹⁹, что за счет выхода летучих кокс из пропиточного пека имеет преимущественное направление ориентации графитовых слоев перпендикулярно оси прессования вблизи поверхности электрода.

Этими факторами обусловлен выбор образцов для измерений вдоль и поперек оси прессования как из центральной части графитированного электрода, так и из периферийных участков. Аналогично отбирали пробы также и из тел графитированных ниппелей.

На рис. 1 представлены экспериментально определенные статистические распределения dN_i/N , где $N = 112$ – полное число образцов в выборке; i – плотность D , скорость звука V или модуль Юнга E графитированных электродов с коксом марки «Nichimen» в качестве наполнителя.

Сплошная линия на рис. 2 соответствует нормальному распределению Гаусса со следующими параметрами: $E_0 = 15.3 \text{ ГПа}$ – мода распределения (отмечена на рисунке вертикальной пунктирной линией) и $E = 4.5 \text{ ГПа}$ – ширина на половине высоты. Видно, что экспериментальные результаты измерений D , V и E удовлетворительно соответствуют нормальному распределению. Величина $E_0 = 15.3 \text{ ГПа}$ соответствует требованиям ГОСТ для данного вида изделий¹⁴.

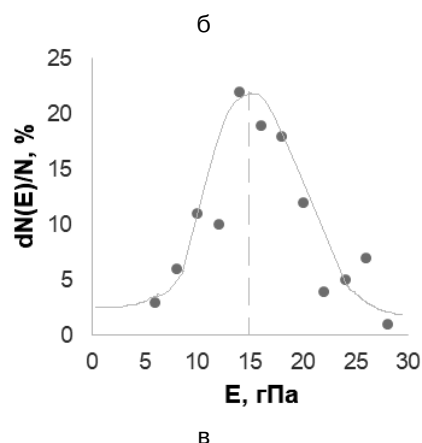
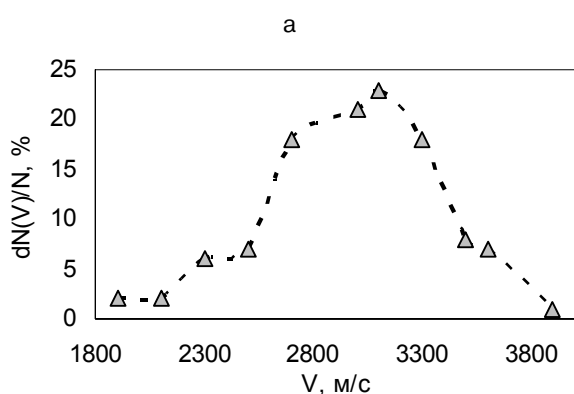
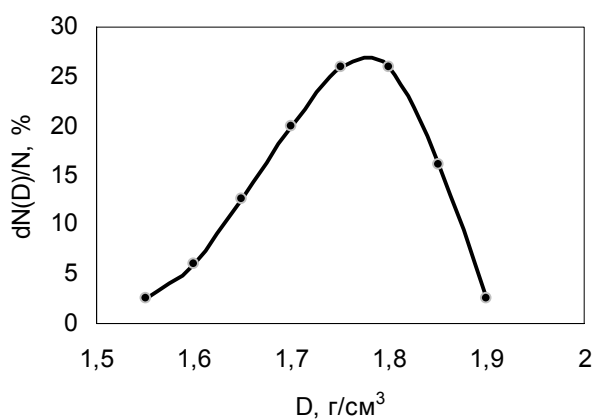


Рис. 1. Экспериментальное статистическое распределение в графитированных электродах: а – плотности; б – скорости звука; в – модуля Юнга

На рис. 2 представлены экспериментальные данные изучения величины удельного электросопротивления ρ на тех же образцах, что и модуль Юнга E . Как видно из рис. 2, статистическое распределение данных эксперимента по изучению УЭС существенно отличается от нормального. Можно скомпоновать результаты в 2 группы (линии 1 и 2 на рис. 2) со сходными зависимостями функции распределения $dN_k(\rho)/N$ в каждой группе ($k=1$ или 2). В этом случае сложно указать среднее значение измеряемой величины УЭС.

Обнаруженная двойственность в поведении функции $dN_k(\rho)/N$ для УЭС, вероятно, также

обусловлена существованием электрической анизотропии ($\rho_{\parallel} \neq \rho_{\perp}$) графитированных электродов. Знак « $\parallel$ » соответствует условию выборки образца вдоль оси прессования, а знак « $\perp$ » – поперек этой оси. Возможной причиной является также и двухфазность графитированного электрода. Графит из наполнителя и связующего существенно отличаются по электрическим показателям¹².

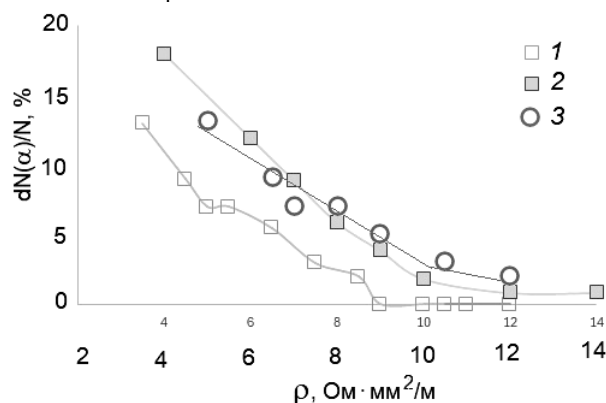


Рис. 2. Экспериментальное статистическое распределение ρ графитированных электродов (кокс марки «Nichimen»)

Таблица 1
Усредненные значения ТКЛР (10^{-7} K^{-1}) графитированных электродов с различным коксом-наполнителем

Поставщик кокса	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$
Mitsubishi	5.36	19.6
Nichimen	5.54	18.6
Carbaitе/Grafitе	6.23	22
Conoco	5.81	20.9

Сравнение экспериментальных результатов, (рис. 1–3), показывает, насколько неодинаково распределение разных по физической природе величин в анизотропной и неоднородной среде графитированного электрода. Поскольку наиболее значимым для производства является термический коэффициент линейного расширения, проанализируем в первую очередь экспериментальные результаты по ТКЛР (рис. 3).

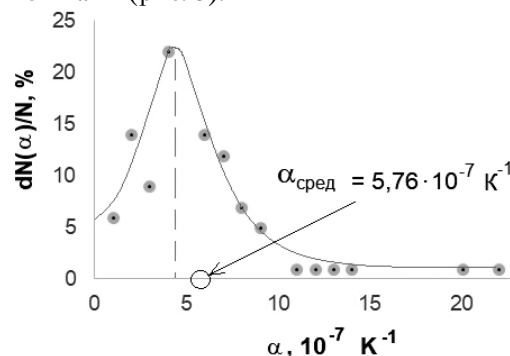


Рис. 3. Экспериментальное статистическое распределение α графитированных электродов (кокс марки «Nichimen»)

Как отмечено выше, распределение по выборке из 112 образцов имеет стандартный гауссовский колоколообразный вид. Однако в эксперименте обнаружено значительное смещение статистического распределения в область малых значений ТКЛР. При этом «хвост» распределения неминуемо попадает в область отрицательных значений коэффициента линейного расширения. И действительно, опыты по измерению ТКЛР высокоанизотропных графитов показывают, что поперечный коэффициент термического расширения имеет отрицательные значения: при тепловом расширении вдоль гексагональных слоев кристалл графита одновременно сжимается в перпендикулярном к слоям направлении.

В числе наиболее важных технологических факторов при изучении формирования анизотропии кристаллитов графита в пробах следует упомянуть процесс ориентации зерен кокса в течение процесса прессования. В ходе вибропрессования, а также в процессе прошивного прессования выявляется предпочтительная ориентация зерен кокса в направлении оси прессования. После прохождения отпрессованной заготовки по всем технологическим переделам в полученном графите наблюдается значительная анизотропия физико-механических характеристик. Кроме того, важнейшим фактором является и степень графитации²⁰, которая, в свою очередь, является функцией от конечной температуры обработки в печах графитации.

Графитацию электродных заготовок осуществляют либо в печах Кастнера, либо в печах Ачесона. Присущий этому процессу организационный недостаток (невозможность физически достичь однородного температурного поля во всем объеме графитируемой заготовки) приводит к значительному разбросу всех физико-механических свойств графита как в объеме одного электрода, так и между отдельными электродами в целом. В то же время потребителю безразличны теплофизические и физико-механические свойства выпускаемых электродов. Для металлургических предприятий важны следующие потребительские характеристики графитированных электродов:

- минимально возможный расход графита на тонну выплавленной стали;
- максимально возможное количество плавок, приходящееся на один электрод;
- отсутствие падения «огарков» в готовую жидкую сталь.

Чтобы удовлетворить эти потребительские качества, производители электродов используют серию вспомогательных параметров качества:

- удельное электросопротивление готового электрода (УЭС), Ом·м;
- плотность, кг/м³,

- прочность на изгиб, МПа;
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), 1/°С
- теплопроводность, Вт·м/°С;
- модуль Юнга, Па;
- пористость, %.

Значимость указанных параметров качества неравноценна. Принято считать, что наиболее важным параметром является УЭС электрода. Одновременно следует четко различать качество электродов по показателю УЭС и потребительское качество электрода в целом. Например, электрод может иметь низкое значение УЭС, но иметь плохое потребительское качество из-за высокого значения температурного коэффициента линейного расширения. Известно, что помимо УЭС, исключительно важным вспомогательным параметром качества графита является его температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Однако этот параметр определяется разрушающим методом и поэтому не может быть использован в качестве контролируемого параметра при экспресс-контроле готового изделия.

Значимость параметра ТКЛР можно обосновать результатами изучения свойств пропитанных электродов диаметром 500 мм, изготовленных на основе игольчатого кокса различного класса («Intermediat», «Superpremium»), представленными в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при повышенных энергозатрат на графитацию электроды на основе игольчатого кокса класса «Intermediat» практически по всем параметрам идентичны графитированным электродам на основе игольчатого кокса класса «Superpremium», за исключением значения ТКЛР. Несмотря на то, что электроды, изготовленные по единой технологии из рядового кокса и лучших сортов игольчатого кокса, совпадают по электропроводности (показатель УЭС), в то же время различаются по ТКЛР более чем в 2.5 раза.

Таблица 2
Свойства пропитанных графитированных электродов диаметром 500 мм из игольчатого кокса различных классов

Параметры	Кокс игольчатый класса	
	«Intermediat»	«Superpremium»
Удельный расход энергии на графитацию, кВт·ч/т	4000	3500
Плотность электродов, кг/м ³	1700	1700
УЭС электродов, мкОм·м (среднее значение)	5.7	5.7
Прочность на изгиб, Па (среднее значение)	130	130
ТКЛР, К ⁻¹ ·10 ⁻⁷ (среднее значение)	17	6

Однако именно этот показатель является ключевым в определении термopочности полу-чаемого графита. Именно это обстоятельство (разница в ТКЛР) не позволяет выпускать графитированные электроды для дуговых электросталеплавильных печей сверхвысокой мощности (марок UHP – Ultra High Power) из игольчатых коксов класса ниже «Superpremium».

Литература

1. Шайдарова Л.Г., Поздняк А.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола и ацикловира на электроде, модифицированном восстановленным оксидом графена и частицами золота // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2024. – Т.166, кн.3. – С.401-413.
2. Гимадудинова Л.Т., Зиятдинова Г.К. Вольтамперометрический способ определения судана I для контроля качества пищевых продуктов // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2023. – Т.165, кн.3. – С.374-392.
3. Min C.G., Lim C., Myeong S., Ha N., Lee Y.-S. Improved electrochemical properties of lithium-ion batteries prepared using oxygen plasma-treated needle coke-based anode materials // Materials Today Communications. – 2024. – V.41. – P.110760.
4. Wang Y., Su B., Yuan C. An integrated simulation and experimental study of calendaring process in water-based manufacturing of lithium-ion battery graphite electrode // Journal of Manufacturing Processes. – 2024. – V.131. – Pp.861-865.
5. Hu X., Xu H.-L., Dong L.-Y., Li W.-C., Hao G.-P., An-Hui Lu A.-H. Design of graphitic multichannel monolith electrode with *in situ* transformed Ni–N–C sites for continuous electrolysis of CO₂ // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V.500. – P.157133.
6. Li X., Wang L., Xie Y., Yao Q., Sun M. Preparation of needle coke from low-temperature coal tar pitch based on modification, component separation and component blending // Carbon. – 2024. – V.230. – P.119686.
7. Xie Y., He L., Li X., Yao Q., Sun M. The effect of formaldehyde modification on the structure of needle coke prepared from a modified low temperature coal tar pitch // Fuel. – 2024. – V.370. – P.131824.
8. Lim C., Ha S., Myeong S., Ha N., Min C.G., Lee Y.-S. Production of needle cokes via mild condition copyrolysis of FCC-DO and PFPE // Fuel. – 2024. – V.360. – P.130622.
9. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
10. Dong K., Sun Z., Wang J., Jing G., Kong L., Tang B., Wu S., Huang X., You X., Liu Y., Guo F. Hierarchical porous self-supporting graphite carbon electrodes based on the biomimetic structure for supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2024. – V.623. – P.235467.
11. Kumar R., Subramanian K.A. Performance enhancement of hydrogen PEM fuel cell using graphene coated graphite electrodes // Process Safety and Environmental Protection. – 2024. – V.190, Part A. – Pp.48-59.

Наиболее эффективный путь в этом направлении – применение специальных сортов игольчатого кокса, характеризующихся именно низким ТКЛР. Влияние конечной температуры термообработки при графитации на ТКЛР графитов также велико, однако наличие даже самых лучших условий термообработки, как показано выше, не позволяет компенсировать недостаточную игольчатость кокса.

References

1. Shaidarova L.G., Pozdnyak A.A., Gedmina A.V., Budnikov G.K. *Selektivnoye vol'tamperometricheskoye opredeleniye parasetamola i atsiklovira na elektrode, modifitsirovannom vosstanovlennym oksidom grafena i chastitsami zolota* [Selective voltammetric determination of paracetamol and acyclovir on an electrode modified with reduced graphene oxide and gold particles]. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki* [Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series], 2024, vol.166, book 3, pp.401-413.
2. Gimadutdinova L.T., Ziyatdinova G.K. *Vol'tamperometricheskiiy sposob opredeleniya sudana I dlya kontrolya kachestva pishchevykh produktov* [Voltammetric method for determining Sudan I for quality control of food products]. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki* [Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series], 2023, vol.165, book 3, pp.374-392.
3. Min C.G., Lim C., Myeong S., Ha N., Lee Y.-S. [Improved electrochemical properties of lithium-ion batteries prepared using oxygen plasma-treated needle coke-based anode materials]. *Materials Today Communications*, 2024, vol.41, p.110760.
4. Wang Y., Su B., Yuan C. [An integrated simulation and experimental study of calendaring process in water-based manufacturing of lithium-ion battery graphite electrode]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2024, vol.131, pp.861-865.
5. Hu X., Xu H.-L., Dong L.-Y., Li W.-C., Hao G.-P., An-Hui Lu A.-H. [Design of graphitic multichannel monolith electrode with *in situ* transformed Ni–N–C sites for continuous electrolysis of CO₂]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, vol.500, p.157133.
6. Li X., Wang L., Xie Y., Yao Q., Sun M. [Preparation of needle coke from low-temperature coal tar pitch based on modification, component separation and component blending]. *Carbon*, 2024, vol.230, p.119686.
7. Xie Y., He L., Li X., Yao Q., Sun M. [The effect of formaldehyde modification on the structure of needle coke prepared from a modified low temperature coal tar pitch]. *Fuel*, 2024, vol.370, p.131824.
8. Lim C., Ha S., Myeong S., Ha N., Min C.G., Lee Y.-S. [Production of needle cokes via mild condition copyrolysis of FCC-DO and PFPE]. *Fuel*, 2024, vol.360, p.130622.
9. Fialkov A.S. *Uglerod, mezhsloyevyye soyedineniya i kompozity na yego osnove* [Carbon, interlayer compounds and composites based on it]. Moscow, Aspect Press Publ., 1997, 718 p.
10. Dong K., Sun Z., Wang J., Jing G., Kong L., Tang B., Wu S., Huang X., You X., Liu Y., Guo F. [Hierarchical porous self-supporting graphite carbon electrodes based on the

12. Патент РФ 2089890 С1. Интерференционный dilatometr для измерения ТКЛР малорасширяемых твердых материалов / Амадуни А.Н., Компан Т.А., Тагабилев Г.Х., Шувалов В.И., Мочалов В.В. // Опубл. 10.09.1997.
13. Патент РФ №2807875С1. Способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса / Запорин В.П., Долوماتов М.Ю., Сухов С.В., Осипенко Д.Ф., Долوماتова М.М.// Б.И.– 2023.– №33.
14. Сон Э.Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ // Теплофизика высоких температур.– 2013.– Т.51, №3.– С.392-411.
15. Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.Ф., Степанов А.Л. Дифракционная dilatometriya полиметилметакрилата в области низких температур // Оптика и спектроскопия.– 2018.– Т.124, №3.– С.416-419.
16. Михайлюк Г.М., Бабкин М.Ю., Негуторов Н.В. Ультразвуковой контроль nipple'nykh zagotovok // Цветные металлы.– 1999.– №10.
17. Ерохин К.М., Калашников Н.П. Связь макроскопических величин с микроскопическими характеристиками твердого тела // Профессорский журнал. Серия: Технические науки.– 2019.– №2(2).– С.33-39.
18. Кузнецов Д.М. Факторы, определяющие температурный коэффициент линейного расширения графита // Огнеупоры и техническая керамика.– 1999.– №11.
19. Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л., Буйло С.И. Исследование циклической термopрочности углеграфитовых материалов // Вестник Донского государственного технического университета.– 2014.– Т.14, №1(76).– С.144-153.
20. Храменкова А.В., Финаева О.А., Лаптий П.В., Мoshchenko В.В., Арзуманова А.В., Кузнецов Д.М., Яценко Е.А. К вопросу о механизме формирования гибридных электродных материалов, полученных методом нестационарного электролиза. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки.– 2023.– С.60-64.
11. Kumar R., Subramanian K.A. [Performance enhancement of hydrogen PEM fuel cell using graphene coated graphite electrodes]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, vol.190, part A, pp.48-59.
12. Amatuni A.N., Kompan T.A., Tagabilev G.Kh., Shuvalov V.I., Mochalov V.V. *Interferentsionnyy dilatometr dlya izmereniya TKLR malorasshiryayemykh tverdykh materialov* [Interference dilatometer for measuring the coefficient of linear expansion of low-expandability solid materials]. Patent RF no.2089890C1, 1997.
13. Zaporin V.P., Dolomatov M.Yu., Sukhov S.V., Osipenko D.F., Dolomatova M.M. *Sposob otsenki kachestva syr'ya dlya polucheniya igol'chatogo koksa* [Method for assessing the quality of raw materials for producing needle coke]. Patent RF no.2807875C1, 2023.
14. Son E.E. *Sovremennyye issledovaniya teplofizicheskikh svoystv veshchestv* [Modern studies of thermophysical properties of substances]. *Teplofizika vysokikh temperatur* [High Temperature Thermophysics], 2013, vol.51, no.3, pp.392-411.
15. Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Galyautdinov M.F., Stepanov A.L. *Difraktsionnaya dilatometriya polimetilmetakrilata v oblasti nizkikh temperatur* [Diffraction dilatometry of polymethyl methacrylate in the low-temperature region]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy], 2018, vol.124, no.3, pp.416-419.
16. Mikhailyuk G.M., Babkin M.Yu., Negutorov N.V. *Ul'trazvukovoy kontrol' nipple'nykh zagotovok* [Ultrasonic testing of nipple blanks]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 1999, no.10.
17. Erokhin K.M., Kalashnikov N.P. *Cvyaz' makroskopicheskikh velichin s mikroskopicheskimi kharakteristikami tverdogo tela* [Relationship between macroscopic quantities and microscopic characteristics of a solid]. *Professorskiy zhurnal. Seriya: Tekhnicheskiye nauki* [Professor's journal. Series: Technical sciences], 2019, no.2 (2), pp.33-39.
18. Kuznetsov D.M. *Fakторы, opredelyayushchiye temperaturnyy koefitsiyent lineynogo rasshireniya grafita* [Factors determining the temperature coefficient of linear expansion of graphite]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1999, no.11.
19. Kuznetsov D.M., Gaponov V.L., Buylo S.I. *Issledovaniye tsiklicheskoy termoprochnosti uglegrafitovykh materialov* [Study of cyclic thermal strength of carbon-graphite materials]. *Vestnik Donskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Don State Technical University], 2014, vol.14, no.1 (76), pp.144-153.
20. Khramenkova A.V., Finaeva O.A., Laptiy P.V., Moshchenko V.V., Arzumanova A.V., Kuznetsov D.M., Yatsenko E.A. *K voprosu o mekhanizme formirovaniya gibridnykh elektrodnykh materialov, poluchennykh metodom nestatsionarnogo elektroliza* [On the mechanism of formation of hybrid electrode materials obtained by non-stationary electrolysis]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskiye nauki* [News of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical sciences], 2023, pp.60-64.

Ф. Р. Муртазин (к.т.н., доц.)^а, Н. Г. Евдокимова (д.т.н., проф.)^а,
Т. М. Левина (к.т.н., доц.)^б, И. Г. Ибрагимов (д.т.н., проф.)^в, Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.)^г

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра «Химико-технологические процессы», ^б кафедра «Информационные технологии»
^в кафедра «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»,
^г кафедра «Технология нефти и газа»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, e-mail: slvvuz@yandex.ru

F. R. Murtazin, N. G. Evdokimova, T. M. Levina, I. G. Ibragimov, G. M. Sidorov
**FORECASTING THE PROPERTIES OF OIL BITUMENS
AND SELECTION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL
PARAMETERS BASED ON MATHEMATICAL MODELING**

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

Разработаны математические модели для прогнозирования свойств битумных материалов и подбора оптимальных технологических параметров процесса окисления сырья битумного производства. Был проведен сбор и обработка статистических данных по действующей установке производства битумов. Для построения математической модели был выбран метод множественной линейной регрессии. Апробация модели для определения содержания кислорода в газах окисления показала возможность подбора параметров процесса окисления и устранить нарушения норм по этому показателю, снизить риски аварийных ситуаций и обеспечить безопасную эксплуатацию оборудования.

Ключевые слова: битум; корреляционно-регрессионный анализ; математическое моделирование; окисление; параметры процесса; пенетрация; прогнозирование; содержание кислорода в газах окисления; температура размягчения

Современные темпы строительства в нашей стране требуют повышения качества устройства, ремонта и реконструкции автомобильных дорог, а также производства битумных материалов, которые соответствовали бы условиям эксплуатации асфальтобетонных покрытий в различных климатических регионах¹.

В России основным способом производства дорожных битумов является процесс окисления

The paper develops mathematical models for predicting the properties of bitumen materials and selecting optimal technological parameters of the oxidation process of bitumen production raw materials. Statistical data on the current bitumen production plant was collected and processed. The method of multiple linear regression was chosen to build a mathematical model. Testing of the model for determining the oxygen content in oxidation gases has shown that it is possible to select the parameters of the oxidation process and eliminate violations of standards for this indicator, reduce the risks of accidents and ensure safe operation of equipment.

Key words: bitumen; correlation and regression analysis; mathematical modeling; oxidation; process parameters; penetration; forecasting; oxygen content in oxidation gases; softening temperature

гудрона кислородом воздуха в аппаратах колонного типа. Протекающие в процессе окисления химические реакции с компонентами сырья зависят от многих факторов и в настоящее время недостаточно изучены. Скорости различных реакций при окислении сырья будут в значительной степени зависеть от параметров процесса и качества сырья, которое в промышленных условиях очень часто меняется, что значительно влияет на качественные характеристики готовой продукции.

Дата поступления 04.09.25

Многие свойства битумов взаимосвязаны через сложные зависимости, и сочетание этих параметров характеризует особенности дисперсной структуры продукта, а также его поведение в условиях эксплуатации².

В связи со сложностью прогнозирования качественных показателей производимого битума на действующих битумных установках математическое моделирование процесса позволит проводить подбор параметров ведения процесса и прогнозировать физико-химические свойства битума³⁻⁵.

Для прогнозирования свойств битумов используют эмпирические испытания и математическое моделирование, которое основано на получении регрессионных уравнений и их систем на основе абстрактных зависимостей между параметрами производства, показателями качества сырья и получаемого продукта⁶⁻⁸.

В настоящее время для поиска оптимальных параметров технологического процесса окисления при производстве битумов создание математической модели позволит обеспечить сокращение расходов и увеличить производительность. Заблаговременное прогнозирование и расчет характеристик битумных материалов, в зависимости от технологических параметров производства и параметров сырья, сокращение времени подбора необходимых параметров технологического процесса производства битумных материалов, при изменении качества сырья, позволит сократить итерации подбора производственных параметров и

оптимизировать режим работы колонн окисления, исключить нарушения норм по содержанию кислорода в газах окисления, а также позволит снизить риски инцидентов, аварийных ситуаций и остановки объекта, обеспечить безопасную эксплуатацию оборудования.

Таким образом, целью работы стала разработка модели для прогнозирования свойств битумных материалов и подбора оптимальных технологических параметров процесса снижения содержания кислорода в газах окислений в соответствии с нормируемыми значениями.

Материалы и методы

Сбор и обработка статистических данных проведены по действующей установке производства битумов, технологическая схема которой представлена на рис. 1. Данная установка работает по технологии «окисление-компаундирование» и производит нефтяные битумы дорожных марок.

На основе данных режимных листов собраны статистические данные блока окисления установки, характеризующие независимые переменные x :

- 1) качество гудрона (смесового сырья):
 - температура размягчения, °С;
 - вязкость условная при 80 °С, с;
 - температура вспышки, °С;
- 2) уровень в колоннах окисления:
 - уровень в колонне окисления К-1, мм;
 - уровень в колонне окисления К-2, мм;

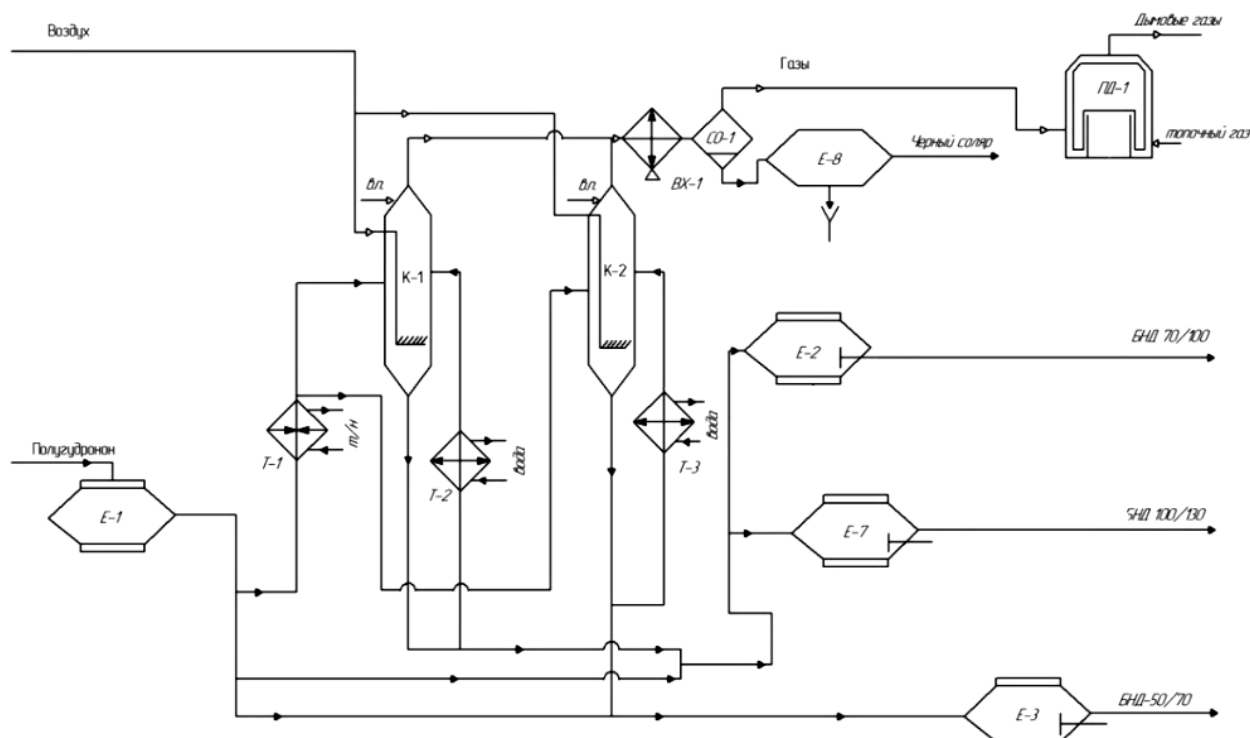


Рис. 1. Схема установки производства битумов: E-1–E-8 – резервуары; ПД-1 – печь дожиги; К-1, К-2 – окислительные колонны; Т-1–Т-3 – теплообменники; ВХ-1 – воздушный холодильник; СО-1 – сепаратор отгона

3) параметры процесса окисления битума для К-1 и К-2:

- расход гудрона на окисление, т/ч;
- температура окисления, °С;
- температура воздуха, °С;
- расход воздуха, м³/ч.

Собраны статистические данные характеризующие зависимые переменные у:

- глубина проникновения иглы при 25 °С битума после К-1 и К-2 (I), мм;
- температура размягчения по кольцу и шару битума после К-1 и К-2 ($T_{разб}$), °С;
- изменение температуры размягчения после старения битума на выходе К-1 и К-2 (DT), °С.
- содержание кислорода в газах окисления колонны К-1 и К-2 (C_{O_2}), % об.

Важным этапом была подготовка данных действующей битумной установки, включающая обработку пропущенных значений, удаление нерелевантных значений и выбросов (значения, слишком сильно отклоняющихся от остальных), очистку данных от шумов и их масштабирование, чтобы все переменные были в сопоставимых единицах. После обработки статических данных для модели по прогнозированию содержания кислорода в газах окисления осталось 10705 наблюдений, качественных показателей окисленного битума после колонн К-1 и К-2 – 905 наблюдений.

В табл. 1 приведена описательная статистика. Анализ данных таблицы показывает идентичную работу колонн К-1 и К-2. Отличия наблюдаются в значениях расходов сырья, воздуха и соответственно времени окисления, это позволяет сделать вывод, что параметры можно описать одной моделью с учетом конструкционных размеров.

Установлено, что температуры, измеряемые в различных участках колонн, линейно зависимы, и множественные коэффициенты корреляции R^2 составляют не менее 0.997 (рис. 2).

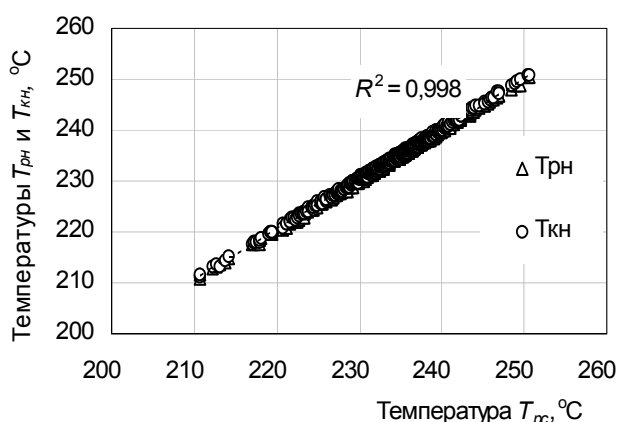


Рис. 2. Зависимость температур низа колонны $T_{ни}$ и $T_{кн}$ от температуры в зоне реакции (середина) колонны $T_{рс}$

Поэтому в модель была включена только одна температура – температура в середине реакционной зоне $T_{рс}$, влияющая на интенсивность процесса окисления. Для построения математической модели был выбран метод множественной линейной регрессии, т.к. он подходит для более сложных взаимосвязей.

Результаты и их обсуждение

Модель регрессии для прогнозирования содержания кислорода (C_{O_2}) в уходящих газах окисления имеет вид:

$$C_{O_2} = 23.94 - 0.5746F_c + 0.00178F_B - 0.161T_{рс} + 0.00195L + 0.0182T_B - 0.194t_{ок}, \quad (1)$$

где F_c – расход сырья (полугудрона) в колонну, т/ч;

F_B – расход воздуха в колонну, м³/ч;

$T_{рс}$ – температура зоны реакции (середина) колонны, °С;

L – уровень от нижнего сварного шва цилиндрической части, мм;

T_B – температура воздуха, °С;

$$t_{ок} = \frac{3.14D^2 \cdot L}{4 \cdot \frac{1000}{1000F_c} \cdot 1000} - \text{время окисления, ч;}$$

D – диаметр колонны, м.

Проверку значимости модели проводили на основании показателей тесноты связи между наблюдаемыми и расчетными значениями C_{O_2} с помощью множественного коэффициента корреляции R^2 . Чем более близок множественный коэффициент корреляции к единице, тем лучше данная модель описывает фактические данные. Для проверки значимости уравнения регрессии применили критерий Фишера.

Коэффициент множественной корреляции R^2 получился равным 0.42, что позволило рассчитать значение критерия Фишера по формуле:

$$F = \frac{R^2}{1-R^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} = \frac{0.42}{1-0.42} \cdot \frac{10703-6-1}{6} = 1286, \quad (2)$$

где $n = 10661$ – количество наблюдений;

$m = 6$ – количество факторов.

Для установления адекватности полученного уравнения регрессии сравнили расчетное значение с критическим значением критерия Фишера. Критическое значения критерия Фишера $F_{кр}(6.10661) = 2.1$, где $F > F_{кр}(6.10661)$, следовательно, регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

В табл. 2 представлены итоги регрессии для зависимой переменной – концентрации кислоро-

Описательная статистика

Параметр	Колонна	Кол-во наблюдений	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Стандартное отклонение
Расход сырья (гудрона) F_c , т/ч	K-1+ K-2	1052	11.3	2	20	5.54
	K-1	586	15.7	2	20	3.03
	K-2	466	5.6	2.29	7.07	0.93
Расход воздуха $F_{\text{в}}$, м ³ /ч	K-1+ K-2	1052	1611	109	3403	912
	K-1	586	2328	288.5	3403	548
	K-2	466	710	109	1515	202
$CP = F_{\text{в}} / F_c$	K-1+ K-2	1052	137.7	15.83	226.6	21.8
	K-1	586	147.4	99.37	189.1	15.2
	K-2	466	125.4	15.83	226.6	22.7
Температура верха колонны $T_{\text{вс}}$, °C	K-1+ K-2	1052	159.8	105	201.3	20.4
	K-1	586	153.3	105	201.3	22.7
	K-2	466	167.9	115	196.8	13.1
Температура зоны реакции (верх) колонны $T_{\text{рв}}$, °C	K-1+ K-2	1052	159.8	105.0	201.3	20.4
	K-1	586	153.3	105.0	201.3	22.7
	K-2	466	167.9	115.2	196.8	13.1
Температура зоны реакции (середина) колонны $T_{\text{рс}}$, °C	K-1+ K-2	1052	231.8	195.7	254.3	7.4
	K-1	586	232.1	210.0	250.6	7.7
	K-2	466	231.3	195.7	254.3	6.8
Температура зоны реакции (низ) колонны $T_{\text{рн}}$, °C	K-1+ K-2	1052	231.4	194.8	254.0	7.2
	K-1	586	232.8	210.8	250.4	6.5
	K-2	466	229.7	194.8	254.0	7.6
Температура низа колонны $T_{\text{н}}$, °C	K-1+ K-2	1052	232.3	195.9	254.1	6.7
	K-1	586	233.0	207.2	250.9	6.6
	K-2	466	231.3	195.9	254.1	6.7
Уровень от нижнего сварного шва цилиндрической части L , мм	K-1+ K-2	1052	12452	9957	14386	924
	K-1	586	13066	9957	14386	741
	K-2	466	11679	10192	12745	407
Температура воздуха $T_{\text{в}}$, °C	K-1+ K-2	1052	39.0	-2.8	78.8	18.7
	K-1	586	39.0	-2.7	78.8	19.2
	K-2	466	39.1	-2.8	75.4	18.0
Содержание кислорода в газах окисления CO_2 , %	K-1+ K-2	914	5.75	0.00	20.42	2.78
	K-1	550	5.98	0.75	20.42	2.59
	K-2	364	5.40	0.00	12.00	3.01
Время окисления $t_{\text{ок}}$, ч	K-1+ K-2	987	12.4	7.1	37.7	4.0
	K-1	521	10.0	7.1	19.6	2.6
	K-2	466	15.2	11.4	37.7	3.3
Температура размягчения окисленного битума по кольцу и шару $T_{\text{разб}}$, °C	K-1+ K-2	1089	56.1	37.4	68.5	3.6
	K-1	586	56.1	46.8	67.4	3.1
	K-2	503	56.1	37.4	68.5	4.2
Глубина проникания иглы окисленного битума при 25 °C P , 0.1 мм	K-1+ K-2	1088	51.8	32.0	205.0	11.8
	K-1	586	51.3	35.0	84.7	7.5
	K-2	502	52.3	32.0	205.0	15.3
Изменение температуры размягчения окисленного битума после старения DT , °C	K-1+ K-2	1087	7.3	4.5	23.7	0.9
	K-1	586	7.2	4.5	23.7	1.0
	K-2	501	7.4	4.5	12.0	0.8
Вязкость условная гудрона при 80 °C с диаметром отверстия 5 мм B , с	K-1+ K-2	1088	80.1	39.0	124.0	12.2
	K-1	540	80.2	39.0	124.0	12.2
	K-2	548	80.0	39.0	124.0	12.3
Температура вспышки гудрона в открытом тигле $T_{\text{вс}}$, °C	K-1+ K-2	1082	322.1	270.0	352.0	7.8
	K-1	537	322.1	270.0	352.0	7.8
	K-2	545	322.1	270.0	352.0	7.8
Температура размягчения гудрона по кольцу и шару $T_{\text{разб}}$, °C	K-1+ K-2	1082	28.0	25.0	33.0	1.3
	K-1	537	28.0	25.0	33.0	1.3
	K-2	545	28.0	25.0	33.0	1.3

да в уходящих газах окисления. Как видно, все рассчитанные значения критерия Стьюдента $t(10661)$ больше критического значения $t_{0.05}(10661) = 1.96$, следовательно, эти коэффициенты значимо отличаются от нуля.

Анализ табл. 2 показывает, что на концентрацию кислорода в газах окисления сильное влияние оказывают расходы сырья (гудрона) и воздуха, причем с ростом расхода сырья концентрация кислорода уменьшается, а с ростом расхода воздуха растет (β). Видно, что с ростом температуры в колонне окисления содержание кислорода в уходящих газах снижается.

Модель регрессии для прогнозирования глубины проникания иглы (Π) для битума имеет вид:

$$\Pi = 171.83 - 0.2772T_{pc} + 0.2466t_{ок} - 0.1259B - 1.7934T_{разг}, \quad (3)$$

где B – вязкость условная полугудрона при 80 °С с диаметром отверстия 5 мм, с;

$T_{разг}$ – температура размягчения полугудрона по кольцу и шару, °С.

Коэффициент множественной корреляции равен $R^2 = 0.22$, а значение критерия Фишера по формуле (2) равен 64 при количестве наблюдений 906 и количестве факторов 4.

Установлено, что критическое значения критерия Фишера $F_{кр}(4.906)=2.38$, тогда $F > F_{кр}(4.906)$, следовательно, регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

В табл. 3 представлены итоги регрессии для зависимой переменной – глубины проникания иглы для битума. Как видно, все рассчитанные значения критерия Стьюдента $t(906)$ больше кри-

тического значения $t_{0.05}(906)=1.96$, следовательно, эти коэффициенты значимо отличаются от нуля. Из таблицы видно, что наибольшее влияние на пенетрацию битума оказывает температура в колонне и температура размягчения гудрона – рост этих параметров приводит к снижению пенетрации. Для прогнозирования температуры размягчения окисленного битума использовали регрессионную зависимость между температурой размягчения битума $T_{разб}$ и пенетрацией Π (рис. 3).

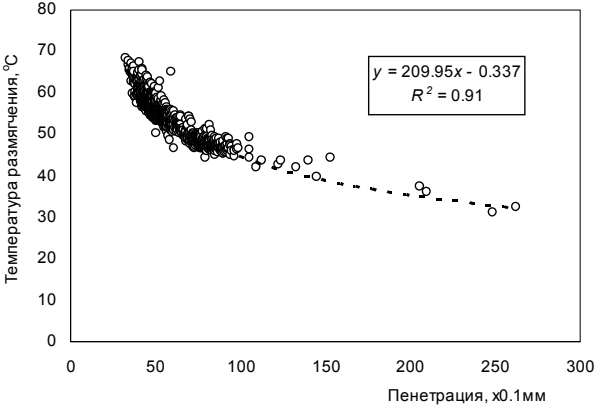


Рис. 3. График зависимости температуры размягчения окисленного битума от величины пенетрации

Показано, что зависимость хорошо описывается математической моделью

$$T_{разб} = 209.95\Pi^{-0.337}. \quad (4)$$

Теснота связи между этими величинами достаточно высокая и множественный коэффициент корреляции между ними составляет $R^2 = 0.91$, что гораздо выше полученного при линейной регрессии ($R^2 = 0.17$). Расчетное значение критерия Фишера равно 6653, а критическое значение

Таблица 2

Итоги регрессии для зависимой переменной CO₂

Члены ур-я	β	Стандартная ошибка β	b	Стандартная ошибка b	$t(10661)$	$t_{0.05}(10661)$
Свободный член	-	-	23.94	0.851302	28.13	1.96
F_c	-1.1649	0.044666	-0.5746	0.022033	-26.08	1.96
F_e	0.6003	0.039251	0.00178	0.000116	15.29	1.96
T_{pc}	-0.4498	0.008672	-0.161	0.003104	-51.87	1.96
L	0.6827	0.011488	0.00195	0.000033	59.43	1.96
T_e	0.1286	0.008197	0.0182	0.00116	15.69	1.96
$t_{ок}$	-0.2869	0.017495	-0.194	0.011816	-16.40	1.96

Таблица 3

Итоги регрессии для зависимой переменной Π

Члены ур-я	β	Стандартная ошибка β	b	Стандартная ошибка b	$t(906)$	$t_{0.05}(906)$
Свободный член	-	-	171.83	12.7001	13.53	1.96
T_{pc}	-0.2341	0.0328	-0.2772	0.0388	-7.14	1.96
$t_{ок}$	0.1199	0.0299	0.2466	0.0616	4.00	1.96
B	-0.1817	0.0383	-0.1259	0.0265	-4.74	1.96
$T_{разг}$	-0.2766	0.0397	-1.7934	0.2572	-6.97	1.96

Итоги регрессии для зависимой переменной П

Члены ур-я	β	Стандартная ошибка β	b	Стандартная ошибка b	$t(907)$	$t_{0.05}(907)$
Свободный член	-	-	-0.7766	0.87394	-0.89	1.96
T_{pc}	0.0976	0.0307	0.01056	0.00332	3.18	1.96
$t_{ок}$	0.1074	0.0306	0.0202	0.00576	3.51	1.96
$T_{разб}$	0.3916	0.0302	0.09544	0.00737	12.95	1.96

Таблица 5

Результаты подбора технологических параметров процесса окисления гудрона

Параметр	Расход сырья	Расход воздуха	Температура зоны реакции (середина) колонны	Уровень от нижнего сварного шва ци- линдрической части (на период пуска)	Темпе- ратура воздуха	Время окисления	Содержание кислорода в газах окисления
К-1							
14.02.2025	18.04	2799.06	233.38	14124.38	44.68	8.89	7.16
Вариант 1	18.00	2376.78	230.2	13403.44	47.13	8.45	6.12
Вариант 2	18.01	2562.12	234.06	14013.97	37.04	8.83	6.76
К-2							
14.02.2025	6.90	532.34	219.27	12164.64	40.85	12.47	7.67
Вариант 1	6.04	716.28	232.25	12127.49	44.19	14.21	6.05
Вариант 2	5.98	962.53	234.92	12068.90	31.92	14.28	5.74

$F_{0.05}(2.6653) = 3$. Таким образом, $F_{0.05}(2.6653) < 6653$, следовательно модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Модель регрессии для прогнозирования изменения температуры размягчения после старения (DT) имеет вид:

$$DT = -0.7766 + 0.01056T_{pc} + 0.09544T_{разб} + 0.0202t_{ок}, \quad (5)$$

Коэффициент множественной корреляции равен $R^2 = 0.17$, а значение критерия Фишера 62 при количестве наблюдений 907 и количестве факторов 3. Критическое значение критерия Фишера $F_{кр}(3.907) = 2.61$, тогда $F > F_{кр}(3.907)$, следовательно, регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

В табл. 4 представлены итоги регрессии для зависимой переменной – изменения температуры размягчения после старения. Как видно, все рас-

считанные значения критерия Стьюдента $t(907)$ больше критического значения $t_{0.05}(907) = 1.96$, следовательно, эти коэффициенты значимо отличаются от нуля. Однако для свободного члена $t(907) < t_{0.05}(907)$.

При работе установки 14.02.2025 на сырье с условной вязкостью при 80°C 70 с и температурой размягчения 27 °C содержание кислорода в газах окисления превышали нормы технологического регламента (не более 7,0 % об.). Используя математическую модель (1) были подобраны параметры технологического режима, которые позволили обеспечить регламентное содержание кислорода в газах окисления (табл. 5).

Таким образом, полученные математические модели позволяют управлять процессом промышленного производства окисленных битумов и прогнозировать физико-химические свойства готовой продукции в зависимости от исходного состава сырья и параметров ведения процесса.

Литература

1. Об утверждении перечней мероприятий по осуществлению дорожной деятельности в 2023–2027 годах в отношении автомобильных дорог общего пользования федерального, регионального, межмуниципального и местного значения: распоряжение Правительства РФ от 20.06.2022 №1601-р // Собрание законодательства РФ. – 2022. – Ст.4530.
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
3. Пряхин В.Н., Карапетян М.А., Андреев В.Д. Методы, модели и средства математического моделирования технологических процессов // Международный технический журнал. – 2023. – №1(87). – С.36-45.

References

1. *Ob utverzhdenii perechny meropriyatiy po osushhestvleniyu dorozhnoy deyatel'nosti v 2023–2027 godakh v otnoshenii avtomobil'nykh dorog obshhego pol'zovaniya federal'nogo, regional'nogo, mezhmunicipal'nogo i mestnogo znacheniya: rasporyazhenie Pravitel'stva RF ot 20.06.2022 №1601-r* [On approval of the lists of measures for the implementation of road activities in 2023–2027 in relation to public roads of federal, regional, inter-municipal and local significance: Order of the Government of the RF of June 20, 2022 no.1601-r]. *Sobranie zakonodatel'stva RF* [Collection of Legislation of the Russian Federation], 2022, Art. 4530.
2. Gun R.B. *Neftjanye bitумы* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 432 p.

4. Звонарев С.В. Основы математического моделирования. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2019. – 112 с.
5. Караулова А.В., Базилевский М.П. Применение регрессионного анализа при решении реальных задач технического характера // Молодая наука Сибири: электрон. науч. журн. – 2020. – №3(9). – С.229-236.
6. Evdokimova N.G., Murtazin F.R., Tselishchev I.V. Regression analysis of operation at modified road bitumen unit // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – №3. – С.18-19.
7. Евдокимова Н.Г., Шишкина О.Ю., Муртазин Ф.Р., Левина Т.М., Муталлапов Р.Н., Старцева Е.В. О Совершенствование процесса производства нефтяных битумов методами математического моделирования // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2024. – №4. – С.194-217.
8. Evdokimova N.G., Murtazin F.R., Makhmutova A.R. Identification of technological parameters process of petroleum road bitumen by mathematical modeling // Processes of Petrochemistry and oil Refining. – 2024. – №2. – Pp.498-506.
3. Pryakhin V.N., Karapetyan M.A., Andreev V.D. *Metody, modeli i sredstva matematicheskogo modelirovaniya tekhnologicheskikh protsessov* [Methods, models and tools of mathematical modeling of technological processes]. *Mezhdunarodnyi tekhnicheskii zhurnal* [International technical journal], 2023, no.1(87), pp.36-45.
4. Zvonarev S.V. *Osnovy matematicheskogo modelirovaniya* [Fundamentals of Mathematical Modeling]. Ekaterinburg, Ural State University Publishing House, 2019, 112 p.
5. Karaulova A.V., Bazilevskiy M.P. *Primenenie regressiionnogo analiza pri reshenii real'nykh zadach tekhnicheskogo kharaktera* [The use of regression analysis in solving real-world technical problems]. *Molodaya nauka Sibiri: elektronnyi nauchnyi zhurnal* [Young Science of Siberia: an electronic scientific journal], 2020, no.3(9), pp.229-236.
6. Evdokimova N.G., Murtazin F.R., Tselishchev I.V. [Regression analysis of operation of a modified paving asphalt production plant]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2001, vol.37, no.3, pp.163-166.
7. Evdokimova N.G., Shishkina O.Ju., Murtazin F.R., Levina T.M., Mutallapov R.N., Startseva E.V. *O Sovershenstvovanie protsessa proizvodstva neftyanykh bitumov metodami matematicheskogo modelirovaniya* [On the improvement of the production process of petroleum bitumen by mathematical modeling methods]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoye delo* [Electronic scientific journal Oil and Gas Business], 2024, no.4, pp.194-217.
9. Evdokimova N.G., Murtazin F.R., Makhmutova A.R. [Identification of technological parameters process of petroleum road bitumen by mathematical modeling]. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2024, no.2, pp.498-506.

И. А. Кабыш (магистрант) ^а, Р. Ф. Ахметов (к.т.н., доц.) ^а, А. Р. Набиева (к.т.н., доц.) ^а,
Н.А. Шамова (к.т.н., доц.) ^а, И. Г. Ибрагимов (д.т.н., проф.) ^б

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ СЖИЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Технология нефти и газа»,

^б кафедра «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: albena90@mail.ru

I. A. Kabysh, R. F. Akhmetov, A. R. Nabieva, N. A. Shamova, I. G. Ibragimov

MODERN METHODS OF OPTIMIZATION OF NATURAL GAS LIQUEFACTION TECHNOLOGY

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: albena90@mail.ru

Представлен обзор современных подходов к оптимизации технологии сжижения природного газа. Рассматриваются существующие технологические схемы, их энергетические характеристики, а также методы повышения энергоэффективности, включая термодинамическую оптимизацию, численное моделирование и применение алгоритмов машинного обучения. Обоснована необходимость интеграции цифровых решений в проектирование и эксплуатацию СПГ-установок. Приведен анализ тенденций развития технологий на ближайшие годы.

Ключевые слова: алгоритмы оптимизации; Aspen HYSYS; машинное обучение; математическое моделирование; оптимизация технологических процессов; пинч-анализ; сжижение природного газа; смешанные хладагенты; термодинамическая оптимизация; цифровой двойник; энергетический анализ; энергетическая эффективность

В последние десятилетия сжиженный природный газ (СПГ) стал важным элементом формирования глобального энергетического рынка. Благодаря высокой концентрации энергии и удобству транспортировки, СПГ активно применяется для обеспечения энергетических потребностей как в промышленно развитых странах, так и в регионах с ограниченной инфраструктурой. Современные достижения в области развития технологий сжижения позволили вывести на рынок как крупнотоннажные, так и малотоннажные установки, ориентированные на локальные потребности.

Развитие данных технологий является ответом на вызовы глобального рынка СПГ, для кото-

The article presents an overview of modern approaches to optimizing natural gas liquefaction technology. It considers existing process flow charts, their energy characteristics, and methods for improving energy efficiency, including thermodynamic optimization, numerical modeling, and the use of machine learning algorithms. The need to integrate digital solutions into the design and operation of LNG plants is substantiated. An analysis of technology development trends for the coming years is provided.

Key words: optimization algorithms; Aspen HYSYS; machine learning; mathematical modeling; process optimization; pinch analysis; natural gas liquefaction; mixed refrigerants; thermodynamic optimization; digital twin; exergy analysis; energy efficiency

рого характерны растущая конкуренция и повышенное внимание к экологической эффективности. В этих условиях снижение энергоемкости производства становится ключевым фактором конкурентоспособности проектов ¹. Дополнительной причиной для оптимизации служит растущий интерес к утилизации побочных ресурсов, таких как холодная энергия регазификации, что позволяет не только повысить общий КПД, но и создать дополнительные статьи дохода ².

Однако одним из основных недостатков большинства современных схем сжижения является их высокая энергоемкость. Потери энергии могут возникать в теплообменных и компрессионных узлах, в сложности подбора оптимального состава хладаген-

Дата поступления 24.08.25

тов, а также в трудности управления процессами при переменных внешних условиях.

Для повышения эффективности и снижения затрат на производство СПГ используются различные подходы к оптимизации технологических схем, такие как термодинамический анализ, математическое моделирование, применение современных инженерных программ, а также алгоритмические и интеллектуальные методы, включая элементы машинного обучения.

Цель настоящей статьи – проведение систематизированного обзора современных методов оптимизации технологии сжижения природного газа, определение их преимущества, ограничения и области применения, а также обозначение направления дальнейшего развития этой области.

Любой метод оптимизации проектирования выбирается на основе задачи оптимизации. Эту задачу оптимизации можно классифицировать, например, по целям (одна или несколько), по наличию ограничений, по степени определенности (детерминированные или стохастические). Успешность оптимизации зависит от того, насколько правильно сформулирована задача: определены функции, ограничения, переменные, границы и учтены неопределенности. В задаче различают переменные и параметры. Как правило, в качестве ключевых проектных переменных выбираются расход компонентов хладагента, рабочее давление (например, давление конденсации) и давление испарения, а также рабочие температуры. В качестве ограничений при оптимизации процесса СПГ выбираются минимальное значение внутренней температурного приближения в диапазоне 1–3 °С в основном криогенном теплообменнике СПГ и нулевая фракция жидкости на входе каждого компрессора³.

После того как определены ключевые цели, переменные и ограничения оптимизации процесса СПГ, следующим шагом является рассмотрение конкретных схем сжижения газа. Знание особенностей этих схем позволяет выбрать оптимальные параметры работы и определить, какие переменные будут наиболее значимыми для достижения поставленных целей.

Технологии СПГ можно разделить на три основных типа: каскадная технология, технология со смешанным хладагентом (MR) и технология на основе расширителя (EXP). Наиболее широко распространены следующие схемы: C3MR (Propane Pre-cooled Mixed Refrigerant), SMR (Single Mixed Refrigerant), DMR (Dual Mixed Refrigerant), Cascade и схемы на основе турбодетандеров^{3–7}.

Каскадная технология представляет собой многоступенчатый процесс охлаждения газа с ис-

пользованием различных хладагентов, которые применяются последовательно, чтобы обеспечить плавный переход к температуре сжижения. Это делает процесс высокоэффективным, надежным и дает возможность вариативности использования хладагентов для оптимизации процесса. Однако сложная конструкция данной схемы не только увеличивает ее стоимость, но и может потребовать больше места на производственной площадке. Среди примеров каскадного процесса выделяют технологии Cascade, разработанную компанией ConocoPhillips, и Арктический каскад компании Новатэк^{4, 8, 9}.

Технология C3MR занимает одно из ведущих мест среди промышленных процессов сжижения природного газа. Ее принцип основан на сочетании предварительного охлаждения пропаном с трехконтурным циклом на смешанном хладагенте. Компания Air Products & Chemicals внедрила этот процесс в ряде международных проектов, включая объекты в Брунее, ОАЭ, Алжире и Индонезии.

К основным преимуществам C3MR относят устойчивую работу и способность масштабироваться под разные производственные мощности. При этом технология требует крупногабаритных теплообменников и значительных энергозатрат на сжатие пропана, что снижает ее привлекательность для малотоннажных установок^{5, 10}.

Технология SMR широко распространена в мировой практике. Например, рядом патентов на цикл SMR обладает компания Black & Veatch (США). Компания Air Products & Chemicals Inc. использует процесс в нескольких проектах в Ливии и Китае.

В схеме SMR используется один контур со смешанным хладагентом, который обеспечивает как предварительное, так и основное охлаждение. Это упрощает конструкцию установки и снижает капитальные затраты, однако влечет за собой меньшую гибкость настройки температурных режимов. SMR часто применяется на малотоннажных СПГ-заводах, в частности в регионах с ограниченным энергоснабжением или при использовании СПГ в качестве моторного топлива⁶.

DMR представляет собой комбинацию двух циклов, каждый из которых работает на своей смеси хладагентов. Первый контур выполняет предварительное охлаждение, второй – доводит газ до температуры сжижения. Это позволяет оптимально распределить холодильную нагрузку и повысить энергоэффективность всей установки. DMR-установки используются преимущественно в арктических и холодных регионах, поскольку такие климатические условия дополнительно способствуют снижению энергозатрат. Вместе с тем, дан-

ная схема требует более сложного управления составами хладагентов и технически более сложна в реализации ^{4, 7}.

Процессу ЕХР, основанному на использовании одного расширителя, уделяется все больше внимания, поскольку он прост и подходит для небольших производств.

Процесс сжижения природного газа при расширении реализуется путем охлаждения по обратному циклу Брайтона с использованием детандера для адиабатического расширения. Газ работает в расширителе, достигая таким образом цели охлаждения. Выходная работа детандера используется для привода компрессора в процессе сжижения в целях энергосбережения. В качестве рабочей жидкости расширения могут использоваться хладагенты, такие как азот или ПГ, среди которых азот или метан наиболее широко используются в качестве основного хладагента для цикла расширения ^{3, 11}.

Эффективность процессов сжижения природного газа во многом зависит от того, насколько грамотно организовано распределение потоков тепла и холода, а также насколько минимизированы термодинамические потери. В современном инженерном анализе широко применяются различные методы термодинамической оценки, которые помогают выявить энергетические «узкие места» и определить возможности для повышения КПД. Наиболее популярными среди них являются пинч-анализ и эксергетический анализ.

Пинч-анализ представляет собой системный термодинамический метод оптимизации теплообменных сетей. Его главная задача – снизить энергопотребление за счет максимально эффективного внутреннего теплообмена между различными потоками. В рамках СПГ-технологий этот метод особенно полезен при проектировании блоков охлаждения, где задействовано большое число теплообменных аппаратов, а также при интегрировании с другими технологическими процессами. Применение пинч-анализа позволяет определить минимальные допустимые температурные перепады; выявить пинч-точки – участки с наибольшими энергетическими потерями; рассчитать минимальные величины теплоподводов и теплоотводов; оптимизировать конструкцию и расположение теплообменников с учетом распределения температурных режимов. В современных проектах СПГ пинч-анализ часто интегрируется с моделированием в HYSYS ^{12, 13}.

В работе ¹⁴ подробно описывается разработка модели многопоточного теплообменника процесса СПГ на основе пинч-анализа, называемой пинч-моделью, и использование этой модели для быстрой оптимизации криогенных процессов. Модель была интегрирована в одноступенчатый

цикл смешанного хладагента, оптимизированный с целью максимизации прибыли процесса. Результаты оптимизации и время были сравнены с эталонным случаем.

Оптимизация увеличила прибыль на 41%. Сокращение времени оптимизации, полученное с помощью пинч-модели, по сравнению с эталонным случаем составило 60%, что свидетельствует о хорошем потенциале использования данного инструмента для быстрой оптимизации криогенных процессов ¹⁴.

В работе ¹⁵ был предложен метод утилизации так называемой холодной энергии, которая образуется при регазификации СПГ. Для максимального эффективного использования холодной энергии был применен метод пинч-анализа. Этот инструмент позволил провести термодинамическую интеграцию процессов, оптимально согласовав «холодные» потоки (от регазификации СПГ) с «горячими» потоками технологических процессов, требующих охлаждения.

Основой предложенного решения стал двухступенчатый каскадный процесс. Его суть заключается в многоуровневом использовании холода: высокопотенциальный холод (низкие температуры) утилизируется в наиболее энергоемких процессах, а затем низкопотенциальный холод (менее низкие температуры) последовательно применяется в других целях. Такой подход позволяет избежать термодинамических потерь, неизбежных при одноступенчатом использовании.

В данном исследовании каскад был интегрирован с процессом криогенного разделения воздуха – высокоэнергетической технологией, требующей глубокого охлаждения.

Результаты показали, что даже после обеспечения холодом цикла разделения воздуха, система сохраняет значительный холодовой потенциал. Было установлено следующее:

- температура точки пинча в системе после осуществления технологического процесса составляет минус 150 °С. Это указывает на то, что термодинамический потенциал холода далеко не исчерпан.

- мощность остаточной холодовой энергии была количественно оценена и составила 44.6 кВт. Эта энергия может быть утилизирована – например, в системах кондиционирования, промышленного охлаждения или в других низкотемпературных технологических циклах.

Подобные исследования описаны в работах ^{16, 17}, где регазификация СПГ обеспечивает холод для гибридных систем. С помощью пинч-анализа оптимизируется сеть теплообмена многопоточного теплообменника.

Авторы ¹⁸ предлагают процесс совместного производства гелия и СПГ (He-LNG). Основная цель – максимальное извлечение ценного гелия (содержание в природном газе обычно 0.05–0.5 %) при минимальном увеличении энергозатрат на основное производство. Ключевые параметры были оптимизированы на основе пинч-анализа. С помощью такого метода оптимизации было установлено, что процесс He-LNG может достичь этой цели за счет извлечения гелия путем ректификации под высоким давлением и низкой температурой газа из СПГ.

Посредством пинч-анализа было установлено, что при температуре пинч-точки в холодильной камере выше 3 °C процесс становится более производительным и энергоэффективным по сравнению с аналогами ^{17, 18}.

Эксергетический (или эксергийный) анализ основан на понятии эксергии – части энергии, которая может быть преобразована в полезную работу при заданных условиях окружающей среды. Эксергетический подход позволяет оценить качество энергии и точно локализовать необратимые потери в системе, в то время как пинч-анализ направлен на минимизацию потребления энергии путем оптимального распределения тепла между процессами.

В холодильных установках с комплексными хладагентами задача определения эксергии вещества сводится к определению максимальной работы, которую система может выполнить при переходе из заданного состояния в состояние с нулевыми параметрами. Эксергия хладагента делится на три компонента по видам взаимодействия с окружающей средой: термическое (температура), деформационное (давление) и химическое (химический потенциал), при этом последние требуют обмена массой с внешней средой. Особенно важно применять эксергетику при сравнении альтернативных схем или при оценке гибридных решений, таких как комбинации DMR и схема с турбодетандером ^{19, 20}.

Эксергетический анализ является мощным инструментом для оценки эффективности энергетических систем, позволяя не только определить величину необратимых потерь, но и выявить их природу. В работе ²¹ рассматривается применение этого метода к пяти различным процессам сжижения природного газа (СПГ), включая SMR (Single Mixed Refrigerant), C3MR (Propane Precooled Mixed Refrigerant) и DMR (Dual Mixed Refrigerant).

Исследование показало, что наибольшие эксергетические потери в процессах сжижения связаны с компрессорами и теплообменниками. Например, в процессе SMR-Linde компрессор теряет 13 676.44 кВт эксергии при КПД 79.63%, а два теп-

лообменники – 12 291.31 кВт и 12 811.30 кВт соответственно. Аналогичная картина наблюдается в процессе C3MR, где компрессор демонстрирует потери 9 840.40 кВт при КПД 77.27%. Эти данные подтверждают, что компрессоры являются ключевыми источниками неэффективности в циклах сжижения. Подобные исследования о применении энергетического и эксергетического анализа проводились в работах ^{10, 22}.

Современные программы для моделирования и инженерное ПО позволяют не только воссоздавать реальные технологические схемы, но и проводить сценарный анализ, определять чувствительность параметров, подбирать составы хладагентов и выполнять автоматизированную оптимизацию.

Наиболее широко применяемыми программными продуктами в этой области являются Aspen HYSYS, Aspen Plus, PRO/II и другие. Наиболее популярным в сфере СПГ является Aspen HYSYS, поскольку он позволяет моделировать как простые, так и сложные схемы сжижения с точным учетом фазовых переходов, энергетических потоков и динамики процессов.

В рамках моделирования процессов сжижения возможно:

- 1) рассчитывать энергетические и массовые балансы;
- 2) подбирать оптимальные температуры, давления и составы хладагентов;
- 3) строить тепловые профили установок;
- 4) анализировать устойчивость схем при изменении входных параметров;
- 5) интегрировать модели с внешними алгоритмами (например, на языке Python) для расширенной оптимизации ²³.

В частности, Aspen HYSYS позволяет реализовывать пользовательские сценарии с Python. Это открывает возможности для построения моделей, где симулятор рассчитывает термодинамику и баланс, а внешние интеллектуальные алгоритмы подбирают параметры в реальном времени.

Дополнительно, программные продукты Aspen Energy Analyzer и Aspen Exchanger Design and Rating применяются для детальной оптимизации теплообменников, включая:

- 1) подбор геометрических размеров;
- 2) оценку потерь давления и коэффициента теплопередачи;
- 3) выбор конфигурации потоков (противоток, перекрестный поток и др.) ⁸.

Автор ²⁴ разработал модель работы установок SMR с использованием программного обеспечения HYSYS. Оптимизированными переменными являются расход и состав смешанного хладагента, а целевой функцией является минимизация

энергопотребления. Расчеты проведены при переменной температуре окружающей среды. Результаты показывают, что путем подбора оптимальных условий работы установки и параметров хладагента можно добиться снижения энергопотребления.

В работе ²⁵ представлено исследование того, в какой степени программное обеспечение для моделирования процесса Aspen HYSYS способно решить и оптимизировать установку переработки природного газа в товарный газ (СПГ) с концепцией эксергетического анализа. Рассматривались два метода моделирования теплообменника: метод конечной точки, который фокусируется только на входных и выходных параметрах потоков, и метод взвешенной модели, который разбивает теплообменник на сегменты (интервалы) вдоль пути потоков.

Моделирование в Aspen HYSYS подтвердило, что подход с использованием модели теплообменника с конечной точкой позволяет достичь требуемой температуры точки росы товарного газа и обеспечивает более стабильную работу установки с меньшим уровнем необратимости (эксергетического разрушения) по сравнению со взвешенным подходом.

Применение концепции эксергии-пинча позволило идентифицировать ключевые источники неэффективности. Наибольшие потери эксергии наблюдаются в дроссельных клапанах и теплообменниках (КПД до 13–76 %), что указывает на целевые области для дальнейшей оптимизации.

Текущая модель демонстрирует чувствительность к образованию гидратов и содержанию тяжелых углеводородов. Для повышения точности и реалистичности результатов рекомендуется использование новейших версий Aspen HYSYS с интегрированными инструментами оптимизации и анализа, а также учет переменных расходов ²⁵.

В условиях усложнения технологических схем и роста требований к энергоэффективности все большую роль в оптимизации процессов сжижения природного газа начинают играть интеллектуальные методы, включая алгоритмические подходы, машинное обучение и гибридные вычислительные модели ^{26, 27}. Их применение позволяет находить оптимальные параметры процессов даже в условиях высокой размерности и нелинейности модели, где традиционные методы становятся неэффективными.

В инженерной практике давно применяются методы численной оптимизации – градиентный спуск, метод Ньютона, метод Лагранжа и др. Они хорошо работают при наличии аналитически описанных функций, но имеют ограничения при работе с многопараметрическими задачами и нелинейными зависимостями в моделях СПГ.

Более гибкими в этом контексте являются эвристические методы, например, генетические алгоритмы (GA), метод роя частиц (PSO), метод поиска вихрей.

Эти методы не требуют наличия производных и могут использоваться в связке с программами, такими как Aspen HYSYS. Например, можно построить скрипт, в котором алгоритм генерирует комбинации параметров (давления, температуры, состава хладагента), HYSYS рассчитывает эффективность, а затем алгоритм корректирует параметры на основе результата.

В рамках исследования ²⁸ была предложена комплексная модель, нацеленная на максимизацию генерации энергии на подобных установках. Ключевой особенностью работы стало использование генетического алгоритма (GA) для оптимизации многокомпонентного состава. Поскольку испаряющийся СПГ представляет собой смеси легких углеводородов, их свойства с высокой точностью моделировались с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона.

Методология исследования включала проведение детального термодинамического анализа и эксергетического подхода. Для моделирования и оптимизации был реализован мощный вычислительный гибрид: процесс моделирования в Aspen HYSYS был напрямую сопряжен с решателем на основе GA в Matlab. Это позволило провести масштабное исследование влияния вариаций в составе рабочего тела на общий тепловой КПД системы.

Важнейшим результатом проведенной оптимизации стало демонстративное повышение производительности комбинированного цикла на 58.4% по показателю полезной работы. Данный результат не только подтверждает высочайший потенциал генетических алгоритмов в решении многопараметрических задач оптимизации в энергетике, но и устанавливает новый ориентир по эффективности для технологий рекуперации холодной энергии СПГ.

В то время как рекуперация холода является ключом к энергоэффективности на терминалах приема СПГ, не менее сложной задачей остается эффективное и гибкое сжижение самого природного газа (ПГ) на этапе производства. Стандартные процессы сжижения часто спроектированы под фиксированные параметры сырья, что приводит к значительным потерям эффективности при работе с газом из различных месторождений, состав и давление которого могут сильно варьироваться.

Для решения этой проблемы в работе ²⁹ предлагается инновационный подход на стыке искусственного интеллекта (ИИ) и традиционного процессного моделирования. В отличие от классичес-

ких методов оптимизации, авторы разработали и обучили искусственную нейронную сеть с использованием современного алгоритма оптимизации роя частиц (PSO). Этот гибридный метод (PSO-ANN) был впервые применен для прогнозирования рабочих параметров процесса сжижения с одним смешанным хладагентом (SMR) при изменяющихся условиях входящего ПГ.

Методология включала валидацию прогнозов модели путем интеграции с промышленным стандартом – программным пакетом Aspen HYSYS. Целевой функцией являлась общая мощность сжижения при строгом ограничении на ключевой параметр теплового перепада – минимальное температурное приближение (MITA) в диапазоне от 1 до 3 °C.

Предложенная гибридная модель PSO-ANN продемонстрировала высокую прогнозную способность с успешностью в 80% случаев, превзойдя традиционные нейросетевые модели, обученные по методу обратного распространения ошибки. Также модель доказала свою практическую ценность, обеспечив возможность гибкого проектирования и управления процессом SMR в широком диапазоне давлений и температур поступающего газа. Гибкость подхода позволяет инженерам настраивать параметры модели для достижения более высоких значений MITA, что критически важно для перевода теоретических набросков в практическое русло и проектирования более эффективных установок.

Особого внимания заслуживает применение современных метаэвристических алгоритмов, превосходящих по эффективности классические подходы. В исследовании ³⁰ впервые для этой цели был применен метаэвристический алгоритм поиска вихрей (Vortex Search Algorithm). Задача оптимизации процесса с одним смешанным хладагентом (SMR) является многопараметрической и нелинейной, а необратимость процесса, вызванная эксергетическими потерями, напрямую влияет на общую энергоэффективность.

Методология работы заключалась в совместном использовании средств процессного моделирования и метаэвристической оптимизации. Детализированная модель процесса SMR была построена в Aspen Hysys, после чего была установлена связь с алгоритмом поиска вихрей, реализованным в Matlab. В качестве переменных оптимизации алгоритм определял оптимальные значения расходов компонентов смешанного хладагента и рабочих давлений в контуре. Критерием оптимизации служила минимально необходимая энергия на сжижение, что напрямую связано с уменьшением эксергетических разрушений.

В то время как эвристические алгоритмы эффективно решают задачи оптимизации в рамках детерминированной модели, машинное обучение открывает новые возможности для работы с неопределенностью, большими данными и созданием сверхбыстрых суррогатных моделей. Его применение в технологиях СПГ можно разделить на три основных направления: создание суррогатных моделей для ускорения расчетов; решение обратных задач проектирования; прогнозная аналитика и управление в режиме реального времени.

Вычислительно сложные физические модели, реализованные в программных комплексах (Aspen HYSYS), заменяются на быстрые и легкие ML-модели, обученные на данных, полученных в результате тысяч заранее проведенных симуляций. Это позволяет проводить глобальную оптимизацию, анализ чувствительности и сценарное моделирование, вычислительная стоимость которых при использовании традиционных методов была бы высокой ³¹.

В качестве ключевых методов используются глубокие нейронные сети (DNN), регрессионные модели (Random Forest, XGBoost), а также более специализированные архитектуры, такие как генеративно-сопоставительные сети (GAN), используемые для генерации новых реалистичных данных.

В работе Alimardani et al. ³¹ была разработана глубокая нейронная сеть (DNN), выступающая в роли суррогатной модели для процесса сжижения со смешанным хладагентом. Модель была обучена на массиве данных объемом более 1 млн точек, сгенерированных через COM-интерфейс Aspen HYSYS. Результаты показали исключительную точность ($R^2 = 99.63\%$ для предсказания эксергетических потерь) и ускорение вычислений в ~1 млн раз по сравнению с прямым моделированием в Aspen HYSYS. Это позволило авторам провести исчерпывающий глобальный поиск оптимума с помощью генетического алгоритма и добиться снижения эксергетических потерь на 8.9%.

Основная сложность заключается в необходимости создания репрезентативной обучающей выборки, достаточно широко охватывающей пространство параметров. Кроме того, суррогатные модели являются «черными ящиками» и могут выдавать физически нереалистичные результаты за пределами обученной области, что требует внимательной валидации.

В отличие от прямой оптимизации, где по заданным параметрам ищется результат, ML решает обратную задачу: по заданному целевому результату (например, желаемому температурному профилю) модель предсказывает необходимые входные параметры (состав хладагента, давления).

Для решения такой задачи применяются: сверточные нейронные сети (CNN) для анализа одномерных сигналов (кривых кипения), а также методы регрессии для прямого предсказания мольных долей компонентов.

В исследовании ³² была предложена 1D-CNN для решения задачи подбора состава смешанного хладагента (СХА) по заданной изобарной кривой кипения. Модель была обучена на синтетическом датасете из 1 млн+ составов, рассчитанных методом Монте-Карло. Обученная сеть продемонстрировала способность точно решать обратную задачу, превзойдя по скорости и точности традиционные методы оптимизации (k-NN, SQP), используемые в UniSim. Это открывает путь к созданию систем оперативного управления составом хладагента непосредственно на действующем производстве.

Качество решения полностью зависит от полноты и сбалансированности обучающего датасета. Модель не может предложить состав, принципиально отличный от примеров в обучающих данных. Кроме того, существует риск физической нереализуемости предсказанного состава, что требует интеграции физических ограничений непосредственно в процесс обучения модели.

ML-алгоритмы используются для анализа реальных эксплуатационных данных с датчиков установки в режиме, приближенном к реальному времени. Цель – переход от планового и реактивного обслуживания к предсказательному и от статической оптимизации к адаптивной.

Основными инструментами являются: рекуррентные нейронные сети (RNN, LSTM) для анализа временных рядов, методы классификации для диагностики аномалий, а также обучение с подкреплением (Reinforcement Learning, RL) для автономного управления.

В специализированных исследованиях, подобных работе ³³, подробно обоснована высокая актуальность и сложность внедрения предиктивного обслуживания для критически важного и дорогостоящего оборудования плавучих заводов по производству СПГ (FLNG-установок). Практическая реализация этих подходов и их эффективность были продемонстрированы ранее, о чем, в частности, сообщалось в отраслевых публикациях ³⁴, где применение ML-алгоритмов позволило значительно повысить точность диагностики и сократить эксплуатационные расходы.

На сегодняшний день применение искусственного интеллекта для управления целостностью активов превратилось в ключевой тренд, что отражено в современных обзорах ^{27, 35, 36}. Речь идет об анализе потоковых данных с датчиков для предсказания состояния оборудования и быстрой

оптимизации режимов. Например, рекуррентные сети (LSTM) могут прогнозировать риск образования гидратов или падение эффективности теплообмена за несколько часов до события, позволяя принять предупредительные меры. В связке с цифровыми двойниками ³⁷ ML способен реконструировать полную картину процесса по ограниченными данным. Работы 2024 г. показывают, что фокус сместился с точечных решений на создание комплексных систем, использующих AI для прогнозирования остаточного ресурса, оптимизации ремонтных кампаний и управления рисками в масштабах всего предприятия.

Однако это направление предъявляет самые строгие требования: модели должны быть не только точными, но и максимально надежными и интерпретируемыми, поскольку их решения напрямую влияют на безопасность и бесперебойность многомиллиардных активов.

Рассмотренные методы оптимизации (от термодинамических до алгоритмов машинного обучения) закономерно интегрируются в новую парадигму управления технологическими процессами – концепцию цифровых двойников (ЦД). Они становятся той самой средой, где объединяются физическое моделирование, данные и интеллектуальные алгоритмы, создавая основу для полноценной цифровой трансформации отрасли ^{35, 36}.

Как подчеркивается в исследовании ³⁶, для нефтегазовой отрасли ЦД сулят революционные возможности – от прогнозного обслуживания до оптимизации капитальных затрат.

В работе ³⁷ предложена трехуровневая архитектура ЦД для мониторинга температурных полей резервуаров СПГ, сочетающая данные волоконно-оптических датчиков (FBG), конечно-элементные модели и инструменты визуализации. Это позволяет реконструировать полную картину процесса по ограниченными данным и выявлять аномалии.

Развитие идет в сторону создания «двойников-близнецов» всего СПГ-завода. Как демонстрирует исследование ³⁹ на примере гибридной энергетической системы, цифровой двойник позволяет перейти от точечной оптимизации к сквозной оптимизации жизненного цикла объекта, интегрируя модели оборудования, прогнозы нагрузок и рыночные условия для принятия стратегических решений в режиме реального времени.

Преодолеть ограничения «черного ящика» ML-моделей и обеспечить физическую осмысленность их предсказаний призваны гибридные подходы. Physics-Informed Neural Networks (PINNs) и другие методы встраивают фундаментальные законы сохранения непосредственно в архитектуру нейронной сети. Это позволяет создавать досто-

верные суррогатные модели даже в условиях недостатка данных, обеспечивая точность на участках, не представленных в обучающей выборке. Ярким примером успешного применения данного подхода является работа ⁴⁰, где PINN были использованы для ускоренного и более точного моделирования и дизайна операций газ-в-жидкость, что демонстрирует прямой потенциал метода для смежных задач сжижения природного газа.

Методы машинного обучения для подобной оптимизации продолжают активно развиваться, в том числе и для аддитивных технологий ³⁹, что подтверждает общность тренда.

Следующий шаг после предиктивного обслуживания переход к автономному управлению. Обучение с подкреплением (Reinforcement Learning, RL), где модель учится находить оптимальную стратегию через взаимодействие со средой (цифровым двойником), является ключевым инструментом. Фундаментом для этого служит создание надежных и рационализированных систем контроля безопасности, исключающих перегрузку оператора ложными тревогами ⁴¹.

RL-агенты могут управлять сложными нелинейными процессами, адаптируясь к изменяющимся условиям, максимизируя энергоэффективность и минимизируя износ оборудования. Практическим примером движения в этом направлении служат разработки систем сквозного обнаружения утечек для целенаправленного технического обслуживания на заводах СПГ ⁴², что является фундаментом для последующего построения систем автономного реагирования. Наиболее продвинутые разработки, такие как risk-aware цифровой двойник для планирования работы LNG-терминала на основе глубокого RL ⁴³, демонстрируют принципиальную возможность построения систем принятия решений, учитывающих не только экономическую эффективность, но и факторы риска.

Основная сложность – обеспечение безопасности и надежности (Safe RL). Действия агента должны быть строго ограничены физическими и технологическими рамками, а его решения – поддаваться интерпретации человеком-оператором.

Оптимизация перестает ограничиваться рамками завода. Идея динамической оптимизации всей цепочки создания стоимости СПГ, от добычи до рынка, является давней целью ⁴⁴, но не так дав-

но она стала реализуемой на практике. Современные исследования ⁴⁵ показывают, что сквозная оптимизация, включающая не только экономические, но и экологические показатели, становится ключевым трендом.

Цифровые двойники отдельных активов интегрируются в «цифрового близнеца» всей цепочки. Это позволяет принимать решения в режиме реального времени: перенаправлять потоки газа, менять режимы работы установок для максимизации прибыли и минимизации углеродного следа, как это было показано для отдельных систем ^{39, 45}.

Таким образом, развитие методов оптимизации технологий сжижения природного газа следует общему тренду цифровизации, движется от изолированных решений к комплексным системам на базе цифровых двойников и сулит переход к автономным, самооптимизирующимся и экологически ориентированным производствам будущего ⁴⁵.

Проведенный обзор современных методов оптимизации технологий сжижения природного газа показал, что повышение эффективности СПГ-процессов требует комплексного подхода, включающего как термодинамический анализ, так и использование цифровых инструментов.

Традиционные методы, такие как пинч- и эксергетический анализ, остаются основой для выявления узких мест и снижения энергетических потерь, тогда как моделирование в специализированных программных комплексах (Aspen HYSYS, Aspen Plus) обеспечивает точное воспроизведение процессов и поиск оптимальных режимов работы.

Алгоритмические и интеллектуальные методы, включая машинное обучение и гибридные вычислительные модели, открывают новые возможности для автоматизации и адаптивного управления установками.

Перспективным направлением развития является интеграция цифровых двойников, позволяющая объединить моделирование, анализ данных и интеллектуальное управление в единую систему. Таким образом, оптимизация технологий сжижения природного газа сегодня переходит из области локальных инженерных решений в сферу комплексной цифровой трансформации отрасли, что будет определять ее конкурентоспособность в ближайшие десятилетия.

Литература

1. Adekoya O. O. et al. A comprehensive review of Liquefied Natural Gas (LNG) market dynamics: Analyzing the current trends, challenges, and opportunities in the global LNG market // *World Journal of Advanced Research and Reviews*. – 2024. – V.21, №1. – Pp.58-74.

References

1. Adekoya O. O. et al. [A comprehensive review of Liquefied Natural Gas (LNG) market dynamics: Analyzing the current trends, challenges, and opportunities in the global LNG market]. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2024, vol.21, no.1, pp.58-74.

2. Noor Akashah M. H. et al. Utilization of cold energy from LNG regasification process: a review of current trends // *Processes*.–2023.– V.11, №2.– P.517.
3. Qyyum M. A., Qadeer K., Lee M. Comprehensive review of the design optimization of natural gas liquefaction processes: current status and perspectives // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2017.– V.57, №17.– Pp.5819-5844.
4. Botao R. P., de Medeiros Costa H. K., Dos Santos E. M. Global Gas and LNG markets: Demand, supply dynamics, and implications for the future // *Energies*.– 2023.– V.16, №13.– P.5223.
5. Лунькова Л. Г., Разумов И. К. Анализ существующих технологий, применяемых в крупнотоннажном производстве СПГ // Газовая промышленность.– 2019.– №6.– С.62-67.
6. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Мещерин И.В. Российский производства по сжижению природного газа // Деловой журнал Neftegaz.RU.– 2019.– №10 (94).– С.68-80.
7. Максимовский С. В. Обзор и оценка перспективных технологий крупнотоннажного производства сжиженного природного газа (СПГ) // *International Journal of Advanced Studies in Computer Engineering*.– 2021.–№2.– С. 4-8.
8. Gao L. et al. The design and optimization of natural gas liquefaction processes: a review // *Energies*.– 2022.– T.15.– №21.– С.7895.
9. Спиридонов А. А., Фадеева М. Л., Толстых Т. О. Стратегический подход к внедрению инноваций в Арктике на примере технологии сжижения природного газа «Арктический каскад» // *Экономика промышленности*.– 2022.– T.15, №2.– С.177-188.
10. Khan N. B. N. et al. A case study: Application of energy and exergy analysis for enhancing the process efficiency of a three stage propane pre-cooling cycle of the cascade LNG process // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.– 2016.– V.29.– Pp.125-133.
11. Gundersen T. Optimization of a Single Expander LNG Process // *Energy Procedia*.– 2015.– V.64.– Pp.63-72.
12. Шперук Л. М. Пинч-анализ как инструмент достижения энергоэффективности // *Успехи в химии и химической технологии*.– 2018.– T.32, №8 (204).– С.12-14.
13. Al-Sobhi S. A., Alfadala H. E., El-Halwagi M. M. Simulation and Energy Integration of a Liquefied Natural Gas (LNG) Plant // *Advances in Gas Processing*.– Amsterdam: Elsevier, 2009.– Pp.131-135.
14. Saldida J. Modelling and optimisation of a natural gas liquefaction process.– Auckland: University of Auckland, 2015.– 215 p.
15. Chen S., Xu J., Dong X., Zhang H., Gao Q., Tan C. Pinch point analysis of heat exchange for liquid nature gas (LNG) cryogenic energy using in air separation unit // *International Journal of Refrigeration*.– 2018.– V.90.– Pp.264-276.
16. Ghorbani B., Ebrahimi A., Rooholamini S., Ziabasharhagh M. Pinch and exergy evaluation of Kalina/Rankine/gas/steam combined power cycles for tri-generation of power, cooling and hot water using liquefied natural gas regasification // *Energy Conversion and Management*.– 2020.– V.223.– P.113328.
17. Wang F., Wang B., Gai L. et al. A pinch analysis-based method for LNG cold energy multi-level temperature cascade utilisation // *Chemical Engineering Transactions*.– 2023.– V.103.– Pp.121-126.
2. Noor Akashah M. H. et al. [Utilization of cold energy from LNG regasification process: a review of current trends]. *Processes*, 2023, vol.11, no.2, p.517.
3. Qyyum M. A., Qadeer K., Lee M. Comprehensive review of the design optimization of natural gas liquefaction processes: current status and perspectives]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol.57, no.17, pp.5819-5844.
4. Botao R. P., de Medeiros Costa H. K., Dos Santos E. M. Global Gas and LNG markets: Demand, supply dynamics, and implications for the future]. *Energies*, 2023, vol.16, no.13, p.5223.
5. Lun'kova L. G., Razumov I. K. *Analiz sushchestvuyushchikh tekhnologiy, primenyayemykh v krupnotonnazhnom proizvodstve SPG* [Analysis of existing technologies used in large-scale LNG production]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas Industry], 2019, no.6, pp.62-67.
6. Kondratenko A.D., Karpov A.B., Meshcherin I.V. *Rossiyskiy proizvodstva po szhizheniyu prirodnogo gaza* [Russian production of liquefied natural gas]. *Delovoy zhurnal Neftegaz.RU* [Business magazine Neftegaz.RU], 2019, no.10 (94), pp.68-80.
7. Maksimovskiy S. V. *Obzor i otsenka perspektivnykh tekhnologiy krupnotonnazhного proizvodstva szhizhennogo prirodnogo gaza (SPG)* [Review and assessment of promising technologies for large-scale production of liquefied natural gas (LNG)]. *International Journal of Advanced Studies in Computer Engineering*, 2021, no.2, pp.4-8.
8. Gao L. et al. [The design and optimization of natural gas liquefaction processes: a review]. *Energies*, 2022, vol.15, no.21, p.7895.
9. Spiridonov A. A., Fadeyeva M. L., Tolstykh T. O. *Strategicheskii podkhod k vnedreniyu innovatsiy v Arktike na primere tekhnologii szhizheniya prirodnogo gaza «Arkticheskii kaskad»* [Strategic approach to the implementation of innovations in the Arctic using the example of the Arctic Cascade natural gas liquefaction technology]. *Ekonomika promyshlennosti* [Industrial Economics], 2022, vol.15, no.2, pp.177-188.
10. Khan N. B. N. et al. [A case study: Application of energy and exergy analysis for enhancing the process efficiency of a three stage propane pre-cooling cycle of the cascade LNG process]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol.29, pp.125-133.
11. Gundersen T. [Optimization of a Single Expander LNG Process]. *Energy Procedia*, 2015, vol.64, pp.63-72.
12. Shperuk L. M. Pinch-analiz kak instrument dostizheniya energoeffektivnosti [Pinch analysis as a tool for achieving energy efficiency]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2018, vol.32, no.8 (204), pp.12-14.
13. Al-Sobhi S. A., Alfadala H. E., El-Halwagi M. M. [Simulation and Energy Integration of a Liquefied Natural Gas (LNG) Plant]. *Advances in Gas Processing*, Amsterdam, Elsevier, 2009, pp.131-135.
14. Saldida J. [Modelling and optimisation of a natural gas liquefaction process]. Auckland, University of Auckland, 2015, 215 p.
15. Chen S., Xu J., Dong X., Zhang H., Gao Q., Tan C. [Pinch point analysis of heat exchange for liquid nature gas (LNG) cryogenic energy using in air separation unit]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, vol.90, pp.264-276.

18. Jiang H., Gao P., Li H. Optimization of co-production process of cryogenic helium concentration and liquefied natural gas // *Applied Thermal Engineering*.– 2023.– V.225.– P.120153.
19. Шелыгин Л.А. Определение и сравнительный анализ режимов охлаждения (сжижения) технологических процессов сжижения природного газа // *Наука и техника в газовой промышленности*.– 2021.– №4 (88).– С.32-40.
20. Мехрпуйя М., Зайцев А. В., Лисовцов А. О. Внедрение новых технологических решений в циклы внешнего охлаждения процессов извлечения гелия и ожижения природного газа // *Омский научный вестник. Серия «Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение»*.– 2020.– №2.– С.37-47.
21. Vatani A., Mehrpooya M., Palizdar A. Advanced exergetic analysis of five natural gas liquefaction processes // *Energy conversion and management*.– 2014.– T.78.– С.720-737.
22. Ghazizadeh V. et al. Advanced Exergoeconomic Analysis of C3MR, MFC and DMR Refrigeration Cycles in an Integrated Cryogenic Process // *Gas Processing Journal*.– 2018.– V.6, №1.– Pp.41-71.
23. <https://www.aspentech.com> (дата обращения: 12.08.2025).
24. Hen S. Operation optimization of small-scale LNG plant under variable ambient temperature // *Energy*.– 2014.– V.76.– Pp.251-258.
25. Wakili P. T. et al. Simulation and Optimization of a Natural Gas Processing Facility to Sales Gas (LNG) Using Aspen-HYSYS with Exergy-Pinch Concept // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.– 2022.– V.108.– P.104865.
26. Шлыков С. В. Применение методов машинного обучения для автоматизации процессов в нефтегазовой отрасли // *Транспорт и хранение нефтепродуктов*.– 2023.– №2.– С.46-53.
27. <https://www.rosneft.ru/press/news/item/211109/> (дата обращения: 12.08.2025).
28. Jeong M. et al. Maximization of the power production in LNG cold energy recovery plant via genetic algorithm // *Korean Journal of Chemical Engineering*.– 2021.– V.38, №2.– Pp.380-385.
29. Ahmad A. et al. Particle swarm-assisted artificial neural networks for making liquefied natural gas processes feasible under varying feed conditions // *Frontiers in Energy Research*.– 2022.– V.10.– P.917656.
30. Ali W. et al. Energy optimization for single mixed refrigerant natural gas liquefaction process using the metaheuristic vortex search algorithm // *Applied Thermal Engineering*.– 2018.– V.129.– Pp.782-791.
31. Alimardani H. et al. Accelerated modeling and design of a mixed refrigerant cryogenic process using a data-driven approach // *Digital Chemical Engineering*.– 2024.– V.10.– P.100143.
32. Никулин А. С., Жедяевский Д. Н., Федорова Е. Б. Применение искусственных нейронных сетей для подбора состава смешанного хладагента с заданной кривой кипения // *Компьютерные исследования и моделирование*.– 2022.– Т.14, №3.– С.593-608.
33. Rabi R. M. Predictive Maintenance of Critical Equipment for Floating Liquefied Natural Gas Liquefaction Process // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.– 2022.– V.108.– P.104798.
16. Ghorbani B., Ebrahimi A., Rooholamini S., Ziabasharhagh M. [Pinch and exergy evaluation of Kalina/Rankine/gas/steam combined power cycles for tri-generation of power, cooling and hot water using liquefied natural gas regasification]. *Energy Conversion and Management*, 2020, vol.223, p.113328.
17. Wang F., Wang B., Gai L. et al. [A pinch analysis-based method for LNG cold energy multi-level temperature cascade utilisation]. *Chemical Engineering Transactions*, 2023, vol.103, pp.121-126.
18. Jiang H., Gao P., Li H. [Optimization of co-production process of cryogenic helium concentration and liquefied natural gas]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, vol.225, p.120153.
19. Shelygin L.A. *Opredeleniye i sravnitel'nyy analiz rezhimov okhlazhdeniya (szhizheniya) tekhnologicheskikh protsessov szhizheniya prirodnogo gaza* [Definition and comparative analysis of cooling (liquefaction) modes of technological processes of natural gas liquefaction]. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti* [Science and technology in the gas industry], 2021, no.4 (88), pp.32-40.
20. Mekhrpuyya M., Zaytsev A. V., Lisovtsov A. O. *Vnedreniye novykh tekhnologicheskikh resheniy v tsikly vneshnego okhlazhdeniya protsessov izvlecheniya geliya i ozhizheniya prirodnogo gaza* [Implementation of new technological solutions in external cooling cycles of helium extraction and natural gas liquefaction processes]. *Omskiy nauchnyy vestnik. Seriya «Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye»* [Omsk Scientific Bulletin. Series «Aviation, Rocket and Power Engineering»], 2020, no.2, pp.37-47.
21. Vatani A., Mehrpooya M., Palizdar A. [Advanced exergetic analysis of five natural gas liquefaction processes]. *Energy conversion and management*, 2014, vol.78, pp.720-737.
22. Ghazizadeh V. et al. [Advanced Exergoeconomic Analysis of C3MR, MFC and DMR Refrigeration Cycles in an Integrated Cryogenic Process]. *Gas Processing Journal*, 2018, vol.6, no.1, pp.41-71.
23. <https://www.aspentech.com> (дата обращения: 12.08.2025).
24. Hen S. [Operation optimization of small-scale LNG plant under variable ambient temperature]. *Energy*, 2014, vol.76, pp.251-258.
25. Wakili P. T. et al. [Simulation and Optimization of a Natural Gas Processing Facility to Sales Gas (LNG) Using Aspen-HYSYS with Exergy-Pinch Concept]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, vol.108, p.104865.
26. Shlykov S. V. *Primeneniye metodov mashinnogo obucheniya dlya avtomatizatsii protsessov v neftegazovoy otrasli* [Application of machine learning methods for automation of processes in the oil and gas industry]. *Transport i khraneniye nefteproduktov* [Transportation and storage of petroleum products], 2023, no.2, pp.46-53.
27. <https://www.rosneft.ru/press/news/item/211109/> (дата обращения: 12.08.2025).
28. Jeong M. et al. [Maximization of the power production in LNG cold energy recovery plant via genetic algorithm]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, vol.38, no.2, pp.380-385.
29. Ahmad A. et al. [Particle swarm-assisted artificial neural networks for making liquefied natural gas processes feasible under varying feed conditions]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, vol.10, p.917656.

34. Settemsdal S. Machine learning and artificial intelligence as a complement to condition monitoring in a predictive maintenance setting // *SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition*.– 2019.– Art.no.D012S025R001.
35. Arinze C. A. et al. Predictive maintenance in oil and gas facilities, leveraging ai for asset integrity management // *International Journal of Frontiers in Engineering and Technology Research*.– 2024.– V.6, №1.– Pp.16-26.
36. Weichert D. et al. A Review of Machine Learning for Optimization of Manufacturing Processes // *International Journal of Advanced Manufacturing Technologies*.– 2019.– V.104, №5.– Pp.1889-1902.
37. Wu Y. et al. Research on digital twin based temperature field monitoring system for LNG storage tanks // *Measurement*.– 2023.– V.215.– P.112864.
38. Wanasinghe T.R. et al. Digital twin for the oil and gas industry: Overview, research trends, opportunities, and challenges // *IEEE access*.– 2020.– V.8.– Pp.104175-104197.
39. Huang Z.F. et al. Digital twin driven life-cycle operation optimization for combined cooling heating and power-cold energy recovery (CCHP-CER) system // *Applied Energy*.– 2022.– V.324.– P.119774.
40. Nikolaienko T. et al. Leveraging Physics-Informed Neural Networks for Faster and More Accurate Simulation of Gas-to-Liquid Operations and Design // *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*.– 2024.– Pp.D031S088R001.
41. Aigbedion E., Ayorinde O. B., Adebisi B. Process Control Safety Models: Ensuring Safe Production in LNG Plants through Rationalizing Alarms and Control Configurations // *Journal of Process Control*.– 2023.– V.118.– Pp.45-53.
42. Varghese S. et al. Plant-wide Leak Detection for Targeted Maintenance in LNG plants // *Book of Abstracts*.– 2023.– P.87.
43. Hong Y. H. et al. A Risk-Aware Lng Terminal Scheduling Digital Twin Based on Deep Reinforcement Learning // Available at SSRN 5384164.– 2024.
44. Foss B. A., Halvorsen I. J. Dynamic optimization of the LNG value chain // *Proceedings of the 1st annual gas processing symposium*.– Amsterdam: Elsevier, 2009.– Pp.10-18.
45. Singh H. et al. Real-time optimization and decarbonization of oil and gas production value chain enabled by industry 4.0 technologies: a critical review // *SPE Production & Operations*.– 2023.– V.38, №3.– Pp.433-451.
30. Ali W. et al. [Energy optimization for single mixed refrigerant natural gas liquefaction process using the metaheuristic vortex search algorithm]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol.129, pp.782-791.
31. Alimardani H. et al. [Accelerated modeling and design of a mixed refrigerant cryogenic process using a data-driven approach]. *Digital Chemical Engineering*, 2024, vol.10, p.100143.
32. Nikulin A. S., Zhedyaevsky D. N., Fedorova E. B. *Primeneniye iskusstvennykh neyronnykh setey dlya podbora sostava smesovogo khladagenta s zadannoy krivoy kipeniya* [Application of artificial neural networks for selection of the composition of a mixed refrigerant with a given boiling curve]. *Komp'yuternyye issledovaniya i modelirovaniye* [Computer research and modeling], 2022, vol.14, no.3, pp.593-608.
33. Rabiou R. M. [Predictive Maintenance of Critical Equipment for Floating Liquefied Natural Gas Liquefaction Process]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, vol.108, p.104798.
34. Settemsdal S. [Machine learning and artificial intelligence as a complement to condition monitoring in a predictive maintenance setting]. *SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition*, 2019, art.no.D012S025R001.
35. Arinze C. A. et al. [Predictive maintenance in oil and gas facilities, leveraging ai for asset integrity management]. *International Journal of Frontiers in Engineering and Technology Research*, 2024, vol.6, no.1, pp.16-26.
36. Weichert D. et al. [A Review of Machine Learning for Optimization of Manufacturing Processes]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technologies*, 2019, vol.104, no.5, pp.1889-1902.
37. Wu Y. et al. [Research on digital twin based temperature field monitoring system for LNG storage tanks]. *Measurement*, 2023, vol.215, p.112864.
38. Wanasinghe T.R. et al. [Digital twin for the oil and gas industry: Overview, research trends, opportunities, and challenges]. *IEEE access*, 2020, vol.8, pp.104175-104197.
39. Huang Z.F. et al. [Digital twin driven life-cycle operation optimization for combined cooling heating and power-cold energy recovery (CCHP-CER) system]. *Applied Energy*, 2022, vol.324, p.119774.
40. Nikolaienko T. et al. [Leveraging Physics-Informed Neural Networks for Faster and More Accurate Simulation of Gas-to-Liquid Operations and Design]. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*, 2024, pp.D031S088R001.
41. Aigbedion E., Ayorinde O. B., Adebisi B. [Process Control Safety Models: Ensuring Safe Production in LNG Plants through Rationalizing Alarms and Control Configurations]. *Journal of Process Control*, 2023, vol.118, pp.45-53.
42. Varghese S. et al. [Plant-wide Leak Detection for Targeted Maintenance in LNG plants]. *Book of Abstracts*, 2023, p.87.
43. Hong Y. H. et al. A [Risk-Aware Lng Terminal Scheduling Digital Twin Based on Deep Reinforcement Learning]. Available at SSRN 5384164.– 2024.
44. Foss B. A., Halvorsen I. J. [Dynamic optimization of the LNG value chain]. *Proceedings of the 1st annual gas processing symposium*, Amsterdam, 2009, pp.10-18.
45. Singh H. et al. Real-time optimization and decarbonization of oil and gas production value chain enabled by industry 4.0 technologies: a critical review]. *SPE Production & Operations*, 2023, vol.38, no.3, pp.433-451.

Ю. А. Бадьин (гл. спец.)^а, О. А. Вершинин (к.т.н., м.н.с.)^б, В. М. Ящук (к.т.н., гл. спец.)^а

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СНИЖЕНИЯ РИСКОВ И УВЕЛИЧЕНИЯ МЕЖРЕМОНТНЫХ ПРОБЕГОВ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ УСТАНОВКИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

*Всероссийский научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт
оборудования нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности,*

^а отдел прочностных расчетов Конструкторского бюро,

^б лаборатория коррозионной стойкости материалов

400078, Волгоград, пр. Ленина, 98б; e-mail: yuabadin2025@yandex.ru

Yu. A. Badyin, O. A. Vershinin, V. M. Yashchuk

ENSURING RISK REDUCTION AND INCREASING RUN LENGTH BETWEEN OVERHAUL ON THE EXAMPLE OF TECHNOLOGICAL FURNACES OF AN OIL REFINERY INSTALLATION

*All-Russian Research and Design Institute of Equipment for the Oil Refining and Petrochemical Industry
98b, Prospekt Lenina Str., 400078, Volgograd, Russia; e-mail: yuabadin2025@yandex.ru*

Рассматриваются проблемы, возникающие при увеличении межремонтных пробегов технологических печей нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Описывается механизм возникновения эрозионно-коррозионного износа (ЭКИ) для трубных элементов из углеродистых и низколегированных сталей вследствие уноса коррозионных отложений с поверхности металла при движении жидких сред с высокими скоростями. В качестве фактора образования движения жидких сред с высокими скоростями во внутреннем пространстве змеевиков вследствие фазового расслоения парожидкостных сред. Анализируется локализация зон возникновения интенсивного ЭКИ змеевиков технологических печей с огневым обогревом. Предложены мероприятия по предотвращению интенсивного ЭКИ, способствующие увеличению межремонтных пробегов технологических печей.

Ключевые слова: змеевик; межремонтный пробег; печь с огневым обогревом; фазовое расслоение; эрозионно-коррозионный износ

В нефтеперерабатывающей отрасли большое внимание уделяется увеличению межремонтных пробегов оборудования, что сокращает простои технологических установок, снижает эксплуатационные расходы и обеспечивает выпуск дополнительной продукции.

The issues associated with extending the run lengths between overhaul of process furnaces in oil refineries are examined. The paper describes the mechanism of erosion-corrosion degradation (ECD) for tubular elements made of carbon and low-alloy steels due to the removal of corrosion deposits from the metal surface due the movement of liquid media at high speeds. The paper also discusses the formation of high-speed liquid products in the internal space of coils due to the phase separation of vapor-liquid products. The paper analyzes the localization of zones with intensive ECD in the coils of fired heaters. Possible corrective measures to minimize erosion-corrosion degradation and increase the overhaul intervals of fired heaters are discussed.

Key words: coils; erosion-corrosion degradation (ECD); fired heater; phase separation; run lengths between overhaul

Для успешного проведения работ в данном направлении необходимо изучение опыта эксплуатации технологических установок с увеличенными межремонтными пробегами.

Примером может служить эксплуатация технологических печей установки первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6 АО «Сызранский НПЗ», выявившая технические проблемы, связанные с ростом их аварийности.

Дата поступления 21.06.25

Эта установка, имеющая в своем составе 2 технологические печи с огневым обогревом, была введена в строй в 2001 г. Первоначально печи эксплуатировались с межремонтным пробегом в один год. С 2015 г. установка была переведена на 2-х-летний межремонтный пробег, и в настоящее время рассматривается возможность его увеличения до 3-х лет. В 2023 г. произошла разгерметизация змеевика (прогар) одной из технологических печей, для определения причин которого были проведены исследования металла поврежденной части змеевика и условий эксплуатации печи. Поскольку на установке имеются однотипные печи П-1/2 и П-1/3 (табл. 1), то были проанализированы данные эксплуатации обеих печей.

В 2023 г. обнаружен пропуск змеевика в трубах №31 и №28 камеры радиации печи П-1/2. Случаи разгерметизации змеевиков печи П-1/2 возникали в 2005 и 2008 гг., для печи П-1/3 – в 2020 г. Расположение мест разгерметизации печи П-1/2 на схеме змеевиков показано на рис. 1, схемы змеевиков печей с расположением мест разгерметизации показаны на рис. 2–4. Фото места разгерметизации змеевика в 2023 г. показано на рис. 5.

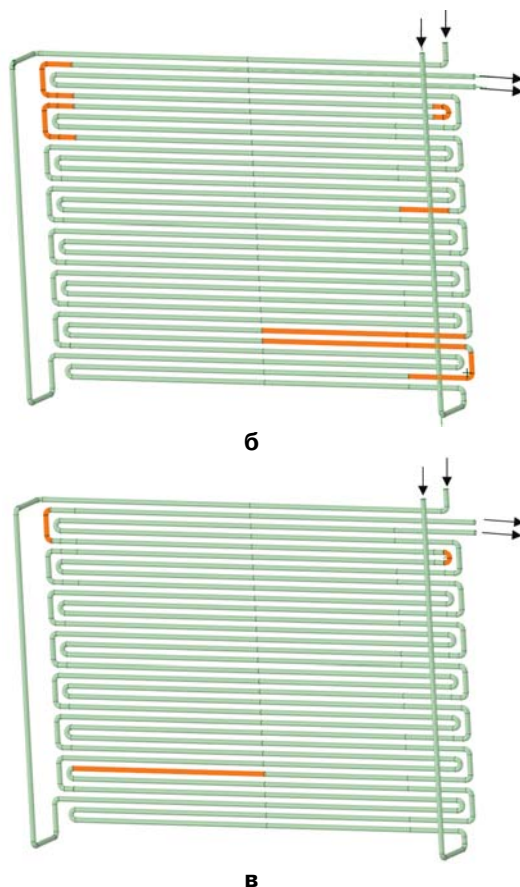
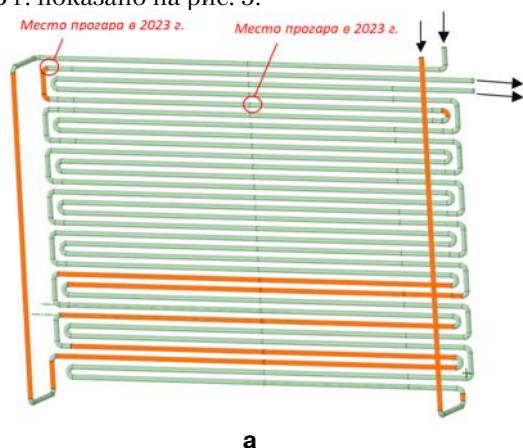


Рис. 1. Схема замены элементов змеевиков печи для потоков №3-4 камеры радиации печи П-1/2: а – за 2021 г.; б – за 2019 г.; в – за 2017 г.; стрелками показано направление потоков; зоны проведения ремонтов совпадают с зоной возникновения разгерметизации (прогара) на концевой трубе змеевика №31; нумерация труб снизу вверх

Таблица 1

Рабочие параметры и эксплуатационные характеристики печей

Индекс	П-1/2 (П-1/3)
Назначение	Создание горячей струи в ректификационной колонне
Пуск в эксплуатацию	2001 г.
Тип	Коробчатая 4-х поточная конвекционно-радиантная
Тип змеевиков	Горизонтальные, соединены отводами
Количество труб в камере:	90 (конвекции) / 62 (радиации)
Материал змеевиков	12CrMo20,5 (отечественный аналог – сталь 15X5M)
Размер труб ($D_n \times S \times L$)*	152 × 8 × 24200 мм
Размер отводов ($D_n \times S \times R$)*	152 × 12 × 137.5 мм
Отбраковочная толщина труб	3.5 мм (камеры конвекции и радиации)
Отбраковочная толщина отводов	4.0 мм (камера конвекции); 4.5 мм (камера радиации)
Рабочая среда в змеевиках	Отбензиненная нефть
Топливо	Углеводородный газ с содержанием $H_2S \leq 0.03\%$ мас.
Температура среды для камеры радиации, вход/выход	240/380 °C
Давление на входе (максимальное разрешенное)	26 кгс/см ²

* D_n и S – наружный диаметр и первоначальная толщина труб и отводов; L – длина труб; R – радиус отвода.

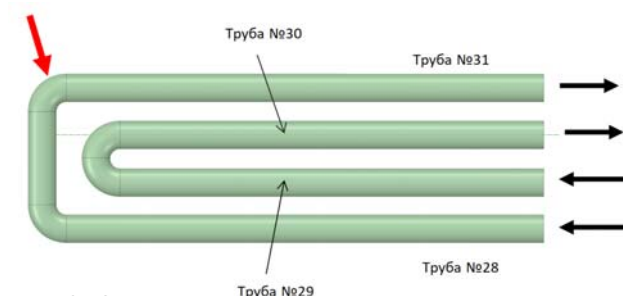


Рис. 2. Схема расположения места разгерметизации в 2005 г. на отводе 90° 152x12 выходной трубы №31 потока №4 змеевика печи П-1/2 (показано красной стрелкой), направление движения среды показано черными стрелками

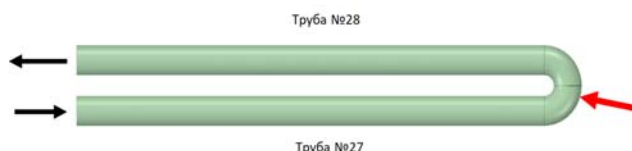


Рис. 3. Схема расположения места разгерметизации в 2008 г. на отводе 90° 152x12 выходной трубы №27 потока №4 змеевика печи П-1/2 (показано красной стрелкой), направление движения среды показано черными стрелками



Рис. 4. Схема расположения места разгерметизации в 2023 г. на выходной трубе №31 и предпоследней трубе №28 152x8 потока №4 змеевика печи П-1/2 (показано красной стрелкой), направление движения среды показано черными стрелками

При анализе рис. 1–4 можно увидеть, что зоны проведения ремонтов с заменой совпадают с зонами возникновения мест разгерметизации, например:

- зона разгерметизации в 2023 г. на концевой трубе змеевика №31, рис. 1 и 4;
- зоны разгерметизации в 2005 г. на отводе концевой трубы №31 и в 2008 г. на отводе труб №27-28, (рис. 2 и 3).

Фактическая скорость износа, рассчитываемая для элементов змеевиков, значительно превышает значение 0.4 мм/год, указанное в нормативно-технической документации для змеевиков печей установок первичной переработки нефти с материальным исполнением из стали 15X5M¹.

Например, для отвода и примыкающего участка трубы №31 ранее выявлялось недопустимое утонение в 2007 г., при этом была проведена замена отвода 90° 152x12 и примыкающего участка трубы №31 длиной 0.5 м после отвода (рис. 5).



а



б



в



г

Рис. 5. Место разгерметизации змеевика: а, б – вид снаружи сквозного отверстия в трубе, примыкающей к внешней стороне отвода; в, г – вид изнутри, стрелками показано наличие зоны локального эрозионного износа, зона начинается на внутренней поверхности в концевой части отвода с переходом на примыкающую часть трубы с возникновением сквозного утонения

Остаточная толщина отвода составила 7.2 мм; срок эксплуатации отвода с 2005 г. Скорость износа стенки C_K может быть определена по формуле:

$$C_K = \frac{S - S_\phi}{T} = \frac{12 - 7.2}{2} = 2.4 \text{ мм/год}, \quad (1)$$

где S – первоначальная (номинальная) толщина стенки, $S = 12$ мм;

S_ϕ – фактическая минимальная замеренная толщина стенки, $S_\phi = 7.2$ мм;

T – продолжительность эксплуатации, лет.

Такая высокая скорость износа создает значительные проблемы и риски в ходе эксплуатации.

Исследование фрагментов поврежденных труб, а также данные предыдущей диагностики показывают, что наиболее вероятной причиной возникновения процессов интенсивного локального эрозионно-коррозионного износа (ЭКИ) является высокая скорость движения нагреваемой среды в змеевиках, обусловленная образованием значительного количества паровой фазы во внутреннем пространстве змеевиков. Возникает ситуация, когда паровая фаза занимает большую часть проходного сечения трубы змеевика, в результате чего увеличивается скорость движения рабочей среды в нем.

Для углеродистых и низколегированных сталей в обеспечении коррозионной стойкости важную роль играет фактор накопления продуктов коррозии на поверхности металла, слой которых защищает ее от быстрого разрушения^{2, 3}. Повышение скорости движения среды приводит к усилению коррозионных процессов, поскольку способствует уносу продуктов коррозии с поверхности металла и оголению его поверхности. Дополнительное воздействие может оказывать повышенное количество механических примесей в технологической (рабочей) среде, что увеличивает эрозию.

Особенно неблагоприятная ситуация складывается для отводов змеевика с движущейся нагретой средой, где доля отгона паровой фазы достигает высоких значений. Происходит инверсия фаз, при которой капли жидкости движутся в паровом потоке.

Сложность течения парожидкостной смеси в данном случае определяется совместным действием двух факторов. При прохождении парожидкостного потока узлов поворота потока (отводов) при действии центробежных сил возникает режим раздельного течения паровой и жидкой фаз. Более тяжелая жидкая фаза отбрасывается на внешнюю сторону отвода, а более легкая паровая (газообразная) фаза собирается на внутренней стороне отвода. Это приводит к возрастанию скорости движения жидкой фазы вследствие уменьшения проходного сечения для жидкой фазы при образовании паровой фазы.

Упрощенная схема прохождения парожидкостной смеси узла поворота потока в виде отвода 180° показана на рис. 6.

Другим фактором, оказывающим значительное влияние, является специфика движения жидкости в криволинейных трубах, которая описывается, например, в⁴. В криволинейных трубах на более быстрые частицы жидкости, движущиеся в середине трубы, действует большая центробежная сила, чем на менее быстрые частицы, движущиеся вблизи стенок. Это приводит к возникновению вторичного течения, которое в середине трубы направлено к внешнему закруглению, т.е. наружу, а около стенок трубы – к внутреннему закруглению, т.е. к центру кривизны, как показано на рис. 7⁴. В результате скорость движения жидкости в зонах на внешней стороне отвода в еще большей степени увеличивается.

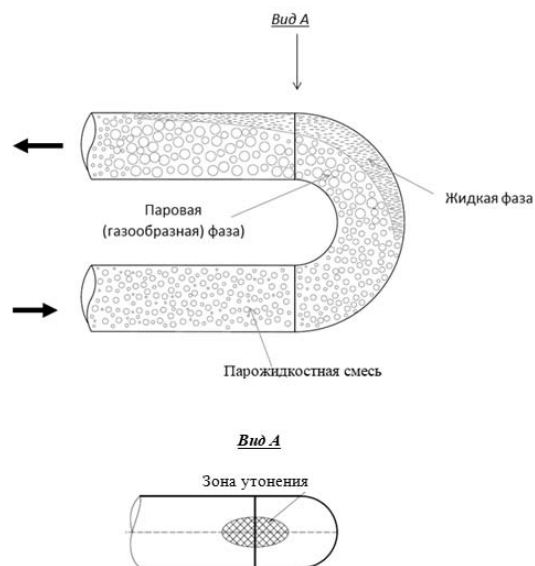


Рис. 6. Схема прохождения парожидкостной смеси узла поворота потока в виде отвода 180°: черными стрелками показано направление движения рабочей среды; вид А – расположение зоны утонения

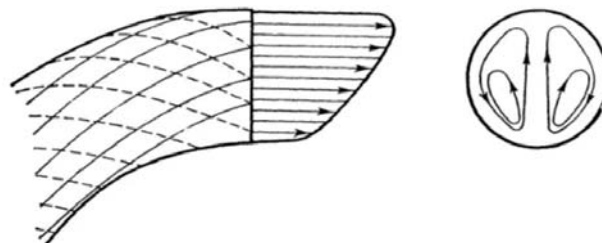


Рис. 7. Возможный вариант течения жидкости в криволинейной трубе⁴

В условиях развитого турбулентного режима перед отводом происходит перестройка структу-

ры течения, в результате которой парожидкостный поток в отводе движется по 2-м спиралеобразным траекториям с изменяющимся в поперечном сечении радиусом кривизны. Существенно увеличиваются центробежные силы, действующие на капли жидкости, имеющие более высокую плотность, чем пар, и они с высокой скоростью отбрасываются на стенку отвода.

Вследствие высокой скорости движения и сокращения времени контакта со стенкой, значительно увеличивается ударное воздействие капель на материал отвода.

В направлении внешней стороны отвода действует большая центробежная сила, чем в направлении внутренней, что обусловлено соответствующим направлением векторов центробежных сил. В результате интенсифицируются эрозионные явления на «внешней стороне отвода с выраженным дефектом (утонения) в центре». Износ сосредотачивается внутри поворота, и при этом может распространяться на примыкающий к отводу участок трубы.

На выходе потока из отвода происходит обратная перестройка структуры течения – 2 спиралеобразных потока объединяются в один дисперсно-кольцевой, периферийная область которого образована жидкостной пленкой, а внутренняя – паровой фазой. Несмотря на высокую среднюю скорость потока, ЭКИ за счет ударного воздействия капель жидкости на прямолинейном участке змеевика существенно снижается, возрастает эрозионное воздействие жидкостной пленки на поверхность стенки трубы за счет тангенциальных сил вязкостного трения.

Схема расположения мест разгерметизации и замен элементов змеевиков (рис. 1–4), а также характер утонения элементов змеевиков (рис. 8, 9), подтверждает описанную картину повреждения – разгерметизация происходит на концевых участках змеевиков, в концевых по ходу движения среды трубах, где образуется максимальное количество паровой (газообразной) фазы.

При ремонте меняют отводы и участки труб, подвергнутые эрозионному воздействию, примыкающие к отводу со стороны выхода рабочей среды. Как правило, заменяются участки небольшой протяженности, обычно 0.5 м.

Отводы змеевиков изготовлены с большей толщиной стенки по сравнению с толщиной стенки труб (12 и 8 мм, соответственно). Потому решение о замене элементов с утонением принимается для каждого случая отдельно.

ЭКИ происходит также на протяженных горизонтальных участках труб змеевиков вследствие фазовой неоднородности^{5–10}.

В горизонтальных и наклонных под малым углом к горизонту каналах различают расслоенный, волновой, пузырьковый, снарядный, эмульсионный, дисперсно-кольцевой режимы течения⁹.

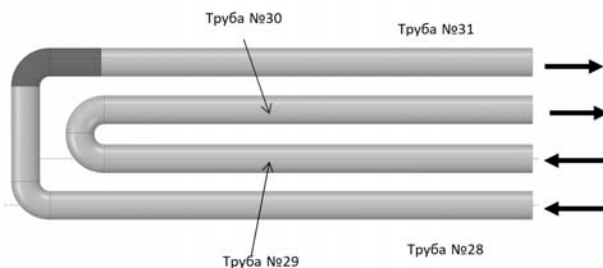


Рис. 8. Схема выполнения замен элементов змеевика потока №4 печи П-1/2 в 2007 г.: проведена замена отвода 90° 152×12 концевой трубы №31 и примыкающего участка трубы 0.5 м после отвода, заменяемые элементы выделены оранжевым цветом; указанная причина замены – внутреннее утонение на внешней стороне отвода, остаточная толщина 7.2 мм; срок эксплуатации отвода с 2005 г.



Рис. 9. Схема выполнения замен элементов змеевика потока №4 печи П-1/2 в 2012 г.: проведена замена второй половины отвода 180° 152×12 и примыкающего участка трубы №24 по ходу движения среды; указанная причина замены – внутреннее утонение на внешней стороне отвода, остаточная толщина 5.6–6.0 мм; срок эксплуатации отвода с 2009 г.

Специфика течения в горизонтальных трубах состоит в том, что здесь всегда наблюдается несимметричность в распределении фаз по сечению канала. При фазовом расслоении в горизонтальных трубах паровая и жидкая фазы начинают двигаться со значительно различающимися скоростями. Возникает ситуация, когда сечение для движения жидкой фазы значительно уменьшается и скорость ее движения увеличивается, что способствует эрозии стенки змеевика. Это в большей степени характерно для концевых по ходу движения среды горизонтальных труб змеевиков, для которых наблюдается дисперсно-кольцевой режим течения.

Для змеевиков печей П-1/2 и П-1/3 работы по замене, которые проводились в 2008 и 2007 гг. соответственно, т.е. уже после 5-6 лет эксплуатации ограничивались заменами до конических переходов Ду150/200 трансферных трубопроводов, непосредственно подсоединяемых к выходным трубам змеевиков. Это обусловлено наибольшим количеством паровой фазы для них, наибольшей скоростью движения жидкой фазы и более сильному эрозионному износу. В ходе эксплуатации такие работы проводились и для других труб змеевиков (рис. 1).

Для выявления возможных причин ЭКИ, обусловленных высокими скоростями потоков, был выполнен гидравлический расчет для последовательно соединенных змеевиков конвекционной и радиационной секций.

Исходные данные приняты на основании средних фактических показателей работы печи П-1/2. Использовались приближенный к фактическому состав и плотность отбензиненной нефти. Упрощенная расчетная схема для одного потока показана на рис. 10. На каждом из участков змеевиков конвекционной и радиационной секций и трансферных трубопроводов (до и после печи) предусматривалось определенное количество местных сопротивлений, обусловленных количеством труб и отводов в соответствии с паспортными данными. Змеевик радиантной секции разбит на 3 участка L4, L5 и L6 с целью более точной локализации изменения скорости потока в концевых трубах змеевика (количество труб для каждого потока в секции радиации составляет 15 ед.). L5 и L6 состоят только из двух горизонтальных труб, соединенных поворотом на 180°. Для каждой из секций печи и участков змеевика задавалась определенная тепловая нагрузка в соответствии с тепловой мощностью горелок, их распределением и формой факела пламени. Толщина изоляции для трансферных трубопроводов принималась равной 100 мм, а температура окружающей среды 0 °С.

В табл. 2 приведены результаты расчета для одного потока существующего змеевика печи в условиях типового режима работы установки.

Из таблицы видно, что на конечных трубах змеевика (участки L5 и L6 расчетной схемы) и трансферного трубопровода (участки L7 и L8 расчетной схемы) наблюдается дисперсно-кольцевой режим движения двухфазного потока.

Средние скорости потока достигают высоких значений 20–46 м/с именно на конечных трубах радиантной секции, где массовая доля отгона паровой фазы превышает 0.33, что подтверждает заключение о том, что основной причиной ЭКИ являются высокие скорости движения парожидкостного потока в них.

Проведенные расчеты показывают, что начало процесса интенсивного парообразования в трубах змеевика печи начинается не далее, чем с 4-й (счет с конца потока) трубы для каждого отдельного потока.

Анализ результатов проведенных ревизий змеевиков печей П-1/2 и П-1/3 позволил сделать вывод, что, несмотря на имеющиеся процессы интенсивного ЭКИ, их эксплуатация проходила без осложнений. Согласно имеющейся технической документации на протяжении 12 лет, с 2008 по 2020 гг. новых случаев разгерметизации змеевиков не было зафиксировано.

При периодических ревизиях проводились замеры остаточных толщин элементов змеевиков, при этом особое внимание уделялось концевым участкам труб змеевиков и отводам, а также прилегающим к ним участкам по ходу движения рабочей среды, что позволяло своевременно выявлять и заменять элементы со значительным утонением.

При первоначальных толщинах труб в 8 мм и отводов в 12 мм обеспечивалось надежное выявление локальных утонений в 5.0–7.0 мм в местах, обнаруженных при проведении предыдущих ревизий.

Начиная с 2015 г. периодичность проведения ревизий и капитальных ремонтов оборудования установки была увеличена с 1 года до 2 лет, что привело к ситуации, когда в местах интенсивного ЭКИ запас по толщинам стенок змеевиков печей П-1/2 и П-1/3 оказался недостаточным для 2-х

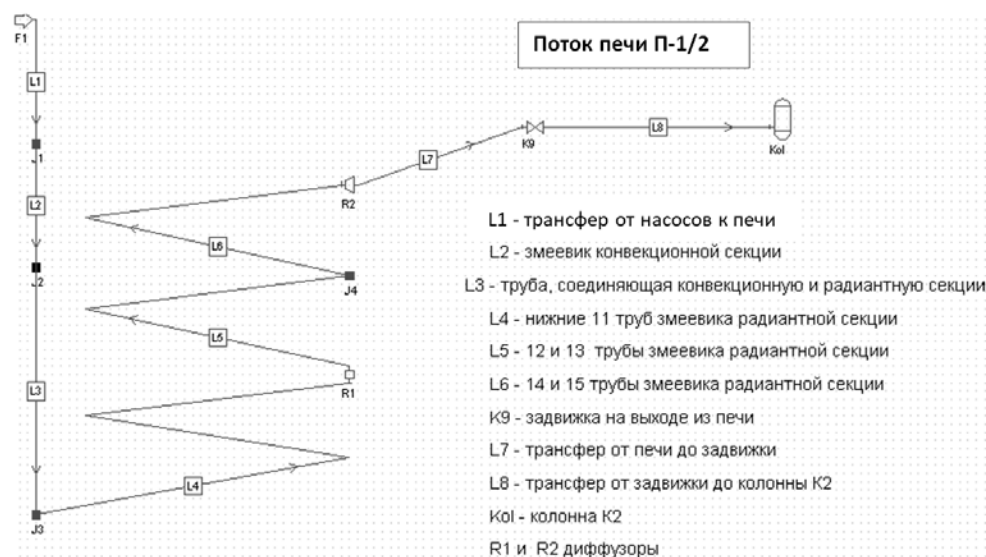


Рис. 10. Расчетная схема для одного потока

Таблица 2

Результаты гидравлического расчета змеевика печи П-1/2 (типовой режим работы)

Участок змеевика переход, арматура	Длина, м	Дн, мм	Режим течения	Скорость средняя, м/с	Плотность, кг/м ³			Вязкость средняя, сСт	Массовая доля отгона		Давление абс., кПа		Температура, °С	
					пар	жид-кость	смесь		Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
L1	75.0	152	Hom	2.33	-	575	575	0.222	0	0	926	812	240	240
L2	275.0	152	Hom	2.47	-	575	510	0.183	0	0	812	757	240	313
L3	8.0	152	Hom	2.63	-	510	510	0.144	0	0	757	793	313	313
L4	50.0	152	AD	9.34	31	496	144	0.0405	0	0.327	793	586	313	371
Диффузор R1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L5	50.0	152	AD	22.7	24	488	59	0.0194	0.327	0.423	586	478	371	372
L6	1.0	152	AD	35.5	20	549	38	0.0149	0.423	0.568	478	320	372	368
Диффузор R2	0.5	152×219	AD						0.568	0.556	320	337	368	369
L7	5.0	219	AD	26.0	17	508	30	0.0133	0.556	0.564	337	327	369	369
Задвижка K9	0.5	219	AD						0.564	0.624	327	261	369	365
L8	100.0	219	AD	49.0	12	533	16	0.0107	0.624	0.833	261	100	365	349

Режимы течения: Hom – гомогенный; AD – дисперсно-кольцевой.

летнего межремонтного пробега, что подтверждается произошедшими случаями разгерметизации змеевиков в 2020 и 2023 гг.

Для снижения риска возникновения разгерметизации змеевиков печей П-1/2 и П-1/3 необходимо было выполнить мероприятия, без которых дальнейшее увеличение межремонтного пробега установки будет невозможно.

При текущем режиме эксплуатации установки уменьшение ЭКИ змеевиков печей может быть обеспечено одним из следующих вариантов:

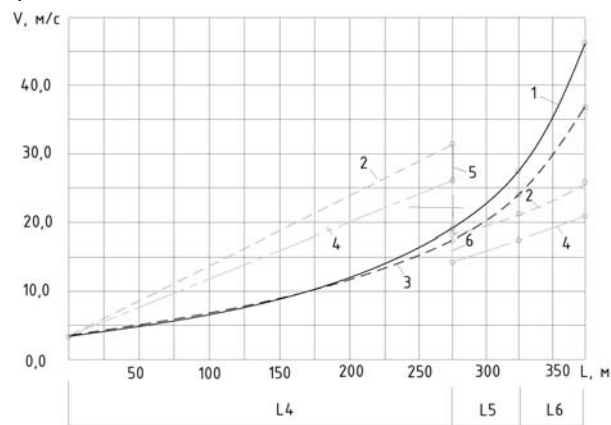
- увеличение прибавки на коррозию (определенной по результатам эксплуатации). Учитывая высокие значения скорости износа, данный вариант представляется нецелесообразным, поскольку потребуются значительное увеличение исполнительных толщин элементов змеевиков;

- организация узлов промежуточного отбора паровой фазы. Для жестких условий эксплуатации змеевиков такое решение представляет сложность из-за необходимости разработки надежных узлов отбора паровой фазы;

- увеличение диаметра концевых труб змеевика. Данное техническое решение ограничено невозможностью размещения труб большего диаметра, обеспечивающих требуемую поверхность восприятия радиационного излучения в условиях ограниченного печного пространства;

- повышение давления в змеевиках за счет повышения гидравлического сопротивления выходного трансферного трубопровода, обеспечивающее смещение зоны повышенной доли отгона к выходу змеевика, вследствие чего основное образование паровой фазы будет происходить в трансферном трубопроводе, а скорости потока в змеевике будут более низкими.

На рис. 11 приведены графики изменения средней скорости потока по длине змеевика для радиантной секции печи для рассмотренных выше вариантов.



Участки радиантной секции змеевика в соответствии с расчетной схемой

Рис. 11. Графики изменения средней скорости потоков (V) по длине змеевика (L) радиантной секции печи: 1 – текущий режим работы существующего змеевика; 2 – режим работы для змеевика с увеличенным диаметром 4-х концевых труб в радиантной секции; 3 – режим работы существующего змеевика с увеличенным давлением за счет частичного прикрытия задвижки на выходе змеевика; 4 – режим работы для змеевика с увеличенным диаметром 4-х концевых труб в радиантной секции и с увеличенным давлением за счет частичного прикрытия задвижки на выходе змеевика; 5 и 6 – изменение скорости потока внутри диффузоров R1 и R2

При анализе вариантов режимов течения можно сделать вывод о сложностях достижения решения поставленной задачи.

Вариант простого увеличения диаметра 4-х концевых труб (с Ду150 до Ду200) приводит к снижению средних скоростей движения парожидкостной смеси в этих трубах, но при этом изменя-

ется режим течения в предыдущих трубах со значительным увеличением средней скорости потока.

Вариант увеличения давления в змеевике за счет частичного прикрытия задвижки на выходе показывает незначительное влияние на режим течения среды с высокой средней скоростью.

Наиболее выгодным представляется режим работы для змеевика с увеличенным диаметром 4-х концевых труб в радиантной секции и с увеличенным давлением за счет частичного прикрытия задвижки на выходе змеевика, но и в этом случае изменяется режим течения в предыдущих трубах со значительным увеличением средней скорости потока.

Поскольку интенсивный износ элементов змеевиков имеет преимущественно локальный характер, полностью исключить его возникновение за счет изменения режима течения не представляется возможным.

Наиболее оптимальными представляется следующие технические решения.

1. Изменение материального исполнения змеевиков. Для обеспечения текущего режима эксплуатации печей с предотвращением разгерметизации змеевиков в необходимо проведение реконструкции с заменой 4-х концевых по ходу движения среды труб с примыкающими отводами для каждого потока с изменением материального исполнения труб. Целесообразно применение труб из перлитных сталей (13X9M, 12X8BФ или их импортных аналогов X12CrMo9-1, 1.7386) с повышенным содержанием хрома, что повысит коррозионную стойкость материала, обеспечив эксплуатацию в текущих условиях со снижением риска возникновения аварийных ситуаций.

Для перлитных сталей в обеспечении коррозионной стойкости важную роль играет фактор накопления продуктов коррозии на поверхности металла, которые защищают ее от быстрого разрушения. В случае достаточно высоких скоростей потока жидкой среды продукты коррозии, имеющие сравнительно слабое сцепление с металлом, могут отслаиваться и уноситься потоком жидкости, и поверхность металла остается доступной подвергается усиленной коррозии, что определяется как ЭКИ. Для повышения стойкости к ЭКИ в условиях дальнейшего планируемого увеличения межремонтного пробега рекомендуется применение нержавеющей сталей.

В зарубежной научно-технической литературе имеются сведения о применении нержавеющей сталей «Type 316» и «Type 317», приближенным отечественным аналогом которых является сталь 10X17H13M2T, для змеевиков печей установок первичной переработки нефти (АТ, АВТ) ^{11, 12}. Также может быть рекомендовано применение сталей марок 08X18H10T, 10X17H13M2T или

10X17H13M3T. По стойкости к МКК более предпочтительна сталь 08X18H10T.

Следует учитывать, что предлагаемые аустенитные стали в остановочный период подвергаются действию полиотионовых кислот, образующихся при окислении сульфидов железа в присутствии влаги. В результате протекает процесс межкристаллитной коррозии (МКК), вследствие чего не допускается пропарка, промывка оборудования. При остановке оборудования до проведения ремонтных работ рекомендуется промывка щелочным раствором ¹³, а также удаление кислорода воздуха и воды с помощью продувки сухим азотом.

2. Конструктивное усовершенствование поворотов змеевиков. Для изготовления петель змеевиков с большим расстоянием между горизонтальными участками можно использовать отводы с большим радиусом и отказаться от вертикальных участков на них (рис. 12). Это позволит уменьшить действие центробежных сил. Из рис. 1–4 и 8 видно, что для участков с крутоизогнутыми отводами и вертикального прямого участка трубы часто возникают утонения, в которых происходит разгерметизация змеевиков и для которых проводятся многочисленные замены. Реконструкция с заменой конфигурации позволит уменьшить ЭКИ.



Рис. 12. Схема конструктивного выполнения узла поворота потока с применением отводов 180° с увеличенным радиусом закругления $R = 3D$ (выделен оранжевым)

Вместо отводов постоянного радиуса кривизны можно использовать отводы с переменным радиусом кривизны ¹⁴, обеспечивающие взаимодействие парожидкостного потока со стенкой отвода на большей поверхности, за счет чего снижается локальный ЭКИ.

Таким образом, причинами интенсивного ЭКИ элементов в узлах поворота потока и на конечных участках змеевиков трубчатых печей из хромомолибденовых сталей являются высокие скорости движения двухфазной среды, обусловленные большим количеством паровой фазы во внутреннем пространстве змеевиков, фазовое расслоения двухфазной среды в конце протяженных горизонтальных участков труб и существенный рост центробежных сил на отводах.

Увеличение межремонтных пробегов технологических печей целесообразно обеспечивать за счет использования коррозионно-стойких материалов и конструктивного усовершенствования поворотов змеевиков.

Литература

1. РТМ 26-02-39-84 Методы защиты от коррозии. Выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти. – М.: Минхимнефтемаш, 1984.
2. Шарихин В.В., Ентус Н.Р., Коновалов А.А., Скороход А.А. Трубчатые печи нефтегазопереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 2000. – 394 с.
3. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
4. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. – М.: Наука, 1974. – 713 с.
5. Берлин М.А. Износ основных элементов трубчатых печей. – М.: Недра, 1964. – 102 с.
6. Бад'ин Ю.А. Необходимость учета фазовой неоднородности нагреваемых сред при обеспечении промышленной безопасности эксплуатации трубчатых печей предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли // Химическая техника. – 2015. – №3. – 7 с.
7. Бад'ин Ю.А. Повреждение змеевиков промышленных нагревательных печей вследствие фазового расслоения нагреваемой среды // Нефтегазовое дело. – 2021. – №4. – С.121-131.
8. Бад'ин Ю.А., Ящук В.М. Исследование причин повреждений змеевиков технологических печей в участках труб, примыкающих к узлам поворота потоков // Баш. хим. ж. – 2021. – Т.28, №2. – С.81-86.
9. Теплоэнергетика и теплотехника / Под общ. ред. В. А. Григорьева и В. М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 552 с.
10. Баттерворс Д., Хьюитт Г. Теплопередача в двухфазном потоке. – М.: Энергия, 1980. – 328 с.
11. Электронный ресурс: www.corrosionclinic.com/corrosion_courses_brochure.
12. Каталог аналогов импортных и отечественных основных и сварочных материалов, применяемых при изготовлении сосудов, аппаратов и трубопроводов, подведомственных Госгортехнадзору. – Волгоград: ОАО «ВНИИПТхимнефтеаппаратуры», 2008. – 168 с.
13. NACE RP0170-2004. Standard Recommended Practice. Protection of Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Alloys from Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of Refinery Equipment.
14. Патент №2814319 РФ. Отвод трубопровода для транспортировки многофазного потока / О.В. Горчаков, А.Н. Киселев, Ю.А. Бад'ин, В.М. Ящук // Б.И. – 2024. – №7.

References

1. RTM 26-02-39-84 *Metody zashchity ot korrozii. Vybór materialov dlya osnovnykh elementov i uzlov apparatov ustanovok podgotovki i pervichnoy pererabotki nefi* [Methods of Corrosion Protection. Selection of Materials for the Main Elements and Units of Oil Treatment and Primary Refining Units]. Moscow, Minkhimneftemash Publ., 1984.
2. Sharikhin V.V., Entus N.R., Konovalov A.A., Skorokhod A.A. *Trubchatyye pechi neftegazopererabotki i neftekhimii* [Furnaces of Oil and Gas Refining and Petrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 394 p.
3. Saakyan L.S., Efremov A.P. *Zashchita neftegazopromyslovogo oborudovaniya ot korrozii* [Corrosion protection of oil and gas field equipment]. Moscow, Nedra Publ., 1982, 227 p.
4. Shlikhting G. *Teoriya pogrannichnogo sloya* [Boundary layer theory]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 713 p.
5. Berlin M.A. *Iznos osnovnykh elementov trubchatykh pechey* [Wear of the main elements of tubular furnaces]. Moscow, Nedra Publ., 1964, 102 p.
6. Bad'in Yu.A. *Neobkhodimost' ucheta fazovoy neodnorodnosti nagrevayemykh sred pri obespechenii promyshlennoy bezopasnosti ekspluatatsii trubchatykh pechey predpriyatiy neftepererabatyvayushchey i neftekhimicheskoy otrasli* [The Need to Take into Account the Phase Heterogeneity of Heated Media When Ensuring Industrial Safety of Operation of Tubular Furnaces at Oil Refining and Petrochemical Industries]. *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical Engineering], 2015, no.3, 7 p.
7. Bad'in Yu.A. *Povrezhdeniye zmeeyevikov promyshlennykh nagrevatel'nykh pechey vsldestviye fazovogo rassloeniya nagrevayemoy sredy* [Damage to coils of industrial heating furnaces due to phase separation of the heated medium]. *Neftegazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2021, no.4, pp.121-131.
8. Bad'in Yu.A., Yashchuk V.M. *Issledovaniye prichin povrezhdeniy zmeeyevikov tekhnologicheskikh pechey v uchastkakh trub, primykayushchikh k uzlam povorota potokov* [Study of the causes of damage to coils of process furnaces in pipe sections adjacent to flow turning units]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.2, pp.81-86.
9. *Teplotekhnika i teploenergetika* [Thermal power engineering and heating engineering]. Ed. V.A. Grigor'yev, V.M. Zorina. Moscow, Energoizdat Publ., 1982, 552 p.
10. Battervors D., Kh'yuit G. *Teploperedacha v dvukhfaznom potoke* [Heat transfer in two-phase flow]. Moscow, Energiya Publ., 1980, 328 p.
11. www.corrosionclinic.com/corrosion_courses_brochure
12. *Katalog analogov importnykh i otechestvennykh osnovnykh i svarennykh materialov, primenyayemykh pri izgotovlenii sosudov, apparatov i truboprovodov, podvedomstvennykh Gosgortekhnadзору* [Catalog of analogs of imported and domestic base and welding materials used in the manufacture of vessels, apparatuses, and pipelines under the jurisdiction of Gosgortekhnadzor]. Volgograd, ОАО «VNIIPThimnefteapparatury» Publ., 2008, 168 p.
13. NACE RP0170-2004. [Standard Recommended Practice. Protection of Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Alloys from Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of Refinery Equipment].
14. Gorchatov O.V., Kiselev A.N., Bad'in Yu.A., Yashchuk V.M. *Otvod truboprovoda dlya transportirovki mnogofaznogo potoka* [Pipeline branch for transporting multiphase flow]. Patent RF no.2814319, 2024.

К. А. Муллабаев (к.т.н., рук. гр.)¹, С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)^{2а}, Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.)^{2б}

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ АППАРАТАХ

¹ ООО «НИПИ НГ «ПЕТОН»

450071, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 58; e-mail: kamil200995@gmail.com

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Нефтехимия и химическая технология», ^б кафедра «Технология нефти и газа»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1

K. A. Mullabaev¹, S. K. Churakova², G. M. Sidorov²

COMPUTATIONAL STUDY OF DISPERSED PHASE DISTRIBUTORS HYDRODYNAMICS IN EXTRACTION DEVICES

¹ SRDI OIL & GAS PETON; 58, Pr. Salavata Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; email: kamil200995@gmail.com

² Ufa State Petroleum Technological University; 1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia

Представлены результаты CFD-моделирования распределителей дисперсной фазы в среде ANSYS FLUENT применительно к системам «жидкость–жидкость». Исследовано влияние скорости истечения дисперсной фазы и размеров боковых трубок распределителей на равномерность распределения дисперсной фазы. Определено требуемое соотношение поперечного сечения боковых трубок и сечения всех отверстий в ней, достаточное для обеспечения эффективного распределения дисперсной фазы. Определен диапазон эффективной работы трубчатых распределителей дисперсной фазы при рекомендованных параметрах конструкции.

Ключевые слова: диапазон нагрузок; моделирование; отверстие; распределитель дисперсной фазы; трубка; экстракция; эффективность распределения

Для достижения высокой эффективности протекающего массообменного процесса в колонном аппарате большое значение имеет обеспечение равномерного распределения взаимодействующих фаз. Как известно, в процессах жидкостной экстракции коэффициенты массопередачи, как правило ниже, чем в процессах ректификации и абсорбции. Ввиду этого, при одной и той же высоте массообменной колонны в процессах взаимодействия в системах «газ–жидкость» или «жидкость–пар» удастся достичь большего числа теоретических ступеней разделения, чем в процессах взаимодействия в системах «жидкость–жидкость». Как известно, ВЭТТ (высота, эквивалентная теоретической тарелке) промышленных насадочных рек-

The article presents the results of CFD-modeling of dispersed phase distributors in ANSYS FLUENT relating to liquid-liquid systems. The influence of the dispersed phase flow rate and the size of the distributor side tubes on the dispersed phase distribution uniformity is investigated. The required ratio of the cross-section of the side tubes and the cross-section of all orifices in it, sufficient to ensure effective dispersed phase distribution, is determined. The range of effective operation of tubular dispersed phase distributors with recommended design parameters is determined.

Key words: disperse phase distributor; distribution efficiency load range; extraction; orifice; simulation; tube

тификационных колонн составляет 0.2–0.8 м¹, а ВЭТТ промышленных экстракционных колонн – до 2 м и более². В связи с этим, влияние эффективности распределения потоков на эффективность процесса жидкостной экстракции в целом оказывается более существенным, чем влияние на эффективность процессов ректификации и абсорбции.

Для эффективного потока дисперсной фазы, вводимого в экстракционный аппарат, чаще всего применяются высоконапорные распределители, типовая конструкция которого представлена на рис. 1.

В настоящее время в литературе приведены некоторые рекомендации по проектированию трубчатых распределителей дисперсной фазы, в частности, выбор диаметра отверстий³ и максимально допустимой скорости истечения дисперсной фазы⁴.

Дата поступления 23.09.25

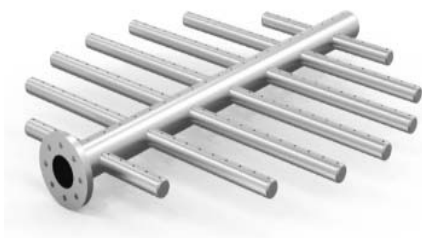


Рис. 1. Высоконапорный распределитель жидкости

Тем не менее, информация по конструктивным и технологическим условиям для обеспечения эффективной работы данных типов устройств весьма ограничена. В этой связи были поставлены следующие задачи исследования:

- определение требуемых диаметров боковых распределительных трубок, при которых обеспечивается эффективное распределение потока жидкой фазы при ее истечении в другую жидкую фазу;
- определение диапазонов работы распределителей дисперсной фазы, при которой достигается эффективное распределение потока.

Материалы и методы

В данной работе исследовались гидродинамика процесса распределения потока жидкости в боковых трубках распределителей дисперсной фазы методами численного моделирования. Некоторые 3D-модели боковых трубок исследуемых распределителей приведены на рис. 2. Характеристики исследуемых трубок распределителей приведены в табл. 1.

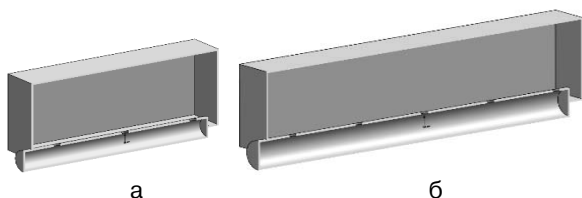


Рис. 2. 3D-модели боковых трубок исследуемых распределителей: а – боковая трубка с 3 отверстиями; б – боковая трубка с 5 отверстиями

Гидродинамический расчет боковых трубок распределителей был выполнен в среде ANSYS FLUENT в динамическом режиме с применением метода Volume of Fluid (VOF). Расчетное исследование проводилось на системе «вода–трансформаторное масло», где моделировалось

истечение более легкой фазы масла из отверстий в неподвижную водную фазу. Основные параметры CFD-модели приведены в работе ⁵. Подача фазы масла соответствовала средним скоростям истечения из отверстий 0.1–0.4 м/с, при этом переход из капельного режима истечения в струйный соответствовал расчетной скорости истечения из отверстий 0.137 м/с. Таким образом, нижняя граница скорости соответствует капельному режиму истечения, а верхняя допустимая граница скорости – развитому струйному режиму ⁴.

Эффективность распределения оценивалась на основе данных о расходе потоков через каждое отверстие распределителя:

$$\Phi = \frac{\min(\overline{M_j})}{\max(\overline{M_j})}$$

где $\overline{M_j}$ – средний расход потока через j -ое отверстие трубки, кг/с.

Чем ближе значение Φ к 1, тем выше эффективность распределения. Под достаточно эффективным распределением потока принято распределение, соответствующее значениям $\Phi \geq 0.90$.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе было исследовано влияние подачи дисперсной фазы, а также размеров боковых трубок распределителей на эффективность распределения дисперсной фазы. На рис. 3 приведена зависимость показателя Φ от скорости потока дисперсной фазы в отверстиях при различном соотношении диаметров трубок и отверстий d_T/d_o для трубок с 3 отверстиями:

Можно видеть, что с увеличением подачи жидкости растет и эффективность распределения, при этом в развитом струйном режиме увеличение диаметра боковых трубок также способствует улучшению равномерности распределения потока. Также можно видеть, что в области подач дисперсной фазы, соответствующих переходу из капельного режима истечения в струйный, равномерность распределения дисперсной фазы снижается.

На втором этапе исследования были определены такие соотношения диаметров боковых трубок и диаметров отверстий в этих трубках d_T/d_o , при которых значение показателя эффективности

Таблица 1
Основные характеристики исследуемых распределителей дисперсной фазы

Характеристика	Число отверстий в боковой трубке N				
	2	3	4	5	6
Диаметр отверстий в трубке d_o , мм	4				
Шаг между отверстиями X_0 , мм	40				
Диаметр боковых трубок d_T , мм	8, 10, 12	10, 12, 14	12, 14, 16	14, 16, 18	16, 18, 20

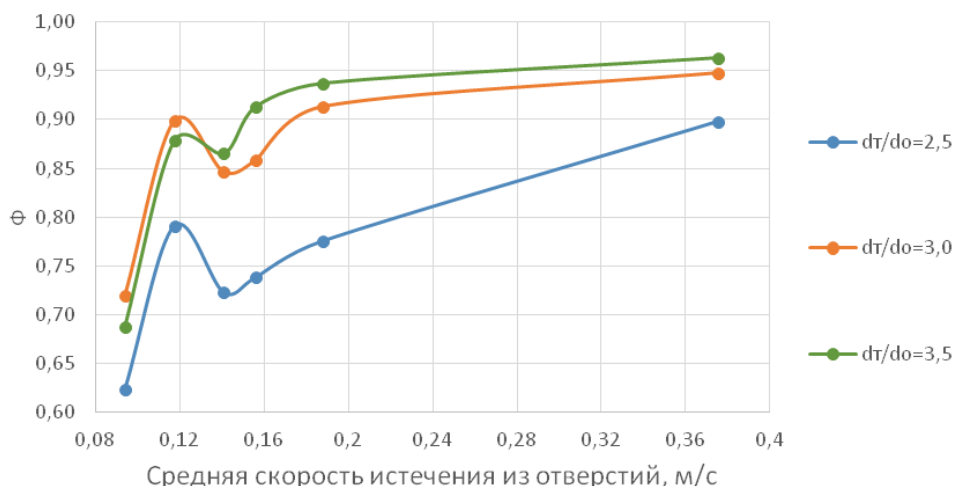


Рис. 3. Зависимость показателя Φ от скорости дисперсной фазы в отверстиях при различном соотношении диаметров трубок и отверстий d_T/d_o для трубок с 3 отверстиями

распределения Φ составляет не ниже 0.90. В табл. 2 приведены результаты расчета требуемого соотношения d_T/d_o при различном числе отверстий для струйного режима истечения, соответствующего оптимальной скорости истечения из отверстий 0.156 м/с.

Таблица 2
Зависимость требуемого соотношения d_T/d_o от числа отверстий в трубках, $\Phi = 0.90$

Число отверстий в боковой трубке N	Требуемое соотношение d_T/d_o при средней скорости истечения из отверстий 0.156 м/с
2	2.55
3	3.35
4	3.70
5	4.40

Данная зависимость может быть представлена в виде:

$$\frac{d_T}{d_o} = a_1 \sqrt{N} + a_0.$$

Для струйного режима истечения определены коэффициенты линейной регрессии: $a_1 = 2.16$, $a_0 = -0.48$. Коэффициент детерминации R^2 , рассчитанный в MS Excel, составил 0.98, что говорит о высоком качестве полученной зависимости.

Можно видеть, что при росте количества отверстий наблюдается стабильный рост требуемого диаметра трубок. Ввиду этого была рассмотрена зависимость требуемого соотношения сечений боковой трубки и сечения всех отверстий в ней $S_T/\Sigma S_o$, которое необходимо соблюдать для обеспечения показателя эффективности распределения $\Phi = 0.90$:

$$\frac{S_T}{\Sigma S_o} = \frac{S_T}{N S_o} = \frac{(d_T/d_o)^2}{N} = K.$$

С учетом полученной ранее зависимости $d_T/d_o = f(N)$ требуемое соотношение сечения боковой трубки и сечения всех отверстий будет определено следующим образом:

$$\frac{S_T}{\Sigma S_o} = K = \frac{(a_0 + a_1 \sqrt{N})^2}{N}.$$

Зачастую количество отверстий в боковых трубках распределителей промышленных экстракторов не превышает 10, в данном случае требуемое соотношение $S_T/\Sigma S_o$ равно:

$$\frac{S_T}{\Sigma S_o} = \frac{(-0.48 + 2.16 \cdot \sqrt{10})^2}{10} = 4.0.$$

При наличии бесконечно большого числа отверстий в трубке соотношение $S_T/\Sigma S_o$ асимптотически стремится к предельному значению:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_T}{\Sigma S_o} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{(a_0 + a_1 \sqrt{N})^2}{N} = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{a_0^2 + 2a_0 a_1 \sqrt{N} + a_1^2 N}{N} = a_1^2 = 4.7. \end{aligned}$$

Таким образом, при распределении потока жидкой дисперсной фазы в другую жидкую фазу площадь сечения боковых трубок распределителя должна быть в 4 раза выше суммарной площади поперечного сечения всех отверстий в ней (при наличии в трубках не более 10 отверстий). Полученные данные хорошо соотносятся с данными⁶, где для трубчатых распределителей пара, находящихся в жидкости, рекомендуют принимать площадь всех отверстий, равную 25% от площади поперечного сечения трубы.

На третьем этапе были определены пределы изменения подач дисперсной фазы, при которых

достигается эффективное распределение потока. Максимальная нагрузка соответствовала максимальной рекомендуемой скорости дисперсной фазы в отверстиях $U_{o,max} = 0.38$ м/с^{7, 8}, минимальная нагрузка $U_{o,min}$ – достигаемому показателю распределения $\Phi = 0.90$. Величина диапазона изменения нагрузок (*turndown ratio*) вычислялась по формуле:

$$TR = \frac{U_{o, max}}{U_{o, min}} = \frac{0.38}{U_{o, min}}.$$

Для возможности обобщения полученных результатов при различном числе отверстий уместно рассматривать зависимость диапазона изменения нагрузок от соотношения $S_T/\Sigma S_o$, данная зависимость приведена на рис. 4.

Можно сделать вывод, что при соотношении $S_T/\Sigma S_o < 2.5$ распределитель не обеспечивает приемлемого диапазона эффективной работы (значение TR менее 1.5). Расчетный анализ показывает, для большинства трубчатых распределителей с числом отверстий в трубках до 10 и требуемым соотношением $S_T/\Sigma S_o = 3.5\text{--}4.0$ диапазон эффективной работы TR составляет 2.2–2.6. Полученный результат хорошо согласуется с данными по распределителям жидкой фазы, представленными ведущими производителями внутренних устройств. В частности, согласно⁹, для трубчатых распределителей жидкости в насадочных ректификационных и абсорбционных колоннах диапазон изменения нагрузок составляет 2.5:1.

Литература

1. Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation. – Winterthur, Switzerland, Sulzer Chemtech Ltd. – 2003. – 28 p.
2. Lo T.C., Baird H.I., Hanson C. Handbook of Solvent Extraction. – New York: Wiley, 1983. – 980 p.
3. Nielsen R.B., Rogers J., Bullin J.A., Duewall K.J. Treat LPGs with Amines // *Hydrocarbon Processing*. – 1997. – Pp.49-59.
4. Sheilan M., Spooner B.H., Street D.E., Hoorn E. Amine Treating and Sour Water Stripping. – Amine Experts Inc. – 2005. – 520 p.
5. Mullabaev K.A., Churakova S.K. Development of a mathematical model of dispersed phase outflow using Volume of Fluid method // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2023. – V.59, №1-2. – Pp.95-104.
6. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
7. Perry C.R. Several treating options open for ethane recovery Plants // *Oil & Gas Journal*. – 1977. – №5. – Pp.76-80.
8. Russell, R.M. Liquid-liquid Contactors Need Careful Attention // *Oil & Gas Journal*. – 1980. – №12. – P.135.
9. Intalox Packed Tower Systems. Packed Tower Internals: руководство по проектированию внутренних устройств насадочных колонн. – USA, Wichita, Koch-Glitsch LP, 2010. – 35 p.

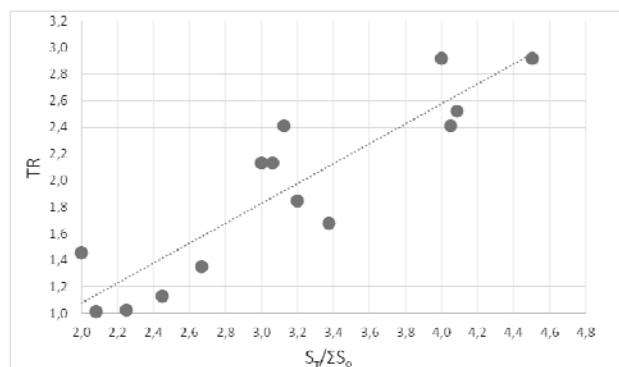


Рис. 4. Зависимость диапазона эффективной работы распределителя от соотношения $S_T/\Sigma S_o$

Таким образом, при струйном режиме истечения увеличение подачи дисперсной фазы и соотношения диаметра трубки и отверстий приводит к увеличению эффективности распределения; равномерность распределения дисперсной фазы может снижаться при переходе из капельного режима истечения в струйный; для обеспечения эффективного распределения потока соотношение площади сечения боковых трубок и суммарной площади сечения всех отверстий в ней должно составлять около 4.0; диапазон эффективной работы распределителей при рекомендованных параметрах конструкции составляет 2.2–2.6.

References

1. [Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation]. Winterthur, Switzerland, Sulzer Chemtech Ltd., 2003, 28 p.
2. Lo T.C., Baird H.I., Hanson C. [Handbook of Solvent Extraction]. New York, Wiley Publ., 1983, 980 p.
3. Nielsen R.B., Rogers J., Bullin J.A., Duewall K.J. [Treat LPGs with Amines]. *Hydrocarbon Processing*, 1997, pp.49-59.
4. Sheilan M., Spooner B.H., Street D.E., Hoorn E. [Amine Treating and Sour Water Stripping]. Amine Experts Inc., 2005, 520 p.
5. Mullabaev K.A., Churakova S.K. [Development of a mathematical model of dispersed phase outflow using Volume of Fluid method]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2023, vol.59, no.1-2, pp.95-104.
6. Александров И.А. *Rektifikatsionnye i absorbtionnye apparaty. Metody rascheta i osnovy konstruirovaniya* [Distillation and absorption apparatus. Calculation methods and design principles]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 280 p.
7. Perry C.R. [Several treating options open for ethane recovery plants]. *Oil & Gas Journal*, 1977, no.5, pp.76-80.
8. Russell, R.M. [Liquid-liquid Contactors Need Careful Attention]. *Oil & Gas Journal*, 1980, no.12, p.135.
9. [Intalox Packed Tower Systems. Packed Tower Internals: Packed Column Internals Design Guide]. USA, Wichita, Koch-Glitsch LP, 2010, 35 p.

Л. М. Хайдарова (магистрант), Т. И. Маннанов (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ГИДРОДИНАМИКУ СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКИ МЕТОДОМ CFD-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Нефтехимия и химическая технология»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, e-mail: khaydarova.2001@list.ru

L. M. Khaydarova, T. I. Mannanov

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF GEOMETRIC PARAMETERS ON THE HYDRODYNAMICS OF A SIEVE TRAY BY CFD MODELING

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: khaydarova.2001@list.ru

Представлены результаты исследования гидродинамических процессов, протекающих на ситчатых тарелках, методом CFD-моделирования. Приведены области устойчивой работы и зависимости гидравлического сопротивления от скорости подачи газа для ситчатых тарелок с отверстиями различного диаметра, и с переливными карманами различной ширины. Показано, что изменение диаметра отверстий значительно влияют на пропускную способность тарелки по газу и по жидкости, а также на гидравлическое сопротивление. Влияние ширины переливного кармана при этом не так значительно. Обнаружено, что при работе тарелок в режиме провала жидкости увеличивается гидравлическое сопротивление тарелки, при работе тарелок в нормальном режиме зависимость гидравлического сопротивления от скорости имеет квадратичный характер.

Ключевые слова: гидравлическое сопротивление; массообменная колонна; CFD-моделирование; напращенность слива; область устойчивой работы; ситчатая тарелка; F-фактор

В современных химико-технологических процессах в нефтеперерабатывающей и химической промышленности ректификационные и абсорбционные колонны играют ключевую роль в разделении многокомпонентных смесей. Эффективность работы таких аппаратов во многом зависит от эффективности работы внутренних контактных устройств: тарелок или насадочных блоков¹. Эффективная и устойчивая работа тарелок достигается при определенных парожидкостных нагрузках, при которых не возникает негативных явлений, таких, как, захлебывание тарелок, провал

The article presents the results of a study of hydrodynamic processes occurring on sieve trays using CFD modeling. The zones of satisfactory operation and the dependence of hydraulic resistance on the gas supply rate for sieve trays with holes of various diameters and downcomer widths of various widths are given. It is shown that changes in the diameter of the holes significantly affect the flow capacity of the tray through gas and liquid, as well as the hydraulic resistance. The effect of the downcomer width is not so significant. It was found that when the trays are operating in the liquid weeping mode, the hydraulic resistance of the tray increases; when the trays are operating in normal mode, the dependence of hydraulic resistance on speed is quadratic.

Key words: CFD modeling; F-factor; mass transfer column; pressure drop; sieve tray; weir load; zone of satisfactory operation

или унос жидкости с тарелки. Эти нагрузки формируют область устойчивой работы, пример которой приведен на рис. 1², где можно выделить следующие негативные явления, возникающие при парожидкостных нагрузках, не соответствующих области устойчивой работы:

- унос жидкой фазы (High entrainment), чаще всего на выходе жидкости из сливного кармана, вплоть до осушения тарелки (Blowing);
- захлебывание колонны (унос значительного количества жидкой фазы при высоких скоростях пара и жидкости - Flooding);
- неравномерное распределение фаз (Phase Maldistribution), при котором пар проходит пре-

Дата поступления 25.07.25

имущественно через отверстия рядом с сливной планкой, а жидкость частично стекает вниз через отверстия рядом с входным карманом;

- повышение уровня жидкости на тарелке и запираание тарелки (Liquid Gradient), при котором энергии пара,двигающегося с малой скоростью, недостаточно для преодоления сопротивления столба жидкости на тарелке;

- режим провала жидкости на тарелке (Weeping) с максимальной точкой этого явления (Dumping).

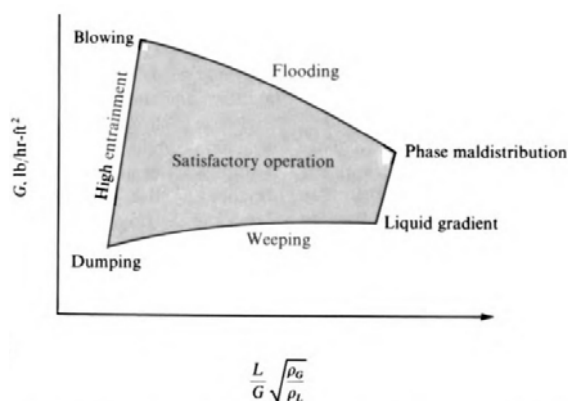


Рис. 1. Пример области устойчивой работы тарелки:
 L – удельный расход жидкости; G – удельный расход пара;
 ρ_L, ρ_G – соответственно плотности жидкости и пара

В пределах области устойчивой работы работы верхняя часть соответствует струйному режиму, а нижняя – пенному режиму².

Для моделирования гидродинамических процессов в таких системах широко используется программный комплекс ANSYS CFX. Область его применения охватывает как гидро- и газодинамические процессы, так и моделирование химических реакций. ANSYS CFX активно применяется для анализа гидродинамики различных внутренних устройств ректификационных колонн^{3–5}.

В работе⁶ исследовалось явление провала жидкости через отверстия ситчатых тарелок. Для этого использовались как численное моделирование с помощью CFD, так и эксперименты на пилотной колонне диаметром 0.5 м. Было установлено, что диаметр отверстий оказывает более значительное влияние на провал жидкости, чем процентная площадь перфорации. Также показано, что при высоких скоростях газа и различных расходах жидкости скорость провала жидкости остается практически постоянной, тогда как увеличение высоты сливной планки тарелки способствует повышению устойчивости к провалу. Также отмечается, что провал жидкости неравномерен и зависит от положения тарелки⁶.

В работе⁷ рассмотрена CFD-модель ситчатой тарелки, основанная на двух коэффициентах сопротивления, определенных эксперименталь-

ным путем. Разработана количественная модель для оптимизации направляющих отверстий, которая была протестирована на экспериментальных и промышленных установках. Установлено, что равномерное распыление газа через направляющие отверстия улучшает движение жидкости. При этом чрезмерная концентрация отверстий в одном месте может привести к утечкам. Применение такой конструкции позволило повысить эффективность ректификационной колонны на 3.29%, снизить коэффициент рефлюкса, а также добиться экономии конденсатной воды на 6.59% и пара – на 7.23%. Исходя из результатов было установлено, что ситчатые тарелки с регулируемым направлением потока демонстрируют высокую эффективность и могут быть использованы для модернизации традиционных ректификационных аппаратов⁷.

В работе⁸ с помощью ANSYS Fluent была смоделирована картина течения на ситчатой тарелке с учетом свободной поверхности жидкости. Авторы применили модель VOF (Volume of Fluid), которая позволила проследить формирование пузырей и движение капель. Полученная модель VOF показала расхождение менее чем на 5% с экспериментальными данными, в частности, погрешность профилей скоростей составили 2.86 и 10.71 % от экспериментальных.

Таким образом, исследование гидродинамики ситчатой тарелки с применением современных методов компьютерного моделирования является важной и актуальной задачей.

Исходные данные и метод моделирования

В данной работе выполнено исследование влияния диаметра отверстий и ширины сливного кармана ситчатой тарелки на ее гидравлическое сопротивление и область устойчивой работы. Геометрия устройства представлена в виде 3D-модели (рис. 2), которая разработана в программе Компас-3D. В табл. 1 представлены геометрические параметры ситчатых тарелок, для которых выполнялся CFD-анализ.

В качестве рабочих сред на тарелке используются вода и воздух при температуре 20 °С и давлении 1 атм. Моделирование гидродинамики тарелки выполнено в программе ANSYS CFX, с применением модели турбулентности k - ϵ , показавшей свою адекватность при моделировании подобных процессов⁵. Для оценки гидродинамики ситчатой тарелки использовались следующие показатели:

- гидравлическое сопротивление тарелки;
- поведение сред на тарелке и наличие/отсутствие негативных эффектов, таких, как унос или провал жидкости с тарелки.

Таблица 1
Геометрические размеры ситчатых тарелок

№ модели	Диаметр отверстий, мм	Кол-во отверстий, шт.	Ширина кармана, мм	Длина переливной планки, мм
1	20	107	100	600
2	15	107	100	600
3	10	107	100	600
4	20	107	150	714
5	20	91	200	800

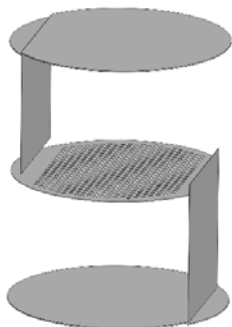


Рис. 2. 3D-модель ситчатой тарелки (корпус условно не показан): диаметр колонны 1000 мм, высота над и под тарелкой (имитирующая межтарелочное расстояние) 600 мм; высота переливной планки 50 мм; клиренс 40 мм

Результаты расчетов и их обсуждение

В результате выполнения расчетов получены области устойчивой работы ситчатых тарелок, геометрические размеры которых приведены в табл. 1. По моделям 1, 2, 3 исследовано влияние диаметра отверстий на работу ситчатых тарелок, по моделям 1, 4, 5 исследовано влияние ширины сливного кармана на работу ситчатых тарелок.

Сравнение областей устойчивой работы ситчатых тарелок с различным диаметром отверстий (рис. 3) показало, что уменьшение диаметра отверстий приводит к значительному уменьшению пропускной способности тарелок по газу (в 1.6 раз при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 15 мм и в 3.6 раз при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 10 мм), что связано с уменьшением сечения для прохода газа. Одновременно с этим снижается пропускная способность по жидкости (в 1.25 раз при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 15 мм и в 1.6 раз при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 10 мм), что можно связать с ростом гидравлического сопротивления тарелки. Таким образом, при уменьшении диаметра отверстий (без изменения их количества) снижается пропускная способность тарелки как по газу, так и по жидкости.

Превышение нагрузок по газу выше области устойчивой работы приводит к явлению уноса жидкости с тарелки. При расходе газа ниже области устойчивой работы происходит провал жидкости (рис. 4)⁹.

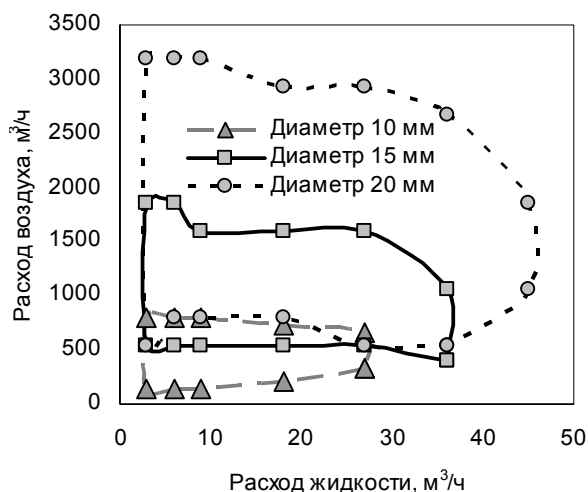


Рис. 3. Сравнение областей устойчивой работы ситчатых тарелок с различным диаметром отверстий

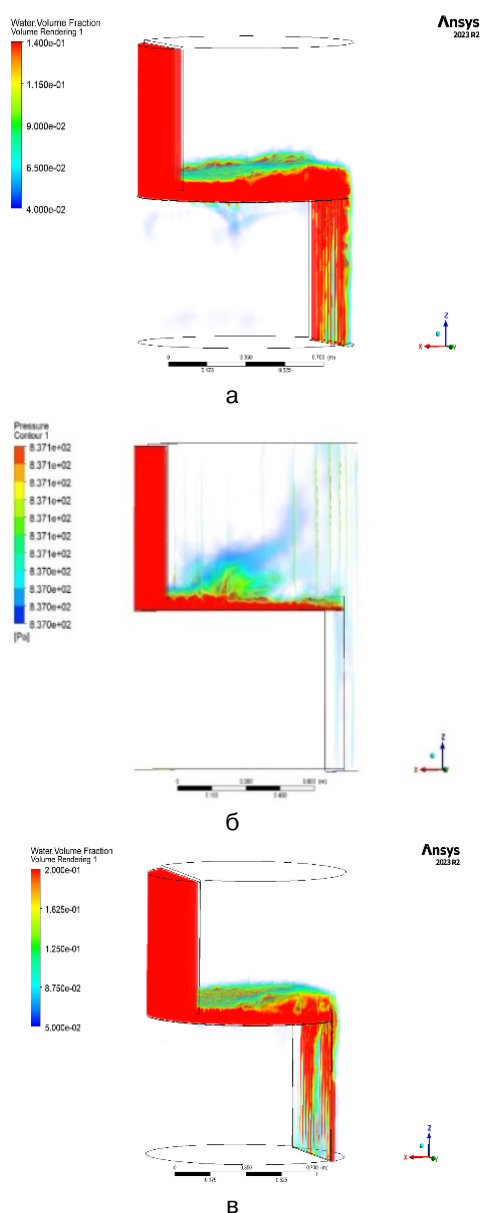


Рис. 4. Визуализация потока жидкости при режимах: а – провала жидкости; б – уноса жидкости; в – при нормальном режиме

Гидравлическое сопротивление ситчатых тарелок с разным диаметром отверстий при расходе жидкой фазы $18 \text{ м}^3/\text{ч}$ приведено на рис. 5.

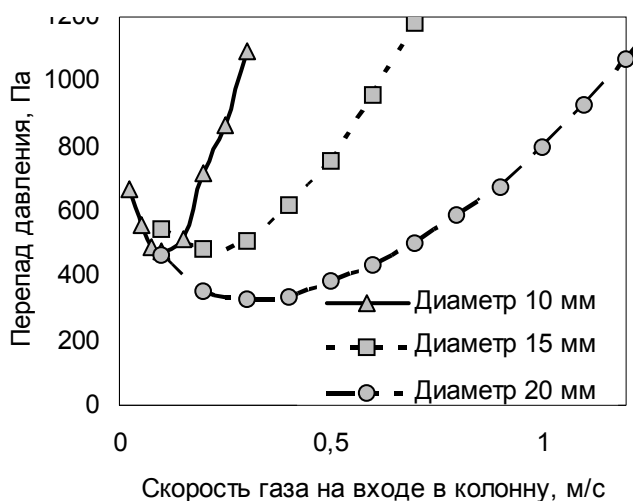


Рис. 5. Гидравлическое сопротивление ситчатых тарелок с различным диаметром отверстий (расход жидкости $18 \text{ м}^3/\text{ч}$)

Как было отмечено ранее, при уменьшении диаметра отверстий, соответственно, сечения для прохода газа, происходит увеличение гидравлического сопротивления тарелок. Например, при скорости подачи газовой фазы $0,3 \text{ м/с}$ и расходе жидкости $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 15 мм гидравлическое сопротивление увеличивается в 1,55 раз, а при уменьшении диаметра отверстий с 20 до 10 мм гидравлическое сопротивление увеличивается в 3,34 раза (при этом превышает допустимое значение перепада давления на тарелку 1000 Па ¹⁰ и наблюдается унос жидкой фазы).

Следует обратить внимание на характер изменения зависимости перепада давления от скорости газовой фазы. Данная зависимость имеет минимум, соответствующий скорости, при котором исчезает провал жидкой фазы и начинается область устойчивой работы при увеличении скорости подачи газа, далее зависимость имеет параболический характер, соответствующий классической зависимости Дарси-Вейсбаха. Повышение перепада давления при уменьшении скорости газа ниже скорости, при которой возникает провал жидкости, связано с тем, что проваливающаяся жидкость занимает часть пространства, снижая сечение для прохода газа и повышая его локальную скорость, а также, вероятно, имеет место быть трение между газом и каплями проваливающейся жидкости. Визуализация изменения перепада давления по высоте аппарата в ANSYS CFX приведена на рис. 6.

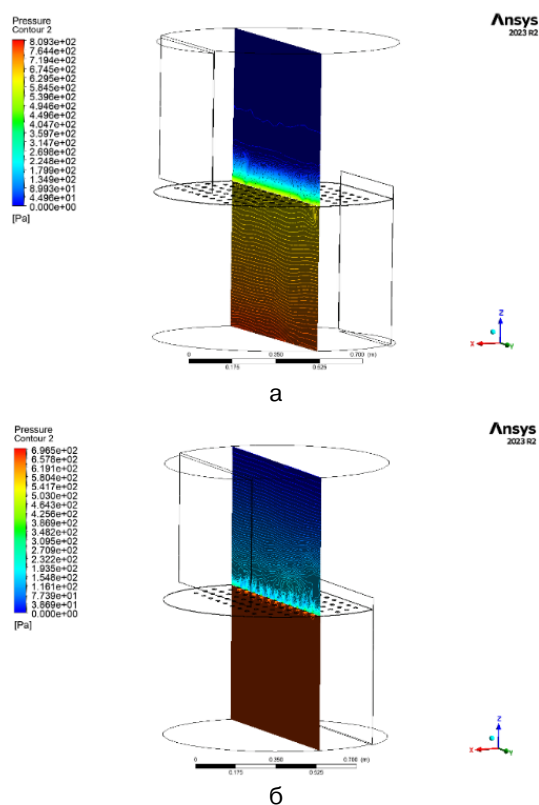


Рис. 6. Профиль изменения перепада давления по высоте колонны: а – режим провала жидкости; б – нормальный режим работы тарелки

Из рис. 7 можно увидеть, что область устойчивой работы в целом мало изменяется от ширины переливного кармана. Уменьшение пропускной способности по газу для тарелки с шириной кармана 200 мм можно связать с уменьшением количества отверстий (т.к. расстояние между отверстиями не изменялось) и уменьшением сечения для прохода газовой фазы.

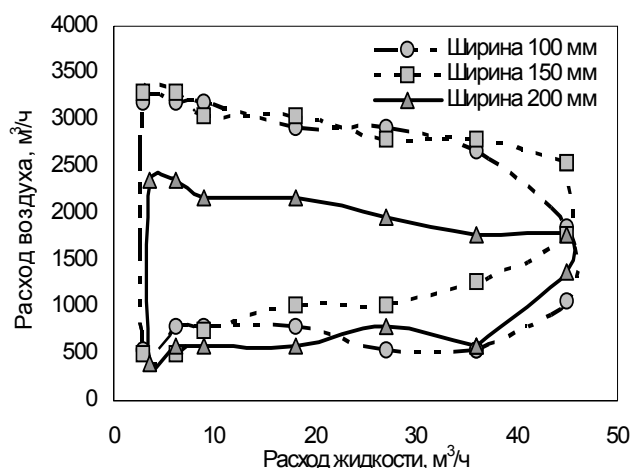


Рис. 7. Сравнение областей устойчивой работы ситчатых тарелок с различной шириной переливного кармана

При этом пропускная способность по жидкой фазе не изменилась, как для вариантов с уменьшенным диаметром отверстий. Это можно связать как с уменьшением пути жидкости по полотну тарелки, так и с увеличением сечения самого переливного кармана и длины переливной планки.

Гидравлическое сопротивление ситчатой тарелки при с различной шириной сливной планки при расходе жидкости $18 \text{ м}^3/\text{ч}$ приведено на рис. 8.

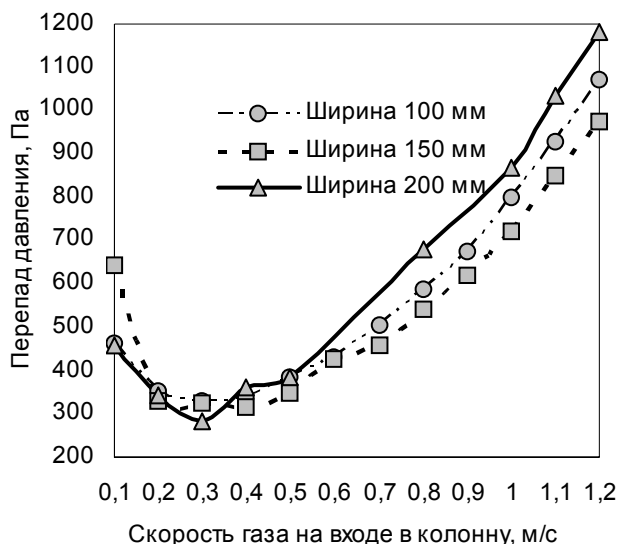


Рис. 8. Гидравлическое сопротивление ситчатых тарелок с ой шириной переливного кармана (расход жидкости $18 \text{ м}^3/\text{ч}$)

Можно отметить, что в целом гидравлическое сопротивление имеет похожие значения для тарелок с различной шириной переливного кармана, гидравлическое сопротивление для тарелки с шириной кармана 200 мм больше в 1,21 раз по сравнению с тарелкой с шириной сливного карма-

на 150 мм для максимальной скорости газа 1,2 м/с, при меньшей скорости газа отличие еще меньше. Таким образом, можно сделать вывод, что ширина переливного кармана незначительно влияет на гидравлическое сопротивление тарелки, которое в большей мере определяется скоростью газового потока в отверстиях тарелки и уровнем светлой жидкости на тарелке, которая определяется высотой сливной планки.

На следующем этапе работы выполнен расчет областей устойчивой работы тарелок с использованием не абсолютных, а удельных парожидкостных нагрузок, для возможности применения данных областей для расчета и проектирования тарелок любых размеров, отличных от принятых нами в CFD-расчетах. Традиционно для тарелок применяются такие величины удельных парожидкостных нагрузок, как F-фактор в отверстиях тарелки и напряженность слива:

$$F = \frac{V_n}{S_n} \sqrt{\rho} \quad (1)$$

где F – значение F-фактора, $\text{Па}^{0.5}$;
 V_n – объемный расход пара, $\text{м}^3/\text{с}$;
 S_n – рабочее сечение тарелки, м^2 ;
 ρ – плотность пара, $\text{кг}/\text{м}^3$.

$$L_V = \frac{V_{ж}}{b} \quad (2)$$

где L_V – напряженность слива, $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$;
 $V_{ж}$ – объемный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 b – длина переливной планки, м.

После пересчета получаем области устойчивой работы ситчатых тарелок с различным диаметром отверстий, приведенные на рис. 9.

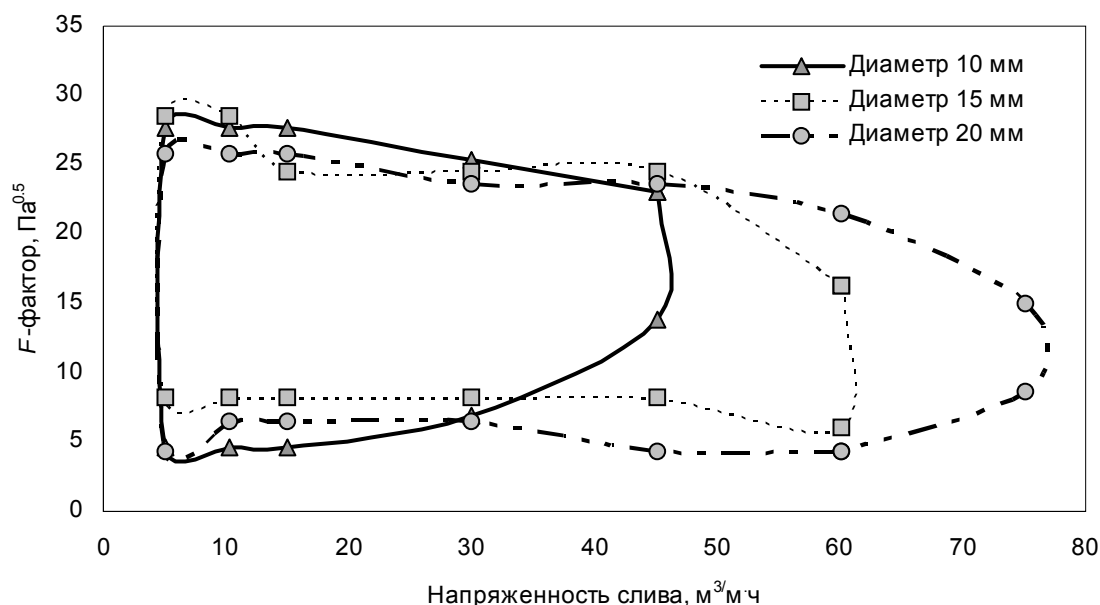


Рис. 9. Сравнение областей устойчивой работы ситчатых тарелок с различным диаметром отверстий

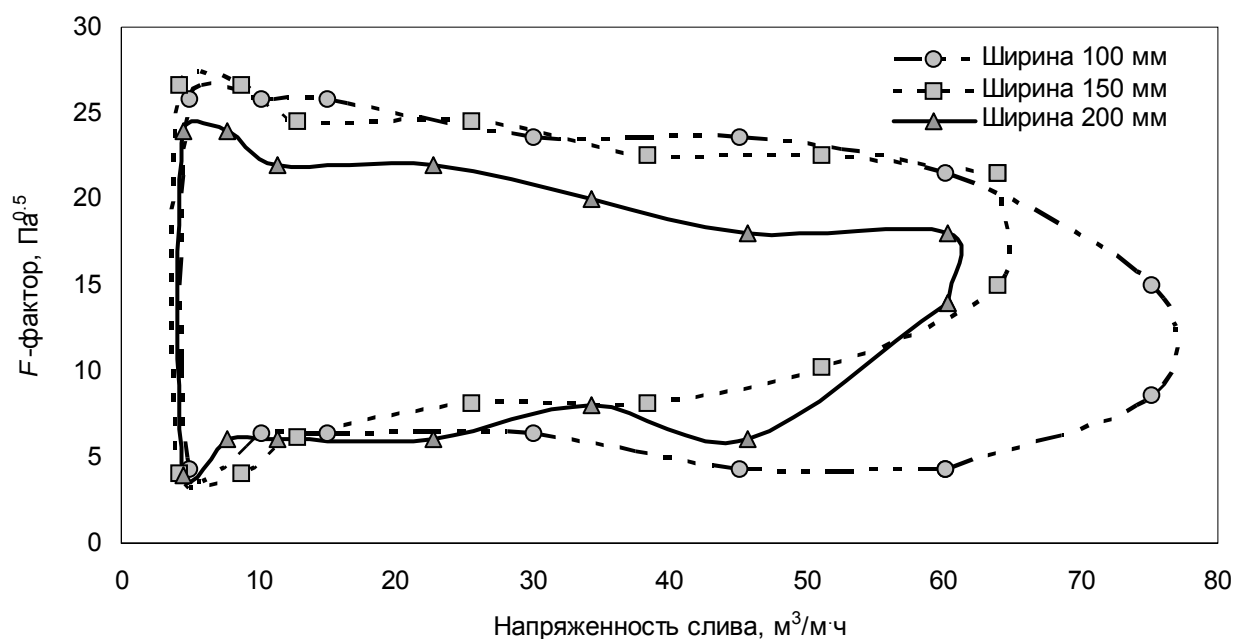


Рис. 10. Сравнение областей устойчивой работы ситчатых тарелок с различной шириной переливного кармана

Можно отметить, что области устойчивой работы ситчатой тарелки совпали по величине F -фактора в сечении отверстий, по удельной жидкостной нагрузке зависимость сохранилась – с уменьшением диаметра отверстий пропускная способность по жидкой фазе уменьшается.

После пересчета получаем области устойчивой работы ситчатых тарелок с различной шириной переливного кармана, приведенные на рис. 10.

Области устойчивой работы совпали по величине F -фактора в сечении отверстий и стали отличаться по удельной жидкостной нагрузке. Это связано с тем, что при одинаковых расходах жидкости изменилась длина сливной планки, которая учитывается при расчете напряженности слива. Пропускная способности по жидкой фазе зависит не только от длины переливной планки, но и во многом от нагрузки по газу, что подтверждается результатами гидродинамических расчетов.

По результатам CFD-моделирования ситчатой тарелки исследовано влияние диаметра отвер-

стий и ширины переливного кармана на гидродинамику ситчатых тарелок. При уменьшении диаметра тарелок снижается пропускная способность тарелок по газу и по жидкости, при этом величина F -фактора в сечении отверстий позволяет учесть эту пропускную способность. Изменение ширины переливного кармана в исследуемом диапазоне не оказало значительного влияния на область устойчивой работы. Гидравлическое сопротивление тарелок в области нормальной работы зависит от сопротивления потоку газа в отверстиях тарелки и высоты столба жидкости, при этом зависимость носит квадратичный характер. Гидравлическое сопротивление тарелок в режиме провала жидкости возрастает с уменьшением скорости газа, что связано с заполнением пространства для прохода газа проваливающейся жидкой фазой. Таким образом, повышение перепада давления при низких парожидкостных нагрузках может быть индикатором режима провала жидкости на ситчатых тарелках.

Литература

1. Воронин В.М., Игнатова Е.В. Расчет ректификационной колонны с различными контактными устройствами. – Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021. – 90 с.
2. King C.J. Separation Processes. – McGraw-Hill Inc., 1980. – 850 p.
3. Маннанов Т.И., Чуракова С.К. Исследование эффективности различных конструкций устройств ввода сырья в массообменные колонны методом CFD-анализа // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2021. – №11. – С.3-6.

References

1. Voronin V.M., Ignatova E.V. *Raschet rektifikatsionnoy kolonny s razlichnymi kontaktnymi ustroystvami* [Calculation of a Rectification Column with Various Contact Devices]. Krasnoyarsk, SibSU im. M. F. Reshetneva Publ., 2021, 90 p.
2. King C.J. [Separation Processes]. McGraw-Hill Inc., 1980, 850 p.
3. Mannanov T.I., Churakova S.K. *Issledovanie effektivnosti razlichnykh konstruktsiy ustroystv vvoda syr'ya v massoobmennye kolonny metodom CFD-analiza* [Investigation of the Efficiency of Various Feed Inlet Designs in Mass Transfer Columns Using CFD Analysis].

4. Маннанов Т.И., Чуракова С.К. Исследование насадочных каплеотбойных устройств методом CFD-анализа // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №3 (631). – С.53-56.
5. Захарова Д.Н., Вильданов Ф.Ш., Ахметов Р.Ф., Рахимов Т.Х., Чуракова С.К. CFD-анализ ситчатой тарелки // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.121-126.
6. Rahimi R., Rahimi M.R., Shahraki F., Zivdar M. Efficiencies of sieve tray distillation columns by CFD simulations// Chemical Engineering & Technology. – 2006. – №29. – Pp.326-335.
7. Hongkang Z., Qunsheng L., Gangqiang Y., Chengna D., Zhigang L. Performance analysis and quantitative design of a flow-guiding sieve tray by computational fluid dynamics // AiChE journal. – 2019. – V.65, №5.
8. Malvin A., Chan A., Phei L.L. CFD study of distillation sieve tray flow regimes using the droplet size distribution technique // J Taiwan Inst Chem Eng. – 2014. – №45 (4). – Pp.1354-1368.
9. Маннанов Т.И., Чураков В.А., Чуракова С.К. CFD-анализ различных конструкций тангенциальных устройств ввода сырья // Булатовские чтения. – 2025. – Т.3. – С. 103-106.
10. Отраслевой стандарт ОСТ 26-01-1488-83: Аппараты колонные тарельчатые. Метод технологического и гидродинамического расчета. – 118 с.
- Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and Oil & Gas Engineering], 2021, no.11, pp. 3-6.
4. Mannanov T.I., Churakova S.K. [Investigation of packed demisters using cfd analysis method]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol.58, no.3, pp.474-478.
5. Zakharova D.N., Vil'danov F.Sh., Akhmetov R.F., Rakhimov T.Kh., Churakova S.K. CFD-analiz sitchatoy tarelki [CFD Analysis of Sieve Trays]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.121-126.
6. Rahimi R., Rahimi M.R., Shahraki F., Zivdar M. [Efficiencies of sieve tray distillation columns by CFD simulations]. *Chemical Engineering & Technology*, 2006, no.29, pp.326-335.
7. Hongkang Z., Qunsheng L., Gangqiang Y., Chengna D., Zhigang L. [Performance analysis and quantitative design of a flow-guiding sieve tray by computational fluid dynamics]. *AiChE journal*, 2019, vol.65, no.5.
8. Malvin A., Chan A., Phei L.L. [CFD study of distillation sieve tray flow regimes using the droplet size distribution technique]. *J Taiwan Inst Chem Eng.*, 2014, no.45(4), pp.1354-1368.
9. Mannanov T.I., Churakov V.A., Churakova S.K. *CFD-analiz razlichnykh konstruksiy tangentsial'nykh ustroystv vvoda syr'ya* [CFD-analysis of various designs of tangential raw material input devices]. *Bulatovskiye chteniya* [Bulatovskie readings], 2025, vol.3, pp.103-106.
10. *Otraslevoy standart OST 26-01-1488-83: Apparaty kolonnye tarel'chatye. Metod tekhnologicheskogo i gidrodinamicheskogo rascheta* [Trayed Column Apparatus. Process and Hydrodynamic Calculation Method], 118 s.

Р. Г. Булгаков (д.х.н., в.н.с.)¹, К. С. Василюк (к.х.н., м.н.с.)²,
С. М. Якупова (к.х.н., н.с.)², Д. И. Галимов (к.ф.-м.н., с.н.с.)²

**КОМПЛЕКС $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ С $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) –
ЭФФЕКТИВНЫЙ УСИЛИТЕЛЬ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ,
ВОЗНИКАЮЩЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРЕ**

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, лаборатория фотоэлектронной спектроскопии
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075 г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: galimovdi@mail.ru

R. G. Bulgakov¹, K. S. Vasilyuk², S. M. Yakupova², D. I. Galimov²

**THE $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ COMPLEX WITH $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ ($x = 3, 2$) –
AN EFFICIENT ENHANCER OF CHEMILUMINESCENCE
ARISING FROM OXIDATION OF ALUMINUM ALKYL
BY OXYGEN IN SOLUTION**

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: galimovdi@mail.ru

В результате исследования спектрально-яркостных характеристик хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии в системе кристаллогидрат $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –алюминийалкил–кислород, предложен новый количественный метод определения рутения в среде органических растворителей. В качестве алюминийалкилов взяты триэтилалюминий, триизобутилалюминий и диизобутилалюминийгидрид. Эмиттером красного свечения является триплетно-возбужденный катион $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ в составе комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ с алюминийалкилом. Установлены линейные зависимости интенсивности хемилюминесценции, от концентрации алюминийалкила и рутения ($[\text{Ru}] = 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Полученные линейные зависимости могут использоваться как калибровочные для количественного определения рутения. Поверочные измерения концентрации рутения в эталонных водных растворах с последующим переводом рутения в органическую фазу подтверждают применимость метода для анализа соединений рутения в водных средах.

Ключевые слова: алюминийалкилы; дипиридилный комплекс; диизобутилалюминийгидрид; кислород; окисление; рутений; триэтилалюминий; триизобутилалюминий; фотолюминесценция; хемилюминесценция.

Based on the investigation of spectral-brightness characteristics of chemiluminescence arising from the interaction in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –aluminum alkyl–oxygen system, a new quantitative method for determining ruthenium in organic solvents is proposed. Triethylaluminum, triisobutylaluminum, and diisobutylaluminum hydride are taken as aluminum alkyls. The emitter of red glow is the triplet-excited cation $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ complex with aluminum alkyl. Linear dependences of the chemiluminescence intensity on the concentration of aluminum alkyl and ruthenium ($[\text{Ru}] = 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) were established. The obtained linear dependences can be used as calibration for the quantitative determination of ruthenium. Verification measurements of the ruthenium concentration in standard aqueous solutions with the subsequent transfer of ruthenium into the organic phase were carried out, which confirms the practical applicability of the method for the analysis of ruthenium compounds in aqueous media.

Key words: aluminum alkyls; bipyridyl complex; chemiluminescence; diisobutylaluminum hydride; oxygen; oxidation; photoluminescence; ruthenium; triethylaluminum; triisobutylaluminum.

Дата поступления 17.09.25

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН и Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

В связи с широким применением соединений рутения в разных областях науки и техники: в катализе, электронике, медицине, аналитической химии и в качестве потенциальных противоопухолевых агентов^{1–3}, актуальной задачей является разработка высокочувствительных методов определения низких концентраций рутения^{4–6}. Все известные люминесцентные методы определения рутения проводятся в два этапа: сначала анализируемое соединение рутения переводится в комплексную форму, а именно, в $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (bpy – 2,2'-дипиридил), который затем вовлекается в хемилюминесцентную реакцию, интенсивность которой пропорциональна содержанию рутения в виде $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. В большинстве случаев такая хемилюминесценция (ХЛ) наблюдается в водной среде. Поэтому актуально изучение возможности применения метода ХЛ в среде органических растворителей. В этой связи, перспективной для этих целей представляется реакция окисления алюминийалкилов (ААЛ) в присутствии комплексов рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ^{7,8}.

В настоящей работе впервые изучено влияние концентрации рутения и ААЛ на яркостные характеристики ХЛ, возникающей в результате автоокисления ряда ААЛ, и предложен новый метод количественного определения рутения в растворах, основанный на измерении интенсивности ХЛ в системе $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ААЛ– CH_2Cl_2 – O_2 .

Материалы и методы исследования

В работе использованы без дополнительной очистки коммерческие реагенты: гексагидрат трис(2,2'-бипиридина)рутения(II) хлорида $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» и растворы алюминийалкилов (ААЛ) в толуоле: 93% триэтилалюминий (C_2H_5)₃Al (ТЭА), 93% триизобутилалюминий (*изо*- C_4H_9)₃Al (ТИБА) и 73% диизобутилалюминий гидрид (*изо*- C_4H_9)₂AlH (ДИБАГ). Растворитель – дихлорметан CH_2Cl_2 марки «хч» очищали от воды и кислорода согласно стандартной методике⁹. Для приготовления водных растворов использовали дистиллированную воду. Для удаления следовых количеств воды аргон из баллона (высший сорт ГОСТ 10157-2016; содержание Ar не менее 99.993%) пропускали через прибор «Поглотитель газов». Кислород очищали пропусканием через систему последовательно соединенных колонок, заполненных концентриро-

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Physics of Molecules and Crystals of the UFRС of the RAS and the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRС of the RAS.

ванной H_2SO_4 , твердыми гранулами NaOH и молекулярными ситами марки 4 А.

Регистрация ХЛ, возникающей при окислении кислородом комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ, проводилась по нижеследующей методике.

В стеклянную кювету для измерений ХЛ в атмосфере аргона загружали навеску $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл CH_2Cl_2 . Кювета с полученной взвесью устанавливалась в светонепроницаемую камеру и подвергалась барботированию аргоном (15 мин) для удаления остатков кислорода. Затем шприцем вводилась аликвота ААЛ (0.2 мл). Камера закрывалась, и во взвесь через барботер подавался постоянный ток O_2 через ротаметр. Кинетику ХЛ, возникающей при подаче кислорода, регистрировали на оригинальном хемилюминиметре, используя в качестве светового детектора фотоумножитель ФЭУ-39. Для измерения спектров поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) реакционных растворов, а также времени жизни (τ) возбужденных состояний применяли спектрофотометр Shimadzu UV-1800 и спектрофлуориметр FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon, соответственно.

Для проведения проверочных опытов по определению содержания рутения в водных растворах готовили эталонные растворы ($[\text{Ru}] = 10^{-4}$ или 10^{-3} моль/л) растворением навески кристаллогидрата $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и последующим разбавлением растворов до нужной концентрации. Аликвота эталонного водного раствора $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 мл) помещалась в стеклянную кювету для ХЛ измерений. Для удаления воды кювету с раствором нагревали на песчаной бане (150 °С) до образования на дне кюветы сухого остатка. К полученному остатку добавляли CH_2Cl_2 . Затем шприцем вводилась аликвота ААЛ и во взвесь через барботер подавался кислород.

Результаты и их обсуждения

Кристаллогидрат $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее КГ) мало растворим в CH_2Cl_2 ($<10^{-4}$ моль/л). После 20 мин перемешивания и отстоя гетерогенной системы $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – CH_2Cl_2 над осадком образуется светло-желтый раствор (далее раствор А). Мы полагаем, что рутений в этом растворе находится в виде кристаллосольвата $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}_{6-x}\cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_x$.

При введении ААЛ во взвесь $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в CH_2Cl_2 наблюдается быстрое

исчезновение твердой фазы, сопровождающееся газовой выделением, и образование гомогенного раствора оранжевого цвета (раствор Б). Согласно данным газохроматографического анализа, выделяющийся газ является алканом в случае ТЭА и ТИБА, а в случае ДИБАГ это алкан и водород. Как и при взаимодействии ААЛ с кристаллогидратами солей лантанидов^{10,11}, указанные продукты образуются в реакции ААЛ с кристаллизационной водой соли рутения. При введении ААЛ в раствор А наблюдается менее интенсивное газовыделение, обусловленное более низким содержанием кристаллизационной воды в кристаллосольвате по сравнению с исходным кристаллогидратом. Поскольку ААЛ берется в большом избытке по отношению к исходной соли рутения ($[ААЛ]/[Ru] \geq 10^3$), изменение концентрации ААЛ в реакции с кристаллизационной водой составляет $\leq 1\%$, т.е. окисление ведется практически при одинаковой начальной концентрации $[ААЛ]_0$ в реакционном растворе ($1.4 \cdot 10^{-1}$ моль/л). Отметим, что 20-минутное перемешивание взвеси КГ в CH_2Cl_2 не является обязательным, т.к. аналогичные результаты получаются и при введении ААЛ сразу при загрузке реагентов.

Спектры поглощения растворов до и после введения ДИБАГ (рис. 1) содержат две наиболее интенсивные полосы при 288 и 452 нм, которые хорошо коррелируют с полосами при 286 и 451 нм в спектре поглощения раствора $Ru(bpy)_3Cl_2$ в пиридине, измеренном в работе¹².

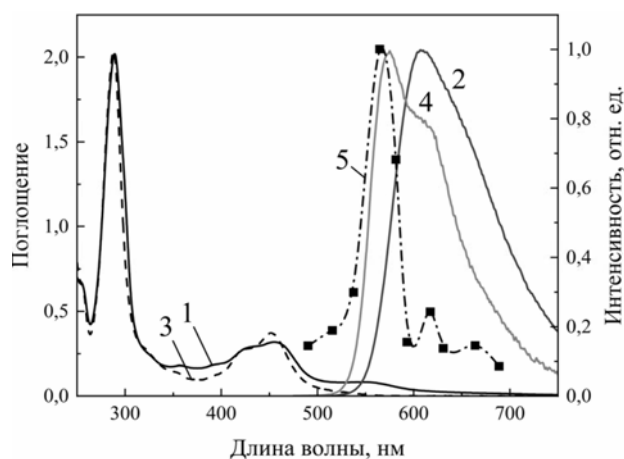


Рис. 1. Результаты измерений: 1 – спектр поглощения и 2 – спектр ФЛ жидкой фазы после перемешивания и отстоя гетерогенной системы $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O - CH_2Cl_2$ (раствор А); 3 – спектр поглощения и 4 – спектр ФЛ гомогенного раствора Б, образующегося после введения ДИБАГ; 5 – спектр ФЛ, возникающей при окислении кислородом раствора ДИБАГ в присутствии комплекса $Ru(bpy)_3Cl_2 - ААЛ$. $N(Ru(bpy)_3^{2+}) = 0.6$ ммоль, $N(ДИБАГ) = 0.8$ ммоль, $\lambda_{возб} = 454$ нм (2 и 4), $l = 0.1$ (3) и 1 см (1, 2, 4, 5), $T = 298$ К.

Две близкие полосы поглощения (290 и 450 нм) ранее регистрировались и в водных растворах $Ru(bpy)_3Cl_2$ ^{13–17} и были идентифицированы¹⁸ как полосы переноса заряда от d -орбиталей иона рутения Ru^{2+} на антисвязывающие орбитали бипиридинового лиганда. Отмеченные корреляции спектров поглощения позволяют заключить, что спектры поглощения растворов А и Б так же обусловлены аналогичным внутримолекулярным переносом электрона $Ru^{2+} \rightarrow bpy^-$. Нормализованные спектры ФЛ растворов до и после введения ДИБАГ (рис. 1) представлены широкими полосами с максимумами при 606 и 575 нм, соответственно, характерными для обратного переноса заряда с лиганда на рутений $*bpy^- \rightarrow Ru^{3+}$.

Максимум при 606 нм сдвинут в область коротких волн по сравнению с максимумом при 630 нм известного спектра ФЛ водного раствора $Ru(bpy)_3Cl_2$ ^{15,16}. Мы полагаем, что причиной сдвига является частичное замещение молекул воды, координированных с рутением на молекулы CH_2Cl_2 в кристаллосольвате $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot H_2O_{6-x} \cdot (CH_2Cl_2)_x$. Реакция кристаллогидрата и кристаллосольвата с ААЛ вызывает еще больший коротковолновый сдвиг (до 575 нм), а также появление перегиба при 615 нм (рис. 1), что свидетельствует об образовании комплекса $Ru(bpy)_3Cl_2 - ААЛ$. Кроме образования этого комплекса, в данной работе впервые установлено, что ААЛ тушат ФЛ катиона $Ru(bpy)_3^{2+}$. Тушение наглядно проявляется в том, что в присутствии ДИБАГ уменьшаются (от $7.3 \cdot 10^5$ до $1.2 \cdot 10^5$ фотон) как интенсивности ФЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ (рис. 2), так и время жизни возбужденного состояния $*Ru(bpy)_3^{2+}$ от 326.7 до 148.5 нс, соответственно (рис. 3). Измеренное время жизни раствора А (326.7 нс) хорошо коррелирует с данными работы¹⁶, где τ измеряли в водном растворе (358 нс).

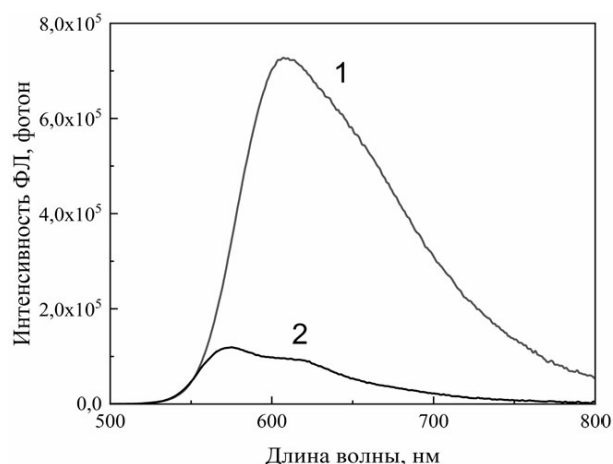


Рис. 2. Спектры ФЛ: 1 – жидкой фазы после перемешивания и отстоя системы $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O - CH_2Cl_2$ (раствор А); 2 – гомогенного раствора Б (2), образующегося после введения ДИБАГ в раствор А. $N(Ru(bpy)_3^{2+}) = 0.6$ ммоль, $N(ДИБАГ) = 0.8$ ммоль, $\lambda_{возб} = 454$ нм

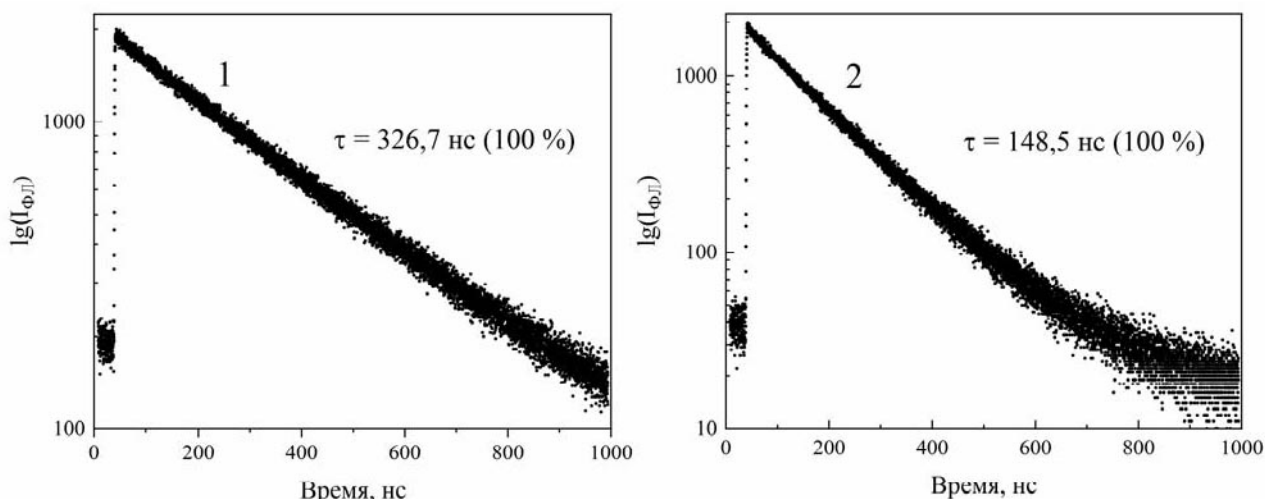


Рис. 3. Кривые затухания ФЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$: 1 – в растворе А до введения ДИБАГ; 2 – в растворе Б после введения ДИБАГ. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V(\text{ДИБАГ}) = 0.2$ мл

При окислении кислородом растворов ААЛ в присутствии комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ происходит возбуждение этого комплекса за счет энергии, выделяющейся в реакции окисления ААЛ, и наблюдается яркая ХЛ в красной области спектра с максимумом при 570 нм (рис. 1, кривая 5), видимая даже невооруженным глазом. Совпадение спектра ХЛ со спектром ФЛ (рис. 1, кривые 4 и 5) реакционного раствора свидетельствует о том, что эмиттером ХЛ является возбужденный комплекс $(\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\text{–ААЛ})^*$.

Высокая яркость красной ХЛ инициировала нас на изучение возможности применения ХЛ для определения содержания рутения в растворах. С целью установления оптимальных условий возбуждения обнаруженной ХЛ впервые было изучено влияние на интенсивность ХЛ концентрации исходных реагентов. Интенсивность ХЛ измерялась в максимумах кинетических зависимостей ХЛ. Увеличение содержания в системе ТЭА в интервале концентраций от $1.0 \cdot 10^{-1}$ до $6.75 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к линейному росту интенсивности ХЛ (рис. 4).

Увеличение количества загружаемой соли $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также приводит к росту интенсивности ХЛ. Построенные зависимости интенсивности ХЛ от концентрации рутения (рис. 5) носят линейный характер для всех ААЛ в следующих интервалах концентраций рутения: при окислении ТЭА – от 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 0.990$), ТИБА – от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л ($R^2 = 0.999$), ДИБАГ – от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 0.984$). Измерение концентрации рутения в каждой точке проводилось не менее трех раз. Погрешность измерений составляла не более 5%. Полученные графики могут служить калибровочными кривыми для определения малых концентраций рутения в среде органических растворителей.

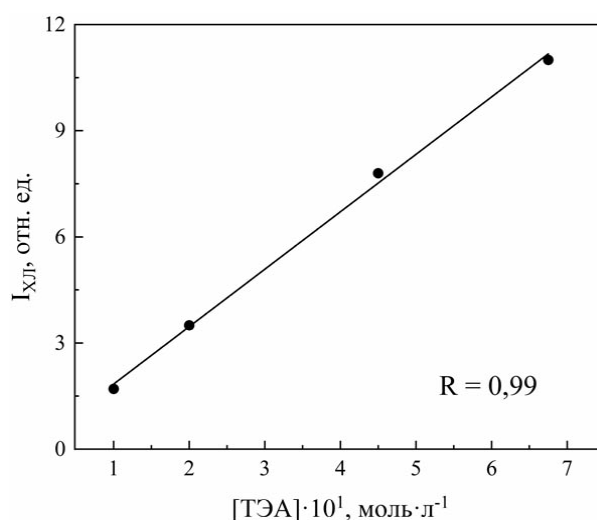


Рис. 4. Зависимость интенсивности ХЛ, возникающей при окислении ТЭА в присутствии $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ТЭА, от концентрации ТЭА. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ТЭА}] = 1.0 \cdot 10^{-1} - 6.75 \cdot 10^{-1}$ моль/л

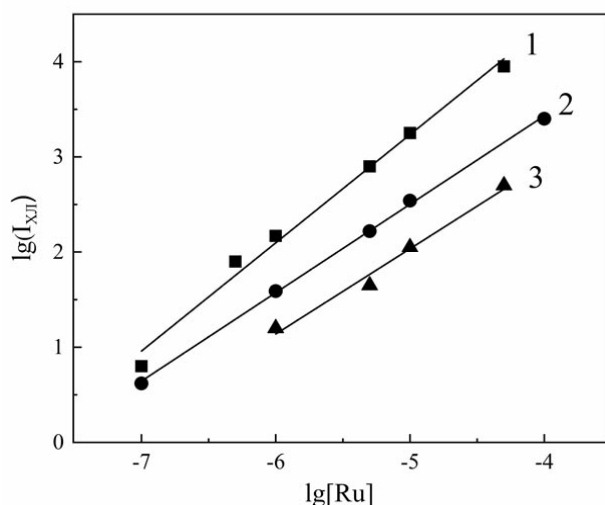


Рис. 5. Зависимость интенсивности ХЛ, возникающей при окислении кислородом в присутствии комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ –ААЛ, от концентрации рутения: 1 – ТЭА; 2 – ТИБА; 3 – ДИБАГ

Для тестирования предлагаемого ХЛ-метода определения рутения были использованы эталонные водные растворы с известными концентрациями рутения. После процедуры пробоподготовки, включающей перевод рутения в органическую фазу в соответствии с методикой, описанной в разделе «Материалы и методы исследования», выполняли хемилюминесцентные измерения. Результаты этих испытаний сведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты поверочных измерений концентрации рутения в модельных водных растворах с последующим переводом рутения в органическую фазу ($P = 0.95$, $n = 5$)

Взято рутения, моль/л	Найдено рутения, моль/л	Относительное стандартное отклонение
Окисление ТЭА		
$1.0 \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	0.06
$1.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.03
$1.0 \cdot 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	0.03
Окисление ТИБА		
$2.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	0.03

Литература

1. Kanaoujiya R., Meenakshi, Srivastava S., Singh R., Mustafa G. Recent advances and application of ruthenium complexes in tumor malignancy // *Materials Today Proceedings*.– 2022.– V.72.– Pp.1-6.
2. Kannan N., Radhakrishnan V., Sinha A. Unveiling the anticancer activity of ruthenium and iron complexes // *Inorganic Chemistry Communications*.– 2024.– V.165.– P.112512.
3. Bhowmik R., Panwar A., Bag G., Roy M. Exploring photophysical, photochemical, and photobiological dynamics of binuclear transition metal complexes// *Coordination Chemistry Reviews*.– 2025.– V.537.– P.216689.
4. Roda A. Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future.– Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011.– 590 p.
5. Dragutan I., Dragutan V., Demonceau A. Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes // *Molecules*.– 2015.– V.20.– Pp.17244-17274.
6. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence // *Analyst*.– 2006.– V.131.– Pp.616-639.
7. Булгаков Р. Г., Казаков В. П., Минксер С. К., Джемилев У. М., Толстиков Г. А. Образование комплексов алюминийорганических соединений с $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$. Хемилюминесценция при их взаимодействии с O_2 // Доклады АН СССР.– 1983.– Т.273, №3.– С.617-619.
8. Толстиков Г. А., Булгаков Р. Г., Казаков В. П. Хемилюминесценция металлоорганических соединений // Успехи химии.– 1985.– Т. 54, №11.– С.1789-1813.
9. Гордон А., Форд Р.– Спутник химика.–М.: Мир, 1976.– 541 с.
10. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n - \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} =$

Успешная апробация предложенного подхода, включающая пробоподготовку водных образцов с последующим переводом рутения в органическую фазу, подтверждает практическую применимость методики для анализа рутения и в водных средах. Таким образом, результаты настоящего исследования демонстрируют высокий потенциал хемилюминесцентного метода для разработки нового универсального метода обнаружения и количественного определения малых количеств рутения как в среде органических растворителей, так и в водных растворах.

References

1. Kanaoujiya R., Meenakshi, Srivastava S., Singh R., Mustafa G. [Recent advances and application of ruthenium complexes in tumor malignancy]. *Materials Today Proceedings*, 2022, vol.72, pp.1-6.
2. Kannan N., Radhakrishnan V., Sinha A. [Unveiling the anticancer activity of ruthenium and iron complexes]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol.165, p.112512.
3. Bhowmik R., Panwar A., Bag G., Roy M. [Exploring photophysical, photochemical, and photobiological dynamics of binuclear transition metal complexes]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, vol.537, p.216689.
4. Roda A. [Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future]. Cambridge, Royal Society of Chemistry Publ., 2011, 590 p.
5. Dragutan I., Dragutan V., Demonceau A. [Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes]. *Molecules*, 2015, vol.20, pp.17244-17274.
6. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. [Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence]. *Analyst*, 2006, vol.131, pp.616-639.
7. Bulgakov R. G., Kazakov V. P., Minkser S. K., Dzhemilev U. M., Tolstikov G. A. *Obrazovaniye kompleksov alyuminiyorganicheskikh soyedineniy s $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$. Khemilyuminestsentsiya pri ikh vzaimodeystvii s O_2* [Formation of complexes between organoaluminum compounds and $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$. Chemiluminescence upon their interaction with O_2]. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1983, vol.273, no.3, pp.617-619.
8. Tolstikov G. A., Bulgakov R. G., Kazakov V. P. *Khemiyluminestsentsiya metallorganicheskikh soyedineniy* [Chemiluminescence of organometallic compounds]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1985, vol.54, pp.1789-1813.

- Bui, Et and Me; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*.– 2016. – V. – 172. – Pp.71-82.
11. Булгаков Р. Г., Елисеева С. М., Галимов Д. И. Восстановление Ln^{III} до Ln^{II} в реакции $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) с Bu^iAlH в ТГФ с образованием растворимых люминесцирующих комплексов $\text{LnCl}_2 \cdot x\text{THF}$ // *Известия АН. Сер. хим.* – 2013. – №11. – С.2345-2348.
12. He W. J., Cao R., Huang B. Q., Wei X. F., Liang L. J. Enhanced Red Fluorescence Emissions of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in DNA Complexes // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V.842. – Pp.145-152.
13. Wang Y., Felder P.S., Mesdom P., Blacque O., Mindt T.L., Cariou K., Gasser G. Towards Ruthenium(II)–Rhenium(I) Binuclear Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy // *ChemBioChem*. – 2023. – V.24. – P.e202300467.
14. Lachish U., Infelta P. P., Gratzel M. Optical absorption spectrum of excited ruthenium tris-bipyridyl ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) // *Chemical Physics Letters*. – 1979. – V.62. – Pp.317-319.
15. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)-ruthenium(II) and its analogues // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1982. – V.46. – Pp.159-244.
16. Demas J. N., DeGraff A. Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes // *Analytical Chemistry*. – 1991. – V.63. – Pp.829A-837A.
17. Sciuto E. L., Santangelo M. F., Villaggio G., Sinatra F., Bongiorno C., Nicotra G., Libertino S. Photo-physical characterization of fluorophore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ for optical biosensing applications // *Sensing and Bio-Sensing Research*. – 2015. – V.6. – Pp.67-71.
18. Paris J. P., Brandt W. W. Charge Transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – V.81, №18. – Pp.5001-5002.
9. Gordon A. J., Ford R. A. *Sputnik khimika* [The Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publishers, 1976, 541 p.
10. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -THF- $\text{R}_3\text{-nAlHn-O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bui}, \text{Et}$ and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*, 2016, V. 172, pp.71-82.
11. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [Reduction of Ln^{III} to Ln^{II} in reactions of $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) with Bu^iAlH in THF. The formation of soluble luminescent complexes $\text{LnCl}_2 \cdot x\text{THF}$]. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol.62, no.11, pp.2345-2348.
12. He W. J., Cao R., Huang B. Q., Wei X. F., Liang L. J. [Enhanced Red Fluorescence Emissions of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in DNA Complexes]. *Key Engineering Materials*, 2020, vol.842, pp.145-152.
13. Wang Y., Felder P.S., Mesdom P., Blacque O., Mindt T.L., Cariou K., Gasser G. [Towards Ruthenium(II)–Rhenium(I) Binuclear Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy]. *ChemBioChem*, 2023, vol.24, p.e202300467.
14. Lachish U., Infelta P. P., Gratzel M. [Optical absorption spectrum of excited ruthenium tris-bipyridyl ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)]. *Chemical Physics Letters*, 1979, V. 62, pp.317-319.
15. Kalyanasundaram K. [Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)-ruthenium(II) and its analogues]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, vol.46, pp.159-244.
16. Demas J. N., DeGraff A. [Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes]. *Analytical Chemistry*, 1991, vol.63, pp.829A-837A.
17. Sciuto E. L., Santangelo M. F., Villaggio G., Sinatra F., Bongiorno C., Nicotra G., [Libertino S. Photo-physical characterization of fluorophore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ for optical biosensing applications]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2015, vol.6, pp.67-71.
18. Paris J. P., Brandt W. W. [Charge Transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, vol.81, no.18, pp.5001-5002.