

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 2
ВЫПУСК**

**1
2021**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 2
Выпуск 1**

Ярославль 2021

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д. Б. БЕРЕЗИН (д.х.н., профессор, г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (к.х.н, доцент, г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	Т.Н. АНТОНОВА (д.х.н., профессор, г. Ярославль), Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (к.х.н., профессор, г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д.ф-м.н., профессор, г. Ярославль), Е.Р. КОФАНОВ, (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.В. КУДРИК (д.х.н., профессор, г. Иваново) Е.А. КУРГАНОВА (д.х.н., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д.х.н., профессор, г. Иваново). В.Е. МАЙЗЛИШ (д.х.н., профессор, г. Иваново) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д.т.н., профессор, г. Ярославль) Н.В. РУСАКОВА (д.х.н., с.н.с., г. Одесса, Украина) А.С. СЕМЕЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) С.М. САФАРМАМАДОВ (д.х.н., профессор, г. Душанбе, Таджикистан) А.В. ТАРАСОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) J. SNUPAREK (PhD, г. Пардубице, Чехия)
Редакторы:	М.А. Канакотина, Л.С. Кокина, В.Б. Доронина
Англ. перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов (к.х.н.)
Корректор:	О.А. Юрасова
Адрес редакции:	150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, Ярославский государственный технический университет
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 issues a year
Форма:	online edition
Подписка и распространение:	free access
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 2
Issue 1**

Yaroslavl 2021

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	T.N. ANTONOVA (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl), N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEIKIN (Candidate of Chemical Sc., prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAIKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl), E.R. KOFANOV, (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo). V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.V. RUSAKOVA (Doctor of Chemistry, Sen. Researcher, Odessa, Ukraine) A.S. SEMEYKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) S.M. SAFARFAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Ta- jikistan) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) J. SNUPAREK (PhD, Pardubice, Czech Republic)
Editors:	M.A. KANAKOTINA, L.S. KOKINA, V.B. DORONINA
English translation:	L.A. TYUKINA
Computer layout:	A.S. FROLOV (Candidate of Chemical Sciences)
Proofreader:	O.A. YURASOVA
Editorial office address:	150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88 Yaroslavl State Technical University
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭИ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547 abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 8 *А.В. Кустов, А.И. Стрельников, Е.В. Лялякина, М.А. Морыганов, Т.В. Кустова*
Камни мочевыделительной системы: классификация, строение, анализ
- М. В. Кабанова, Е. С. Макарова, Ж. В. Чиркова, С. И. Филимонов*
- 24 Упрощенный метод получения 3-броминдол-5,6-дикарбонитрилов из 1-гидрок-
синдол-5,6-дикарбонитрилов
- Д. В. Чащилов*
- 29 Опыт исследования процесса разволокнения целлюлозных материалов и анализ
работы оборудования: от лабораторного стенда – к промышленной установке
- Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова*
- 40 Состояние и сольватация h/d-изотопологов воды в апротонных диполярных
органических средах по результатам термодимических исследований
- Н. В. Дворецкий, Л. Г. Аниканова, З. Г. Мальшева, Т. Н. Судзиловская*
- 60 Формирование активного состояния промотированного железооксидного ката-
лизатора дегидрирования
- Е. Р. Кофанов*
- 74 Квантово-химическое моделирование образования 3-фенил-5-метил-1,2,4-окса-
диазола
- С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, В. М. Макаров*
- 79 Получение магнетита восстановлением железосодержащих отходов
- И. С. Гуданов, А. Е. Лебедев, А. Б. Капранова, Т. М. Сибрина, Е. А. Виноградова*
- 86 Математическая модель структуры потоков в пульсационном кристаллизаторе



- 97 *A. V. Kustov, A. I. Strelnikov, E. V. Lyalyakina, M. A. Moriganov, T. V. Kustova*
Renal stones: classification, structure, methods of analysis
- 111 *M. V. Kabanova, E. S. Makarova, Z. V. Chirkova, S. I. Filimonov*
Simplified method for obtaining 3-bromindol-5,6-dicarbonitrils from 1-hydroxindol-5,6-dicarbonitriles
- 116 *D. V. Chashchilov*
experience of researching the process of de-fibration of cellulosic materials and analysis of equipment operation: from laboratory stand - to industrial installation
- 126 *E. V. Ivanov, N. G. Ivanova*
State and solvation of water h/d isotopologues in aprotic dipolar organic media based on results of thermochemical investigations
- 144 *N. V. Dvoretzkii, L. G. Anikanova, Z. G. Malysheva, T. N. Sudzilovskaya*
Formation of the active state of the promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation
- 157 *E. R. Kofanov*
Quantum chemical modeling of the formation of 3-phenyl-5-methyl-1,2,4-oxadiazole
- 161 *S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, V. M. Makarov*
Obtaining magnetite recovery iron-containing waste
- 167 *I. S. Gudanov, A. E. Lebedev, A. B. Kapranova, T. M. Sibrina, E. A. Vinogradova*
Mathematical model of the flow structure in the pulsation crystallizer



КАМНИ МОЧЕВЫДЕЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, СТРОЕНИЕ, АНАЛИЗ

**А. В. Кустов, А. И. Стрельников, Е. В. Лялякина, М. А. Морыганов,
Т. В. Кустова**

Кустов А.В., д-р хим. наук

Объединенный физико-химический центр растворов, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Российская Федерация, Академическая ул., 1, Иваново, Ивановская обл., 153045

E-mail: kustov@isuct.ru

Стрельников А.И., д-р мед. наук, профессор

Кафедра урологии и факультетской хирургии, Ивановская государственная медицинская академии Минздрава России, Шереметевский пр., 8, Иваново, Ивановская обл., Российская Федерация, 153012

E-mail: strelnikovprof@gmail.com

Лялякина Е.В., Морыганов М.А.

ОБУЗ «Ивановская областная клиническая больница», ул. Любимова, 1, Иваново, Ивановская область, Российская Федерация, 153000

E-mail: okb-lab@ivanovo.ru

Кустова Т.В., канд. хим. наук

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Ивановская обл., Российская Федерация, 153000.

E-mail: kustova_tv@isuct.ru

Ключевые слова:

мочекаменная болезнь, высокая рецидивность, классификация и состав мочевого камня, методы анализа минералогического и химического состава конкрементов

В обзоре на основе анализа собственных и литературных данных представлены и обсуждаются методы исследования структуры, количественного химического и минералогического анализа мочевого камня и связи физико-химических характеристик конкрементов с имеющимися место для конкретного пациента факторами риска мочекаменной болезни, метаболическими и генетическими нарушениями. Показано, что мочевые камни имеют сложную организацию, могут содержать множество химических соединений, целый ряд которых образует устойчивые минералогические фазы определенной структуры. Рассмотрены основные типы мочевого камня и отмечено, что методы аналитической химии, элементного и рентгеноспектрального микроанализа могут быть использованы для исследования строения мочевого камня, однако не позволяют получить сведений об их минералогическом составе и микроструктуре, что важно для диагностики причин заболевания. Методы сканирующей электронной микроскопии, а также методы поляризационной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа имеют неоспоримые преимущества при анализе мочевого конкремента и позволяют наглядно показать каким образом сведения о текстуре поверхности камней и наличии в них определенных минералогических фаз позволяют прояснить причину камнеобразования и назначить соответствующее лечение.



Введение

Мочекаменная болезнь (МКБ), связанная с образованием и ростом органо-неорганических депозитов в мочевыделительной системе, продолжает оставаться важной медико-социальной проблемой, затрагивающей, как считается, от 1 до 20% населения Земного шара [1]. Во многих индустриально развитых странах Европы заболеваемость МКБ превышает 10% [1, 2], а эпидемиологические исследования последних лет отмечают стойкую тенденцию к росту частоты выявления мочевого камня среди населения. В частности, число впервые выявленных случаев МКБ на 100 тыс. человек населения в Российской Федерации за период с 2002 по 2014 год возросло на 25% [2], а в США, Западной Европе и, особенно, в странах Ближнего Востока оно еще значительно [1, 3]. Увеличение заболеваемости МКБ и рост рецидивности, составляющий за 10-летний период в среднем 50-75% [1, 4], ощутимо увеличивают расходы на амбулаторное и стационарное лечение пациентов, вызывая к концептуальным изменениям в стратегии лечения мочекаменной болезни. Принимая во внимание, что МКБ имеет патогенетическую связь с нефрокальцинозом, диабетом, атеросклерозом [5], а, судя по последним данным, и с опухолями мочевого пузыря [6], отсутствие простых и эффективных подходов к диагностике и консервативной терапии уролитиаза, основанных на сведениях о минералогическом и химическом составе камней, особенностях их структурной организации, суточной экскреции ингибиторов и промоуторов камнеобразования, создает объективные сложности в установлении причин заболевания, назначении адекватного подхода к лечению и коррекции имеющих место метаболических нарушений и факторов риска с целью снижения частоты рецидивного камнеобразования и угрозы развития перечисленных выше коморбидных патологических состояний [5].

Краеугольным камнем всех диагностических мероприятий считается количественное определение состава камня [7], которое в отечественных клиниках либо не проводится, либо ограничивается полуколичественным определением основных анионов (фосфаты, оксалаты, ураты), составляющих камень солей. Как показывают результаты множества исследований, для установления причин камнеобразования и назначения соответствующего метафилактического лечения этого в большинстве случаев недостаточно [1, 7]. Во-первых, как видно из таблицы 1, в камнях может находиться одновременно несколько минералов, дающих в растворе урат-, фосфат- или оксалат-ионы, и, таким образом, установить состав соли, зная лишь анион, невозможно.

Во-вторых, даже знание химического состава конкремента очень мало говорит о метаболических нарушениях и факторах риска МКБ, вызвавших образование конкрементов. Действительно, фосфатные камни на основе гидроксилapatита (ГА) образуются преимущественно в слабнокислой или нейтральной моче и часто связаны с почечным канальцевым ацидозом [7, 8]. Наоборот, струвитные и карбонатапатинные камни (также фосфаты), образующиеся при сильном защелачивании, вызванном инфицированием мочевыделительного тракта бактериями, продуцирующими уреазу [7,8]. Не сложно продемонстрировать, что аналогичная картина имеет место при анализе уратных и кальций-оксалатных камней [9-12].

**Таблица 1.** Разновидности и химический состав основных минералов, наиболее часто встречающихся в мочевых камнях [3]

Минерал	Химическое название	Формула
	Мочевая кислота	$C_5H_4N_4O_3$
	Дигидрат мочевой кислоты	$C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$
	Аммония дигидрогенурат	$C_5H_7N_5O_3$
	Натрия гидрогенурат моногидрат	$NaC_5H_3N_4O_3 \cdot H_2O$
	Цистин	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$
	Ксантин	$C_5H_4N_4O_2$
	2,8 – дигидроксиадеин	$C_5H_5N_2O_2$
Вевеллит	Кальция оксалат моногидрат	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$
Ведделлит	Кальция оксалат дигидрат	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$
Витлокит	Трикальция фосфат	$Ca_3(PO_4)_2$
Гидроксиллапатит	Пентакальция гидроксифосфат	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Карбонатный апатит	Основной кальция фосфат с карбонатом	$Ca_{4,75}(PO_4)_{2,65}(OH)_{0,85}(CO_2)_{0,35}$
	Октакальция фосфат	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$
Ньюберит	Магния гидрофосфат тригидрат	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
Струвит	Магния аммония фосфат гексагидрат Магния аммония фосфат моногидрат	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$
Брушит	Кальция гидрофосфат дигидрат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Кальцит, ватерит, арагонит	Кальция карбонат	$CaCO_3$
Опал, тридимит	Диоксид кремния	SiO_2
Гипс	Кальция сульфат дигидрат	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Бобиерит	Тримагния фосфат октагидрат	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Гопеит	Цинка фосфат гексагидрат	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Монетит	Кальция гидрофосфат	$CaHPO_4$
	Тримагния ортофосфат пентагидрат	$Mg_3(PO_4) \cdot 5H_2O$
Ганнаит	Тримагния аммония фосфат октагидрат	$Mg_3(NH_4)_2$ $H_4(PO_4)_4 \cdot 8H_2O$
Моногидроксикальцит	Кальция карбонат моногидрат	$CaCO_3 \cdot H_2O$
Гумбольдтин	Железа оксалат дигидрат	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Данные последних лет (см. [10-12] и ссылки там), включая и наши собственные клинико-лабораторные исследования [12], показывают, что связь целого ряда метаболических нарушений с минералогическим составом и текстурой камней на основе моно- и дигидратов оксалата кальция устанавливается вполне определенно. В частности, в проведенных во Франции, Италии и России исследованиях надежно установлено, что камни, содержащие большие количества дигидрата оксалата кальция характерны для более молодых пациентов и ассоциированы с выраженной гиперкальциурией и гипоцитратурией (быстрая кристаллизация), в то время как у пациентов с камнями на основе моногидрата оксалата кальция отклонения от нормы выражены заметно слабее (медленная кристаллизация) и часто связаны с гипероксалурией. Таким образом, очевидно, что количественное определение всех минералогических фаз камня чрезвычайно важно для правильной диагностики причин камнеобразования и выстраивания эффективной схемы метафилактической терапии с целью предотвращения рецидивов МКБ.



Классификация и строение мочевых камней

Итак, мочевые камни представляют собой твердые органо-неорганические образования биологического происхождения, локализованные в мочевыделительной системе [8, 13-15]. Подавляющее большинство мочевых камней состоит из кристаллов органической или неорганической природы, скрепленных так называемым матриксом [8, 15, 16], состоящим из растворимых в моче органических веществ – протеинов, гликозамингликанов, фосфолипидов и т.д. [13-16]. Обычно доля матрикса, дополнительно скрепляющего кристаллиты, колеблется на уровне 2-5% от массы камня и очень редко достигает больших значений [15, 16].

Хотя в отечественной клинической практике до сих пор используется упрощенная терминология, классифицирующая конкременты по анионам солей и делящая их на оксалаты, фосфаты, ураты и их смеси (см. выше) [2, 8], в настоящее время общепризнанной является минералогическая классификация мочевых конкрементов [13-15], согласно которой камни разделяются по основному минералу, содержащемуся в камне. Наиболее часто встречающиеся химические соединения органической и неорганической природы, которые являются структурными элементами мочевых камней человека, приведены в таблице 1. Одним из ведущих специалистов в исследовании структуры депозитов мочевыделительного тракта Г. Шубертом был проведен анализ более 100 000 мочевых камней и обнаружено 145 различных комбинаций минералов [13, 15], составляющих конкременты. Однако оказалось, что только 25 комбинаций (типов) камней имеют частоту выше 0,1% и лишь 13 выше 1% [15]. В человеческой популяции наиболее распространены камни на основе гидратов оксалата кальция, часто имеющие примесь апатитов. Их доля очень велика – они определяются более чем у 75% пациентов с МКБ. В основном это камни либо из чистого моногидрата оксалата кальция (КОМ), либо моногидрата с примесью определенного количества дигидрата оксалата кальция (КОД) и/или гидроксипатита.

2.1. Камни из гидратов оксалата кальция (кальций-оксалатные камни)

Камни из гидратов оксалата кальция являются наиболее распространенным типом мочевых конкрементов. Как видно рис. 1 а, б, конкременты данной разновидности характеризуются на ощупь плотной структурой, имеют округлую или неправильную форму, часто с поверхностью в виде шипов, при этом у многих пациентов они окрашены вследствие адсорбции содержащихся в моче продуктов разложения гема крови.

Среди гидратов оксалата кальция принято выделять две формы минералов (см. табл. 1): вевеллит (кальция оксалат моногидрат, КОМ, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и ведделлит (кальция оксалат дигидрат, КОД, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В ряде исследований сообщалось о наличии в ряде камней тригидрата оксалата кальция (КОТ), однако эта точка зрения до сих пор не является общепризнанной [15]. Тем не менее, при рентгенофазовом анализе одного камня у пациента из Ивановской области мы отчетливо наблюдали достаточно большое количество КОТ в смешанном кальций-оксалатном камне.

По распространенности двух форм кальций-оксалатных камней заметно преобладает термодинамически стабильный КОМ. Часто в смешанных КОМ+КОД камнях



наблюдается ситуация, когда нестабильный КОД со временем теряет одну молекулу воды, постепенно переходя в более стабильный КОМ. Такая трансформация может в определенной степени осложнить диагностику метаболических нарушений, основанную на минералогическом составе камня, поскольку за формирование камней на основе КОМ и КОД ответственны в принципе разные метаболические нарушения [10-12].

2.2. Камни на основе фосфатов кальция и магния

Среди фосфатных камней принято выделять камни, ассоциированные и не ассоциированные с мочевиной инфекцией [7, 8, 15, 17]. Наибольшую опасность для органов мочевыделительного тракта представляют инфицированные камни из струвита (рис. 1, з), часто в смеси с карбонатным апатитом, образующиеся вследствие деятельности болезнетворных микроорганизмов, которые продуцируют уреазу и расщепляют находящуюся в моче мочевины.

Струвитные камни формируются исключительно при щелочной реакции среды, когда рН мочи не опускается ниже 6 [8, 17]. Вследствие инфекции моча оказывается пересыщенной магнием, аммонием, фосфатом и часто кальцием. По причине существенного сдвига рН в щелочную область, происходит осаждение депозитов в виде кристаллов фосфорнокислой соли магния и аммония – струвита, часто совместно с карбонатным апатитом [17, 18]. Струвиты образуются только в инфицированной моче (наиболее полный список грамположительных, грамотрицательных бактерий и дрожжей приведен в работе [17]), очень быстро увеличиваются в размерах, часто образуя кораллоподобные камни (см. рис. 1, з). Иногда при длительном нахождении в мочевыделительной системе струвит частично или полностью трансформируется в ньюберрит [15]. Отмечено множество клинических случаев, когда активно продуцирующие уреазу бактерии приводили к образованию кораллоподобных камней, занимающих всю почечную лоханку, в течение одного – двух месяцев [17]. Лечение струвитного уролитиаза, наряду с антибиотикотерапией и ацидификацией мочи, предусматривает обязательное удаление всех фрагментов камня из мочевыделительного тракта [7, 8, 17]. Наиболее распространены струвитные камни в Великобритании и, как ни странно, в Беларуси [3].

Что касается карбонатного апатита, то его наличие в конкрементах не всегда связано с мочевиной инфекцией и может быть следствием дистального почечного канальцевого ацидоза (ПКА) [8, 18]. Тем не менее, проведенные не так давно исследования показали [18], что существует линейная взаимосвязь между степенью карбонизации апатита и количеством бактериальных импринтов на единице поверхности конкрементов. Во многих случаях авторам [18] удалось идентифицировать и сами микроорганизмы, способствующие образованию камней. В частности, оказалось, что *E. coli*, хотя и не расщепляет мочевины и не защелачивает мочу, однако присутствие бактерий существенно снижает уровень цитрат-ионов в моче и способствует появлению кристаллов гидроксил- и карбонатапатита [18]. Сделан вывод, что бактериальная инфекция, часто протекавшая латентно в прошлом, независимо от способности бактерий продуцировать уреазу, способствует образованию фосфатных камней на основе апатитов с различной степенью карбонизации. Этим во многом и объясняется тот факт, что апатитные камни значительно чаще встречаются у женщин, чем у мужчин, у которых мочевиная инфекция просто-



напросто встречается реже [18]. Таким образом, присутствие карбонатного апатита в камне во многих случаях свидетельствует об имевшей место ранее или существующей на данный момент мочевой инфекции, что делает необходимым исследовать посев мочи на наличие патогенной микрофлоры.

*а**б**в**г**д*

Рис. 1. Морфология наиболее распространенных мочевых камней: *а* – КОМ; *б* – КОД; *в* – брушит; *г* – коралловидный камень на основе струвита и карбонатного апатита (КА); *д* – камень мочевой кислоты (МК) [15]

Гидроксилапатитные, и особенно брушитовые, камни (см. рис. 1, *в*) образуются в более кислой моче (брушит вообще в узком интервале $pH=6.4-6.8$ [8]) и обычно не связаны с мочевой инфекцией, хотя как было отмечено выше, кишечная палочка способна



вызывать нуклеацию и агрегацию кристаллов гидроксилapatита. Наиболее вероятными причинами образования камней из брушита (см. табл. 1) являются ПКА и гиперпаратиреоз [7]. Образование апатитовых и смешанных фосфатно-оксалатных камней в последние годы стало модно объяснять деятельностью нанобактерий (см. [8, 19, 20]), хотя это объяснение совсем не бесспорно. Брушитовые камни обнаруживаются всего у 1–2% пациентов, однако их частота продолжает нарастать [8, 15] и, главное, эти конкременты обнаруживают крайне высокую рецидивность. В этой связи, наличие даже небольших количеств брушита в составе камня должно служить посылком к проведению расширенных диагностических и метафилактических мероприятий, направленных на предупреждение рецидива МКБ [7]. Остальные фосфатные минералы, приведенные в табл. 1, самостоятельных мочевых камней практически не образуют и встречаются либо как продукты трансформации, описанных выше химических соединений, либо как небольшие примеси к апатитам или гидратам оксалата кальция.

2.3. Камни мочевой кислоты и ее производных

Конкременты, которые состоят из мочевой кислоты, ее гидратов или солей принято называть уратами. Камнина основе МК (см. рис. 1, д), наблюдаются у 10–15% пациентов и относятся к депозитам органической природы, поскольку вне организма подобного рода отложений не наблюдается [8, 13, 15]. Основным минералом уратных камней является мочевая кислота; ее моногидрат встречается крайне редко [21]. Камни из дигидрата МК или чаще с примесью дигидрата к безводной МК образуются в очень кислой моче [22]. Камни из солей мочевой кислоты, за исключением инфицированного урата аммония [8, 15], почти не встречаются; иногда соли мочевой кислоты присутствуют в виде периферийных примесей в камнях из МК. Поскольку кристаллы мочевой кислоты часто выступают матрицей при образовании камней из гидратов оксалата кальция, промотируя осаждение КОМ, мочевая кислота или ее соли часто обнаруживается в ядре кальций-оксалатных конкрементов [23].

В большинстве случаев уратные камни представляют собой желтоватого или желто-красного цвета округлые, имеющие слегка шероховатую поверхность, конкременты, достаточно плотной консистенции. Иногда они образуют коралловидные структуры. Общими причинами формирования неинфицированных уратных камней является повышенная экскреция мочевой кислоты (нарушения пуринового обмена), высокая осмолярность мочи и, главное, ее резко смещенный в кислую область суточный рН-профиль (мочекислый диатез) [24].

2.4. Цистиновые камни

Цистиновые камни, имеющие белковую природу, весьма редки. Они обнаруживаются приблизительно у 1% пациентов и обычно выявляются уже в детском возрасте [3, 27]. Этиологическим фактором образования цистиновых камней является генетическое нарушение – наследственное нарушение канальцевой реабсорбции четырех основных аминокислот: цистина, орнитина, лизина и аргинина [8, 25]. Орнитин, лизин и аргинин обладают хорошей растворимостью, а цистин растворим плохо, что при наличии соответствующей гиперкальциурии и цистинурии более 200 мг в сутки служит основной



причиной образования цистиновых камней [8]. Заболевание наследуется по аутосомно-рецессивному типу и более характерно для мужчин (70% больных) [8]. Высокая плотность мочи, большое употребление животного белка и соленой пищи повышают мочевую экскрецию цистина.

2.5. Ксантиновые и дигидроксиадениновые камни

Основной составляющей этих крайне редко наблюдаемых конкрементов являются ксантин и дигидроксиаденин – продукты пуринового обмена в организме. Цвет камней от светло-коричневого до темно-коричневого. И те, и другие конкременты образуются вследствие нарушений обмена пуринов, наследуемых по аутосомно-рецессивному типу (генетическое нарушение). В обоих случаях возможны семейные диагнозы [8].

2.6. Камни, образовавшиеся вследствие приема препаратов

Последним типом камней, который мы рассмотрим в данном обзоре, являются камни, сформировавшиеся под действием принимаемых лекарственных препаратов [8, 26]. Они также достаточно редки и встречаются менее чем у 2% пациентов [26]. Два механизма приводят к образованию подобных конкрементов. В первом случае камни состоят либо из самого принимаемого препарата, например, индинавира или триамтерена, либо их метаболитов. Во втором случае наблюдаются депозиты, не содержащие препарата или его метаболитов, но сформировавшиеся в результате сдвига гомеостаза под действием принимаемых лекарств. Например, считается, что длительный прием больших доз аскорбиновой кислоты – более 4 г в день или кальций/витамин D-содержащих биодобавок приводит к образованию камней из гидратов оксалата кальция [26]. Наиболее подробный список медицинских препаратов, обнаруженных в мочевых камнях, приведен в работе [26].

Анализ состава и структуры мочевых камней

Для качественного и полуколичественного анализа химического состава мочевых камней издавна используются классические методы аналитической химии. В частности, один из описанных в литературе методов предусматривает проведение минерализации части продукта методом "сухого" озоления с целью отделения органической составляющей, последующего визуального анализа остатка камня и определения алгоритма действий по определению органических или неорганических субстанций конкремента [8]. Возможные методы качественного определения веществ, находящихся в мочевых камнях подробно изложены в работе [8], и мы на них останавливаться не будем. Эти методы, хотя до сих пор используются в отечественной клинической практике и дают определенную информацию о составе конкрементов, не позволяют получить необходимые сведения о количественном минералогическом анализе камня [13, 15]. В частности, они не позволяют различить моно- и дигидрат оксалата кальция, мочевую кислоту от ее солей или гидратов, инфицированные (струвит, карбонатный апатит) от не инфицированных (брушит, гидроксилapatит) фосфатов и т.д. Даже использование современных анализаторов и атомно-абсорбционных спектрометров, способных количественно и с высокой



точностью определять содержание химических элементов в различных образцах, не решает задачи по количественному анализу химического и минералогического состава конкрементов.

Действительно, число химических элементов, из которых построены материальные тела, ограничено количеством, лишь ненамного превышающим сотню. В случае мочевого камня их число вообще не превышает десяти. Однако сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются, как видно из таблицы 1, несколькими десятками, а если учитывать соединения органического матрикса, ионы металлов и другие минорные компоненты - сотнями. Эти сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается не только различиями химического состава веществ, но и различиями во взаимной упаковке атомов и фрагментов в конденсированной фазе. Таким образом, для характеристики мочевого камня, часто представляющих собой смесь разных минералогических фаз с различными видами молекулярной упаковки, необходимы методы, способные исследовать не только атомный состав, но и надмолекулярную структуру.

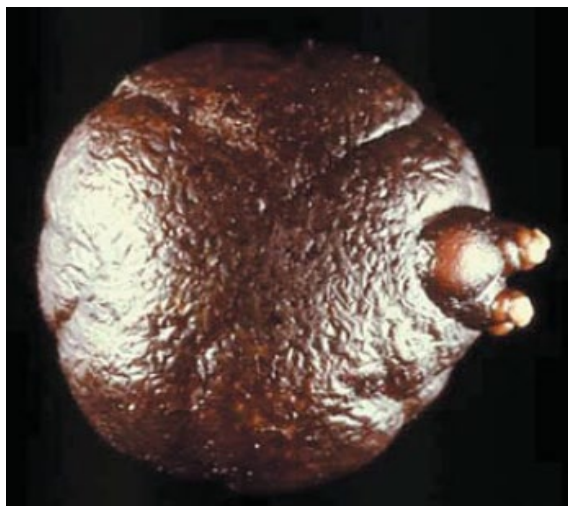
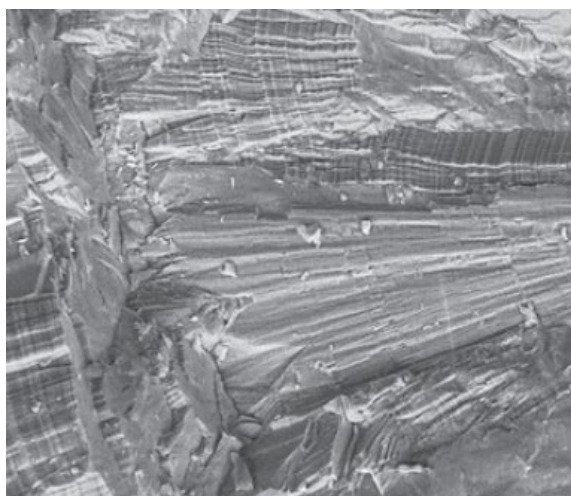
*a**б**в**г*

Рис. 2. Разные типы камней на основе КОМ [11, 27]: *a* – медленная кристаллизация вследствие высокой осмолярности мочи; *б* – быстрая интратубулярная кристаллизация вследствие гипероксалурии I типа; *a, б* – внешний вид, *в, г* – данные СЭМ



Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСА) позволяют исследовать морфологию, текстуру и состав поверхности мочевых камней. Результаты этих исследований часто бывают весьма полезны для понимания причин, вызвавших образование камня, а также для направленного подбора литолических растворов с целью растворения конкрементов (см., в частности, [11, 27-31]). Действительно, относительно недавно было обнаружено, что тяжелое генетическое заболевание гипероксалурия I типа сопровождается образованием камней на основе КОМ совершенно определенной микроструктуры [11, 27]. Быстрая кристаллизация приводит к образованию слабоупорядоченных кристаллитов, что четко видно при анализе камня методом СЭМ (рис. 2, *г*). Это позволяет использовать данные СЭМ для быстрого выявления этого заболевания, не прибегая к крайне инвазивной биопсии печени.

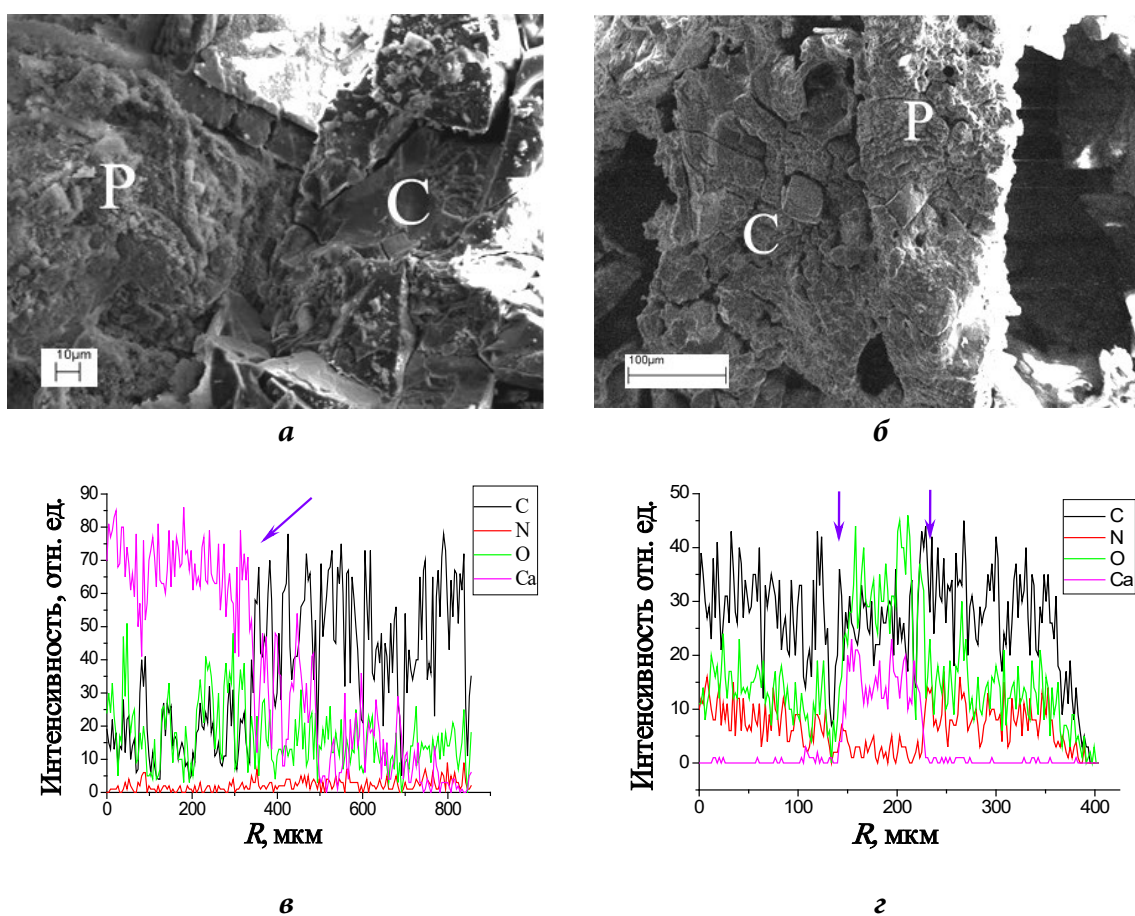


Рис. 3. СЭМ камня из гидратов оксалата кальция с примесью ГА (соотношение оксалат/фосфат ~ 3): *a* – исходный образец; *б* – после 4-часового травления 1% водным раствором динатриевой соли ЭДТА [28]. Символы С и Р обозначают области с большим содержанием КОМ и ГА, соответственно; *в*, *г* – исследование состава поверхности камней методом РСА [30]: *в* – сканирование поверхности образца кальций-оксалатного камня. Стрелкой показана граница между необработанной и обработанной $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ областями, где резко падает концентрация Са; *г* – сканирование разреза уратного камня, имеющего внутри слой из гидратов оксалата кальция (показан стрелками)

Совместное использование СЭМ и РСА для изучения механизмов литолиза оксало-фосфатных и фосфатно-оксалатных камней *invitro* позволило выявить интересные закономерности в их структуре и ее трансформации под действием литолических реагентов [28-30]. Как видно из рис. 3, *a*, поверхность оксало-фосфатного



конкремента крайне неоднородна. Данные РСА позволяют выделить на ней области, сложенные либо преимущественно гидратами оксалата кальция (символ С), либо гидроксипапатитом (символ Р). Эта неоднородность существенно влияет на взаимодействие литолитических растворов на основе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ с поверхностью камней [28]. На рис. 3, б показано, что растворение конкремента протекает преимущественно по областям, сложенным ГА. При этом в камне образуются визуально заметные трещины и каверны, уменьшающие твердость конкремента и облегчающие его разрушение волнами высокой энергии. Концентрация ионов кальция на поверхности по данным РСА в области С понижается с 9 до 4% ат., а в области Р с 18 до 7% ат. [28]. Однако определить, сколько и какого минерала было до и после травления, данные РСА и СЭМ не позволяют. Более того, данная информация обычно относится лишь к поверхности конкремента, состав которой может существенно отличаться от состава камня в целом. В частности, для 25% мочевого камня ядро камня имеет состав отличный от периферии [15].

Методы дифференциального термического анализа, дифракции электронов, микронзондирование с помощью лазерных и электронных пучков, методы поляризационной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа широко использовались и используются для исследования мочевого камня [15]. Однако лишь последние три, а также метод нейтронной дифракции доказали свою эффективность при количественном минералогическом анализе состава конкрементов [11, 15, 31-33].

Метод поляризационной микроскопии базируется на взаимодействии поляризованного света с кристаллами, входящими в состав камня [15], и позволяет получать информацию о морфологии и минералогическом составе конкремента (см. рис. 4, а, б). Преимущества данного метода состоят: в (а) относительной скорости анализа; (б) малой стоимости исследований; (в) возможности анализировать содержание минорных компонентов в образцах [15]. В свою очередь, недостатки метода заключаются в необходимости наличия большого опыта в проведении подобных исследований, трудности количественного определения состава многокомпонентных камней, особенно, в случае смесей мочевой кислоты и ее гидратов.

Метод ИК-Фурье спектроскопии базируется на анализе взаимодействия инфракрасного света и молекул, входящих в состав камней [15]. Свет возбуждает различного вида колебания в молекулах и их фрагментах, что вызывает уменьшение интенсивности излучения, прошедшего через образец. Наблюдаемое поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, свидетельствуют о наличии в молекулах образца определенных функциональных групп и других искомым фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений. Использование метода полного отражения в современных моделях ИК-Фурье спектрометров существенно упростило процесс анализа мочевого камня [15], однако во многих случаях в лабораториях используются ИК-Фурье спектрометры старых образцов.

Преимущества метода ИК-Фурье спектроскопии, следующие: а) небольшая стоимость анализа; б) быстрота определения состава при использовании автоматического Фурье-преобразования спектра; в) возможность исследования малых количеств образца



и, что важно, аморфных фаз. Тем не менее, метод имеет и ряд определенных недостатков, таких как: 1) длительность подготовки образца при использовании обычных спектрометров; 2) трудность определения состава камня в случае анализа смешанных конкрементов, содержащих близкие по структуре компоненты, в частности, смесей различных фосфатов или производных МК. Затруднен анализ также в случае наличия в камне малых количеств минералогической фазы, которая структурно незначительно отличается от основного компонента камня, например, малых добавок КОД к камням на основе КОМ (см., например, рис. 4, в).

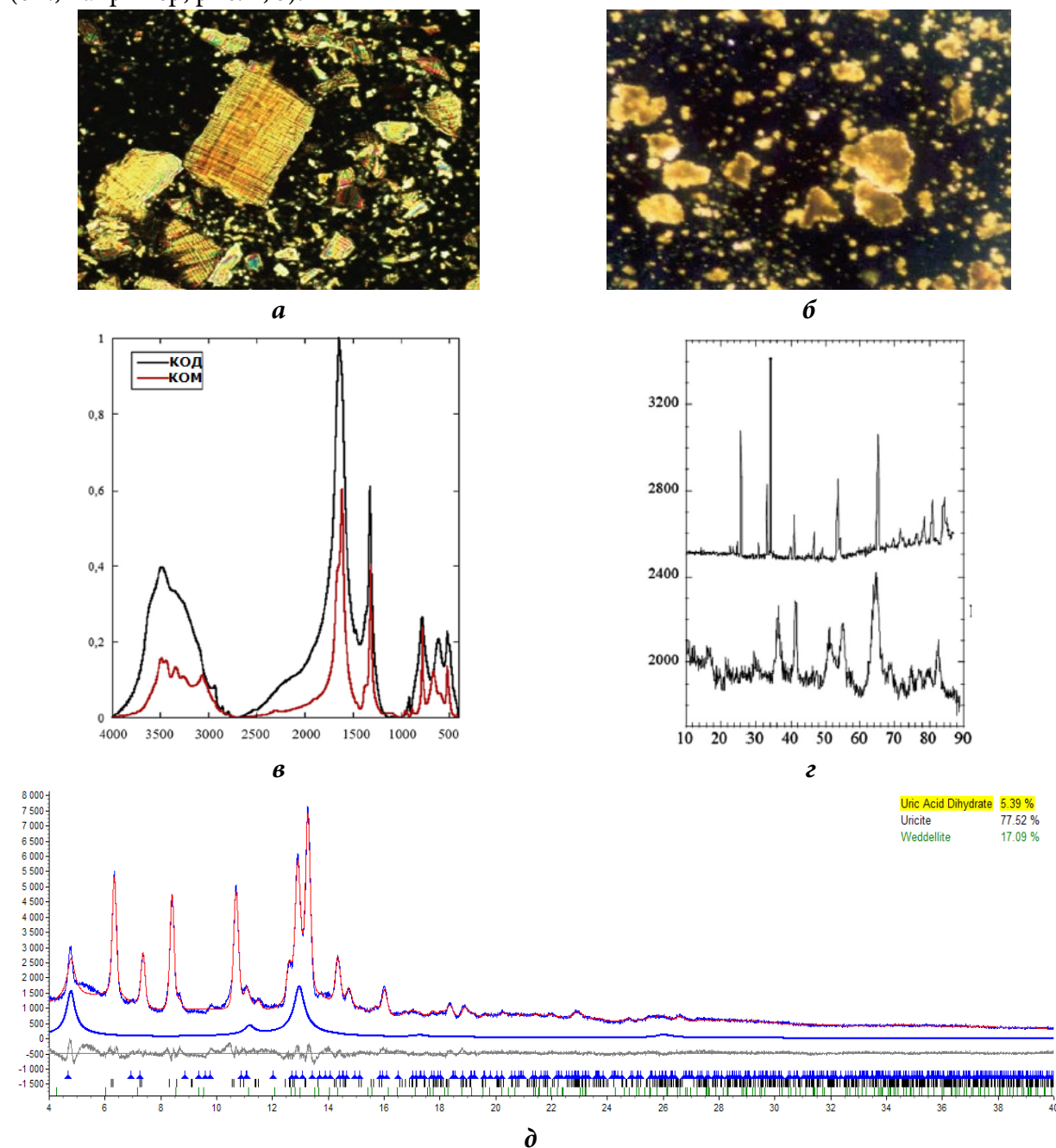


Рис. 4. Исследование состава камней физико-химическими методами [15, 18, 30, 31]: а, б – поляризационная микроскопия камней на основе КОМ и МК, соответственно; в – ИК-спектр камней, сложенных КОД (верхняя кривая) и КОМ (нижняя кривая); з – дифракция нейтронов на образцах камней из струвита (верхняя кривая) и КА (нижняя кривая); д – количественный РФА анализ трехкомпонентного камня из МК (78% мас.), ее дигидрата (5% мас.) и КОМ (17% мас.)



Метод рентгенографического анализа (РФА) заключается в исследовании взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллической решеткой изучаемого образца [15]. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия любой решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний и, следовательно, брэгговских углов при дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов на заданной длине волны (рис. 4 г, д). Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. Таким образом, дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма.

Преимущества метода РФА вполне очевидны и состоят в следующем: а) препарат легко подготавливается и не разрушается при анализе, который выполняется автоматически; б) для анализа требуется небольшое количество вещества; в) отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения; г) использование соответствующих компьютерных программ и баз данных позволяет проводить количественный анализ дифрактограмм даже в случае сложных смесей. Количественный рентгенофазовый анализ с использованием процедуры Ритвельда и соответствующего программного обеспечения позволяет определять количества тех или иных кристаллических фаз в смеси (см. рис. 4, д); устанавливать средние размеры кристаллитов, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий; изучать текстурирование, т.е. характер преимущественной ориентации кристаллитов. Недостатки метода РФА заключаются в высокой стоимости оборудования и невозможности анализировать аморфные материалы.

Все три описанные выше метода имеют свои преимущества и недостатки. Наиболее часто используемые в научных исследованиях методы ИК-Фурье спектроскопии и РФА практически идентичны по точности, хотя для анализа смесей различных кристаллических фаз метод РФА более предпочтителен [15]. В идеале для анализа состава конкрементов в лаборатории должна быть возможность использовать все три метода, хотя, очевидно, что это возможно лишь в крупных диагностических центрах.

Что касается исследования органического матрикса камня, состоящего из липидов, гликозамиглюканов и белков, то, как уже отмечалось, он обычно составляет 2–5% от массы сухого образца. Более 60% матрикса составляют разные белки мочи, которых до 2004 года насчитывалось не более 30 [16, 34]. С появлением новых методов исследования, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией, времяпролетная матричная масс-спектрометрия с лазерной ионизацией (MALDI-TOF) и пониманием диагностической роли протеинов мочи, как маркеров различных заболеваний, их число всего за несколько лет возросло до 70. Несомненно, что матрикс играет важную роль в формировании мочевых камней, при этом одни и те же протеины в зависимости от изменения структуры белковой глобулы могут выступать и как промоутеры, и как ингибиторы образования и роста конкрементов [34], а прикрепление депозитов к почечному эпителию происходит лишь после его повреждения, то есть дестабилизации или разрушения двойного липидного слоя. Таким образом, мы



приходим к пониманию важной роли активных форм кислорода в процессах «предорганизации» матрикса как одного из «спусковых крючков» камнеобразования и, есть уверенность, эти исследования должны в будущем внести заметный вклад в понимание патогенеза МКБ.

Выводы

За последние тридцать лет совершенствование методов дистанционной ударно-волновой и контактной лазерной литотрипсии, современных эндоскопических технологий и экспульсивной терапии в значительной степени ограничили открытые хирургические вмешательства при лечении МКБ. В этой связи для многих пациентов быстрое и малоинвазивное удаление конкрементов оказалось предпочтительнее, чем длительная метафилактика повторного камнеобразования, связанная с изменением привычного образа жизни, пищевыми ограничениями и приемом соответствующих препаратов [7]. Однако не устраненные факторы риска МКБ, отягощенные теми или иными метаболическими нарушениями, часто приводят к весьма неблагоприятным последствиям, связанным не только с образованием новых конкрементов в мочевыделительном тракте, но и, как уже отмечалось выше, с появлением целого букета коморбидных патологических состояний [5]. Кроме того, считается, что почти у 20% пациентов с рецидивирующим уролитиазом со временем развиваются нефрокальциноз и хроническая почечная недостаточность [1]. Очевидно, что затраты на лечение таких грозных осложнений несоизмеримо больше, чем проведение пусть и утомительных, но крайне необходимых диагностических и метафилактических мероприятий при лечении МКБ [7, 33, 35, 36]. Однако проведение этих самых мероприятий в значительной степени «завязано» на количественное определение всех минералогических фаз камня, а в ряде случаев и на исследование его микроструктуры. Лишь в этом случае появляется возможность установить истинные причины камнеобразования, снизить рецидивность МКБ, улучшить качество и продолжительность здоровой жизни множества пациентов.

Литература

1. Türk C., Knoll T., Petrik A., Sarica K., Skolarikos A., Straub M., Seitz C. Guidelines on urolithiasis. EAU. 2019. 88 p.
2. Аполихин О.И., Сивков А.В., Комарова В.А., Просянников М.Ю., Голованов С.А., Казаченко А.В., Никушина А.А., Шадеркина В.А. Заболеваемость мочекаменной болезнью в Российской Федерации (2005-2016 гг.). *Экспериментальная и клиническая урология* 2018. № 4. С. 4-14.
3. Chewcharat A., Curhan G. Trends in the prevalence of kidney stones in the United States from 2007 to 2016. *Urolithiasis*. 2020. P. 1-13. DOI: 10.1007/s00240-020-01210-w.
4. Turney B.W., Reynard J.M., Noble J.G., Keoghane S.R. Trends in urological stone disease. *BJU Int*. 2012. V. 109. N 7. P.1082-1087. DOI: 10.1111/j.1464-410X.2011.10495.x.
5. Просянников М.Ю., Анохин Н.В., Голованов С.А., Кирпатовский В.И., Сивков А.В., Константинова О.В., Иванов К.В., Аполихин О.И. Мочекаменная болезнь и сердечно-сосудистые заболевания: только статистическая связь или общность патогенетических механизмов? *Экспериментальная и клиническая урология*. 2018. № 3. С. 35-41.
6. Yu Z., Yue W., Jiuzhi L., Youtao J., Guofei Z., Wenbin G. The risk of bladder cancer in patients with urinary calculi: a meta-analysis. *Urolithiasis*. 2018. V. 46. N 6. P. 573-579. DOI: 10.1007/s00240-017-1033-7



7. **Straub M., Strohmaier W.L., Berg W., Beck B., Hoppe B., Laube N., Lahme S., Schmidt M., Hesse A., Koehrmann K.U.** Diagnosis and metaphylaxis of stone disease. Consensus concept of the national working committee on stone disease for the upcoming German urolithiasis guideline. *WJ Urol.* 2005. V. 23. N 5. P. 309-323. DOI: 10.1007/s00345-005-0029-z.
8. **Вощула В. И.** Мочекаменная болезнь: этиотропное и патогенетическое лечение, профилактика. Минск: ВЭВЭР. 2006. 268 с.
9. **Strohmaier W.L., Seilnacht J., Schubert G.** Clinical significance of uric acid dihydrate in urinary stones. *Urol Res.* 2011. V. 39. N 5. P. 357-360. DOI: 10.1007/s00240-010-0356-4.
10. **Trinchieri A., Castelnovo Ch., Lizzano R., Zanetti G.** Calcium stone disease: a multiform reality. *Urol. Res.* 2005. V. 33. N 3. P. 194-198. DOI: 10.1007/s00240-004-0459-x
11. **Daudon M., Bazin D., Jungers P., André G., Cousson A., Chevallier P., Veron E., Matzen G.** Examination of whewellite kidney stones by scanning electron microscopy and powder neutron diffraction techniques. *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. N 1. P. 109-115. DOI: 10.1107/S0021889808041277 / fe50461sup2.hkl
12. **Kustov A.V., Strelnikov A.I.** Quantitative mineralogical composition of calculi and urine abnormalities for calcium oxalate stone formers: a single-center results. *Urol. J.* 2018. V. 15. N 3. P. 87-91. DOI: 10.22037/uj.v0i0.3910
13. **Schubert G.** Stone analysis. *Urol. Res.* 2006. V. 34. P. 146 -150.
14. **Ansari M.S., Gupta N.P., Hemal A.H., Dogra P.N., Seth A., Aron M., Singh T.P.** Spectrum of stone composition: structural analysis of 1050 upper urinary tract calculi from northern India. *Int. J. Urol.* 2005. V. 12. N 1. P. 12-16. DOI: 10.1111/j.1442-2042.2004.00990.x.
15. **Schubert G.** Urinary stone analysis / P.N. Rao, G.N. Preminger, J.P. Kavanagh (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag, 2011. P. 341-353.
16. **Ryall R.L.** The possible roles of inhibitors, promoters, and macromolecules in the formation of calcium kidney stones / P.N. Rao, G.N. Preminger, J.P. Kavanagh (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag, 2011. P. 31-60.
17. **Stroup S.P.** Urinary infection and struvite stones urinary tract stone disease / S.P. Stroup, B.K. Auge in Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag, 2011. P. 217-224.
18. **Carpentier X., Daudon M., Traxer O., Jungers P., Mazouyes A., Matzen G., Véron E., Bazin D.** Relationships between carbonation rate of carapatite and morphologic characteristics of calcium phosphate stones and etiology. *Urology.* 2009. V. 73. N 5. P. 968-975. DOI: 10.1016/j.urology.2008.12.049.
19. **Kajander E.O., Ciftcioglu N., Aho K., Garcia Cuerpo.** Characteristics of nanobacteria and their possible role in stone formation. *Urol. Res.* 2003. V. 31. P. 47-54. DOI 10.1007/s00240-003-0304-7.
20. **Wood H.M., Shoskes D.A.** The role of nanobacteria in urologic disease. *World J. Urol.* 2006. V. 24. P. 51-54. DOI 10.1007/s00345-005-0041-3.
21. **Schubert G., Reck G., Jancke H., Kraus W., Patzelt Ch.** Uric acid monohydrate – a new urinary calculus phase. *Urol. Res.* 2005. V. 33. P. 231-238. DOI: 10.1007/s00240-005-0467-5.
22. **Strohmaier W.L., Seilnacht J., Schubert G.** Clinical significance of uric acid dihydrate in urinary stones. *Urol. Res.* 2011. V. 39. P. 357-360. DOI: 10.1007/s00240-010-0356-4.
23. **Grases F., Sanchis P., Perello J., Costa-Bauzá A.** Role of uric acid in different types of calcium oxalate renal calculi. *Int. J. Urol.* 2006. V. 13. P. 252-256. DOI: 10.1111/j.1442-2042.2006.01262.x.
24. **Sakhee Kh.** Uric acid metabolism and uric acid stones / Kh. Sakhee in Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag, 2011. P. 185-193.
25. **Krombach P., Wendt-Nordahl G., Knoll T.** Cystinuria and cystine stones / Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag, 2011. P. 207-215.
26. **Daudon M., Jungers P.** Drug-induced renal stones / Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease.* L.: Springer-Verlag. 2011. P. 225-237.
27. **Daudon M., Jungers P., Bazin D.** Peculiar morphology of stones in primary hyperoxaluria. *New Engl. J. Med.* 2008. V. 359. N 1. P. 100-103. DOI: 10.1056/NEJMc0800990.
28. **Kustov A.V., Berezin B.D., Trostin V.N.** The complexon-renal stone interaction: solubility and electronic microscopy studies. *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 9547-9550. DOI: 10.1021/jp901493x.



29. **Kustov A.V., Berezin B.D., Strel'nikov A.I.** Interaction of a complexing agent with urolith as the basis for efficient little-invasive therapy of phosphaturia. *Dokl. Phys. Chem.* 2009. V. 428. P. 175-177 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012501609090048.
30. **Кустов А.В., Стрельников А.И., Морыганов, Журавлева Н.И., Айрапетян А.О.** Количественный минералогический анализ и структура мочевых камней пациентов Ивановской области. *Урология.* 2016. № 3. С. 19-25.
31. **Bazin D., Leroy S., Tielens F. Bonhomme C., Bonhomme-Coury L., Damay F., Le Denmat D., Jérémy Sadoine, Rod J., Frochot V., Letavernie E., Haymann J-Ph., Daudon M.** Hyperoxaluria is related to whewellite and hypercalciuria to weddellite: What happens when crystalline conversion occurs? *Comptes Rendus Chimie.* 2016. V. 19. N 11-12. P. 1492-1503. DOI:10.1016/j.crci.2015.12.011.
32. **Антонова М.А.** Применение комплекса физико-химических методов для изучения мочевых камней и мочи и установления связи между ними: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ. 2015. 154 с.
33. **Bichler K.H., Lahme C., Mattauch W., Strohmaier W.L.** Metabolische evaluation und metaphylaxe von harnsteinpatienten. *Aktuel Urol.* 2000. V. 31. P. 283-293. DOI: 10.1055/s-2000-7195.
34. **Khan S.R., Kirk D.J.** Modulators of crystallization of stone salts. *Urinary stone disease: the practical guide to medical and surgical management* / M.L. Stoller, M.V. Meng (eds.). NJ: Humana Press, 2007. P. 175-218.
35. **Голованов С.А., Сивков А.В., Анохин Н.В.** Гиперкальциурия: принципы дифференциальной диагностики. *Экспериментальная и клиническая урология.* 2015. V. 4. P. 86-92.
36. **Kustov A.V., Strelnikov A.I., Airapetyan A.O., Kheiderov Sh.M.** New step-by-step algorithms for diagnosis of calcium oxalate urolithiasis based on a qualitative mineralogical composition of calculi. *Clin. Neph. & Urol. Science.* 2015. V. 2. P. 1-5. DOI: 10.7243/2054-7161-2-3.

Поступила в редакцию 14 января 2021

Принята к опубликованию 18 февраля 2021



УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 3-БРОМИНДОЛ-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛОВ ИЗ 1-ГИДРОКСИНДОЛ-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

М. В. Кабанова, Е. С. Макарова, Ж. В. Чиркова, С. И. Филимонов

Мария Валерьевна Кабанова, канд. хим. наук, старший преподаватель; Елена Сергеевна Макарова, аспирант; Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р хим. наук, профессор; Сергей Иванович Филимонов, д-р хим. наук, профессор

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

e-mail: filimonovsi@ystu.ru

Ключевые слова:

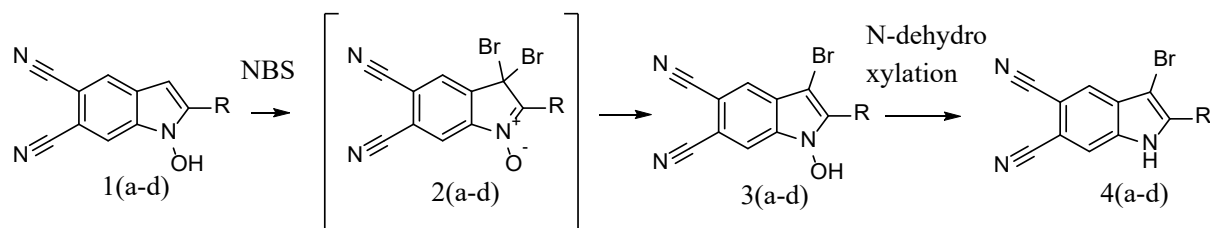
бромирование, бром,
N-бромсукцинимид,
1-гидроксииндол-5,6-дикарбонитрил,
3-броминдол-5,6-дикарбонитрил

Разработан упрощенный двухстадийный метод получения 2-арил-3-броминдол-5,6-дикарбонитрилов из 2-арил-1-гидроксииндол-5,6-дикарбонитрилов, основанный на прямом бромировании бромом и последующем дегидроксилировании образовавшихся интермедиатов.

Введение

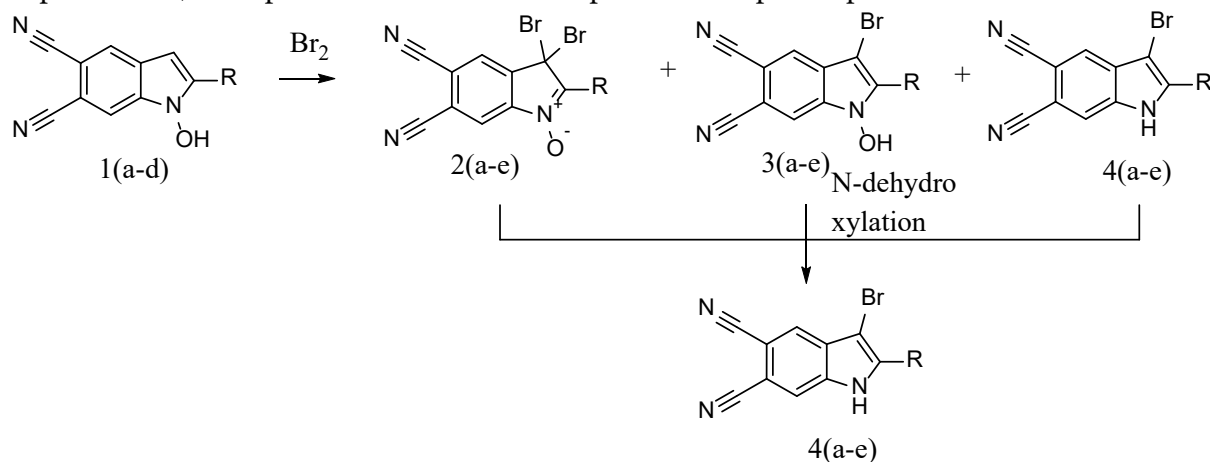
Бромированные индолы являются важными продуктами органического синтеза. Они проявляют ряд биологических свойств, а именно: являются ингибиторами моноаминоксидаз А и В (МАО А и В) [1, 2], стимуляторами роста растений [3], составной частью некоторых природных соединений [4]. Кроме того, гетероциклические бромсодержащие соединения могут быть исходными билдинг-блоками для дальнейшей функционализации с использованием металлокатализа [5, 6]. Также надо отметить, что ароматические соединения с двумя *орто*-цианогруппами являются основными прекурсорами для получения макроциклов [7, 8] и разветвленных полимеров [9]. В связи с этим разработка новых методов синтеза 3-броминдол-5,6-дикарбонитрилов является актуальной задачей.

Известны разные методы получения 3-броминдолов [10-12]. Наиболее часто используемым в препаративной практике способом является метод бромирования индолов в 3 положение с использованием N-бромсукцинимида [13,14]. Мы ранее применяли его для получения 3-бромгидроксииндолов **3** [2,15], а также использовали дополнительно метод дегидроксилирования для синтеза соответствующих 3-броминдолов **4** [16]. Надо отметить, что гидроксииндолы **1** в присутствии N-бромсукцинимида бромруются селективно с образованием в основном 3-бром-1-гидроксииндола **3**. При этом первоначально, как правило, получаются неустойчивые 3,3-диброминдол-N-оксиды **2**, которые трансформируются в более стабильные 3-бромгидроксииндолы **3**, а их уже можно преобразовать в 3-броминдолы **4** согласно схеме:



a – R=C₆H₅; b – R=4-MeC₆H₄; c – R=4-MeOC₆H₄; d – R=2-тиенил

Нами установлено, что прямое бромирование жидким бромом в уксусной кислоте или диоксане проходит не селективно и, как правило, приводит к смеси продуктов бромирования 2-4. Однако полученные смеси броминдолов 2-4 без дополнительной очистки можно трансформировать в 3-броминдолы 4, используя метод дегидроксилирования, согласно следующей схеме. Это позволяет упростить способ получения целевых 3-броминдолов 4, а также исключить этапы очистки и выделения соединений 2, сократив таким образом общие затраты на использование реагентов и растворителей.



a – R=C₆H₅; b – R=4-MeC₆H₄; c – R=4-MeOC₆H₄; d – R=2-тиенил

Наилучшие результаты были достигнуты при нагревании реакционной смеси до 110 °С с двукратным избытком брома в уксусной кислоте в течение 3-4 часов. По данным ЯМР ¹H было установлено, что смесь продуктов состоит в основном из соединений 3 и 4, с содержанием целевого продукта до 20-30%. При этом суммарный выход достигал 78%. Попытки оптимизировать условия реакции с целью селективного получения 3-броминдола 4 не увенчались успехом и часто приводили к значительному снижению общего выхода продуктов, а также частичному гидролизу цианогрупп из-за выделяющегося бромистого водорода. Поэтому было предложено использовать дополнительную стадию дегидроксилирования для превращения смеси в однородный продукт 4. Для этого смесь, состоящую преимущественно из продуктов 3 и 4, нагревали в изопропиловом спирте в присутствии эквимолярного количества фенацилбромида и триэтиламина по разработанной ранее методике. В результате целевой продукт 4 был получен с выходом 89%, что немного больше, чем при реакции с чистым 3-бром-1-гидроксииндолом 3, что вероятно связано с наличием в смеси целевого 3-броминдола 4.

Физико-химические характеристики целевого соединения 4, полученные по реакции с бромом, не отличались от продуктов, синтезированных с использованием N-бромсукцинимидом [2]. Следует отметить, что при использовании соединения 1с



бромированию подвергался и тиофеновый цикл. В результате с выходом до 30% происходило образование 3-бром-2-(5-бромтиофен-2-ил)-1*H*-индол-5,6-дикарбонитрила **4c**. Выделить продукт дибромирования удалось дробной кристаллизацией из спирта, так как он накапливался в растворителе.

Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на приборе Фурье RX-1 Perkin Elmer с длиной волны 700-4000 см⁻¹. Анализируемые вещества находились в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» или «Bruker DRX-500» для растворов ДМСО-*d*₆ при 30 °С. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ¹H (δ_H 2,50 м.д.) или в ЯМР ¹³C (δ_C 39,5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации 100-220 °С. Элементный анализ проводился на приборе Perkin Elmer 2400. Температуру плавления определяли на аппарате для определения точки плавления и кипения Büchi M-560.

Общая методика синтеза соединений **2 (a-c)** и **3 (a-d)** (общая методика). К раствору 1 ммоль соединения **1 (a-d)** в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 2 ммоль брома. Реакционную массу нагревали при температуре 80-100 °С в течение 4-8 ч. Затем её охлаждали и разбавляли десятикратным избытком холодной воды. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этилового спирта (для получения соединений **4 (a-d)**) и сушили на воздухе.

Синтез соединений **4 (a-d)** (общая методика). К полученной на предыдущей стадии смеси соединений **2 (a-c)** и **3 (a-d)**, добавляли 3 мл спирта, 1 ммоль фенацилбромид, 2,5 ммоль ТЭА и перемешивали при температуре 40-65 °С в течение 2-8 ч. Затем реакционную массу охлаждали и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. После окончания реакции (контроль по ТСХ) добавляли 3 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и перекристаллизовывали из EtOH. Сушили на воздухе.

3-bromo-2-phenyl-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4a**):

Серый порошок 228 мг (71%), т.пл. 273-275 °С. ИК (ν_{max}, oil): 3278 (NH), 2238, (CN), 1608 (Ar), MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 323 [*M*]⁺ (99), 321 [*M*]⁺ (100), 215 (22). IR (ν_{max}, oil): 3267 (NH), 2238, (CN), 1605 (Ar), ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 7.54 (*t*, *J*=7.5 Hz, 1 H, 7-Н), 7.60 (*t*, *J*=7.5 Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.91 (*d*, *J*=7.5 Hz, 2 H, 2',6'-H), 8.17 (*s*, 1 H), 8.22 (*s*, 1 H, 4-Н) 13.13 (*br. s.*, 1 H, NH). Найдено, %: С, 59.43; Н, 2.48; N, 13.01. С₁₆Н₈BrN₃. Вычислено, %: С, 59.65; Н, 2.50; N, 13.04.

3-bromo-2-(*p*-tolyl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4b**)

Серый порошок 261 мг (78%), т.пл. 286-288 °С. IR (ν_{max}, oil): 3283 (NH), 2242, 2222 (CN), 1571 (Ar). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 337 [*M*]⁺ (98), 335 [*M*]⁺ (100), 254 (14). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.40 (*s*, 3H, Me), 7.41 (*d*, 2H, *J*=8.0 Hz, 3',5'-H), 7.81 (*d*, 2H, *J*=8.0 Hz, 2',6'-H), 8.13 (*s*, 1H, 7-Н), 8.20 (*s*, 1H, 4-Н), 13.02 (*s*, 1H, NH). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 20.9, 88.7, 104.7, 106.0, 117.1, 117.2, 118.6, 125.6, 126.3, 128.1 (2C), 129.4 (2C),



130.0, 135.5, 139.5, 140.7. Найдено, %: С 60.48; Н 2.98; N 12.46. $C_{17}H_{10}BrN_3$. Вычислено, %: С, 60.73; Н, 3.00; N, 12.50.

3-bromo-2-(4-methoxyphenyl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4c**)

Серый порошок 267 мг (76%), т.пл. 300–302 °С. ИК (ν_{\max} , oil): 3274 (NH), 2240, 2222 (CN), 1604 (Ar), 1247, 1182, 1081(OCH₃), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 353 [M]⁺ (100), 351 [M]⁺ (99), 338 [$M-Me$]⁺ (24), 336 [$M-Me$]⁺ (25), 310 (11), 308 (11). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 3.85 (s, 3H, OMe), 7.16 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, 3',5'-H), 7.87 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, 2',6'-H), 8.12 (s, 1H, 4-H), 8.18 (s, 1H, 7-H), 12.98 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 55.4, 88.1, 104.7, 105.8, 114.3 (2C), 117.2, 117.3, 118.3, 121.3, 125.3, 129.6 (2C), 130.0, 135.4, 140.6, 160.3. Найдено, %: С 57.76; Н 2.84; N, 11.89. $C_{17}H_{10}BrN_3O$. Вычислено, %: С 57.98; Н 2.86; N 11.93.

3-bromo-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4d**)

Серый порошок 140 мг (43%), т.пл. 307–309 °С. ИК (ν_{\max} , oil): 3270 (NH), 2239, 2225 (CN), 1590 (Ar), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 328 [M]⁺ (100), 326 [M]⁺ (99), 248 (11), 165(11), 82(11). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.37 (dd, $J=4.9, 3.9$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J=3.9$ Hz, 1 H), 8.01, (d, $J=4.9$ Hz, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 8.61 (s, 1 H), 13.0 (s, 1 H, NH). Найдено, %: С, 51.07; Н, 1.82; N, 12.77. $C_{14}H_6BrN_3S$ 328,19. Вычислено, %: С 51.24; Н 1.84; N 12.80.

3-bromo-2-(5-bromothiophen-2-yl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4e**)

Серый порошок 118 мг (29%), т.пл. >300 °С с разложением. ИК (ν_{\max} , oil): 3268 (NH), 2240, (CN), 1593 (Ar)MS (EI, 70 eV): m/z (%): 409(43), 406 [M]⁺ (76), 405 (37) 344 [M]⁺ (19), 343 (100), 344(94), ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.51 (d, $J=4.0$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J=4.0$ Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.63 (s, 1 H), 13.1 (s, 1H, NH). IR (ν_{\max} , oil): 3268 (NH), 2237, 2227 (CN), 1596 (Ar). Найдено, %: С 41.23; Н 1.22; N 10.29. $C_{14}H_5Br_2N_3S$. Вычислено, %: С 41.31; Н 1.24; N 10.32.

Литература

1. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu. An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2016. V. 26. P. 2214. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060
2. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Hitge R., Petzer J.P., Suponitsky K.Y. Optimization of pyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Drug Development Research*. 2019. V. 80. Issue 7. P. 970-980. DOI: 10.1002/ddr.21576.
3. Somei M., Sayama Sh., Naka K., Shinmoto K., Yamada F. Creation of New Promoters for Plant's Root Growth: Its Application for the Syntheses of Vulcanine and Borrelina, and for Combating Desertification at Gobi Desert in Inner Mongolia. *Heterocycles*. 2007. V. 73. P. 537. DOI: 10.3987/COM-07-S(U)31.
4. Motuhi S.-E., Mehiri M., Payri C. E., La Barre S., Bach S. Marine Natural Products from New Caledonia. A Review. *Maine Drugs*. 2016. V. 14. P. 58. DOI: 10.3390/md14030058.
5. Poirier M., Goudreau S., Poulin J., Savoie J., Beaulieu P.L. Metal-Free Coupling of Azoles with 2- and 3-Haloindoles Providing Access to Novel 2- or 3-(Azol-1-yl)indole Derivatives. *J. Organic Letters*. 2010. V. 12. N 10. P. 2334-2337. DOI: 10.1021/ol100685p
6. Kamlah A., Bracher F. Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches. *European J. of Organic Chemistry*. 2020. P. 2708–2719. DOI: 10.1002/10990690(200008)2000:16<2821:AID-EJOC2821>3.0.CO;2-2.



7. **Urbani M., Torre G., Nazeeruddin M.K., Tomars T.** Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole- and electron-transporting materials for perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*. 2019. V. 48. N 10. P. 2738-2766. DOI: 10.1039/c9cs00059c.
8. **Korepanov V.I., Sedlovets D.M.** Recent Advances in 2D Polymeric Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, Applications and New Challenges *J. Macroheterocycles*. 2019. V. 12. N 3. P. 232-243. DOI: 10.6060/mhc190864s
9. **Aykanat A., MengZh., Benedetto G., Mirica K.A.** Molecular Engineering of Multifunctional Metallophthalocyanine-Containing Framework Materials. *J. Materials Chemistry*. 2020. V. 32. N 13. P. 5372-5409. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05289
10. **Song S., Sun X., Li X., Yuan Y., Jiao N.** Efficient and Practical Oxidative Bromination and Iodination of Arenes and Heteroarenes with DMSO and Hydrogen Halide: A Mild Protocol for Late-Stage Functionalization. *Organic Letters*. 2015. V. 17. P. 2886-2889. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00932.
11. **Chhattise P.K., Ramaswamy A.V., Waghmode S.B.** Regioselective, photochemical bromination of aromatic compounds using N-bromosuccinimide. *Tetrahedron Letters*. 2008. V. 49. P. 189-194. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.126.
12. **Huibin Shao, Xiaopei Wang, Yanyan, Wang Yuanyuan Yue Ke Wang, Qinghu Tang, Kelei Zhuo, Jianming Liu.** BF₃·Et₂O-Promoted Aerobic Bromination of Heteroarenes with LiBr as the Bromination Sources. *Chemistry Select*. 2019. V. 4. N 31. P. 8942-8945. DOI: 10.1002/slct.201902492.
13. **Mendiola J., Minguez J.M., Alvarez-Builla J., Vaquero J.** Reaction of 2-Bromomethylazoles and TosMIC: A Domino Process to Azolopyrimidines. Synthesis of Core Tricycle of the Variolins Alkaloids. *J. Organic Letters*. 2000. V. 2. P. 3253. DOI: 10.1021/ol0062087.
14. **Konus M., Çetin D., Yılmaz C., Arslan S., Mutlu D., Kurt-Kızıldoğan A, Otur C., Ozok O., Algo M., Kivrak A.** Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of Novel Thiophene-Based Indole Derivatives as Potential Antibacterial, GST** Inhibitor and Apoptotic Anticancer Agents. *J. ChemistrySelect*. 2020. N 5. P.5809 -5814. DOI: 10.1002/slct.202001523.
15. **Chirkova Zh.V., Filimonov S.I. Abramov I.G.** C-3 Bromination of 1-Hydroxypyrrrolo[3,4-f]indole-5,7-diones. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. V. 89. N 6. P. 1347-1352. DOI: 10.1134/S1070363219060331.
16. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Smirnova E.A.** General synthetic method for NH-indoles starting from N-hydroxyindoles. *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. N 6. P. 1196-1199. DOI: 10.1007/s11172-019-2539-7.

Поступила в редакцию 14 января 2021 г.

Принята к опубликованию 5 марта 2021 г.



ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАЗВОЛОКНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АНАЛИЗ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ: ОТ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА – К ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ

Д. В. Чащилов

Чащилов Д.В., канд. техн. наук, ведущий инженер

Кафедра машин и аппаратов химических и пищевых производств, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

E-mail: mazhay@bti.secna.ru

Лаборатория материаловедения минерального сырья, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, Бийск, Российская Федерация, 659322

E-mail: labmineral@mail.ru

Ключевые слова:

целлюлоза, измельчитель ударного действия, пневматический транспорт, механическая классификация, волокнистые материалы, предварительная обработка растительного сырья, экспериментальные исследования, промышленное производство

Приведён обобщённый опыт создания и эксплуатации экспериментальной и промышленной установок для разволокнения материалов на основе целлюлозы. Экспериментальная установка создана на основе бытовой зернодробилки и дополнена сменным колковым ротором, обеспечена регулируемым приводом и снабжена всасывающим пневмотранспортом разволокнённого продукта. Приведены примеры выполненных исследований процесса разволокнения различных материалов – древесных и хлопковых целлюлоз различных товарных форм и марок, макулатуры, лабораторных опытных образцов целлюлозы. Сформулированы рекомендации по конструктивным параметрам и режимам процесса разволокнения целлюлозной папки в листовой форме из сульфитной древесной целлюлозы различных производителей. Рекомендуется – удельная производительность $2,5 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$. Удельная энергоёмкость процесса разволокнения – $75 \text{ кДж}/\text{кг}$. Коэффициент запаса мощности электродвигателя – 1,5. Окружная скорость внешней кромки ротора – не менее $45 \text{ м}/\text{с}$. Крупность ячеек решета 5 мм . Удельная производительность механической классификации разволокнённой целлюлозы $1,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Насыпная плотность разволокнённого продукта – от 30 до $120 \text{ кг}/\text{м}^3$. Экспериментальная установка может быть использована для проведения различных экспериментальных исследований процессов разволокнения целлюлозных материалов и для наработки необходимых опытных образцов в лабораторных условиях. Показан пример создания на основе данных рекомендаций и анализа работы экспериментальной установки промышленной установки производительностью $500 \text{ кг}/\text{ч}$ для производства технической натрий-карбоксиметилцеллюлозы различных марок. Промышленная установка создана на основе молотковой мельницы и оборудована всасывающим пневмотранспортом. Промышленная установка используется для разволокнения целлюлозной папки для нужд промышленного производства производных целлюлозы.



Введение

В последние годы активное внимание уделяется целлюлозе и лигноцеллюлозному сырью. Целлюлоза, как растительный, натуральный полимер, находит широкое применение во многих отраслях промышленности. Определенный интерес представляют производные целлюлозы, например, простые эфиры целлюлозы. Одним из наиболее распространенных и востребованных является эфир целлюлозы и гликолевой кислоты – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). В промышленности обычно используют её натриевую соль – натрий-КМЦ.

Техническая натрий-КМЦ, наряду с основным веществом – натриевой солью КМЦ, содержит и достаточно большое (до 50%) количество побочных продуктов, преимущественно хлористого натрия. В промышленности востребованы и более чистые продукты. Это, например, полианионная целлюлоза (ПАЦ). ПАЦ представляет ту же самую натрий-КМЦ, но с высокой степенью содержания основного вещества. Применяемая промышленная технология производства ПАЦ реализуется на основе суспензионной технологии. В то время как базовая промышленная технология производства натрий-КМЦ – так называемая твёрдофазная [1]. Реализация суспензионной технологии [2] позволяет значительно повысить содержание основного вещества и устранить наличие побочного хлористого натрия. В любом из производств целлюлозы или производных целлюлозы требуется подготовить целлюлозное сырьё или саму целлюлозу к технологической обработке [3].

Целлюлоза, как известно, является природным полимером D-глюкозы. Исходным элементом целлюлозы, как полимера, является мономерное звено. Это звено представляет собой остаток исходной глюкозы. Мономерные звенья объединены в макромолекулу посредством $\beta(1-4)$ -гликозидных связей. Макромолекула целлюлозы имеет практически линейное строение. Длина макромолекулы (степень полимеризации) определяется происхождением целлюлозы – видом растения, дерева или другого живого организма. Степень полимеризации исходной целлюлозы составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч.

При этом целлюлоза имеет и сложную, иерархическую надмолекулярную структуру [4]. Макромолекулы целлюлозы, в количестве нескольких десятков, первично объединены между собой в микрофибриллы. Основой объединения является особенность целлюлозы. В мономерном звене целлюлозы содержится по три свободные гидроксильные группы. Таким образом, в макромолекулах целлюлозы содержится огромное количество гидроксильных групп. Гидроксильные группы соседних макромолекул образуют водородные связи между собой. Водородные связи изначально слабы по своей природе. Но, образуясь в огромном количестве, они создают весьма прочную связь между соседними макромолекулами целлюлозы. Микрофибрилла целлюлозы является весьма устойчивым образованием. Участки микрофибриллы с большим количеством водородных связей обладают свойствами кристаллических материалов. Такая структура целлюлозы очень высокоупорядочена. Также присутствуют и аморфные участки, с меньшим количеством или отсутствием водородных связей.



Кроме целлюлозы, в целлюлозном сырье содержится и ряд других соединений. Присутствуют гемицеллюлозы, или связующие гликаны, и лигнины. Гемицеллюлозы и лигнины также являются природными полимерами. Гемицеллюлозы – это полимеры пентоз и гексоз. Лигнины – полимеры производных фенилпропана. Также присутствуют пектины и некоторое количество минеральных компонентов.

В растительной ткани образуются фибриллы, представляющие собой совокупность микрофибрилл и связующих компонентов – связующих гликанов, лигнинов и в некоторых случаях пектинов. Фибриллы целлюлозы, наряду с другими компонентами, образуют в целлюлозном сырье клеточную стенку растительных тканей. Таким образом, клеточная стенка представляет собой природный композитный материал.

Также стоит отметить, что наряду с обычными клетками в растительных тканях есть и особые клетки. Это так называемые растительные волокна. Они представляют собой удлинённые клетки с очень большой длиной. Эти клетки условно называют волокнами. Клетки-волокна выполняют роль проводящих сосудов. Также клетки-волокна могут выступать как силовые элементы в растительной ткани [4].

Суть предварительной обработки как целлюлозного сырья, так и самой целлюлозы для подготовки к технологическому воздействию состоит в обеспечении доступности макромолекул целлюлозы и прочих компонентов к воздействию химических реагентов. Обычно подготовка целлюлозы и целлюлозного сырья заключается в измельчении [6]. Однако речь идёт не о классическом измельчении, при котором происходит уменьшение размеров измельчаемых частиц. Скорее, можно говорить о некотором разупорядочении надмолекулярной структуры. Для этого нужно разрушить некоторое количество водородных связей. При механическом воздействии будет происходить и непосредственно измельчение – укорочение макромолекул в составе микрофибрилл. Однако роль этого процесса сравнительно невелика при ограниченном во времени механическом воздействии.

Механическое воздействие лежит и в основе так называемой механоактивации целлюлозы. Механоактивация характеризуется интенсивным и зачастую длительным механическим воздействием на обрабатываемое целлюлозное или лигноцеллюлозное сырьё [7-9]. В некоторой степени разволокнение целлюлозных материалов можно считать первой ступенью механоактивации, так называемой предварительной обработкой целлюлозного материала. При разволокнении имеет место, во-первых, механическое воздействие на обрабатываемый материал с подводом энергии. Во-вторых, после этого воздействия увеличивается доступная для последующего контакта с реагентами поверхность. И, в-третьих, при разволокнении товарной формы целлюлозы быстрее происходит увеличение числа дефектов (агрегаты целлюлозного материала дезагрегируются), чем исчезновение дефектов (агрегация отдельных волокон целлюлозного материала, приводящая к образованию комков). Таким образом, при разволокнении имеют место основные признаки механоактивации.

Механическое воздействие грубо по своей природе, поскольку рабочие органы измельчительных машин несопоставимо велики по сравнению с обрабатываемыми материалами – микрофибриллами целлюлозы. Стоит отметить, что лучшего результата можно было бы достичь, если можно было бы задействовать другие механизмы, по



масштабу своего воздействия сопоставимые с размерами микрофибрилл целлюлозы. Это могли быть, например, микровихри турбулентности, возникающие при гидродинамическом воздействии. В связи с этим внимания заслуживают машины гидродинамического измельчения – коллоидные мельницы и роторно-пульсационные аппараты. В технике известны успешные результаты использования таких машин для тонкого воздействия на целлюлозные материалы [10].

Однако гидродинамическое воздействие предполагает «мокрую» обработку целлюлозы или целлюлозного сырья [11]. Для этого потребуется приготовить сравнительно низкоконцентрированную водно-волоконистую суспензию. Исходя из реологических характеристик такой суспензии, концентрация твёрдой фазы составляет от нескольких процентов до десяти-двенадцати процентов. То есть потребуется обрабатывать и огромное количество транспортной жидкости, что снижает экономичность процесса. Кроме того, не для всех технологий переработки желательное использование жидкостей при подготовке целлюлозы или целлюлозного сырья. Поэтому часто используют и «сухой» способ обработки целлюлозы или целлюлозного сырья [12, 13].

Экспериментальная часть

Для обработки в лабораторных условиях как целлюлозного сырья, так и готовой целлюлозы использовали специальную машину для разволокнения. Схема машины показана на рис. 1. Эта машина создана на основе доработанной бытовой роторной зернодробилки. Машина имеет два загрузочных окна, камеру для разволокнения, привод и решето. В качестве рабочего органа используется вращающийся ротор. Этот ротор представляет собой стальную пластину. На пластине в шахматном порядке с двух сторон пластины установлены колки. Колки имеют форму конусов. Для соблюдения балансировки ротора масса рабочего конуса колка уравновешена противовесом. Ротор является съёмным.

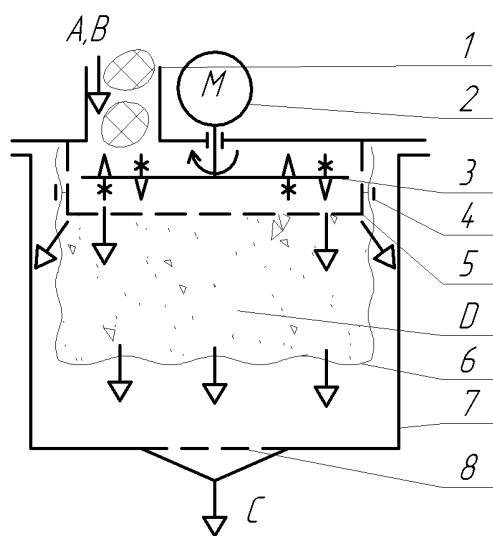


Рис. 1. Схема машины для разволокнения целлюлозных материалов: 1 – загрузочное окно; 2 – электродвигатель; 3 – колковый ротор; 4 – хомут; 5 – решето; 6 – сборник; 7 – всасывающая камера; 8 – фильтр; А – хлопья целлюлозного материала; В – воздух из атмосферы; С – отработанный воздух; D – разволокнённый материал



Решето образует торцевую и боковую стенки камеры для разволокнения. Решето также является съёмным. Отверстия в решете являются круглыми и расположены в шахматном порядке. Размер отверстий в сменных решетках составляет от пяти до десяти миллиметров. На одном решете все отверстия имеют одинаковый размер. На некотором удалении от боковой поверхности решета установлена кольцевая отбойная дека. Эта дека служит для исключения отброса продуктов разволокнения.

Одно из загрузочных окон представляет собой узкую щель и служит для подачи листовых материалов, например, целлюлозной папки. Другое загрузочное окно имеет круглую форму и служит для подачи прочих видов материала – комков или хлопьев целлюлозы, стеблей растительного сырья и т.п.

Привод машины для разволокнения регулируемый. Коллекторный электрический двигатель питается постоянным током. Схема питания электродвигателя показана на рис. 2. Для изменения величины питающего напряжения используется лабораторный автотрансформатор (ЛАТР). Электрический ток после ЛАТРа выпрямляется. В цепи питания электродвигателя также установлены амперметр и вольтметр для определения силы тока и величины питающего напряжения.

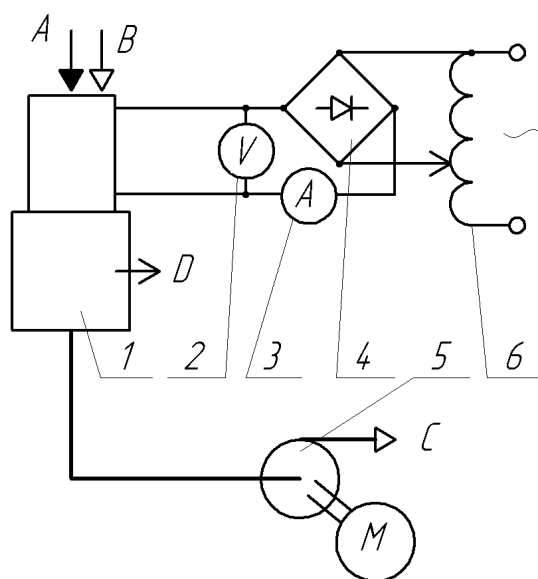


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для разволокнения целлюлозных материалов: 1 – машина для разволокнения; 2 – вольтметр; 3 – амперметр; 4 – выпрямитель; 5 – воздуходувная машина; 6 – лабораторный автотрансформатор; А – хлопья целлюлозного материала; В – воздух из атмосферы; С – отработанный воздух; D – разволокнённый материал

В состав экспериментальной установки также входит устройство для выгрузки разволокнённого материала. Как было отмечено выше, в целлюлозе легко и быстро образуются водородные связи между макромолекулами. Поэтому целлюлоза легко уплотняется, комкуется, агрегирует и образует связную среду. Для предотвращения этого нужно быстро отводить разрыхленный продукт. Для этого использован пневматический транспорт. Во избежание чрезмерного пыления при рыхлении применён всасывающий пневмотранспорт. Для этого после решета устроена всасывающая камера. Эта камера соединена с воздуходувной машиной. В роли воздуходувной машины использовали бытовой



пылесос. Вследствие такого решения воздуходувная машина имеет дополнительные встроенные фильтры для очистки отработанного воздуха.

Для того чтобы разволокнённая целлюлоза не уносилась потоком воздуха в воздуходувную машину, между решетом и всасывающей камерой расположен сборник. Этот сборник представляет собой мешок из ткани с частым переплетением нитей. Горловина мешка снабжена упругой манжетой. Горловина мешка с манжетой надевается на отбойную деку и дополнительно крепится съёмным хомутом. Для дополнительного предотвращения потерь разволокнённого материала выход из всасывающей камеры закрыт фильтром. Фильтр служит для улавливания мелких частиц разволокнённого материала.

Таким образом, воздушный тракт пневмотранспорта включает одно из открытых загрузочных окон, камеру для разволокнения, решето, сборник, всасывающую камеру, фильтр, воздухопровод воздуходувной машины, воздуходувную машину. Также имеется минимум три ступени очистки воздуха. Первая ступень – проницаемые стенки сборника, вторая ступень – фильтр на дне всасывающей камеры, третья ступень – встроенный фильтр воздуходувной машины.

Работает установка следующим образом. В работающую машину для разволокнения через одно из окон подаётся материал, подлежащий разволокнению. Неиспользуемое загрузочное окно во избежание выброса через него продуктов рыхления предварительно заглушается. Материал в камере для разволокнения подвергается интенсивному воздействию ротора с колками и разрыхляется. Поток воздуха просасывается воздуходувной машиной, образуя в камере разрежение. Транзитный поток воздуха захватывает продукты разволокнения и выносит их через решето в сборник. Далее воздух через стенку сборника проникает во всасывающую камеру. Разволокнённые частицы оседают на стенке сборника. При этом образуется дополнительный слой, задерживающий остальные разволокнённые частицы. Имеет место ситуация, подобная фильтрованию со слоём намываемого осадка. Образовавшийся слой разволокнённого целлюлозного материала выполняет роль дополнительной фильтрующей перегородки. Отработанный воздух выбрасывается в атмосферу. Мелкие разволокнённые частицы могут случайно проскакивать через просветы в стенке сборника или через неплотности в местах крепления сборника на отбойной деке. Такие частицы задерживаются фильтром на дне всасывающей камеры.

Установка для разволокнения работает периодически. По мере наполнения сборника привод машины для разволокнения, а затем и воздуходувная машина, останавливаются. Сборник снимается с отбойной деки и опорожняется. Для ускорения работы используются два сборника, и заполненный сборник заменяется на пустой. Также очищается фильтр. При необходимости, например при переходе на другой вид обрабатываемого материала или другого опытного образца, производится очистка камеры для разволокнения. Для этого демонтируется и очищается решето. Далее решето вновь монтируется на прежнее место, устанавливается порожний сборник, присоединяется всасывающая камера, и работа продолжается. Периодически требуется очистка встроенных фильтров воздуходувной машины.



Результаты и их обсуждение

Описанная установка разволокнения целлюлозных материалов была использована во многих самостоятельных исследованиях, как опубликованных [14-16], так и неопубликованных. В последнем случае выполнялись различные задания промышленных партнёров.

На данной установке проводилась предварительная обработка перед основной технологической обработкой различных волокнистых целлюлозных материалов. Это древесные целлюлозы – сульфитная белёная и небелёная разных марок. Проводилась обработка и хлопковой целлюлозы. Также обрабатывали макулатуру в целях получения распушенной целлюлозы, далее использованной для получения эковаты. Обрабатывались различные товарные формы целлюлозных материалов, а также целлюлозные полуфабрикаты [17]. В частности, обрабатывали хлопья целлюлозы, спрессованной в кипы. Это классическая форма упаковки целлюлозных материалов. Также обрабатывали современную форму целлюлозного сырья – целлюлозную папку [18, 19]. Целлюлозная папка производится на целлюлозно-бумажных комбинатах по технологии производства картона и может иметь различную поверхностную плотность [20]. Поверхностная плотность – масса, приходящаяся на единичную площадь целлюлозной папки – для обработанных материалов составляла от 600 до 1200 г/м². Из целлюлозных полуфабрикатов обрабатывали целлюлозную сечку различных форм и размеров. Также обрабатывали опытные образцы целлюлозы, полученные в лабораторных условиях при проведении различных экспериментальных исследований.

При работе требуется некоторая дополнительная подготовка целлюлозных материалов к разволокнению. Листы целлюлозной папки режутся на узкие полосы шириной от 25 до 40 мм. Целлюлозные материалы в кипах вручную разрываются на хлопья поперечником не более 30 мм. Такие приёмы являются следствием малогабаритности экспериментальной установки.

Обрабатывали целлюлозное сырьё различных производителей. Использовали древесную целлюлозу производства Сясьского целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК), Братского и Усть-Илимского ЦБК группы «Илим», Архангельского ЦБК и ряда других. Обрабатывали хлопковый линт производства различных хлопкоочистительных заводов Республики Узбекистан, Республики Таджикистан, Республики Казахстан, хлопковую целлюлозу различных производителей.

Полученные партии разволокнённой целлюлозы были использованы для переработки и получения различных видов целлюлозных продуктов. Например, были получены различные марки натрий-КМЦ, облагороженная целлюлоза для химической переработки, эковата и т.п. Использовали экспериментальную установку для подготовки модельных сред для проведения других экспериментальных исследований [15].

Помимо наработки необходимых партий целлюлозных материалов установка разволокнения была использована и для проведения самостоятельных экспериментальных исследований. Например, проводили исследование удельных затрат мощности на разволокнение различных целлюлозных материалов [14]. Определяли удельную производительность данной конструкции по разволокнению различных целлюлозных материалов.



Определяли необходимые условия работы, в частности, минимальную рабочую окружную скорость вращения ротора, результаты обработки целлюлозных материалов различной влажности. Практическую значимость результатов таких исследований трудно переоценить. Эти исследования дали важные сведения о необходимых условиях работы установки разволокнения.

Были использованы различные конструкции роторов – как плоского ножевого, так и колковых, с колками различной формы, размеров и взаимного расположения по отношению друг к другу.

Ряд исследований касался оценки параметров качества предварительной обработки целлюлозных материалов. Использовались такие физико-механические и физико-химические параметры, как насыпная плотность, плотность при уплотнении, удельная поверхность, дисперсный состав, показатель смачиваемости и ряд других. Однако эти исследования пока не дали однозначных результатов [16]. Пока наиболее надёжным показателем качества предобработки целлюлозных материалов является получение образца конечного продукта. По понятным причинам данный приём не обладает возможностями экспресс-анализа, пусть и даёт надёжную информацию. Поэтому вопрос выбора параметра для экспресс-анализа качества предварительной обработки целлюлозных материалов до сих пор остаётся открытым.

Были установлены рациональные параметры конструкции и условия работы оборудования, позволяющие получать однородный и качественный предварительно обработанный продукт. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рекомендуемые конструктивные параметры оборудования и параметры процесса разволокнения целлюлозной папки из древесной целлюлозы

Параметр	Ед. изм.	Величина
Удельная производительность	кг/(с·м ³)	2,5
Удельная энергия разволокнения	кДж/кг	75
Коэффициент запаса мощности электродвигателя	-	1,5
Минимальная окружная скорость рабочих органов	м/с	45
Влажность целлюлозного материала	% (отн.)	от 5 до 10
Удельная производительность механической классификации разрыхленной целлюлозы	кг/(с·м ²)	1,5
Насыпная плотность разрыхленной целлюлозы	кг/м ³	от 30 до 120

Одним из наиболее существенных результатов исследований является создание промышленной установки разволокнения для одного из производственных партнёров. Эта установка была создана с использованием результатов проведённых на лабораторной модели различных исследований. Промышленная установка для разволокнения целлюлозных материалов состоит из молотковой мельницы и обслуживающего её работу аспирационного пневмотранспорта, как это показано на рис. 3.

По требованиям безопасности установка разволокнения расположена изолированно от основного производства. При работе установки происходит выделение пыли,



являющейся горючей средой. Участок разволокнения расположен в помещении категории «Б» по взрывопожарной и пожарной опасности.

Промышленная установка была использована для предобработки целлюлозы в производстве различных марок натрий-КМЦ по твёрдофазной технологии на ОАО «Полиэкс» [3]. Обработывались различные марки целлюлозы, древесной и хлопковой, различных производителей. Все виды целлюлозного сырья были успешно переработаны и использованы для производства как установочных, так и серийных, товарных партий продуктов – технической натрий-КМЦ и ПАЦ различных марок.

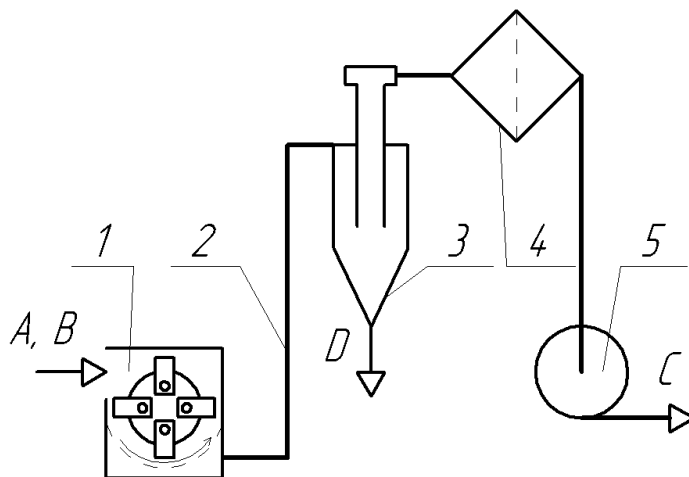


Рис. 3. Схема промышленной установки разволокнения: 1 – молотковая мельница; 2 – материалопровод; 3 – циклон-разгрузитель; 4 – фильтр; 5 – вентилятор; А – листы целлюлозной папки; В – воздух из атмосферы; С – отработанный воздух; D – разволокнённый продукт

Выводы

Разработана и апробирована лабораторная экспериментальная установка для разволокнения целлюлозных материалов на основе роторной зернодробилки. Данная установка базируется на доступном оборудовании и является малобюджетной. Установка может быть использована как для проведения экспериментальных исследований по разволокнению целлюлозных материалов, так и для наработки требуемых количеств разволокнённого целлюлозного материала.

Получены конструктивные и эксплуатационные параметры установки для разволокнения целлюлозных материалов. Оптимальная удельная производительность установки разволокнения составляет $2,5 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$. Удельная мощность при рыхлении наиболее плотного целлюлозного материала – целлюлозной папки – составляет до $75 \text{ кДж}/\text{кг}$. Минимальная окружная скорость рабочих органов должна быть не менее $45 \text{ м}/\text{с}$. Удельная производительность механической классификации разрыхленной целлюлозы при крупности ячеек 5 мм составляет $1,5 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$. Насыпная плотность разрыхленной целлюлозы, в зависимости от режима разволокнения, составляет от 30 до $120 \text{ кг}/\text{м}^3$.

На основе сформулированных рекомендаций разработано техническое задание на промышленную установку для разволокнения производительностью $500 \text{ кг}/\text{ч}$ по готовому полуфабрикату (разволокнённой целлюлозе). Подобрано оборудование и



определена установочная мощность приводного электродвигателя мельницы. Промышленная установка разволокнения создана, испытана и использована для предварительной подготовки целлюлозного сырья в производстве технической натрий-КМЦ. Промышленная установка обеспечивает стабильное качество разволокнения целлюлозы с заданной производительностью.

Литература

1. Макарова И.В., Куничан В.А., Севодина К.В., Волкова Н.Н., Легаев А.И. Оптимизация твердофазного способа получения карбоксиметилцеллюлозы. Вестник алтайской науки. 2014. № 4 (22). С. 311-314.
2. Нисковская М.Ю., Чернецкая Н.В., Ульянов Б.А., Брагина О.А., Богданов В.С. К вопросу о получении карбоксиметилэфиров целлюлозы суспензионным способом. Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. 2006. № 1. С. 176-179.
3. Светлов С.А. Разработка оборудования производства натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2019. Т. 55. № 6. С. 3-6.
4. Горшкова Т.А., Микшина П.В., Гурьянов О.П., Челнокова С.Б. Формирование надмолекулярной структуры растительной клеточной стенки. Обзор. Биохимия. 2010. Т. 75. № 2. С. 196-213.
5. Lev-Yadun S. Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions. Физиология растений. 2010. Т. 57. № 3. С. 323-333.
6. Логинова С.В., Латуга А.А. Модель структуры измельченной целлюлозы. Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2016. Т. 20. № 2. С. 132-136.
7. Подгорбунских Е.М., Булина Н.В., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Разупорядочение кристаллической структуры целлюлозы при механической активации. Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 1. С. 204-211. URL: <https://doi.org/10.1134/S0022476618010328>
8. Huang L., Wu Q., Wang Q., Wolcott M. Mechanical activation and characterization of micronized cellulose particles from pulp fiber. Industrial Crops and Products. 2019. V. 141. 111750. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111750>
9. Lee H., Mani S. Mechanical pretreatment of cellulose pulp to produce cellulose nanofibrils using a dry grinding method. Industrial Crops and Products. 2017. V. 104. P. 179-187. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.044>
10. Кухленко А.А., Орлов С.Е., Карпов А.Г., Иванова Д.Б., Иванов О.С., Василишин М.С., Берещинова М.Н. Исследование процесса щелочной делигнификации плодовых оболочек овса в роторно-пульсационном аппарате методами математического планирования эксперимента. Химическая технология. 2015. Т. 16. № 7. С. 443-447.
11. Skiba E.A., Baibakova O.V., Budaeva V.V., Pavlov I.N., Vasilishin M.S., Makarova E.I., Sakovich G.V., Ovchinnikova E.V., Banzaraktsaeva S.P., Vernikovskaya N.V., Chumachenko V.A. Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene. Chemical Engineering Journal. 2017. V. 329. P. 178-186. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.182
12. Шамин К.И., Чернов А.А., Зотов В.Г., Смирнов А.В., Чижевский О.Т. Устройство для распушивания целлюлозы из спрессованных кип: патент RU 149010 U1. Оpubл. 20.12.2014.
13. Веселов В.М., Абрамов Я.К., Залевский В.М., Тамурка В.Г., Ватуева О.Б., Володин В.С., Гукасов Н.А., Маршанникова Л.М. Способ повышения качества и реакционной способности целлюлозы: патент RU 2609803 (C1). Оpubл. 06.02.2017.
14. Чащилов Д.В. Исследование процесса разволокнения листовой целлюлозы. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием. Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2020. С. 224-228.
15. Чащилов Д.В. Исследование работы двухвального горизонтального червячно-лопастного смесителя в непрерывнодействующем режиме в производстве натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XII



- Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2019. С. 349-354.
16. Чащилов Д.В., Кашин А.А. О новом варианте метода испытаний целлюлозы на смачиваемость. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2018. С. 238-243.
 17. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Спиваков В.П., Косачёва А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья. Химия растительного сырья. 2010. Т. 14. № 2. С. 165-168.
 18. Юсупов Ф.Т., Саегишин А.А., Валишина З.Т., Борбузанов В.Г., Матухин Е.Л. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов. Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 6. С. 76-78.
 19. Борбузанов В.Г., Матухин Е.Л., Юсупов Ф.Т., Валишина З.Т., Косточко А.В. Автоматизированный комплекс подготовки целлюлозного сырья новой физической формы. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 1. С. 297-299.
 20. Антонова Н.М., Пузанова А.С., Небрат А.А. Сравнительный анализ структуры листовой и модифицированной целлюлозы. Инженерный вестник Дона. 2020. № 3 (63). С. 39-46.

Поступила в редакцию 18 января 2021 г.

Принята к опубликованию 26 февраля 2021 г.



УДК: 544.353.2:544.332+544.582.6:546.212.027

DOI: 10.52957/27821900_2021_01_40

СОСТОЯНИЕ И СОЛЬВАТАЦИЯ Н/D-ИЗОТОПОЛОГОВ ВОДЫ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова

Иванов Е.В., канд. хим. наук

Лаборатория термодинамики растворов неэлектролитов и биологически активных веществ, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: evi@isc-ras.ru

Иванова Н.Г., канд. хим. наук, доцент

Кафедра химии и химических технологий в энергетике, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, 34, Иваново, Российская Федерация, 150003

E-mail: nadezhda.ing@gmail.com

Ключевые слова:

Н/D-изотопологи воды, апротонные диполярные органические растворители, стандартные молярные энтальпии растворения и сольватации, изотопные эффекты, водородная связь, донорно-акцепторные характеристики

В обзоре на основании анализа имеющихся в литературе термодинамических данных, включая опубликованные авторами результаты собственных калориметрических измерений, по исследованию состояния и сольватации молекул H_2O и D_2O в апротонных диполярных средах органической природы выявлены три группы растворителей, различающиеся по характеру специфического взаимодействия с Н/D-изотопологами воды. Первую группу составляют умеренно электронодонорные тетрагидрофуран (ТГФ), пара-диоксан (ДО) и ацетон (Ац), образующие с растворенной водой водородные связи, которые по энергетике ненамного уступают таковой между молекулами H_2O или D_2O . Эффекты образования гетерокомпонентных Н(D)-связей в преимущественно электроноакцепторных растворителях второй группы - пропиленкарбонате (ПК), ацетонитриле (АН) и нитрометане (НМ) - во многом определяются мерой доступности их донорно-акцепторных центров для взаимодействия с молекулами изотополога воды. Если ПК в этом смысле больше соответствует растворителям первой группы, то стерические несоответствия при взаимодействии АН и, особенно, НМ с молекулами H_2O или D_2O весьма заметно уменьшают вклад водородных связей в процессе образования «сольватоконплеса» воды. Процесс сольватации молекул H_2O или D_2O в растворителях третьей группы - N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметилацетамиде (ДМАА), гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), электронодонорная способность которых выше, чем у воды, - напротив, сопровождается образованием энергетически более стабильных гетерокомпонентных Н- или D-связей, по сравнению с существующими в «унарной» водной среде. Установлено, что D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ) в стандартной энтальпии сольватации воды достаточно корректно соотносятся с энергией водородной связи H_2O - апротонный диполярный растворитель. Указанные энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в целом коррелируют и с полусуммой донорных и акцепторных чисел (по Гутману) для сравниваемых апротонных диполярных сред. Показана возможность построения корректной зависимости ИЭ в энтальпии сольватации воды в амидах от параметра структурированности растворителя (по Отаки).



Введение

Известно, что уникальность жидкой воды как «чистого» (унарного) растворителя определяется способностью ее молекул образовывать трехмерную (3D) непрерывную или континуальную сетку водородных связей различной конфигурации. С точки зрения проявления особенностей пространственно-координированной структуры воды как в специфических (через образование Н-связей) межмолекулярных взаимодействиях, так и в гидрофобных эффектах, к настоящему моменту создана весьма внушительная база данных по свойствам разбавленных водных растворов органических неэлектролитов. Однако имеющиеся в литературе сведения об исследовании воды как растворенного вещества в органических средах (включая представляющие в настоящее время особый интерес ионные жидкости) различной природы пока крайне ограничены [1-35]. Вместе с тем, рассматривая неводный (органический) растворитель как одно из эффективных средств управления тонким химическим процессом, следует иметь в виду, что факт присутствия (а иногда и отсутствия) микропримесей воды в реакционной среде влечет за собой достаточно серьезные последствия, заканчивающиеся, в том числе, и заменой самого растворителя [7, 11]. Поскольку вода, растворенная в микроколичествах в среде органического растворителя, теряет свою характеристическую (ажурную) структуру и вместе с ней многие уникальные свойства, ее молекулы (димеры, кластеры) оказывают существенное возмущающее влияние на «сольватное окружение». Это приводит к возникновению качественно нового растворителя с иными, чем у безводного унарного компонента, физико-химическими и термодинамическими свойствами [4, 6-8, 11].

С другой стороны, структурное поведение воды в случае экстремально низкого содержания ее в органическом растворителе, где отсутствует характерная для водной среды трехмерная сетка водородных связей, остается пока малоизученным. Поэтому исследование состояния и сольватации молекул воды в жидких средах органического происхождения, а также характера их воздействия на структуру и термодинамические характеристики окружающего растворителя является важной задачей как физикохимии растворов, так и современных технологий, базирующихся на использовании неводных систем. К таковым следует отнести, прежде всего, технологические процессы тонкого органического синтеза и разделения/экстракции жидких систем, а также процессы, направленные на получение особо чистых соединений [4, 6, 8].

Известно, что «деполимеризация» воды напрямую связана с химической природой растворяющей (или сольватирующей) органической среды, то есть с ее молекулярной структурой и донорно-акцепторной способностью. С этой точки зрения значительный интерес представляют *апротонные диполярные* растворители, обозначаемые далее в формулах подстрочным индексом «1». Формально к данному классу растворителей относятся жидкости, у которых относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_1 и дипольный момент молекулы μ_1 составляют не менее 15 единиц и 2,5 Дебая (Д), или $\sim 8,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, соответственно [36-38]. Молекулы таких жидкофазных соединений не способны быть донорами водородных связей, поскольку имеющиеся в них связи С–Н недостаточно сильно поляризованы. Однако из-за наличия неподеленных электронных пар у атомов кислорода, азота, фосфора, серы и др. в молекулах такого рода, они могут



вступать в достаточно сильные специфические взаимодействия (через образование прочных Н-связей) с молекулами растворенной воды, которые обладают выраженной электроноакцепторной способностью [38-40]. Относящиеся к апротонным диполярным растворителям структурные и термодинамические свойства непосредственно связаны с их свойствами в предельно или высоко разбавленных относительно воды растворах [11]. Поскольку рассматриваемые органические среды используются в многочисленных процессах и экспериментальных устройствах, которые сопряжены с присутствием воды (часто в виде атмосферной влаги), наличие достоверных термодинамических и физико-химических данных для таких водосодержащих растворителей является абсолютно необходимым условием для успешной реализации поставленных практических и теоретических задач. При этом, как уже было подчеркнуто выше, интенсивность и направленность структурных изменений и межмолекулярных взаимодействий в каждой апротонной диполярной среде под влиянием микродобавок воды в значительной степени зависят от донорно-акцепторных свойств сольватного окружения.

Результаты проведенных в этой области физикохимии растворов исследований показывают, что, наряду с ИК-спектроскопическим анализом [4-6, 8-10, 17], данные о стандартных молярных термодинамических характеристиках растворения воды дают незаменимую информацию как о взаимодействиях растворенного водного компонента с растворителем, так и о структурных особенностях образующейся бинарной системы. Указанные характеристики, как известно, несут информацию только о структурно-усредненных или *надмолекулярных* свойствах жидкофазной системы [6, 7, 11]. Поэтому необходимые сведения о структурных и энергетических аспектах межмолекулярного «гетерокомпонентного» взаимодействия на микроуровне могут быть получены лишь косвенным путем с привлечением различного рода подходов и приближений [11, 15-18]. Однако целого ряда проблем удастся избежать при исследовании термодинамических свойств Н/Д-изотопных аналогов воды (H_2O и D_2O : далее в формулах – «2») в одном и том же апротонном диполярном органическом растворителе. Извлекаемые при этом D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ: δ) растворенного вещества, в силу своей квантовой природы происхождения [1, 41-44], дают порой незаменимую информацию о характере межмолекулярных специфических взаимодействий и структурных преобразований во вновь сформированном «сольватном комплексе» вода – органический растворитель.

Наиболее информативными в этом смысле оказались данные об ИЭ в объемных и энтальпийных характеристиках сольватации воды в рассматриваемых органических средах. Вместе с тем, если всестороннему обсуждению объемно-изотопных эффектов растворения и сольватации воды в апротонных диполярных растворителях отведено значительное место как в отдельных обзорах [11, 45], так и в периодических изданиях [12-15, 22, 24-28, 46-50], имеющиеся в литературе сведения о подобных энтальпийно-изотопных эффектах весьма разобщены и ранее не систематизировались. Вследствие этого некоторые вопросы, касающиеся термодинамического состояния растворенной воды, все еще остаются без ответа. Один из них, пожалуй, наиболее важный, связан с установлением особенностей взаимодействия молекул воды с сольватирующей средой в зависимости от структурной (электронной) конфигурации последней. Обобщая предыдущие



наши исследования и работы других авторов, в данном кратком обзоре мы постарались заполнить этот «пробел» на основе анализа данных по ИЭ в энтальпии сольватации воды и их взаимосвязи со свойствами обсуждаемого класса растворителей.

Сравнительная характеристика H/D-изотопологов воды и апротонных диполярных растворителей органической природы

Анализ структурно-энергетических преобразований, происходящих в жидкой среде апротонного диполярного органического растворителя под влиянием растворенных в нем молекул H_2O на D_2O , невозможен без привлечения данных о физико-химических свойствах компонентов образующегося *стандартного* бинарного раствора. Согласно рекомендациям ИЮПАК [51, 52], за стандартное состояние растворенного вещества (2) в растворе принято его состояние в гипотетически идеальном растворе единичной концентрации ($c_2^\circ = 1$), в котором молекулы находятся в том же энергетическом состоянии, что и в бесконечно разбавленном по компоненту 2 растворе. Стандартным состоянием растворителя (1) в растворе является состояние чистого растворителя при давлении ~ 0.1 МПа и «текущей» температуре. Иначе говоря, стандартное состояние постулирует гипотетическое существование молекул растворенного вещества (в нашем случае – воды) исключительно в мономерной форме в окружении бесконечно большого количества молекул растворителя. Очевидно, что в таком растворе должны полностью отсутствовать зависящие от его концентрации 2-2-взаимодействия. Это допущение во многом облегчает интерпретацию термодинамических эффектов, индуцированных 1-2-взаимодействиями в водосодержащей органической среде [11, 16, 45].

Нельзя оставить без внимания и весьма важный вопрос о номенклатуре изотопных форм дейтерозамещенных соединений. Исходя из принятой ИЮПАК терминологии [53], изомерные соединения, имеющие одинаковое число изотопных атомов каждого вида в брутто-формуле молекулы, называются *изотопомерами*. К таковым, например, относятся метанола CH_3OD и CH_2DOH или CD_3OH и CHD_2OD . В свою очередь, молекулы, которые отличаются друг от друга только изотопным составом, принято называть *изотопологами*. К последним относятся и изотопологи воды – H_2O и D_2O , что дает нам основание использовать эти наименования в дальнейшем при обсуждении энтальпийных эффектов сольватации в апротонных диполярных органических средах с изотопно-различающимися формами растворенного водного компонента.

Поскольку в данном обзоре речь идет о термодинамических характеристиках H/D-изотопологов воды как растворенного вещества, нет необходимости фокусироваться на анализе структурных и иных различий сравниваемых водных сред. Информацию о свойствах молекул H_2O и D_2O можно найти, например, в работах [11, 42, 54]. Показано, что H/D-изотопологи воды состоят из склонных к sp^3 -гибридизации атомных орбиталей молекул с большими, но незначительно различающимися моментами диполя μ_2 (табл. 1). Одной из основных причин изменения μ_2 является квантовый эффект, который определяется разностью амплитуд ангармоничных нулевых колебаний молекул H_2O и D_2O . Последнее обстоятельство вызывает также изменение межъядерных расстояний в молекуле воды и, как следствие, ее ван-дер-ваальсового объема $v_{\text{вдв},2}$. Так, замещение $\text{O-H} \rightarrow \text{O-D}$



индуцирует сокращение связи на $\sim 3\%$ [44], а величины $\nu_{\text{вдв},2}$ – на $0,07 \text{ нм}^3$ [11, 55]. В свою очередь, это приводит к изменению донорно-акцепторных свойств молекулы воды, то есть ее способности образовывать водородные связи с соседними молекулами. Согласно выводам [11, 56], следствием перераспределения электронной плотности в молекулярных квантовохимических комплексах воды при замещении H_2O на D_2O является усиление электроноакцепторной и ослабление электронодонорной способности (соответственно, значения AN_2 и DN_2 в таблице 1) у дейтерированного изотополога. Данный фактор, наряду со снижением частот либраций (крутильных колебаний) и валентно-деформационных колебаний внутримолекулярной связи О–Н при замещении протона дейтроном, предопределяет возрастание энергии диссоциации водородных связей в тяжелой воде [11, 41-43]. По результатам исследований [42, 57] ИЭ в энергии водородной связи вода – вода $\delta E_{\text{вс},2-2}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ составляет $-(1,2 \pm 0,2) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ на «фоне» хорошо скоррелированного значения энергии Н-связей в среде обычной (протонированной) воды: $E_{\text{вс},2-2} = -(15,5 \div 16,0) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [8, 11, 15, 58].

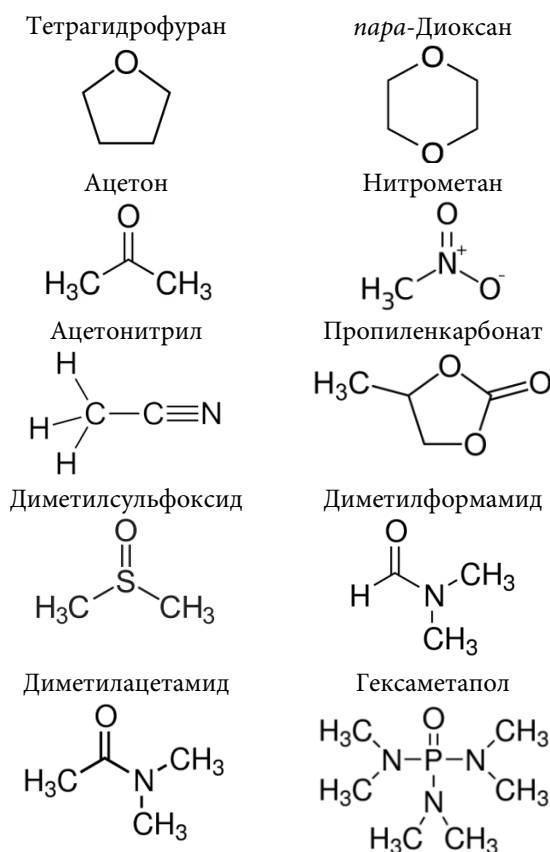


Рис. 1. Структурные формулы молекул апротонных диполярных растворителей

Обзор литературных источников по обсуждаемой проблеме выявил наличие сведений о стандартных энтальпийных характеристиках растворения H_2O и D_2O ($\Delta_p H_2^\circ$) в десяти апротонных диполярных растворителях органической природы (рис. 1): ацетоне (Ац) [59, 60]; ацетонитриле (АН) [46, 61]; *N,N*-диметилацетамиде (ДМАА) [62]; *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) [62]; диметилсульфоксиде (ДМСО) [62]; *para*-(1,4)-диоксане (ДО) [60,63]; гексаметилфосфотриамиде, или гексаметаполе (ГМФТА) [62, 64]; нитрометане (НМ) [61,64]; пропиленкарбонате (ПК) [61] и тетрагидрофуране (ТГФ) [60, 65].



При этом приведенные в указанных работах значения $\Delta_p H_2^\circ$ в большинстве своем относятся исключительно к $T = 298,15$ К как наиболее часто используемой («референсной») температуре в термодинамических исследованиях жидкофазных систем. Сравнительная характеристика перечисленных растворителей приведена в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства апротонных диполярных растворителей и H/D-изотопологов воды, обуславливающие их способность к межмолекулярному взаимодействию, при $T = 298,15$ К и $p = 0,1$ МПа

Среда	DN	AN	S_p	ϵ	μ
ТГФ	20,0	8,0	7,16	7,58	1,75
ДО	14,8	10,8	10,0	2,21	0,45
Ац	17,0	12,5	5,48	20,6	2,69
НМ	2,7	20,5	24,0	38,0	3,56
АН	14,1	18,9	12,5	36,0	3,44
ПК	15,1	18,3	12,4	65,0	4,98
ДМСО	28,9	19,3	13,7	46,7	3,96
ДМФА	26,6	16,0	12,5	36,7	3,86
ДМАА	27,8	13,6	16,6	37,8	3,72
ГМФТА	38,8	10,6	0,39	29,6	5,54
H ₂ O	18,0	54,8	19,3	78,4	1,84
D ₂ O	< (↑)	> (↑)	20,7	78,2	1,86

По общепринятой классификации, базирующейся на теории кислот и оснований Льюиса и протолитической теории Брэнстеда-Лоури, органические растворители в таблице 1 условно делятся на три категории [36, 40]. Это: *апротонные протофобные* (Ац, АН, НМ и ПК), *апротонные протофильные* (ГМФТА, ДМАА, ДМФА и ДМСО) и *доноры электронов с низкой диэлектрической проницаемостью* (ДО и ТГФ). Следует отметить, что последние два растворителя по формально установленным условиям (см. выше) не следовало бы относить к классу апротонных диполярных жидкостей из-за слишком низких значений диэлектрической проницаемости среды (ϵ_1) и дипольного момента молекулы (μ_1). Однако, исходя из целей данного обзорного исследования, следует основываться на других, более информативных физико-химических свойствах, предопределяющих способность каждого из перечисленных в таблице 1 растворителей взаимодействовать с молекулами растворенного изотополога воды. Согласно выводам [36-40], среди полуэмпирических параметров, отражающих на молекулярном уровне баланс кислотно-основных свойств растворителя в химических процессах, основными являются электронные донорные и акцепторные числа. В таблице 1 они представлены значениями AN и DN по шкале Гутмана [38-40]. Согласно определению [39], AN – безразмерная величина, а значения DN , измеряемые в ккал·моль⁻¹, не принято выражать в системе единиц СИ, и, как правило, они постулируются быть условно безразмерными. Таковым является и безразмерный параметр *Отаки* [40, 66] (значения S_p , деленные на кДж·моль⁻¹, в табл. 1), который идентичен энергии межмолекулярного взаимодействия при гипотетически «трехмерном молекулярном упорядочивании» в жидкости: $S_p = \Delta_{исп}H - DA - VDW$, где $\Delta_{исп}H$ – энтальпия испарения жидкости, а DA и VDW – энергии донорно-акцепторного и других (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий соответственно. Величина DA



рассчитывается как $4,184 \cdot 10^{-2} \cdot f_{DA} \cdot DN \cdot AN$, где $f_{DA} = 1$ (для воды: $f_{DA} = 0,5$, для АН: $f_{DA} = 0,8$), а $VDW = 0,222V$ (где V – молярный объем растворителя). Напомним также, что значения μ в таблице 1 выражены в Дебаях ($1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$).

Анализ данных таблицы 1 с точки зрения вариации «параметров взаимодействия» растворителя позволяет выделить три общие группы апротонных диполярных сред, в которых наблюдаются характерные тенденции изменения DN_1 и AN_1 . В первой из них собраны Ац, ДО и ТГФ – умеренно электронодонорные растворители, значения AN_1 которых ниже, чем у изотопологов воды и других растворителей в таблице 1 (исключая ГМФТА). Вторую группу составляют АН, НМ и ПК, являющиеся преимущественно электроноакцепторными растворителями, тогда как ДМАА, ДМФА, ДМСО и ГМФТА образуют третью группу – преимущественно электронодонорных растворителей (их значения DN выше таковых у изотопологов воды и других жидкостей в таблице 1). Хотя такое разделение и является весьма условным, оно позволяет выявить некоторые закономерности в изменении как $\Delta_r H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta_r H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$, так и соответствующих ИЭ в зависимости от донорно-акцепторной природы сольватирующей среды.

Энтальпийные характеристики растворения и сольватации H_2O и D_2O

Как уже отмечалось выше, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -изотопное замещение, являющееся по своей сути квантовым эффектом, это – весьма «тонкий» инструмент для анализа изменений в структуре и межмолекулярных взаимодействиях, включая эффекты «Н-связывания», индуцированные присутствием растворенных молекул воды. Поэтому при замене H_2O на D_2O в органических средах представляется важным проводить калориметрические измерения [67] в одних и тех же условиях и с одним и тем же набором растворителей.

В таблице 2 скомпилированы имеющиеся в литературе данные по $\Delta_r H_2^\circ$ для H_2O и D_2O как растворенных веществ в апротонных диполярных растворителях. В основном приведенные стандартные молярные энтальпийные характеристики были определены путем усреднения результатов калориметрического измерения интегральных тепловых эффектов растворения изотопологов воды в исследуемых средах при $T = 298,15 \text{ К}$. Для сравнения в таблице 2 содержатся также отдельные литературные значения $\Delta_r H_2^\circ$ для обычной воды. Кроме того, выделенные курсивом данные по $\Delta_r H_2^\circ$ (см. табл. 2) были получены нами в результате экстраполяции (на бесконечное разведение) зависимостей приведенной молярной энтальпии смешения H^E/x_2 от молярно-долевого содержания изотополога воды x_2 в разбавленных относительно его растворах [46, 59, 65]. Поскольку статистическая выборка имеющихся экспериментальных данных по $H^E(x_2)$ была явно недостаточной для адекватного математического описания области составов смеси, богатой органическим растворителем ($x_2 < 0,05$ м.д.), достоверность полученных таким образом (т.е. через избыточные энтальпии) величин $\Delta_r H_2^\circ$ в целом оставляет желать лучшего (см. табл. 2). Для ряда систем, однако, весьма заметен разброс значений $\Delta_r H_2^\circ$, полученных и «прямым калориметрированием» эффектов растворения изотопологов воды. Прежде всего, это относится к обсуждаемым данным для водосодержащих сред ДО, НМ, ПК и ДМАА. Вместе с тем определяющим здесь является не сам факт различия



абсолютных значений $\Delta_p H_2^\circ$, а то, как при этом соотносятся соответствующие ИЭ: $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$.

Учитывая это, далее будут рассматриваться только результаты калориметрических измерений, полученные ранее сотрудниками ИХР РАН (Иваново), а именно, одним из авторов этого обзора совместно со *Смирновым* [60-62], а также данные *Батова* для систем {ДМАА + H₂O (D₂O)} и {НМРТ + H₂O (D₂O)} [64] (результаты, выделенные полужирным шрифтом в таблице 2). Причина такого выбора, как мы уже отмечали выше, заключается в «жестком» соблюдении одинаковых экспериментальных условий при проведении исследований и системного анализа в указанных работах.

Таблица 2. Стандартные молярные энтальпии растворения H₂O и D₂O, $\Delta_p H_2^\circ$ (кДж·моль⁻¹), в сравниваемых апротонных диполярных растворителях при $T = 298,15$ К и $p = 0,1$ МПа

Среда	$\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_p H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$
ТГФ	4,28 ± 0,04 [60]	4,84 ± 0,02
	4,59 ± 0,09 [65]	5,03 ± 0,09
	4,36 ± 0,03 [68]	-
ДО	6,09 ± 0,04 [60]	6,47 ± 0,02
	6,29 ± 0,02 [63]	6,62 ± 0,02
	6,08 ± 0,17 [68]	-
Ац	4,33 ± 0,05 [60]	4,76 ± 0,04
	3,68 ± 0,11 [59]	3,91 ± 0,10
	4,39 ± 0,05 [69]	-
НМ	12,82 ± 0,02 [61]	13,85 ± 0,03
	12,63 ± 0,03 [64]	13,47 ± 0,04
АН	7,92 ± 0,05 [61]	8,63 ± 0,06
	7,80 ± 0,02 [46]	8,58 ± 0,03
	7,91 ± 0,05 [69]	-
ПК	8,25 ± 0,06 [61]	8,60 ± 0,05
	8,19 ± 0,05 [69]	-
	8,08 ± 0,08 [70]	-
ДМСО	-5,38 ± 0,05 [62]	-5,24 ± 0,04
	-5,44 ± 0,05 [8]	-
	-5,40 ± 0,04 [70]	-
ДМФА	-3,55 ± 0,04 [62]	-3,47 ± 0,04
	-3,60 ± 0,04 [69]	-
ДМАА	-5,61 ± 0,03 [62]	-5,45 ± 0,03
	-5,92 ± 0,03 [64]	-5,75 ± 0,07
	-5,65 ± 0,05 [69]	-
ГМФТА	-7,40 ± 0,05 [64]	-7,50 ± 0,02

Согласно данным таблицы 2, процесс растворения H₂O и D₂O в растворителях первой и второй из выделенных нами групп сопровождается поглощением тепла. Эндотермичность рассматриваемого эффекта становится в целом более выраженной при переходе от (ТГФ, Ац и ДО) к (АН, ПК и НМ). В третьей группе апротонных диполярных растворителей (см. табл. 2), напротив, изотопологи воды растворяются с экзотермическим эффектом, который становится все более заметным при переходе от ДМФА к ДМСО и ДМАА и далее к ГМФТА. Следует также отметить факт наличия



сопоставимости $\Delta_r H_2^\circ$ (в пределах экспериментальной погрешности) в тех случаях, когда рассматриваются по отдельности пары ТГФ и Ац или АН и ПК в качестве сольватирующих воду сред. То же самое касается и пары растворителей ДМСО/ДМАА, где различие в $\Delta_r H_2^\circ$ составляет лишь $0.2 \div 0.3$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 2). С другой стороны, эндотермичность процесса растворения изотополога воды возрастает почти вдвое при переходе от первой группы растворителей ко второй, а в пределах каждой из этих групп наблюдается увеличение $\Delta_r H_2^\circ$ (почти в полтора раза) в случае перехода к ДО или НМ (см. табл. 2). В третьей группе растворителей неординарным является факт различия эффектов растворения H_2O и D_2O в *N,N*-диметилзамещенными амидах, которое составляет ~ 2 кДж·моль⁻¹, несмотря на очевидное сходство приведенных в таблице 1 характеристик взаимодействия ДМФА и ДМАА. При этом экзотермичность процесса растворения изотополога воды в ГМФТА более чем вдвое выше, чем в ДМФА, и превышает соответствующий эффект для H_2O и D_2O в ДМСО или ДМАА на те же ~ 2 кДж·моль⁻¹ (по абсолютной величине).

Для того чтобы понять причины изменения $\Delta_r H_2^\circ$ при переходе от одной группы растворителей к другой (и внутри каждой группы) необходимо иметь в виду, что эта характеристика фактически отражает разницу в энергетике взаимодействия молекул H_2O или D_2O с сольватным окружением и с себе подобными, собственно, в водной среде (*in bulk*) [11, 16, 68]. Действительно, энтальпийный эффект растворения изотополога воды ($\Delta_r H_2^\circ$) может быть представлен в виде двух составляющих:

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_c H_2^\circ + \Delta_{\text{исп}} H_2^* = \Delta_c H_2^\circ - \Delta_{\text{конд}} H_2^*, \quad (1)$$

где $\Delta_c H_2^\circ$ – стандартная молярная энтальпия сольватации H_2O или D_2O , а $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ и $\Delta_{\text{конд}} H_2^*$ ($\equiv -\Delta_{\text{исп}} H_2^*$) – молярные энтальпийные характеристики процессов испарения и конденсации изотополога воды соответственно. То есть сольватацию воды можно отождествить с конденсацией одного моля ее газообразных молекул в бесконечно большом количестве апротонного диполярного растворителя. Отсюда положительный/отрицательный знак у величины $\Delta_r H_2^\circ$ предполагает, что 2-1-взаимодействие должно быть слабее/сильнее, чем взаимодействие между молекулами H_2O или D_2O в изотопно-различающихся водных средах. При этом основной вклад в $\Delta_r H_2^\circ$ вносят два эффекта, связанных с (i) затратами энергии на создание сольватной полости в растворителе (положительный вклад) и (ii) выделением тепла в процессе образования «сольватного комплекса», или молекулярной ассоциации обычной или тяжелой воды с окружающим растворителем за счет Н- или D-связей (отрицательный вклад) [60-62, 65]. Отсюда знак и численное значение $\Delta_r H_2^\circ$ в таблице 2 определяются тем, какой из этих двух энтальпийных эффектов является доминирующим.

Вместе с тем необходимо иметь в виду, что значения $\Delta_r H_2^\circ$ и соответствующие ИЭ, $\delta \Delta_r H_2^\circ (H_2O \rightarrow D_2O)$, не могут дать полной информации об энергетических изменениях в структуре растворителя, индуцированных процессом сольватации молекул воды, из-за существующей разницы в величине $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ для изотопологов воды в уравнении (1). Поскольку в случае замены H_2O на D_2O $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ возрастает с 44,00 до 45,39 кДж·моль⁻¹ при $T = 298,15$ К [11, 42], эта разница составляет почти 1,4 кДж·моль⁻¹(!). Иначе говоря, для сравнения эффектов сольватации H_2O на D_2O в одном и том же апротонном диполярном



растворителе следует учитывать величину энергии, затрачиваемой на разрушение структурной упаковки каждого из изотопологов воды:

$$\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}) = \delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}) - \delta\Delta_{\text{исп}} H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}). \quad (2)$$

Таблица 3. Стандартные молярные энтальпии сольватации H_2O и D_2O , $\Delta_c H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, в сравниваемых апротонных диполярных растворителях при $T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 0,1 \text{ МПа}$

Среда	$-\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$	$-\Delta_c H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$
ТГФ	$39,72 \pm 0,04$ [60]	$40,55 \pm 0,02$
ДО	$37,91 \pm 0,04$ [60]	$38,92 \pm 0,02$
Ац	$39,67 \pm 0,05$ [60]	$40,63 \pm 0,04$
НМ	$31,18 \pm 0,02$ [61]	$31,54 \pm 0,03$
АН	$36,08 \pm 0,05$ [61]	$36,76 \pm 0,06$
ПК	$35,75 \pm 0,06$ [61]	$36,79 \pm 0,05$
ДМСО	$49,38 \pm 0,05$ [62]	$50,63 \pm 0,04$
ДМФА	$47,55 \pm 0,04$ [62]	$48,86 \pm 0,04$
ДМАА	$49,61 \pm 0,03$ [62]	$50,84 \pm 0,03$
	$49,92 \pm 0,03$ [64]	$51,14 \pm 0,07$
ГМФТА	$51,40 \pm 0,05$ [64]	$52,89 \pm 0,02$

В таблице 3 приведены рассчитанные по уравнению (1) значения стандартной молярной энтальпии сольватации изотопологов воды $\Delta_c H_2^\circ$ в апротонных диполярных растворителях, отнесенных к различным группам органических сред по характеру их взаимодействия с растворенными молекулами H_2O и D_2O . Анализ данных таблицы 3 позволяет сделать вывод, что во всех рассматриваемых нами системах в целом имеет место усиление сольватации воды в результате дейтерирования ее молекул (т.е. $\delta\Delta_c H_2^\circ < 0$). Для детализации тенденций изменения ИЭ в стандартных энтальпиях растворения и сольватации воды, $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ и $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$, необходимо провести сопоставление численных данных по этим термодинамическим характеристикам в корреляции их со свойствами как растворителя (см. табл. 1), так и раствора. Такие данные содержатся в таблице 4, наряду с имеющимися в литературе сведениями об энергии Н-связи вода - органический растворитель, $E_{\text{вс},2-1}$, отнесенной к молю водородных связей.

Таблица 4. D_2O - H_2O -изотопные эффекты в стандартных молярных энтальпиях растворения, $\delta\Delta_p H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, и сольватации, $\delta\Delta_c H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, воды в сравниваемых апротонных диполярных растворителях, а также значения энергии Н-связи между компонентами раствора, $E_{\text{вс},2-1}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, при $T = 298,15 \text{ К}$

Среда	$\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$	$\delta\Delta_c H_2^\circ$	$E_{\text{вс},2-1}$
ТГФ	$0,56 \pm 0,04$ [60]	-0,83	-13,0
ДО	$0,38 \pm 0,05$ [60]	-1,01	-13,8
Ац	$0,43 \pm 0,06$ [60]	-0,96	-13,5
НМ	$1,03 \pm 0,04$ [61]	-0,36	-8,8
АН	$0,71 \pm 0,08$ [61]	-0,67	-12,3
ПК	$0,35 \pm 0,08$ [61]	-1,04	-14,0
ДМСО	$0,14 \pm 0,06$ [62]	-1,25	-17,2
ДМФА	$0,08 \pm 0,06$ [62]	-1,31	-16,8
ДМАА	$0,16 \pm 0,04$ [62]	-1,23	-17,8
	$0,17 \pm 0,08$ [64]	-1,22	
ГМФТА	$-0,10 \pm 0,06$ [64]	-1,49	-18,8



Заметим, что собранные в таблице 4 значения $E_{\text{вс},2-1}$ заимствованы из нескольких литературных источников, авторы которых, в свою очередь, использовали различные экспериментальные (термодинамические, спектроскопические и т.п.) подходы для определения рассматриваемой характеристики. Вследствие этого, для целого ряда из представленных в таблице 4 апротонных диполярных сред имеет место существенный разброс данных по $E_{\text{вс},2-1}$. Достаточно сказать, что оцененные в работах [4, 58] значения $E_{\text{вс},2-1}$ для системы (Ац + H₂O) демонстрируют почти двукратное различие, изменяясь от -11,3 до -20,2 кДж·моль⁻¹. Немного лучше ситуация и для растворов воды в ДО и АН: в первом случае рассматриваемый параметр «укладывается» в диапазоне (-10,5 ÷ -13,8) кДж·моль⁻¹ [1, 4, 8, 69, 70], а во втором - изменяется от -9.6 до -15.0 кДж·моль⁻¹ [1,4, 70]. Учитывая достаточно большую погрешность определения $E_{\text{вс},2-1}$ (1 ÷ 2 кДж·моль⁻¹), в качестве «реперных» были выбраны основанные на ЯМР- и ИК-спектроскопических измерениях [1, 4, 70] значения $E_{\text{вс},2-1}$ для Ац, ДО, НМ и ДМСО (см. табл. 4). Аналогичное значение для стандартного раствора воды в АН получено путем усреднения данных [1, 4, 15, 69]. Единичные сведения о значениях $E_{\text{вс},2-1}$ для систем (ТГФ + H₂O) и (ПК + H₂O) содержатся в работах [25, 65]. Что касается соответствующих данных для воды в амидах (ДМФА, ДМАА и ГМФТА), то таковые являются наиболее скоррелированными в имеющейся выборке литературных источников [8, 69-71].

В литературе практически отсутствуют данные по ИЭ в энергии водородных связей вода - апротонный диполярный растворитель ($\delta E_{\text{вс},2-1}$). Поэтому в качестве такой меры представляется логичным использовать далее значения $\delta \Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ (см. табл. 4).

D₂O–H₂O энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в апротонных диполярных растворителях органической природы

Как следует из данных таблицы 4, положительный энтальпийно-изотопный эффект процесса растворения воды (с учетом погрешности его определения) возрастает в последовательности: ДМФА ≤ ДМСО ≈ ДМАА < ПК ≈ ДО ≤ Ац < ТГФ < АН < НМ. Здесь обращают на себя внимание два момента. Во-первых, исходя из тенденций изменения $\Delta_p H_2^\circ$ в таблице 2, из рассматриваемого ряда «выпадают» два циклических эфира - ДО и ПК. Невысокие положительные значения ИЭ в $\Delta_p H_2^\circ$ в указанных растворителях, учитывая особенности их строения и свойства (см. рис. 1 и табл. 1), можно объяснить большей доступностью электронодонорных центров в молекулярном цикле для образования водородных связей с молекулами изотополога воды. Напротив, стерические эффекты способствуют ослаблению сольватации H₂O и, особенно, D₂O в преимущественно электроноакцепторном НМ по причине образующейся конформации с антипараллельным расположением схожих по геометрии связей Н–О–Н и О–N–О [5, 61]. В целом это предопределяет «чисто диполярный» характер взаимодействия между компонентами раствора. Во-вторых, весьма необычным в таблице 4 выглядит факт уменьшения экзотермичности растворения воды при дейтерировании ее молекул в средах ДМСО, ДМФА и ДМАА, что противоречит «классическим» представлениям о дифференцирующем влиянии Н/Д-изотопного замещения на энтальпийные эффекты в растворах [46, 48, 56, 59-65]. В частности, если такое донорно-акцепторное соединение как вода растворяется с экзоэффектом, величина ИЭ $\delta \Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ должна быть отрицательной, как в случае образования сольватоконплеса воды в ГМФТА (см. табл. 4). Очевидно, что



наблюдаемая инверсия знака $\delta\Delta_p H_2^\circ$ в ряду апротонных протофильных растворителей из третьей группы в таблице 4 тоже связана с различной способностью молекул H_2O и D_2O встраиваться в исходную структурную матрицу сольватирующей среды. Однако эти различия весьма незначительны, учитывая то, что рассматриваемый ИЭ либо в целом сопоставим с ошибкой его определения (в ДМФА), либо превышает последнюю по абсолютной величине лишь не более чем вдвое (в ДМСО и ГМФТА).

Тенденции изменения $\delta\Delta_p H_2^\circ$ в таблице 4 непосредственно связаны с характером эволюции энтальпийно-изотопных эффектов сольватации воды, которые, как уже было упомянуто выше, несут более полную информацию об энергетических изменениях в структуре апротонного диполярного растворителя под влиянием молекул H_2O и D_2O . Прежде всего, необходимо отметить, что абсолютные значения $\delta\Delta_c H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$ возрастают в направлении, прямо противоположном вышеуказанному ряду ИЭ в $\Delta_p H_2^\circ$, с максимумом для системы (ГМФТА + вода). Попытки установления взаимосвязи $\delta\Delta_c H_2^\circ$ с донорными, акцепторными или другими свойствами растворителей всех трех рассматриваемых групп в целом (см. табл. 1) не принесли удовлетворительного результата. В то же время, анализируя данные таблицы 4, можно прийти к выводу о наличии функционального соответствия между ИЭ в $\Delta_c H_2^\circ$ и величиной $E_{\text{вс},2-1}$, характеризующей прочность гетерокомпонентных водородных (Н- или D-) связей в сольватоконплексе воды. Возможность построения такой корреляции, несмотря на субъективность оценки некоторых значений $E_{\text{вс},2-1}$ в таблице 4, иллюстрируется рис. 2.

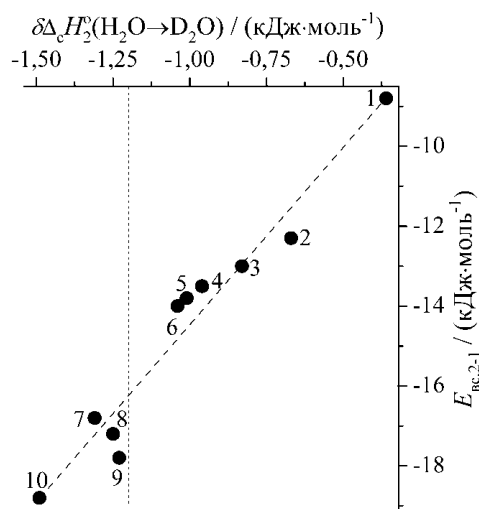


Рис. 2. Корреляционное соотношение между энергией водородной связи вода – апротонный диполярный растворитель и Н/D-изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации водного компонента: 1 – НМ, 2 – АН, 3 – ТГФ, 4 – Ац, 5 – ДО, 6 – ПК, 7 – ДМФА, 8 – ДМСО, 9 – ДМАА, 10 – ГМФТА ($T = 298.15 \text{ K}$)

В аналитической форме приведенную на рис. 2 корреляционную зависимость можно выразить в виде уравнения первого порядка (обозначено штриховой линией):

$$E_{\text{вс},2-1}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -5,6 (\pm 0,8) + 8,9 (\pm 0,7) \cdot \delta\Delta_c H_2^\circ; \quad r^2 \approx 0,94. \quad (3)$$

Из соотношения (3) следует, что в апротонной диполярной растворяющей среде с нулевым энтальпийно-изотопным ($H_2O \rightarrow D_2O$)-эффектом сольватации воды значение $E_{\text{вс},2-1}$ составило бы менее 6 кДж·моль⁻¹ в абсолютном выражении. В свою очередь, в случае



гипотетического состояния стандартного раствора воды без специфических взаимодействий, т.е., при $E_{\text{вс},2-1} = 0$ в уравнении (3), ИЭ в $\Delta_c H_2^\circ$ имел бы положительное значение ($\approx 0,6$ кДж·моль⁻¹). Другой важной особенностью изображенной на рис. 2 корреляции является наличие двух отчетливо выраженных областей, разделяющих исследуемые растворители по их способности взаимодействовать с молекулами воды {пунктирным линиям отвечают значения $E_{\text{вс},2-2}$ и $\delta E_{\text{вс},2-2}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ }. В том случае, когда $E_{\text{вс},2-1} > E_{\text{вс},2-2}$, значение $\delta \Delta_c H_2^\circ$ превышает по абсолютной величине ИЭ в энергии водородной связи вода – вода. Сюда относятся ДМСО, ДМФА, ДМАА и ГМФТА – преимущественно электронодонорные растворители, у которых $DN_1 \gg DN_2$ (см. табл. 1). И наоборот, «семейство» сольватирующих сред с $E_{\text{вс},2-1} < E_{\text{вс},2-2}$ и $|\delta E_{\text{вс},2-2}| > |\delta \Delta_c H_2^\circ|$ образуют растворители двух первых групп в таблицах 1-4 (см. рис. 2). Иначе говоря, обнаруженные нами общие закономерности в изменении энергетических характеристик взаимодействия молекул изотопологов воды с сольватным окружением подтверждают имеющиеся в литературе предположения о том, что НМ, АН, ТГФ, Ац, ДО и ПК образуют с H_2O и D_2O связи менее прочные, чем существующие в водной среде.

Как уже отмечалось выше, нам не удалось установить корреляционной (физически обоснованной) взаимосвязи между энтальпийно-изотопными эффектами сольватации воды и отдельно взятыми донорными (DN_1) и акцепторными (AN_1) характеристиками апротонных диполярных растворителей из выборки, представленной в таблицах 1 и 4. Вместе с тем известно, что изменение многих свойств растворов неэлектролитов (и ионных соединений) при варьировании структурной природы растворителя хорошо коррелирует с полусуммой донорного и акцепторного чисел сольватирующей среды: $0,5(DN_1 + AN_1)$ [72, 73]. Учитывая факт изменения донорных и акцепторных свойств воды как растворенного вещества при дейтерозамещении в ее молекулах [11, 56], нами была построена корреляционная зависимость $\delta \Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ от $0,5(DN_1 + AN_1)$ (см. табл. 1 и 4), которая отображена на рис. 3.

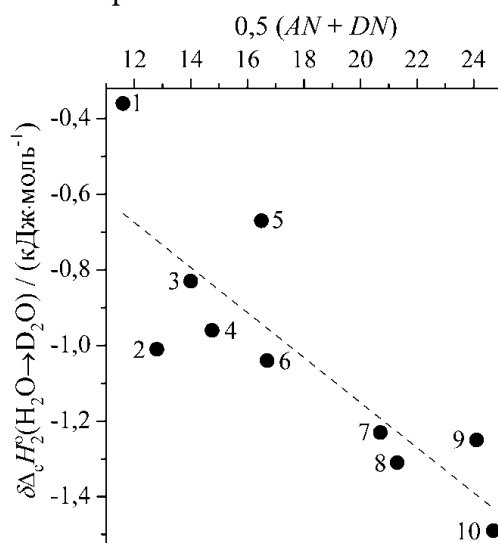


Рис. 3. Корреляционное соотношение между Н/Д-изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации воды и полусуммой донорных и акцепторных чисел апротонного диполярного растворителя: 1 – НМ, 2 – ДО, 3 – ТГФ, 4 – Ац, 5 – АН, 6 – ПК, 7 – ДМАА, 8 – ДМФА, 9 – ДМСО, 10 – ГМФТА ($T = 298,15$ К)



Как можно наблюдать на рис. 3, поведение большинства из обсуждаемых здесь неэлектролитных систем вполне корректно отвечает предсказанной взаимосвязи между величинами $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ от $0,5(DN_1 + AN_1)$. Исключение составляют, пожалуй, лишь эффекты взаимодействия изотопологов воды с сольватным окружением в НМ, АН, ДО и ДМСО. Однако, на наш взгляд, указанные отклонения от рассматриваемой корреляции (см. рис. 3) имеют свою структурно-обоснованную интерпретацию.

Так, введение второго атома кислорода в пятичленный цикл молекулы *моноэфира* (ТГФ) с образованием симметричной молекулы шестичленного циклического *диэфира* (1,4-ДО) обуславливает заметное снижение эндотермичности процесса растворения воды при дейтерировании ее молекул (см. табл. 2 и 4). Возникшая ситуация связана с взаимовлиянием двух *пара*-координированных атомов кислорода, которое вызывает ослабление конфигурационных эффектов при переходе к стандартному раствору D_2O в ДО [5]. Это крайне важно для умеренно донорных растворителей первой группы (ТГФ, ДО, Ац) в случае их взаимодействия с более электроноакцепторным D-изотопологом воды [1, 11, 14, 15, 22, 28, 60]. Стоит также обратить внимание на достаточно большие значения $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$, близкие в целом к ИЭ в $E_{\text{вс},2-2}$ (см. табл. 4), в апротонных диполярных средах данной группы, что указывает на их способность образовывать весьма прочные водородные связи с растворенными молекулами H_2O и D_2O .

То же самое можно сказать и о стандартных растворах Н/D-изотопологов воды в преимущественно электроноакцепторном ПК (см. табл. 1 и 4). В этом случае величина $\delta\Delta_c H_2^\circ = -1.04 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ находится в хорошем согласии с выводами из ЯМР- и ИК-спектроскопических измерений [74] о том, что молярная энтальпия димеризации воды только на ~15% превышает молярную энтальпию ассоциации молекул воды и ПК. В свою очередь, два других растворителя из второй группы (НМ и АН в табл. 4), которые «выпали» из представленной на рис. 3 корреляции, *изодиэлектричны* по строению (в силу идентичности их значений μ_1 и ϵ_1 в табл. 1). Однако, в отличие от данных по $\Delta_{\text{p(c)}} H_2^\circ$ в НМ, энтальпийные эффекты растворения и сольватации H_2O и D_2O в АН даже сопоставимы с таковыми в ПК (см. табл. 2 и 3), поскольку значения DN_1 и AN_1 указанных растворителей различаются незначительно (см. табл. 1). Как упоминалось нами выше, основной причиной столь значительных расхождений в $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ здесь также является конфигурационный фактор, обуславливающий меру доступности донорно-акцепторных центров молекул НМ, АН и ПК для их взаимодействия с молекулами H_2O или D_2O . В наиболее выраженной форме стерические эффекты должны проявляться при растворении Н/D-изотопологов воды в НМ [75]. По мнению *Боннера и Чоя* [5], вследствие подобия геометрии связей Н-О-Н и О-Н-О, молекула воды занимает такое положение, при котором три противоположно заряженных атома каждой из молекул H_2O и CH_3NO_2 смыкают друг к другу в виде двух наложенных друг на друга «V». Отсюда образование гетерокомпонентной Н- или D-связи является проблематичным и взаимодействие между НМ и изотопологом воды носит почти диполярный характер.

Несколько иная ситуация наблюдается при сравнении значений $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ в ДМСО и N,N-диметилзамещенных амидах (третья группа растворителей в табл. 1). С одной стороны, неожиданно большая разница в $\Delta_c H_2^\circ$ для ДМФА и ДМАА (см. табл. 3) может быть обусловлена тем, что присоединенная к $>\text{C}=\text{O}$ метильная группа более



поляризована и стабилизирует резонансную форму ${}^-\text{O}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}^+$ в большей степени, чем формильный атом водорода в молекуле ДМФА [27, 62, 76]. Вместе с тем, будучи более сильным донором протонов (см. табл. 1), среда ДМФА способствует образованию с Н/Д-изотопологами воды в том числе и С–Н...О-связей (через метиновую группу), давая тем самым дополнительный отрицательный вклад в $\delta\Delta_c H_2^\circ$, по сравнению с таковым для случая сольватации H_2O или D_2O в ДМАА (см. табл. 4). Поскольку донорно-акцепторные числа апротонного диполярного растворителя являются основными составляющими параметра его структурированности S_p (см. табл. 1), вряд ли можно считать неожиданным то, что этот параметр, подобно величине $0,5(DN_1 + AN_1)$ на рис. 3, находится в хорошей корреляции с $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ в амидах рассматриваемого ряда (рис. 4). Заметим, что подобного соотношения не обнаруживается, если анализировать значения $\delta\Delta_c H_2^\circ$ и S_p для растворителей из других групп, где $DN_1 < DN_2$ (за исключением ТГФ).

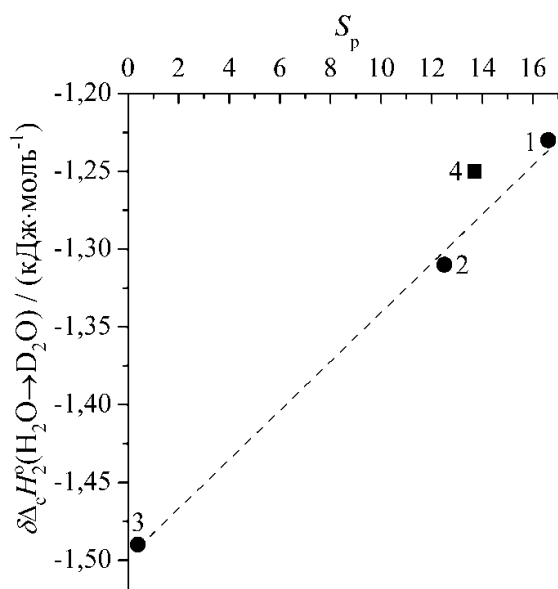


Рис. 4. Корреляционное соотношение между изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации воды и «параметром структурированности» [40, 66] апротонного диполярного растворителя: 1 – ДМАА, 2 – ДМФА, 3 – ГМФТА, 4 – ДМСО

Наблюдаемые на рис. 3 и 4 отклонения данных для ДМСО от «линии амидов» обусловлены, прежде всего, наличием у молекул этого растворителя сульфоксидной группы ($>\text{S}=\text{O}$). Влияние последней на электронную конфигурацию молекулы ДМСО обуславливает возрастание как основности, так и кислотности сольватирующей среды, по сравнению с величинами (DN_1) и (AN_1) для ДМАА и ДМФА (см. табл. 1). Более того, ДМСО и ГМФТА имеют по-существу сопоставимые значения $0,5(DN_1 + AN_1)$ (см. рис. 3), что указывает на высокую вариабельность $>\text{S}=\text{O}$ -группы в специфических контактах с молекулами растворенного изотополога воды [77]. При этом, согласно [26], структура сольватоккомплекса H_2O или D_2O в ДМСО более плотно упакована, чем в растворах сравниваемых амидов. Отсюда можно предположить, что обсуждаемая неординарность поведения Н/Д-изотопологов воды в среде ДМСО во многом связана с относительным уменьшением затрат энергии на создание сольватной полости в этом растворителе.



Выводы

Резюмируя изложенные выше соображения, следует отметить, что систематическое исследование энтальпийных характеристик растворов воды в апротонных диполярных или других протоноакцепторных средах является необходимым шагом в понимании не только структурно-энергетических эффектов в растворителе, но и термодинамического состояния растворенного компонента, лишенного уникальной трехмерной сетки Н-связей, присутствующей в жидкой воде. Результаты обсуждения затронутой в обзоре проблемы привели нас к выводу о том, что комбинированное использование методов (микро)калориметрии растворения и $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -изотопного замещения в молекулах воды представляется одним из наиболее информативных термодинамических подходов, основанных на минимальном «возмущении» структуры растворителя (раствора).

Пожалуй, наиболее важным итогом нашего исследования является заключение об определяющей роли донорно-акцепторных взаимодействий, в том числе эффектов образования гетерокомпонентных водородных связей, в процессе сольватации воды в сравниваемых апротонных диполярных средах. Исходя из этого, выявлены три группы растворителей, различающиеся по характеру специфического взаимодействия с Н/Д-изотопологами воды. Первую группу составляют умеренно электронодонорные пара-диоксан, тетрагидрофуран и ацетон, образующие с растворенной водой водородные связи, которые по энергетике ненамного (на $2 \div 3$ кДж·моль⁻¹) уступают таковой между молекулами H_2O или D_2O . Эффекты образования гетерокомпонентных Н(Д)-связей в преимущественно электроноакцепторных растворителях второй группы – нитрометане (НМ), ацетонитриле (АН) и пропиленкарбонате (ПК) – во многом определяются мерой доступности их донорно-акцепторных центров для взаимодействия с молекулами Н- или Д-изотополога воды. Если ПК в этом смысле больше соответствует растворителям первой группы, то стерические несоответствия при взаимодействии АН и, особенно, НМ с молекулами H_2O или D_2O заметно уменьшают долю водородных связей в общем энтальпийном эффекте образования сольватоконплекса воды. Процесс сольватации молекул H_2O или D_2O в растворителях третьей группы – *N,N*-диметилформамиде, *N,N*-диметилацетамиде, гексаметилфосфотриамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО), с более высокой электронодонорной способностью, чем у изотополога воды, – сопровождается образованием энергетически более стабильных гетерокомпонентных Н- или Д-связей, по сравнению с существующими в «унарной» водной среде. Наличие сульфоксидной группы в молекуле ДМСО обуславливает неординарность поведения Н/Д-изотопологов воды в среде ДМСО, по сравнению со стандартными растворами их в амидах.

Установлено, что D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ) в стандартной молярной энтальпии сольватации воды достаточно корректно соотносятся с энергией водородной связи H_2O – апротонный диполярный растворитель. Указанные энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в целом коррелируют и с полусуммой донорных и акцепторных чисел (по Гутману [39]) для сравниваемых апротонных диполярных сред. Кроме того, имеет место функциональная взаимосвязь между ИЭ в энтальпии сольватации воды в амидах и предложенным Отаки [66] параметром «структурированности растворителя».



Литература

1. **Holmes J.R., Kivelson D., Drinkard W.C.** Proton exchange rates and hydrogen-bonding for water in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 24. P. 4677-4686. DOI: 10.1021/ja00883a013.
2. **Masterton W.L., Gendrano M.C.** Henry's law studies of solutions of water in organic solvents. *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. N 9. P. 2895-2898. DOI: 10.1021/j100881a029.
3. **Christian S.D., Taha A.A., Gash B.W.** Molecular complexes of water in organic solvents and in the vapour phase. *Quart. Rev., Chem. Soc.* 1970. V. 24. N 1. P. 20-36. DOI: 10.1039/QR9702400020.
4. **Карякин А.В., Кривенцова Г.А.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
5. **Bonner O.D., Choi Y.S.** Hydrogen-bonding of water in organic solvents. I. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 17. P. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
6. **Luck W.A.P.** Water in nonaqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. N 9. P. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
7. **Абросимов В.К.** Сольватация и состояние воды в неводных растворителях. *Термодинамика растворов неэлектролитов*: сб. науч. тр. Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. С. 66-69.
8. **Белоусов В.П., Панов М.Ю.** Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
9. **Dickens B., Dickens S.H.** Estimation of concentration and bonding environment of water dissolved in common solvents using near infrared absorptivity. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 1999. V. 104. N 2. P. 173-183. DOI: 10.6028/jres.104.012.
10. **Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.** ИК-спектроскопическое изучение состояния воды в диоксане и ацетонитриле: связь с термодинамической активностью воды при 278–318 К. *Журн. структ. химии.* 2000. Т. 41. № 6. С. 1205-1212.
11. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация. *Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет* (серия «Проблемы химии растворов»); под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 277-346 (404 с.).
12. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Объемные свойства растворов H₂O и D₂O в гексаметильтриамиде фосфорной кислоты при различных температурах. *Журн. неорг. химии.* 2003. Т. 48. № 6. С. 1038-1043.
13. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Объемные свойства H₂O, D₂O и метанола в ацетонитриле при 278,15–318,15 К. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 6. С. 1254-1260.
14. **Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Абросимов В.К.** Проявление структурных особенностей диоксановой среды в H/D-изотопных эффектах сольватации воды при 288,15–318,15 К. *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45. № 5. С. 852-861.
15. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Изотопный эффект в парциальной расширяемости растворенной воды как индикатор способности апротонного диполярного растворителя к образованию Н-связей. *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45. № 6. С. 1020-1026.
16. **Иванов Е.В.** Взаимосвязь между энтальпийными и объемными эффектами растворения жидких неэлектролитов. *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 8. С. 1400-1405.
17. **Dei L., Grassi S.** Peculiar properties of water as solute. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 24. P. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.
18. **Kushare S.K., Kolhapurkar R.R., Dagade D.H., Patil K.J.** Compressibility studies of binary solutions involving water as a solute in nonaqueous solvents at T = 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 5. P. 1617-1623. DOI: 10.1021/je0601098.
19. **Kolhapurkar R., Dagade D., Patil K., Kaulgud M.** Studies of electrical moment and thermodynamic properties of water in organic solvents at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2007. V. 136. N 1-2. P. 169-176. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.014.
20. **Kushare S.K., Dagade D.H., Patil K.J.** Volumetric and compressibility properties of liquid water as a solute in glycolic, propylene carbonate, and tetramethylurea solutions at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. N 1. P. 78-83. DOI: 10.1016/j.jct.2007.05.010.



21. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Volumetric properties of dilute solutions of water in acetone between 288.15 and 318.15 K. *J. Solut. Chem.* 2008. V. 37. N 9. P. 1261-1270. DOI: 10.1007/s10953-008-9301-3.
22. **Абросимов В.К., Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю.** Особенности влияния микропримесей воды на структуру ацетона. Объемные эффекты сольватации H₂O и D₂O. *Докл. акад. наук.* 2008. Т. 421. № 4. С. 490-493.
23. **Ivanov E.V., Kustov A.V.** Volumetric properties of (water + hexamethylphosphoric triamide) from (288.15 to 308.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 9. P. 1087-1093. DOI: 10.1016/j.jct.2010.04.003.
24. **Ivanov E.V.** Water as a solute in nitromethane: Effect of H₂O-D₂O isotope substitution on the solution volumetric properties between 278.15 K and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 12. P. 1458-1464. DOI: 10.1016/j.jct.2010.07.002.
25. **Ivanov E.V.** Volumetric properties of H₂O and D₂O solutions in propylene carbonate at T = (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K under atmospheric pressure. *J. Mol. Liq.* 2011. V. 159. N 2. P. 124-131. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.12.009.
26. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K., Ivanova N.G.** Densimetric studies of binary solutions involving H₂O or D₂O as a solute in dimethylsulfoxide at temperatures from (293.15 to 328.15) K and atmospheric pressure. *J. Solut. Chem.* 2012. V. 4. N 8. P. 1311-1333. DOI: 10.1007/s10953-012-9877-5.
27. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Apparent molar volumes and expansibilities of H₂O and D₂O in N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide in the range of T = (278.15 to 318.15) K at p = 0.1 MPa: A comparative analysis. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 53. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
28. **Ivanov E.V.** To the issue of temperature-dependent behavior of standard molar volumes of components in the binary system (water + tetrahydrofuran) at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 72. P. 37-43. DOI: 10.1016/j.jct.2013.12.028.
29. **Martins M.A.R., Coutinho J.A.P., Pinho S.P., Domańska U., Lukoshko E.V.** Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes and water on polar imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 91. P. 194-203. DOI: 10.1016/j.jct.2015.07.042.
30. **Marciniak A., Wlazło M.** Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium tricyanomethanide. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 120. P. 72-78. DOI: 10.1016/j.jct.2018.01.003 (и ссылки в этой статье).
31. **Dahi A., Fatyeyeva K., Chappey C., Langevin D., Marais S.** Water molecular state in 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate: Water mean cluster size as a function of water concentration. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. N 111109. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111109.
32. **Nkosi N., Tumba K., Ngema P., Ramsuroop S.** Infinite dilution activity coefficients and thermodynamic properties of selected organic solutes and water dissolved in 1,6-hexanediol. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 151. N 106163. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106163.
33. **Haidl J., Dohnal V.** Activity coefficients of water at infinite dilution in common oxygenated solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. N 5. P. 2790-2797. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00108.
34. **Królikowski M., Królikowska M., Więckowski M., Piłowski A.** The influence of the ionic liquids functionalization on interaction in binary systems with organic solutes and water – Thermodynamic data of activity coefficients at infinite dilution. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 147. N 106117. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106117 (и ссылки в этой статье).
35. **Ivanov E.V., Kolker A.M.** Thermodynamics of (water + hexamethylphosphoramide) mixtures: Heat capacity properties in the temperature range between 283.15 K and 298.15 K at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2021. V. 154. N 106342. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106342.
36. **Бургер К.** Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 256 с.
37. **Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.** *Organic solvents: Physical properties and methods of purification.* V. 2. ("Techniques of chemistry" series). New York: Wiley-Interscience, 1986. 1344 p.
38. **Marcus Y.** *The Properties of Solvents.* London: John Wiley & Sons, 1998. 254 p.
39. **Gutmann V.** *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions.* New York: Plenum Press, 1978. 279 p.
40. **Mamantov G., Popov A.I.** (Eds.). *Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress.* New York: VCH Publishers, Inc, 1994. 377 p.



41. **Swain C.G., Bader R.F.W.** The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect—I. *Tetrahedron*. 1960. V. 10. N 3-4. P. 182-199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
42. **Рабинович И.Б.** Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
43. **Engdahl A., Nelander B.** On the relative stabilities of H- and D-bonded water dimmers. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 4. P. 1819-1823. DOI: 10.1063/1.452182.
44. **Soper A.K., Benmore C.J.** Quantum differences between heavy and light water. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. N 6-8. N. 065502. P. 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
45. **Грасин В.И.** Изотопные эффекты сольватации и состояние воды в различных растворителях при 278–318 К: дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002. 175 с.
46. **Nakamura M., Tamura K., Murakami S.** Isotope effects on thermodynamic properties: mixtures of $x(\text{D}_2\text{O}$ or $\text{H}_2\text{O}) + (1-x)\text{CH}_3\text{CN}$ at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 1995. V. 253. P. 127-136. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02086-4.
47. **Sacco A., Matteoli E.** Isotopic substitution effects on the volumetric and viscosimetric properties of water - dimethylsulfoxide mixtures at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 5. P. 527-535. DOI: 10.1007/BF02767604.
48. **Miyai K., Nakamura M., Tamura K., S. Murakami.** Isotope effects on thermodynamic properties in four binary systems: Water (or heavy water) + dimethylsulfoxide (or *N,N*-dimethylformamide) at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 10. P. 973-988. DOI: 10.1007/BF02768054K.
49. **Scharlin P., Steinby K., Domańska U.** Volumetric properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N. 6. P. 927-957. DOI: 10.1006/jcht.2002.0946.
50. **Scharlin P., Steinby K.** Excess thermodynamic properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylacetamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2003. V. 35. N 2. P. 279-300. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00359-2.
51. **Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Ratzsch M.T., Somsen G.** Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 3. P. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
52. **Wilhelm E.** Chemical thermodynamics: a journey of many vistas. *J. Solut. Chem.* 2014. V. 43. N 3. P. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
53. **Muller P.** Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 5. P. 1077-1184. DOI: 10.1351/pac199466051077.
54. **Зацепина Г.Н.** Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
55. **Королев В.П., Крестов Г.А.** Влияние изотопии на межмолекулярные взаимодействия в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1987. Т. 30. № 4. С. 124-126.
56. **Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В.** Дифференцирующее замещение протия дейтерием на свойства растворителей. *Докл. акад. наук СССР.* 1987. Т. 293, № 4. С. 882-884.
57. **Ben-Naim A.** *Solvation Thermodynamics*. New York: Springer. 1987. 246 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-6550-2.
58. **Wormald C.J.** Water - acetone association. Second virial cross coefficients for water - acetone derived from gas phase excess enthalpy measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N 10. P. 1639-1646. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00225-2.
59. **Khurma J.R., Fenby D.V.** Calorimetric study of deuterium isotope effects in water - acetone systems, *Austr. J. Chem.* 1981. V. 34. N 3. P. 635-639. DOI: 10.1071/CH9810635.
60. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 1. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in acetone, tetrahydrofuran and 1,4-dioxane at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 194-197. DOI: 10.1016/j.tca.2010.07.017.
61. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 2. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in nitromethane, acetonitrile and propylene carbonate at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 198-201. DOI: 10.1016/j.tca.2010.09.013.



62. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 3. D₂O-H₂O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in dimethylsulphoxide, *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 2011. V. 526. N 1-2. P. 257-261. DOI: 10.1016/j.tca.2011.09.009.
63. **Duer W.C., Bertrand G.L.** Thermochemical isotope effects. II. Methanol - methanol-*d*, ethanol - ethanol-*d*, and water - water-*d*₂ in selected solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 14. P. 3894-3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
64. **Батов Д.В.** Энтальпия сольватации в неструктурированных растворителях: определение структурного вклада и исследование влияния природы растворителя, температуры и изотопного состава на энтальпии сольватации. *Журн. общей химии.* 1998. Т. 68. № 2. С. 210-219.
65. **Glew D.N., Watts H.** Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XII. Enthalpies of mixing of water and deuterium oxide with tetrahydrofuran. *Can. J. Chem.* 1973. V. 51. N 12. P. 1933-1940. DOI: 10.1139/v73-289.
66. **Ohtaki H.** An attempt to parameterize the structuredness of solvents. *J. Solut. Chem.* 1992. V. 21. N 1. P. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
67. **Кустов А.В., Батов Д.В., Усачева Т.Р.** Калориметрия растворов неэлектролитов: теоретические основы, эксперимент, анализ данных / под ред. В.А. Шарнина. М.: Красанд, 2016. 288 с.
68. **Виноградова О.О., Абросимов В.К.** Термохимия бесконечно разбавленных растворов воды в органических растворителях. *Сб. тез. докл. 13-й всесоюз. конф. по хим. термодинамике и калориметрии. 24-26 сентября 1991 г.* Красноярск: КГУ, 1991. С. 92.
69. **Королев В.П., Батов Д.В., Крестов Г.А.** Энтальпийные характеристики воды, метанола и этанола в растворах. *Журн. общей химии.* 1991. Т. 61. № 9. С. 1921-1927.
70. **McTigue P., Renowden P.V.** Thermodynamic properties of 1:1 adducts between water and various bases in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1975. V. 71. P. 1784-1789. DOI: 10.1039/F19757101784.
71. **Zaichikov A.M., Bushuev Yu.G., Krestov G.A.** Determination of the intermolecular interaction parameters in the water - amide systems based on the data of the excess thermodynamic functions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1995. V. 45. N 4. P. 687-693. DOI: 10.1007/BF02548883.
72. **Абакшин В.А., Крестов Г.А.** Влияние природы растворителя на растворимость малорастворимых электролитов в протонных и апротонных диполярных растворителях. *Докл. акад. наук СССР.* 1986. Т. 291. № 5. С. 1135-1137.
73. **Никофоров М.Ю., Альпер А.Г., Дуров В.А., Королев В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Крестов А.Г.** Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с. (серия «Проблемы химии растворов»).
74. **Cogley D.R., Falk M., Butler J.N., Grunwald E.** Solvation and self-association of water in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. N 6. P. 855-864. DOI: 10.1021/j100650a011.
75. **Hayaki S., Sato H., Sakaki S.** A theoretical study of the liquid structure of nitromethane with RISM method. *J. Mol. Liq.* 2009. V. 147. N 1-2. P. 9-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2008.07.017.
76. **Spencer J.N., Berger S.K., Powell C.R., Henning B.D., Furman G.S., Loffredo W.M., Rydberg E.M., Neuber R.A., Shoop C.E., Blauch D.N.** Amide interactions in aqueous and organic medium. *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. N 9. P. 1236-1241. DOI: 10.1021/j150609a028.
77. **Borin I.A., Skaf M.S.** Molecular association between water and dimethylsulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 13. P. 6412-6420. DOI: 10.1063/1.47854.

Поступила в редакцию 5 февраля 2021 г.

Принята к опубликованию 10 марта 2021 г.



ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Н. В. Дворецкий, Л. Г. Аниканова, З. Г. Малышева, Т. Н. Судзиловская

Дворецкий Н.В., д-р хим. наук, профессор; Аниканова Л.Г., канд. хим. наук, доцент; Малышева З.Г., канд. хим. наук, доцент; Судзиловская Т.Н., канд. хим. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: dvoretskiin@mail.ru, anikanoval@mail.ru, malyshevazg@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru

Установлено, что для $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ максимальна вероятность реализации активных центров, представляющих собой кластер, состоящий из ионов калия, железа 3+ и 2+, кислорода. Неотъемлемым атрибутом $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как главного каталитически активного компонента является способность к самовоспроизводству и саморегуляции в условиях реакционной среды. Рассматриваемый тип катализаторов можно назвать «катализатор с постоянно мигрирующим промотором».

Ключевые слова:

полиферрит калия, гематит, промотированный железоксидный катализатор, ферритная система, фазовая диаграмма

Полиферрит служит проводником щелочного промотора. Источником калия может быть моноферрит, сосредоточенный в глубине гранул катализатора, например, на внутренней поверхности закрытых пор. Полиферриты являются твердыми электролитами с катионным типом проводимости и обеспечивают не только доставку промотора в заданное место по встроенным в кристаллическую структуру каналам, но и его регулярное размещение в составе активных кластеров.

$K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ способен размещать в своей структуре легирующие добавки. Только в этом случае крайне малые количества вводимого агента могут сильно менять свойства системы. Если поверхность $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подвергается химическому диспергированию в реакционной среде, образуя при этом каталитически активную короткоживущую субстанцию, наногетерогенную смесь моноферрита и магнетита, то перестройка протекает не хаотично. Исходная структура-матрица способствует регулярному размещению наноразмерных компонентов, составляющих каталитически активную субстанцию, что позволяет сохранить высокую концентрацию активных центров при локальном изменении фазового состава.

Введение

На каждой из стадий синтеза промотированного железоксидного катализатора дегидрирования этилбензола, на этапе активационной разработки и в процессе эксплуатации контакта происходит изменение его химического и фазового состава, структуры и свойств. Большинство исследований в этой области направлено на изучение или свежеприготовленного контакта, или уже отработанного катализатора. В каждом случае состав катализатора не будет соответствовать состоянию контакта, находящегося в процессе



эксплуатации. Это объясняет отсутствие в литературе достоверных данных о структуре катализаторов в условиях реакционной среды и распределении введенных компонентов между фазами контакта.

Выяснению природы активного состояния катализатора посвящена серия публикаций ученых из Германии. Любопытна эволюция взглядов исследователей. В ранних статьях авторы указывают на идентичность активных центров для промотированных и непромотированных железооксидных катализаторов, приготовленных в виде пленок. По данным [1] образцы Fe_3O_4 (111) проявляли незначительную каталитическую активность в реакции дегидрирования из-за низкого содержания Fe^{3+} . На Fe_2O_3 (0001) происходило увеличение выхода стирола, и при этом концентрация дефектов поверхности также была выше [1]. Авторы определяют поверхностные атомные дефекты в качестве каталитически активных центров. Активные центры на поверхности фазы KFeO_2 – активной фазы промышленного катализатора, должны иметь аналогичные свойства, такие как атомные дефекты на Fe_2O_3 (0001).

Деактивация катализатора происходит при образовании углеродных полимеров, при этом исключается из работы катализатора часть поверхности. Вполне вероятно, что первоначально углеродные отложения образуются на протяженных дефектах, которые не совпадают с атомными дефектами, на которых образуется стирол [1].

Позднее те же авторы утверждают [2], что калий увеличивает активность железооксидных катализаторов, хотя значения энергии активации дегидрирования близки для промотированных и непромотированных калием катализаторов. Вероятно, рост активности связан с тем, что калий увеличивает число активных центров [2].

Исследователи [3] указывают на распространение калия в глубь зерна при повышенных температурах. При этом формируется нестехиометрическая структура, состоящая послойно из $\text{K}_2\text{O}/\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) с уменьшающимся содержанием калия по мере продвижения в глубь зерна.

Сравнительное изучение промотированных калием и непромотированных катализаторов [4] показало, что при увеличении содержания калия уменьшается начальная скорость реакции дегидрирования и увеличивается время активной работы катализатора. Авторы [4] объясняют этот факт тем, что введение калия предотвращает дезактивацию катализатора и закоксовывание, но вместе с тем блокирует активные поверхностные центры и уменьшает их концентрацию. При увеличении содержания калия, поверхность все более и более покрывается KFeO_2 , который не является каталитически активной фазой. Однако его присутствие может замедлять дезактивацию.

Начальные значения конверсии на промотированных калием и непромотированных катализаторах имеют близкие значения. На непромотированном Fe_2O_3 дезактивация протекает быстро, и вызвана она восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и закоксовыванием. Вода, добавленная к реагенту, ответственна за газификацию углеродных отложений, и таким образом ограничивает их количество. Кроме этого, она ограничивает восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и предотвращает дальнейшее восстановление до металлического железа [4].

Во время реакции происходит непрерывная потеря калия, вероятно, он удаляется в форме КОН. По мнению исследователей [4], потеря калия происходит быстрее, если



газовая смесь содержит только воду без этилбензола. Предполагается, что этилбензол, стирол и продукты их разложения реагируют с калием с образованием карбоната калия. Пропаривания катализатора необходимо избегать [4].

Авторы работ [5–10] указывают, что активным компонентом данного класса контактов является моноферрит калия $KFeO_2$. В катализаторе, находящемся в активном состоянии, устанавливается равновесие между фазами катализатора $K_2Fe_{22}O_{34}$ и $KFeO_2$. Водород, образовавшийся как один из продуктов реакции дегидрирования, уменьшает активность контакта, приводит к образованию КОН и магнетита Fe_3O_4 [5].

$K_2Fe_{22}O_{34}$ действует как генератор ионов калия, поставляемых в Fe_3O_4 для образования активной фазы [6]. Это требует определенной степени несовершенства решетки матрицы, которая зависит от способа приготовления и добавок промоторов, которые влияют на решетку оксида железа больше, чем на химию поверхности. Идентификация $KFeO_2$ в качестве активной фазы была подтверждена независимым синтезом этой фазы и сравнением ее активности с активностью промышленного катализатора [6].

Исследования эпитаксиально выращенной модели катализатора в реальных условиях реакции дегидрирования [11] показали, что:

- самые активные ионы Fe^{3+} в составе Fe_2O_3 или KFe_xO_y ;
- Fe_3O_4 является менее активным, вероятно из-за слишком сильного взаимодействия с этилбензолом и стиролом;
- дезактивация непротированных катализаторов происходит при восстановлении Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , и при образовании кокса. Следовательно, дезактивация может быть предотвращена подачей небольшого количества кислорода;
- калий не является активным, но подавляет восстановление и катализирует удаление углеродных отложений;
- устойчивыми фазами являются $K_2Fe_{22}O_{34}$ и особенно $KFeO_2$, они же являются резервуаром для калия;
- кокс обладает заметной каталитической активностью;
- "пропаривание" (реакция в водяном паре без этилбензола) значительно ускоряет потерю калия [11].

Поверхностная структура и состав железооксидного катализатора, промотированного калием, подготовленного в виде эпитаксиальных пленок Fe_3O_4 (111) на Ru (0001), исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) в сочетании с тепловой десорбционной спектроскопией (TDS) и термодинамическими измерениями, а также методами сканирующей туннельной микроскопии (STM), низкоэнергетической электронной дифракции (LEED) и электронной спектроскопии Auger (AES) [12].

При 700 К была идентифицирована фаза $KFeO_2$, которая при более высоких температурах преобразовывалась в $K_xFe_{22}O_{34}$ ($0,67 < x < 4$). Формирование монокристаллического слоя $K_xFe_{22}O_{34}$ ($x = 0,67$), который ограничен субмонослоем калия, происходит при 970 К. Для определенного содержания калия, эта поверхность формируется как хорошо упорядоченная фаза с суперструктурой (2×2). Исследователи называют активной фазой катализатора $KFeO_2$, тогда как $K_2Fe_{22}O_{34}$ является резервуаром для хранения калия. Они утверждают, что структура $KFeO_2$ формируется также на поверхности пленки при



обычных температурах прокаливания, соответствующих режиму приготовления промышленных образцов катализатора. Обработка водой даже при пониженном давлении приводит к потере калия с поверхности образца. Деактивация, связанная с формированием фаз Fe_3O_4 и KOH , очевидна. Однако процесс идет медленно. По мнению авторов [12], защитой от потери калия служат отложения углерода на поверхности контакта.

Авторы работы [13] показали, что большое влияние на формирование фазового состава катализатора оказывает атмосфера, в которой катализатор формируется и функционирует. Пленки KFeO_2 были получены в вакууме и в атмосфере кислорода при 870 К. Потеря калия и трансформация в $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) наблюдалась в вакууме, в кислородной атмосфере KFeO_2 оставался устойчивым. Авторы указывают, что диапазоны стабильности ферритов зависят от парциального давления кислорода.

Исследователи [13] установили, что тонкие пленки KFeO_2 формируются на поверхности $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) вместо крупных кристаллитов KFeO_2 . Это подтверждает предположение, сделанное по данным XPS, что утончение пленки идет одновременно с уменьшением содержания калия в объеме, тогда как поверхность остается богатой калием. Обе фазы присутствуют на поверхности образцов. Данные пленки довольно хорошо моделируют каталитически активную фазу. Полученные данные согласуются с результатами исследования промышленного катализатора, состоящего из чешуи KFeO_2 , формирующейся вокруг ядра $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$.

Предложенную модель безоговорочно поддерживают польские исследователи [14, 15], которые сообщают, что основными фазами катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол являются Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и ферриты калия KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. Были определены энергии активации десорбции K и K^+ при температуре дегидрирования для каждой из фаз. Показано, что активное состояние катализатора в виде $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ответственно за высокие потери калия. Предполагаемая оптимальная морфология гранул катализатора состоит из ядра $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, окруженного тонкой чешуей KFeO_2 , в то время как модель ядра и треснутой скорлупы была применена для расчета данных по десорбции калия с поверхности реальных катализаторов [14].

Несомненно, что изучение тонких пленок гематита или магнетита, ориентированных в выбранном кристаллографическом направлении является одним из наиболее перспективных способов исследования состояния катализатора в условиях реакционной среды. Введение в пленку соединений щелочного металла и последующая обработка в среде углеводорода приводит к образованию метастабильных соединений, соответствующих составу поверхности катализатора в условиях эксплуатации. Мы считаем, что для данного класса катализаторов поверхность нельзя рассматривать автономно, в отрыве от внутренней структуры контакта. Это приводит к излишнему упрощению подхода. Образующиеся поверхностные соединения или интермедиаты являются нестабильными и короткоживущими. Непрерывное возобновление поверхностных слоев, необходимое для обеспечения долговременного функционирования катализатора, поддержания нужной концентрации активных центров, возможно лишь при использовании ресурсов губчатых слоев или всего объема гранулы.

По нашему мнению, особого внимания заслуживает редко упоминаемая в литературе модель активного центра, созданная китайскими учеными. В работах [16]



смоделирован активный центр, и рассмотрен с этих позиций механизм реакции дегидрирования этилбензола в стирол на оксиде железа, промотированном калием. Активный центр представляет собой кластер, состоящий из одного атома калия (K_{27}), двух атомов железа (Fe_{19} и Fe_{20}) и одного - кислорода (O_{23}), как показано на рис. 1.

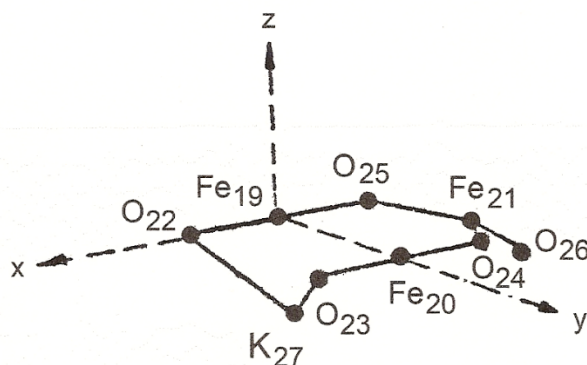


Рис. 1. Атомный кластер для активной фазы на плоскости 110 [16]

По мнению китайских исследователей [16], этилбензол образует σ - π -координационный комплекс с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} с последующим элиминированием α -атома водорода адсорбированного этилбензола и образованием бензольно-фенольного радикала и OH-группы путем суперконъюгации. После этого β -атом водорода присоединяется к соседнему иону железа с образованием адсорбированного стирола. По нашему мнению, весьма примечательно, что в состав активного кластера входит разнозарядное железо. Калий понижает кислотность катализатора, подавляя побочные реакции. Кроме того, присутствие калия стабилизирует активную фазу и увеличивает количество активных центров [16].

Вопросы о механизме каталитического процесса, механизме формирования активного состояния катализатора, природе каталитически активного компонента, фазовом и химическом составе контакта в условиях реакции дегидрирования, взаимном расположении и взаимодействии фаз, составляющих каталитически активную систему, т.е. фазовой структуре катализатора, способах транспорта щелочного промотора и его источниках (резервуарах) остаются предметом дискуссии. В то же время ответы именно на эти вопросы являются необходимыми для корректной формулировки перечня характеристик, которыми должен обладать целевой продукт твердофазного синтеза – катализатор.

Таким образом, проблемы моделирования фазового и химического состояния катализатора в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и количественной интерпретации взаимодействий в сложной гетерогенной ферритной композиции остаются весьма актуальными.

Методика эксперимента

Исходные смеси моноферрита калия, гематита и металлического железа, полученного карбонильным способом, готовили тщательным перетиранием в агатовой ступке под слоем диэтилового эфира в боксе, заполненном осушенным воздухом. Полученные смеси, не вынося из бокса, таблетировали с помощью лабораторного пресса. Исходный



моноферрит готовили отжигом смеси карбоната калия с оксидом железа в эквимольном соотношении при температуре 970 К в течение 4 часов. Исходные вещества для приготовления таблеток брали в пропорциях, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Количество вещества (моль) в исходных смесях ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{KFeO}_2$)

№ образца	Fe_2O_3	Fe	KFeO_2	u	t
1	0,793	0,023	0,230	0,230	0,070
2	0,760	0,040	0,280	0,280	0,120
3	0,740	0,060	0,320	0,320	0,180
4	0,720	0,080	0,360	0,360	0,240
5	0,640	0,110	0,470	0,470	0,330
6	0,607	0,127	0,520	0,520	0,380
7	0,560	0,140	0,580	0,580	0,420
8	0,583	0,033	0,450	0,450	0,100
9	0,333	0,033	0,700	0,700	0,100
10	0,467	0,067	0,600	0,600	0,200
11	0,500	0,100	0,600	0,600	0,300
12	0,833	0,033	0,200	0,200	0,100
13	0,867	0,067	0,200	0,200	0,200
14	0,900	0,100	0,200	0,200	0,300
15	0,833	0,133	0,300	0,300	0,400
16	0,633	0,133	0,500	0,500	0,400
17	0,767	0,167	0,400	0,400	0,500
18	0,900	0,200	0,300	0,300	0,600
19	1,000	0,200	0,200	0,200	0,600
20	1,100	0,200	0,100	0,100	0,600
21	0,910	0,010	0,100	0,100	0,030
22	0,967	0,167	0,200	0,200	0,500
23	0,933	0,133	0,200	0,200	0,400

Примечание: u и t — индексы в формуле $\text{K}_u\text{Fe}^{2+}_t\text{Fe}^{3+}_{2-u}\text{O}_{3+t-u}$

Таблетированные смеси помещали в кварцевые ампулы с внутренним диаметром 12 мм. Ампулы с образцами вакуумировали с помощью лабораторного вакуум-поста (давление $1 \cdot 10^3$ Па) и запаивали. Отжиг ампул с образцами проводили при 870 К в течение 36 часов. После отжига образцы закаливали, быстро перенося ампулу с таблетками из муфельной печи в воду. Вскрытие ампул проводили в герметичном боксе, заполненном осушенным азотом. После вскрытия ампулы таблетки переносили в агатовую ступку, тщательно перетирали с вазелином и проводили рентгенофазовый анализ. Перетирание с вазелином использовано для предотвращения контакта образца с кислородом и влагой воздуха.

Рентгенографический анализ образцов полиферрита проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,17902$ нм).

Испытания каталитической активности модельных ферритных систем в реакции дегидрирования этилбензола в стирол проводили в лабораторном реакторе проточного типа при атмосферном давлении и 600 °С. Объемная скорость подачи этилбензола (ϖ) составляла 1 ч^{-1} , массовое соотношение этилбензол: водяной пар - 1:3 [17].



Результаты и их обсуждение

Формирование полиферрита калия со структурой типа β'' -глинозема ($K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) при восстановлении промотированного железооксидного катализатора в атмосфере этилбензола и водяного пара впервые было обнаружено нами методами рентгеновской дифрактометрии и Мессбауэровской спектроскопии [18]. Было высказано предположение, что именно $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ выполняет функцию основного каталитически активного компонента. Обработка ферритной системы в атмосфере паров углеводорода и воды обуславливает неравномерность фазового состава катализатора по объему гранулы, сопровождается отложением кокса на поверхности. Эти эффекты создают практически непреодолимые проблемы для количественного описания фазового состава катализатора.

Стала очевидной необходимость разработки нового подхода к моделированию фазового состава катализатора в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода. Этот способ должен преодолеть изложенные выше ограничения, приблизить условия восстановления к равновесным, исключить влияние посторонних примесей и обеспечить возможность оперирования результатами, достоверность которых не вызывает сомнений, т.е. проводить рентгеновские измерения на воздухе.

Для достижения поставленной цели нами впервые предложена методология, предусматривающая введение в систему внутреннего восстановителя [19]. В этом качестве использовали ультрадисперсное металлическое железо, полученное карбонильным способом. Такой компонент органично вписывается в ферритную систему, не является загрязнителем, равномерно распределяется по объему образца и в процессе термообработки взаимодействует с гематитом, образуя магнетит, моделируя при этом восстановительную атмосферу. Прокалка в условиях, предотвращающих попадание в систему кислорода извне, позволяет задавать в системе содержание двухзарядного железа, которое строго соответствует количеству введенного металла.

Возможность непосредственного контроля состава, соотношения исходных компонентов, анализа продуктов твердофазного взаимодействия, проведенного в равновесных условиях, делает этот метод моделирования вполне адекватным для решения поставленной задачи.

Апробацию предложенный подход прошел в серии экспериментов, проведенных для получения индивидуального полиферрита со структурой типа β'' -глинозема и построения фазовой диаграммы системы калий – железо – кислород.

Имеющиеся в литературе рентгенографические данные для $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ относятся к соединениям, полученным в условиях, не сопоставимых с теми, что имеют место при синтезе катализатора. β'' -Полиферриты получены твердофазным синтезом при температурах выше 1400 К или выращены из расплава [20]. Перед нами встала задача синтеза $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре ниже 1000 К, которая соответствует условиям синтеза и эксплуатации катализатора. Это необходимо для определения кристаллографических, рентгеновских параметров, позволяющих более уверенно идентифицировать структуру в ходе предстоящих экспериментов, определения состава индивидуальной фазы, области ее устойчивости и химических свойств.

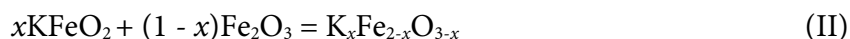
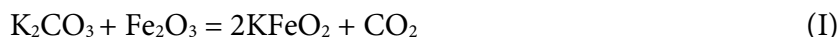


На ранних стадиях эксперимента таблетированные смеси отжигали в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, что усложняло процесс и требовало использования реагентов, взаимодействие которых не приводит к выделению газообразных веществ. В связи с этим для синтеза использовали не карбонат щелочного металла, а предварительно полученный моноферрит. Смесь моноферрита, гематита и металлического железа заданного состава прокачивали в ампуле в течение промежутка времени, необходимого для достижения равновесия. В дальнейшем было установлено, что необходимости использования ампул нет. Прокалку таблеток проводили в засыпке того же состава, что и образцы, в атмосфере инертного газа.

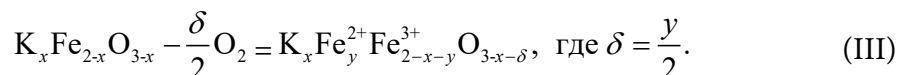
Методология, основанная на целенаправленном изменении состава исследуемых образцов, позволяет выяснить химический состав и область гомогенности метастабильного компонента, определить оптимальные условия его синтеза. При этом основным методом анализа выступает РФА, при использовании которого руководствуются принципом: «Рентгенофазовый анализ недостаточно точен, чтобы количественно определить компонент многофазной системы, но достаточно чувствителен, чтобы убедиться, что искомого компонента в системе нет».

Ответ на вопрос об области устойчивости полиферритов калия в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода дает построенная нами фазовая диаграмма системы калий – железо – кислород.

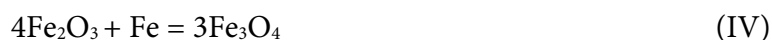
Процесс взаимодействия в системе калий – железо – кислород может быть представлен следующей схемой:



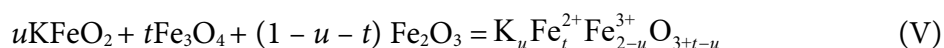
Термическая диссоциация образца состава $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ описывается уравнением



Таким образом, продукт термической диссоциации системы $\text{KFeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ может быть представлен формулой $\text{K}_x\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{2-x-y}^{3+}\text{O}_{3-x-y/2}$. Для определения величины δ обычно используют нагревание исследуемого вещества в потоке газа с фиксированным парциальным давлением кислорода в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Опыт завершается закалкой образцов с последующим проведением фазового и химического анализов. Однако указанный метод требует сложного аппаратного оформления. В связи с этим, применялась следующая методика изучения состава системы калий – железо – кислород: диссоциацию смеси $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ моделировали введением в исходные образцы определенного количества металлического железа, которое в процессе отжига смеси в запаянной вакуумированной ампуле взаимодействовало с гематитом:



Следовательно, состав исходных смесей может быть описан как





Переход к формуле, учитывающей диссоциацию в системе $KFeO_2 - Fe_2O_3$ осуществляется с помощью соотношений

$$x = \frac{2u}{2+t} \quad (1)$$

$$y = \frac{2t}{2+t} \quad (2)$$

На рис. 2 представлена изотермическая проекция фазовой диаграммы системы $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$ ($T = 870$ K).

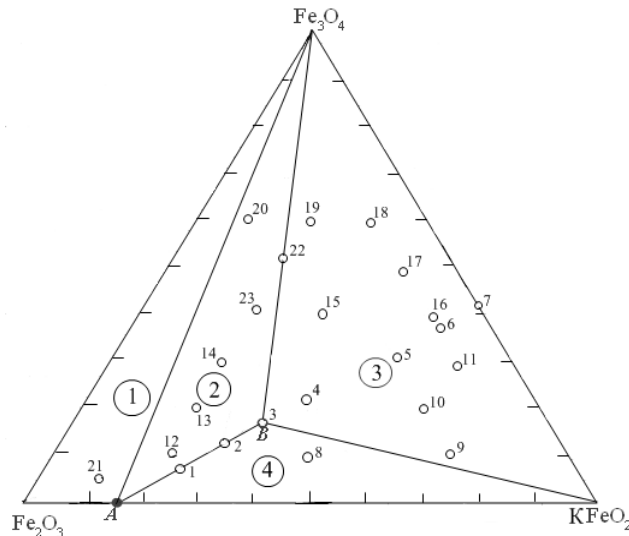


Рис. 2. Изотермическое ($T = 870$ K) сечение фазовой диаграммы системы $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$

Точка A отвечает идеальному составу полиферрита калия $K-\beta Fe_2O_3$, т.е. $KFe_{11}O_{17}$; точка B практически соответствует идеальному составу $K-\beta'' Fe_2O_3, K_2O \cdot FeO \cdot 5Fe_2O_3$. Отрезок, соединяющий точки A и B, характеризует систему полиферритов $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$. Точки A и B определяют границы области гомогенности системы $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$ в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода при 870 K. В связи с тем, что структура полиферритов характеризуется, по-видимому, послойным чередованием синтаксиально сросшихся блоков β - и β'' -фазы, то общий состав образцов полиферритной системы может быть описан формулой $K_{1+z}Fe^{2+}_zFe^{3+}_{11-z}O_{17}$. Как видно из рис. 2, фазовая диаграмма содержит 4 поля.

1. Гематит + магнетит + β -полиферрит; расчет соотношения компонентов осуществляется по формуле

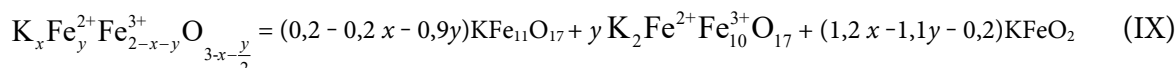
$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = (1 - 6x - 1,5y)Fe_2O_3 + yFe_3O_4 + xKFe_{11}O_{17} \quad (VI)$$

2. β -Полиферрит + магнетит + β'' -полиферрит

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2-5x-3y}{7} KFe_{11}O_{17} + \frac{2-12x+11y}{14} Fe_3O_4 + \frac{12x+3y-2}{14} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} \quad (VII)$$

3. Магнетит + β'' -полиферрит + моноферрит

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2x+9y-2}{6} Fe_3O_4 + \frac{2-2x-3y}{6} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} + \frac{5x+3y-2}{3} KFeO_2 \quad (VIII)$$

4. β -Полиферрит + β'' -полиферрит + моноферрит

Следует отметить, что изменение температуры в пределах от 870 до 920 К не оказывало заметного влияния на фазовый состав продуктов ферритообразования.

Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозема идеального состава был получен при следующем молярном соотношении исходных компонентов: 0,65 моль гематита, 0,05 моль металлического железа и 0,30 моль моноферрита калия.

Элементарная ячейка $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ содержит три шпинелеподобных блока состава $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{16}\}$, связанных с помощью винтовой оси третьего порядка. Правильнее было бы описывать состав $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ формулой $K_6\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\text{O}_{51}$, но мы будем придерживаться обозначения $K_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$, характеризующего простейший состав. Каждый блок образован четырьмя плотноупакованными слоями ионов кислорода. Часть тетраэдрических и октаэдрических пустот в блоке заняты ионами Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, примыкая непосредственно к плоскостям, разделяющим блоки. По данным Мессбауэровской спектроскопии происходит интенсивный электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимися вблизи ионов калия.

Плоскости, разделяющие блоки, не являются плотноупакованными и заполнены ионами K^+ лишь на 70%, ионами кислорода - на 82% из числа доступных позиций. Столь малое заполнение плоскости, а также большая ширина межблочного пространства является причиной чрезвычайно высокой подвижности ионов K^+ в направлении, перпендикулярном оси симметрии.

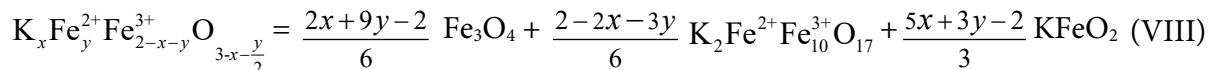
Диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KFeO}_2$ позволяет получить практически полную информацию о фазовом и химическом составе катализатора в условиях реакционной среды. Достаточно проанализировать отобранную пробу контакта на содержание щелочного металла и двухвалентного железа, определить коэффициенты «x» и «y» в формуле $K_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{2-x-y}\text{O}_{3-x-y/2}$, и рассчитать на основе полученных данных соотношение соединений в активной ферритной системе. Это позволяет выделить из всего набора параметров именно содержание калия и двухвалентного железа в качестве представительных, на основе которых строится схема управления фазовым составом катализатора. Соотнося представительные параметры с показателями дегидрирования, выбирают оптимальные режимы каталитического процесса.

Мониторинг фазового состава дает возможность оперативного реагирования на изменение состояния катализатора, и управлять технологическими параметрами процесса дегидрирования, изменяя температуру, разбавление водяным паром, варьировать скорость подачи углеводорода. Кроме того, отслеживание изменения фазового и химического состава позволяет избежать необратимых фазовых превращений, предотвратить образование малоактивных компонентов катализатора [21], поддерживать оптимальную концентрацию центров дегидрирования и отжига кокса, минимизировать концентрацию центров крекинга и коксообразования [22], спрогнозировать динамику дезактивации и рассчитать срок службы катализатора.



Проведем анализ выражения, определяющего соотношение компонентов для поля 3. По нашему мнению, именно это поле описывает состояние катализатора в реакционной среде:

Магнетит + β'' -полиферрит + моноферрит



1) Если в системе происходит потеря щелочного металла, например, из-за выщелачивания $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, то это приводит к уменьшению параметра «х». В данном случае ферритная система начинает вырабатывать β'' -фазу из магнетита и моноферрита, содержание которых уменьшится. Таким образом, моноферрит не только предотвращает коксообразование. $KFeO_2$ – это своеобразный буфер, источник калия, поддерживающий постоянное содержание щелочного металла в основном каталитически активном компоненте.

2) Повышение парциального давления кислорода в реакционной среде вызовет окисление катализатора в квазиравновесных условиях, что будет сопровождаться уменьшением параметра «у». Содержание магнетита и моноферрита уменьшится, но уже в другой пропорции, чем в первом случае. Самое важное, что основной компонент практически не пострадает, в нем не изменятся важнейшие соотношения K , Fe^{2+} и Fe^{3+} , обеспечивающие каталитически активное состояние.

3) Понижение парциального давления кислорода приведет к восстановлению катализатора – повышению параметра «у». Магнетит примет удар на себя: он будет восстанавливаться в 3 раза быстрее, чем β'' -фаза убывать. Если изменение восстановительных свойств реакционной среды будет небольшим, катализатор немного понизит активность, но разложения активной фазы не произойдет.

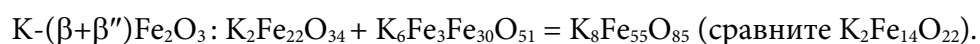
Магнетит выполняет функцию геттера – твердого оксида, поддерживающего химический потенциал кислорода в системе. При этом следует учесть, что магнетит обладает широкой областью гомогенности $Fe_{3-\delta}O_4$, где δ принимает максимальное значение 0,175, то есть он самостоятельно может хемосорбировать кислород или термически диссоциировать с выделением O_2 , не нарушая соотношения других твердофазных компонентов. В составе катализатора обычно присутствуют и другие стабилизаторы подобного рода, например, соединения хрома, валентное состояние которого меняется в широких пределах от +3 до +6. По-видимому, аналогичный эффект оказывают и добавки оксидов молибдена.

В процессе активационной разработки катализатор и реакционная среда прирабатываются друг к другу, устанавливая взаимоотношения. При выходе на стационарный режим работы заданных значений достигает температура, скорость подачи углеводородного сырья, соотношение углеводорода и водяного пара, что обеспечивает определенное парциальное давление кислорода. К этому моменту катализатор и реакционная среда, свойства которой задаются режимом проведения дегидрирования, должны достичь полного «взаимопонимания». Только в этом случае возможно эффективное функционирование системы. Это указывает на то, что железокалиевый оксидный катализатор представляет собой саморазвивающуюся и саморегулирующуюся систему, способную



противостоять неблагоприятным внешним воздействиям и подтверждает наше предположение о том, что основным действующим компонентом рассматриваемого класса катализаторов является полиферрит калия типа β'' -глинозема.

Таким образом, нами впервые экспериментально доказано, что для образования $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ в восстановительной атмосфере достаточно температуры 870 К, которая соответствует температурным условиям активационной разработки и функционирования катализатора. Позднее этот факт был экспериментально подтвержден немецкими учеными [13]. Следует отметить, что часто приписываемая полиферриту калия формула $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$ на самом деле отражает состав полиферритной системы, в которой имеет место послойное чередование блоков β - и β'' -фаз.



Для выяснения вклада компонентов в активность ферритной системы были синтезированы индивидуальные фазы и определены их каталитические характеристики (табл. 2).

Таблица 2. Удельная скорость образования стирола и селективность на индивидуальных соединениях

Состав фазы	$W \cdot 10^8$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹	Селективность, мол.%
KFeO_2	25,4	93
$\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ($\text{K-}\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$)	34,2	67
Fe_3O_4	32,5	48
$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$ ($\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$)	86,8	95,6

Однофазный β -полиферрит, полученный при температуре 1200 К, показал удельную скорость дегидрирования заметно меньшую, чем полиферрит типа β'' -глинозема. Магнетит катализирует реакцию дегидрирования при низкой избирательности, но его активность быстро падает из-за интенсивного зауглероживания. Интересно, что модельная смесь моноферрита и магнетита показала достаточную удельную скорость образования стирола при высокой селективности. Каталитическая активность индивидуального моноферрита невысока. Обращает на себя внимание высокая селективность действия моноферрита и $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом полиферрит типа β'' -глинозема ($\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) обладает наибольшей активностью в реакции дегидрирования.

Основываясь на результатах наших исследований и анализе литературных данных, можно заключить, что для $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ максимальна вероятность реализации активных центров, представляющих собой кластер, состоящий из ионов K^+ , Fe^{3+} и Fe^{2+} , O^{2-} [16]. Значительно меньшей, но достаточной, возможностью формирования подобных кластеров обладает наногетерогенная смесь моноферрита калия и магнетита. Еще одним неотъемлемым атрибутом $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ как основного каталитически активного компонента является способность к самовоспроизводству и саморегуляции в условиях реакционной среды. Рассматриваемый тип катализаторов можно назвать «катализатор с постоянно мигрирующим промотором». Скоростью миграции промотора (транспорта) можно управлять [23, 24].

Мы полагаем, что полиферрит не может быть ни генератором [6], ни резервуаром для хранения ионов калия [13] (простые стехиометрические расчеты опровергают этот тезис), а вот проводником щелочного промотора – может [23, 24]. Источником калия может быть моноферрит, сосредоточенный в глубине гранул катализатора, например, на



внутренней поверхности закрытых пор [25]. Диффузия калия из объема к поверхности, конечно, может протекать по межблочным границам, однако по своей сути полиферриты являются твердыми электролитами с катионным типом проводимости. Весьма уместно выглядит предположение о том, что полиферриты β - и β'' -типа служат проводниками калия и обеспечивают не только доставку promotora в заданное место по встро-енным в кристаллическую структуру каналам, но и его регулярное размещение в составе активных кластеров.

K- β'' Fe₂O₃ способен размещать в своей структуре легирующие добавки. Только в этом случае крайне малые количества вводимого агента могут сильно менять свойства системы. Добавки, которые в процессе синтеза катализатора образуют самостоятельную фазу, бесполезны с точки зрения целенаправленного изменения характеристик легируемой системы.

Если поверхность K- β'' Fe₂O₃ подвергается химическому диспергированию в реакционной среде, образуя при этом каталитически активную короткоживущую субстанцию, наногетерогенную смесь моноферрита и магнетита («треснувшая скорлупа ореха»), то перестройка протекает не хаотично. Исходная структура-матрица способствует регулярному размещению наноразмерных компонентов, составляющих каталитически активную субстанцию, что позволяет сохранить высокую концентрацию активных центров при локальном изменении фазового состава.

Литература

1. Weiss W., Zscherpel D., Schlogl R. On the Nature of the Active Site for the Ethylbenzene Dehydrogenation Over Iron Oxide Catalysts. *Catalysis Letters*. 1998. Vol. 52. N 3-4. P. 215-220. DOI: 10.1023/A:1019052310644
2. Weiss W., Schlögl R. An Integrated Surface Science Approach Towards Metal Oxide Catalysis. *Topics in Catalysis*. 2000. Vol. 13. N 1-2. P. 75-90.
3. Shaikhutdinov Sh.K., Weiss W., Schlogl R. Interaction of potassium with Fe₃O₄ (111) at elevated temperatures. *Applied Surface Science*. 2000. Vol. 161. N 3-4. P. 497-507. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00373-1
4. Shekhah O., Ranke W., Schlögl R. Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *Journal Catalysis*. 2004. Vol. 225. N 1. P. 56-68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024
5. Garry R., Meima P., Menon G. Catalyst Deactivation Phenomena in Styrene Production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245.
6. Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene: I. Solid-State Chemistry and Bulk Characterization. *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 126. N 2. P. 339-360. DOI: 10.1016/0021-9517(90)90003-3
7. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene 2. Surface Chemistry of the Active Phase. *Journal of Catalysis*. 1992. Vol. 138. N 2. P. 413-444. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90295-S
8. Lundin J., Holmlid L., Menon P.G., Nyborg L. Surface Composition of Iron Oxide Catalysts Used for Styrene Production: An Auger Electron Spectroscopy/Scanning Electron Microscopy Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. N 11. P. 2500-2505. DOI: 10.1021/ie00023a010
9. Muhler M., Schlögl R., Reller A., Ertl G. The Nature of the Active Phase of the Fe/K-Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Catalysis Letters*. 1989. Vol. 2. N 4. P. 201-210. DOI: 10.1007/BF00766208
10. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. Analysis of In Situ Prepared Surfaces of an Iron Oxide Based Dehydrogenation Catalyst. *Surface and Interface Analysis*. 1988. Vol. 12. N 4. P. 233-238. DOI: 10.1002/sia.740120402
11. Shekhah O., Schüle A., Kolios G., Huang W.X., Ranke W. Iron Oxide Based Model Catalysts – Adsorption and Catalysis. 13th Meeting of the Fachbeirat. Berlin, 2005. P. AC 1.2



12. **Joseph Y, Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weiss W., Schlögl R.** On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 18. N 3. P. 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G
13. **Ketteler G., Ranke W., Schlögl R.** Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems. *Journal of Catalysis.* 2002. Vol. 212. N 1. P. 104-111. DOI: 10.1006/jcat.2002.3785
14. **Kotarba A., Kruk I., Sojka Z.** Energetics of Potassium Loss from Styrene Catalyst Model Components: Reassignment of K Storage and Release Phases. *Journal of Catalysis.* 2002. Vol. 211. N 1. P. 265-272. DOI: 10.1006/jcat.2002.3725
15. **Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z.** Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_{22}O_{34}$. *Journal of Catalysis.* 2007. Vol. 247. N 2. P. 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009
16. **Lai Wu-jiang, Bai Zhen-gu.** A Model of Active Center, Modes of Reaction Transition States and Reaction Mechanism for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Over Potassium Promoted Iron Oxide. *Chinese Journal of Catalysis.* 1986. Vol. 7. N 2. P.147-153.
17. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования. *Катализ в промышленности.* 2012. Т. 12. № 4. С. 18-23.
18. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В., Котельников Г.Р.** Фазовый состав промотированных железооксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1990. Т. 33. № 8. С. 3-9.
19. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В.** Фазовая диаграмма системы $Fe_2O_3-Fe_3O_4-KFeO_2$. Изв. Академии Наук СССР. Неорг. Матер. 1991. Т. 27. № 6. С. 1265-1268.
20. **Ito S., Kurosawa H., Akashi K., Michiue Y., Watanabe M.** Crystal structure and electric conductivity of K^+ - β -ferrite with ideal composition $KFe_{11}O_{17}$. *Solid State Ionics.* 1996. V 86-88. Part 2. P. 745-750. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00164-6
21. **Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Деметьева Е.В., Кузьмина О.В.** Исследование механизма влияния добавок церия на свойства железокалиевой системы – активного компонента катализаторов дегидрирования углеводородов. Сообщение 2. *Катализ в промышленности.* 2012. Т. 12. № 6. С.60-68.
22. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 6. С. 61-68.
23. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в промышленности.* 2016. Т. 16. № 1. С.29-36.
24. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В., Малышева З.Г.** Катионная проводимость в смешанных полиферритах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. № 1. С. 23-26.
25. **Hersog B.D., Rase H.F.** In Situ Catalyst Reactivation Used Ethylbenzene Dehydrogenation Catalyst with Agglomerated Potassium Promoter. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Div.* 1984. Vol. 23. N 2. P.187-196. DOI: 10.1002/chin.198446140

Поступила в редакцию 15 декабря 2021 г.

Принята к опубликованию 11 марта 2021 г.



КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ 3-ФЕНИЛ-5-МЕТИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛА

Е. Р. Кофанов

Кофанов Е.Р., д-р хим. наук, профессор

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: kofanover@ystu.ru

Ключевые слова:

1,2,4-оксадиазол, ацилирование, циклизация, квантово-химическое моделирование

Проведено квантово-химическое моделирование образования 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола. Методом AM1/SM2.1 рассчитаны параметры промежуточных частиц и переходного состояния. Рассмотрены направления ацилирования амидоксима.

Введение

Замещенные 1,2,4-оксадиазолы применяются в качестве биологически активных веществ. Известно несколько методов синтеза 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов на основе амидоксимов [1-9]. Нами была исследована реакция образования 1,2,4-оксадиазолов при взаимодействии *N*-гидроксibenзамидина (*N*-ГБА) с хлорангидридами карбоновых кислот [10, 11].

В литературе имеются данные относительно квантово-химического моделирования 3,5-диарилзамещенных-1,2,4-оксадиазолов. Расчёты выполняли методами RM3, AM1 и HF/6-31G (газофазное приближение) [12]. Полученные параметры геометрии молекул соответствуют экспериментальным величинам, определённым с помощью РСА.

Основная часть

Для проверки сделанных предположений о механизме образования 1,2,4-оксадиазолов нами проведено квантово-химическое исследование реакции взаимодействия *N*-ГБА с ацетилхлоридом (АХ). Наши расчеты выполнены с помощью программного пакета AMSOL методом AM1/SM2.1 (AMSOL 7.1 в жидкофазном приближении: SM5.42, растворитель пиридин) [13, 14]. Проведена полная оптимизация геометрии всех рассчитанных молекул и комплексов. Переходные состояния находились с помощью стандартной методики - минимизация нормы градиента энергии с последующим решением колебательной задачи для результирующей структуры (тест на одно псевдоколебание с отрицательной силовой константой). В большинстве случаев использовалось приближение ограниченного метода Хартри-Фока (RHF), но в ряде случаев, для сравнения, выполнены расчеты с использованием методов неограниченного Хартри-Фока (UHF).



Энтальпия образования $\Delta H_f = \Delta H_f^0 + \Delta G_{sol}$, где ΔH_f^0 – расчетная стандартная энтальпия образования, ΔG_{sol} – расчетная свободная энергия сольватации. Погрешность в предсказании теплот сольватации нейтральных молекул составляет в среднем 1,7 кДж/моль, ионов – 17,6 кДж/моль [13-15].

Нами был рассмотрен следующий возможный путь протекания реакции (рис. 1).

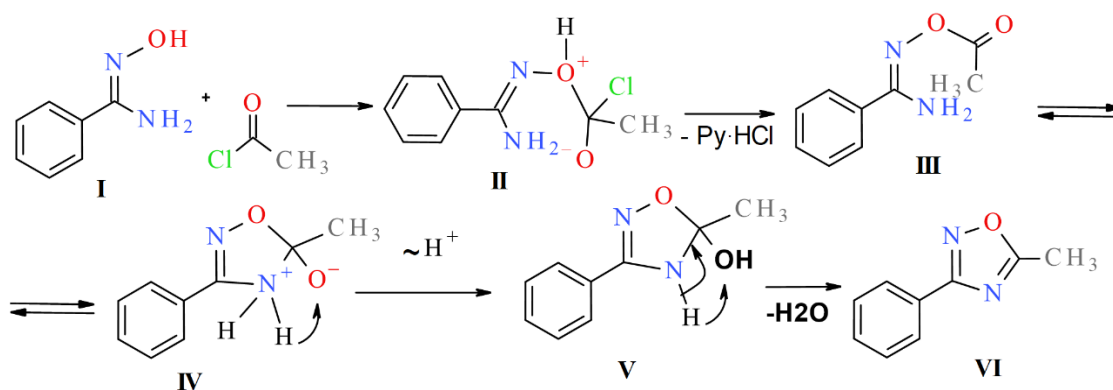


Рис. 1. Возможный путь протекания реакции

Энтальпии образования исходных и конечных продуктов, а также промежуточных комплексов, лежащих на пути их образования, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпии образования соединений и комплексов

	ΔH_f , кДж/моль
I	57,27
II	-151,05
III	-87,36
IV	16,57
V	-54,85
VI	254,50

АХ в молекуле N-ГБА (I) может атаковать атом азота или кислорода (рис. 2).

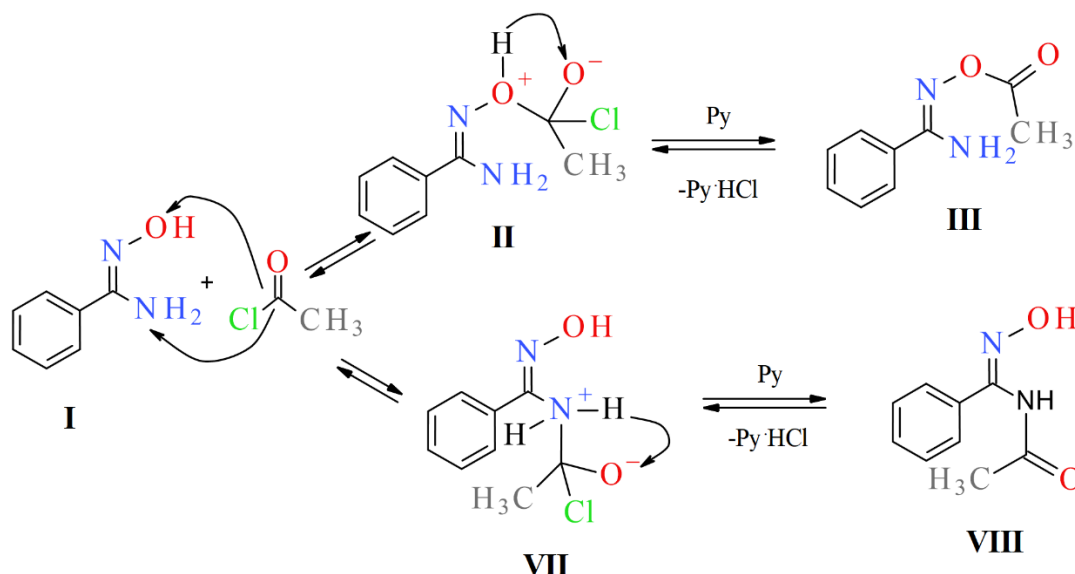


Рис. 2. Схема образования соединений III и VIII



Цвиттер-ион **II** является продуктом взаимодействия *N*-ГБА и АХ (рис. 3). Изменение энергии супермолекулы (*N*-ГБА и АХ) при образовании **II** приведены в таблице 2.

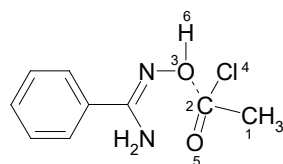


Рис. 3. Схема супермолекулы (*N*-ГБА и АХ)

Таблица 2. Изменение энергии супермолекулы от расстояния O(3)–C(2)

$l_{O(3)-C(2)}, \text{ \AA}$	$\Delta H_f, \text{ кДж/моль}$	$l_{O(3)-C(2)}, \text{ \AA}$	$\Delta H_f, \text{ кДж/моль}$
3	-151,05	2,2	-116,69
2,9	-149,00	2,1	-104,42
2,8	-146,61	2	-89,29
2,7	-146,86	1,9	-71,57
2,6	-143,59	1,8	-53,00
2,5	-139,40	1,7	-37,50
2,4	-133,79	1,6	-48,06
2,3	-126,37		

Установлено, что максимальное значение ΔH_f соответствует расстоянию O(3)–C(2) = 1,64 Å. Параметры переходного состояния приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры переходного состояния

$l_{O(3)-C(2)}, \text{ \AA}$	$\Delta H_f, \text{ кДж/моль}$	$l_{C(2)-Cl(4)}, \text{ \AA}$	$q_{Cl(4)}$	$q_{O(3)}$	$q_{O(5)}$	Порядок связи C(2)=O(5)	Порядок связи C(2)–O(3)	$l_{O(13)-H(18)}, \text{ \AA}$	Порядок связи O(3)–H(6)	$q_{H(18)}$	Порядок связи C(2)–Cl(4)
1,64	-32,14	2,15	-0,718	-0,274	-0,510	1,87	0,50	0,96	0,89	0,423	0,352

Из полученных данных видно, связь C(2)–Cl(4) разорвалась, а порядок образующейся связи C(2)–O(3) равен 0,5. Заряд на атоме Cl(4) возрастает до -0,718 e, а расстояние C(2)–Cl(4) возрастает до 2,15 Å. Переходное состояние характеризуется силовой константой $k = -45,82 \text{ н/м}$, энтальпия образования переходного состояния (относительно исходных реагентов) $\Delta \Delta H_f^\ddagger = 128,51 \text{ кДж/моль}$. Связь O(3)–H(6) практически не изменилась.

Расчетные энтальпии образования соединений **III** и **VIII** (см. рис. 2) составили -163,95 и -145,81 кДж/моль, что указывает на большую стабильность промежуточного соединения **III**, которое может образовываться в процессе O-ацилирования *N*-ГБА. Это было подтверждено экспериментально. Нами было выделено промежуточное соединение, имеющее строение сложного эфира (**III**), что подтвердили данные ИК (наличие полосы сложного эфира $>C=O = 1723 \text{ см}^{-1}$) и ПМР спектроскопии.



Выводы

Превращение соединения III в продукт VI протекает согласно схеме, представленной на рис. 1, через внутримолекулярное нуклеофильное замещение при карбонильном атоме углерода с последующим переносом протона и образованием 5-метил-3-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-5-ола (V), который, теряя воду, переходит в продукт – 5-метил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол. Перенос протона в IV и образование V происходит практически без активационного барьера (см. рис. 1).

Литература

1. Sharonova T., Pankrateva V., Savko P., Baykov S., Shetnev A. Facile room-temperature assembly of the 1,2,4-oxadiazole core from readily available amidoximes and carboxylic acids. *Tetrahedron Letters*. 2018. V. 59. P. 2824-2827. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.06.019.
2. Baykov S., Sharonova T., Shetnev A., Rozhkov S., Kalinin S., Smirnov A.V. The first one-pot ambient-temperature synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and carboxylic acid esters. *Tetrahedron Letters*. 2017. V. 73. P. 945-951. DOI: 10.1016/j.tet.2017.01.007.
3. Wang Y, Miller R.L., Sauer D.R., Djuric S.W. Rapid and Efficient Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles Utilizing Polymer-Supported Reagents under Microwave Heating. *Tetrahedron Letters*. 2005. V. 7. P. 925-928. DOI: 10.1021/ol050007r.
4. Tarasenko M., Duderin N., Sharonova T., Baykov S., Shetnev A. Room-temperature synthesis of pharmaceutically important carboxylic acids bearing the 1,2,4-oxadiazole moiety. *Tetrahedron Letters*. 2017. V. 58. P. 3672-3677. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.08.020.
5. Tamura M., Ise Y., Okajima Y., Nishiwaki N., Ariga M. Facile Synthesis of 3-Carbamoyl-1,2,4-Oxadiazoles. *Synthesis*. 2006. P. 3453-3461. DOI: 10.1055/s-2006-950210.
6. Amarasinghe K.K.D., Maier M.B., Srivastava A., Gray J.L. One-pot synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from carboxylic acid esters and amidoximes using potassium carbonate. *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47 P. 3629-3631. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.03.155.
7. Du W., Truong Q., Qi H., Guo Y., Chobanian H.R., Hagmann W.K., Hale J.J. A one-pot synthesis of 3-substituted-5-carbonylmethyl-1,2,4-oxadiazoles from β -keto esters and amidoximes under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*. 2007. V. 48. P. 2231-2235. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.02.005
8. Lin Y., Lang S., Lovell M.F., Perkinson N.A. New synthesis of 1,2,4-triazoles and 1,2,4-oxadiazoles. *Journal of Organic Chemistry*. 1979. V. 44. P. 4160-4164. DOI: 10.1021/jo01337a031
9. Neidlein R., Li S. Syntheses of 1,2,4-oxadiazole substituted pyrazole, isoxazole and pyrimidine heterocycles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1996. V. 33. P.1943-1949. URL:https://doi.org/10.1002/jhet.5570330663
10. Карунная М.В., Соснина В.В., Красовская Г.Г., Данилова А.С., Кофанов Е.Р. Синтез 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазола. *Известия вузов. Химия и хим. технология*, 2014. Т. 57. № 12. С. 15-16.
11. Tsiulin P.A., Sosnina V.V., Krasovskaya G.G., Danilova A.S., Baikov S.V., Kofanov E.R. Formation and cyclization of N'-(benzoyloxy)benzenecarboximidamides. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. V. 47. N 12. P. 1874-1877. DOI: 10.1134/s1070428011120153.
12. Rajendra M. Srivastava, Wagner M. Faustio, Ira M. Brin. Semi-empirical (PM3 and AM1) and ab initio molecular orbital calculations of 1,2,4-oxadiazoles, 4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazoles and 4,4-di-n-butyl-2-phenylbenzo-1,3-oxazine. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. V. 640(2003). P. 49-56. DOI: 10.1016/S0166-1280(03)00511-6.
13. David J. Giesen, Gregory D. Hawkins, Daniel A. Liotard, Christopher J. Cramer, Donald G. Truhlar. A universal model for the quantum mechanical calculation of free energies of solvation in non-aqueous solvents. *Theoretical Chemistry Accounts*. 1997. V. 98.P. 85-109. DOI: 10.1007/s002140050283.



14. **Cramer C.J., Truhlar D.G.** AM1-SM2 and PM3-SM3 parameterized SCF solvation models for free energies in aqueous solution. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 1992. V. 6. P. 629-666. DOI: 10.1007/BF00126219.
15. **Daniel A. Liotard, Gregory D. Hawkin, Gillian C. Lynch, Christopher J. Cramer, Donald G. Truhlar.** Improved methods for semiempirical solvation models. *Journal of Computational Chemistry*. 1995. V. 16. N 4. P. 422-440. DOI: 10.1002/jcc.540160405.

Поступила в редакцию 22 января 2021 г.

Принята к опубликованию 10 марта 2021 г.



ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕТИТА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, В. М. Макаров

Калаева С.З., канд. техн. наук, доцент; Маркелова Н.Л., канд. техн. наук, доцент
Кафедра «Охрана труда и природы», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: kalaevasz@ystu.ru, gurylevanl@ystu.ru

Макаров В.М., д-р техн. наук, профессор,
ООО «Домен», ул. Индустриальная, 2, лит. А, оф. 24, д. Кузнечиха (Кузнечихинский С.О.), Ярославский район, Ярославская область, Российская Федерация, 150510
E-mail: makarovvm@ystu.ru

Ключевые слова:

магнетит, металлургическая пыль, отход техуглерода, осадок станции обезжелезивания воды, магнитная жидкость

На основании анализа литературных данных определено, что в результате расширения направлений применения магнитной жидкости требуется все больше магнетита для её получения. Наиболее распространенный способ получения магнетита химической конденсацией делает магнитную жидкость весьма дорогостоящей: один литр из химически чистых компонентов реализуется по стоимости, превышающей сорок тысяч рублей. Для её удешевления предложены способы высокотемпературного восстановления железосодержащих отходов (ЖСО) до магнетита. В качестве ЖСО возможно использование металлургической пыли, уловленной электрофильтрами, а восстановителем могут служить отходы активированного угля и технического углерода (сажи), коды которых включены в Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) и отражают значительное количество их образования. После смешения железосодержащих отходов, отходов активированного угля и технического углерода они подвергаются постепенному нагреву до температуры 900 °С. Указанные условия создают возможность появления ионов двухвалентного железа, которые, занимая вакантные места в кристаллической решетке оксида железа (III), способствуют образованию магнетита. Он идентифицирован рентгенографически и оценен показателем намагниченности насыщения по сравнению с природным магнетитом, который оказался по этому показателю практически идентичен. Полученные магнетиты растворялись в соляной кислоте и пересаживались гидроксидом аммония. Повторные определения намагниченности насыщения по своему уровню не показали различия. В суспензию магнетита при нагреве и перемешивании вводился диспергатор в виде олеиновой кислоты и дисперсионная среда – керосин. Намагниченность насыщения и стабильность полученной магнитной жидкости удовлетворяли условиям её применения для очистки воды от разлива нефти и нефтепродуктов.



Введение

Потенциальная потребность в магнитной жидкости (МЖ), а следовательно, и в магнетите связана в первую очередь с её эффективностью при удалении нефти и нефтепродуктов с поверхности все более загрязняющихся ими водоемов [1-6]. Весьма продуктивным является использование магнитной жидкости для сепарации смеси материалов с различной плотностью, поскольку МЖ увеличивает свою плотность при увеличении напряженности внешнего магнитного поля [7, 8]. МЖ находит применение в амортизаторах автомобильной промышленности; замена обычных масел на магнитную жидкость на основе масла обеспечивает более комфортную езду при наличии неровностей на дороге за счет снижения амплитуды движения колес в вертикальной плоскости [9, 10]. Широкое распространение получили магнитожидкостные герметизаторы, которые являются наиболее распространенным техническим устройством с МЖ, которая удерживается в области сильного магнитного поля и образует жидкостную пробку, разделяющую два объема с разными средами или давлениями. Наиболее часто магнитожидкостные герметизаторы используются для разделения газовых сред или газовой среды и вакуума [11, 12]. С целью экономии используемой магнитной жидкости предпринимались попытки её регенерации [13], однако это требовало создание сильных магнитных полей и было связано с не всегда преодолимыми технологическими трудностями. Поэтому, например, уловленные омагниченные нефтепродукты нашли применение в качестве комплексного ингредиента резиновых смесей [14, 15]. Находит применение магнетит и для приготовления магнитных жидкостей на основе лечебных субстанций – декстране, растворе пенициллина и ряда других с целью доставки их под действием постоянного магнита в зону поражения [16, 17].

Столь широкие возможности применения магнитной жидкости ограничиваются её высокой стоимостью (около 40 тыс. руб. за 1 дм³). Поиск дешевого исходного сырья для получения магнетита, составляющего основу стоимости магнитной жидкости, представляется весьма актуальной задачей [18].

В настоящей статье предлагается один из вариантов её решения путем замены способа получения магнетита химической конденсацией солей двух- и трехвалентного железа на термовосстановление с углеродом оксида трехвалентного железа, содержащегося в отходах.

Методика эксперимента

Для получения магнетита в бисерной мельнице готовится композит: металлургическая пыль с электрофильтров (таблица 1), восстановитель и карбонат натрия в соотношении 1 : 0,5 : 0,3.



Таблица 1. Состав металлургической пыли

№ п/п	Наименование компонента	Результат измерения	Относительная погрешность при $P=0,95$	Методика измерения
1	Железо общее, %	56,000	$\pm 22,000$	ПНДФ 16.3.24-2000
2	Массовая доля влаги, %	0,630	$\pm 0,120$	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3:52-08
3	Медь, %	0,123	$\pm 0,040$	ПНДФ 16.3.24-2000
4	Нефтепродукты, %	0,080	$\pm 0,170$	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3:64-10
5	pH, ед. pH	11,30	$\pm 0,100$	ПНДФ 16.2:2.2:2.3:3:33-02
6	Хром, %	0,110	$\pm 0,020$	ПНДФ 16.3.24-2000
7	Цинк, %	18,800	$\pm 4,100$	ПНДФ 16.3.24-2000
8	Отсев на сите с ячейкой 63 мкм, %	1,500	$\pm 0,200$	-

Восстановитель – отходы активированного угля и отходы технического углерода из ФККО – Федерального классификационного каталога отходов. Карбонат натрия создает при последующем прокаливании инертную среду в виде углекислого газа. Время перемешивания 20 минут. Полученный композит загружается во вращающуюся трехзонную прокалочную печь: 1-я зона – нагрев до температуры не менее 900 °С; 2-я зона - выдержка при достигнутой температуре не менее одного часа; 3-я зона – охлаждение.

Оксид трехвалентного железа Fe_2O_3 сохраняет кристаллическую структуру до 1565 °С, что на 26° выше температуры плавления железа (1539 °С). Он может выступать в качестве растворителя при образовании твердых растворов внедрения. При этом атомы растворенного вещества (в данном случае – углерода) могут располагаться в глубине кристаллической решетки (объемная диффузия), вдоль граней кристалла (с внутренней стороны) и вдоль граней кристалла с внешней стороны (поверхностная диффузия).

Малые атомные радиусы металлоида (для углерода 0,077 нм) по сравнению с атомными радиусами железа (0,126 нм) и кратчайшим расстоянием между ядрами соседних атомов 0,249 нм с ионным типом химических связей позволяют образоваться твердому раствору.

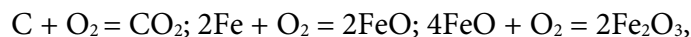
Fe_2O_3 , составляющий основную часть металлургической пыли, имеет гамма-модификацию, кристаллизуется в кубической решетке с параметром $a=0,832$ нм и обладает ферромагнитными свойствами. При высокотемпературном воздействии на композит и наличии восстановительной среды возможно появление магнетита Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 \cdot FeO$), который также образует с Fe_2O_3 твердые растворы.

Результаты и их обсуждение

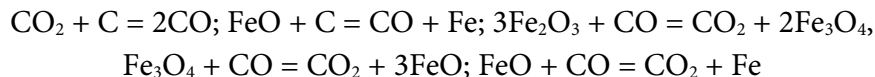
Предполагается, что в результате описанного механизма процессов диффузии атомов углерода в кристаллическую решетку Fe_2O_3 , имеющую плотную гранецентрированную упаковку отрицательных кислородных ионов, между которыми образуются октаэдрические и тетраэдрические промежутки, создаются благоприятные условия для протекания следующих реакций:



окисления:



восстановления:



Из представленных реакций видно, что в результате окислительно-восстановительных процессов обеспечивается возможность получения магнетита.

Полученные образцы были подвергнуты рентгенографическим исследованиям с помощью настольного порошкового дифрактометра Bruker «DZ Phaser» с кобальтовым анодом. Результаты идентификации магнетита, полученного при прокаливании металлургической пыли и активированного угля с карбонатом натрия, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и активированного угля

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	32,400	Гематит	$\alpha \cdot Fe_2O_3$	11,29
2	35,410	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	30,98
3	41,656	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	100,00
4	50,700	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	19,41
5	63,720	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	14,13
6	67,820	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	15,78
7	74,800	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	25,09

Из таблицы 2 видно, что прошло восстановление оксида железа до магнетита, а имеется некоторая часть неферромагнитной фазы $\alpha \cdot Fe_2O_3$. Однако данные по намагниченности насыщения, представленные в таблице 3, показали величину этого показателя лишь немного ниже, чем у природного магнетита, что говорит о значительном преобладании фазы Fe_3O_4 .

Таблица 3. Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли активированным углем

Виды образцов для испытания	Образец из природного магнетита	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
		1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	406,80	396,50	398,20	386,40	389,30	392,20

Результаты дифрактометрического исследования образца, полученного прокаливанием смеси металлургической пыли и отходов технического углерода с карбонатом натрия, приведенные в таблице 4, показывают наличие только фазы Fe_3O_4 .

**Таблица 4.** Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и отхода технического углерода

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	17,962	Магнетит	Fe_3O_4	9,91
2	29,579	Магнетит	Fe_3O_4	28,54
3	34,842	Магнетит	Fe_3O_4	100,00
4	36,452	Магнетит	Fe_3O_4	7,88
5	42,321	Магнетит	Fe_3O_4	22,11
6	52,500	Магнетит	Fe_3O_4	6,87
7	55,958	Магнетит	Fe_3O_4	25,41
8	61,442	Магнетит	Fe_3O_4	29,35
9	72,650	Магнетит	Fe_3O_4	3,99

Также снят мёссбауэровский спектр. Ядрам железа, находящимся в октаэдрическом положении, соответствует секстет с параметрами эффективного магнитного поля 36,8 кА/м, изомерным сдвигом 0,64 мм/с; в тетраэдрическом – 39,2 кА/м и 0,32 мм/с. Соответственно, значение изомерного сдвига отражает валентность железа, откуда следует, что в октаэдрическом положении находятся ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Большая полнота восстановления оксида трехвалентного железа до магнетита в этом случае связана, очевидно, с тем, что нанометровые частицы металлургической пыли контактируют с нанометровыми частицами технического углерода, обеспечивая большую поверхность взаимодействия. По результатам, приведенным в таблице 5, видно, что в этом случае намагниченность насыщения даже несколько превышает этот показатель для природного магнетита.

Таблица 5. Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли отходом технического углерода

Виды образцов для испытаний	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
	1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	400,20	401,13	405,20	407,10	402,30

С образцами магнетита обоих типов была приготовлена магнитная жидкость. Для этого они растворялись в соляной кислоте с отфильтрованием некоторого нерастворимого осадка и переосаждались аммиачной водой. Промытая до pH=8-9 суспензия смешивалась при температуре 95 °С с олеиновой кислотой и жидкостью-носителем, в качестве которой в данном случае был керосин (рис. 1). Характеристика полученной магнитной жидкости приведена в таблице 6.

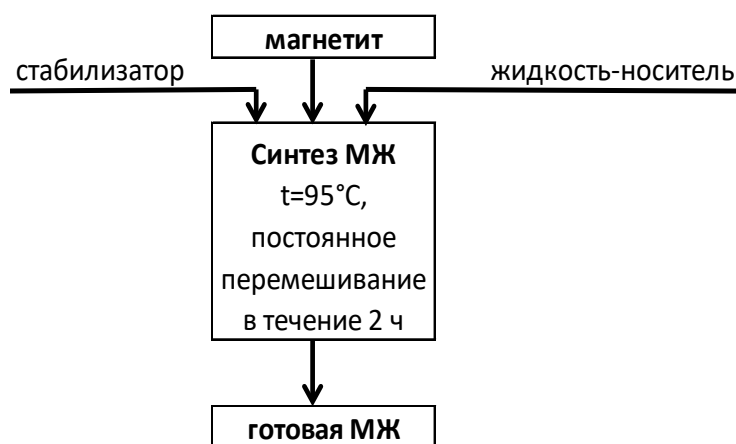


Рис. 1. Блок-схема синтеза магнитной жидкости

Таблица 6. Характеристики МЖ

№ образца	Восстановитель	Жидкость-носитель	Объемная доля магнетита, %	Намагниченность насыщения, кА/м
МЖ-1	Активированный уголь	Керосин	5,10	15,6
МЖ-2	Отход технического углерода	Керосин	6,00	16,81

Магнитные жидкости с такой величиной намагниченности насыщения вполне пригодны для очистки поверхности воды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

Литература

1. Морозов Н.А., Казаков Ю.Б. Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иваново: ИГЭУ, 2011. 264 с.
2. Gordeev V.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N. On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2014. V. 43. N 2. P. 99–103. DOI: 10.3103/S105261881402006X
3. Беляев Е.С., Ермолаев А.И., Титов Е.Ю., Тумаков С.Ф. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография. Под ред. А.С. Плехова. Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. 94 с.
4. Хоанг Ч.Т., Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А. Магнетит с модифицированной поверхностью для водочистки. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222
5. Лебедев А.В., Лысенко С.Н., Гилеев В.Г. Магнитная жидкость, стабилизированная полиметилсилоксаном, остается жидкой без несущей среды. *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 3. С. 339-345. DOI: 10.31857/S0023291220030064
6. Pshenichnikov A.F., Elfimova E.A., Ivanov A.O. Magnetophoresis, Sedimentation, and Diffusion of Particles in Concentrated Magnetic Fluids. *Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. N 18. P. 184508 DOI: 10.1063/1.3586806
7. Антоненко Т.С., Брик А.Б., Пономар В.П., Дудченко Н.А. Преобразование слабомагнитных минералов (гематит, гетит) в магнетит в водной среде солей железа (II). *Мінералогічний журнал*. 2018. Т. 40. № 2(196). С. 36-44. DOI: 10.15407/mineraljournal.40.02.036
8. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин М.А., Бажанова А.Г., Захарова И.Н., Яманин И.А., Ершова А.Н. Синтез и применение магнитной жидкости. *Сб. науч. трудов Всерос. науч. конф. «Физико-*



- химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». 14-17 сентября 2009 г. Ставрополь: СГУ, 2009. С. 7-10.*
9. **Албагачиев А.Ю., Данилов В.Д.** Магнитная жидкость в режиме гидродинамической смазки сферических поверхностей. *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2016. № 3(51). С. 90-93. DOI: 10.12737/22017
 10. **Казаков Ю.Б., Страдомский Ю.И., Морозов Н.А., Перминов С.М.** Герметизаторы на основе нанодисперсных магнитных жидкостей и их моделирование. Под общ. ред. Ю.Б. Казакова. Иваново: ИГЭУ, 2010. 180 с.
 11. **Морозов Н.А., Казаков Ю.Б.** Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иваново: ИГЭУ, 2011. 264 с.
 12. **Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В.** Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях. *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77. № 2. С. 207-213. DOI: 10.7868/S0023291215020159
 13. **Курбатов А.А., Морозов Н.А., Страдомский Ю.И., Щелькалов Ю.Я.** Моделирование процесса регенерации магнитной жидкости из омагниченных нефтепродуктов. *Вестник ИГЭУ*. 2003. Вып. 1. С. 26-30.
 14. **Соловьева О.Ю., Калаева С.З., Макаров В.М., Корогаева Т.А., Ершова А.Н.** Утилизация омагниченных нефтепродуктов в резиновых смесях и резинах. *Экология и промышленность России*. 2010. № 12. С. 22-23.
 15. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Markelova N.L., Tyukina L.A., Dubov A.Y.** Production of nanodisperse magnetite for polymer compositions to be used for various purposes. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. С. 141-145. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.25
 16. **Ершова А.Н., Калаева С.З., Макаров В.М., Захарова И.Н., Гуцин А.Г., Шипилин М.А., Шипилин А.М.** Получение магнитных жидкостей для медицинских технологий. *Сб. науч. тр. 14-й Международ. Плесской конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям*. Плес, 7-10 сентября 2010 г. С. 270-273.
 17. **Калаева С.З., Ершова А.Н., Гуцин А.Г., Макаров В.М.** Новые способы получения магнитных жидкостей для инновационных медицинских технологий. *Матер. XVI Международ. науч.-практ. конф. «Технологическое образование как фактор инновационного развития страны»*. 4-8 октября 2010 г. Ярославль: ЯГПУ им. К.Д. Ушинского, 2010. С. 276-277.
 18. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Kruchina M.A., Markelova N.L., Zakharova I.N., Ezhov A.A., Shipilin A.M.** Production of magnetite-containing composite based on iron hydroxide from underground waters to synthesize magnetic fluids. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. P. 137-140. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.24

Поступила в редакцию 19 января 2021 г.

Принята к опубликованию 22 марта 2021 г.



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В ПУЛЬСАЦИОННОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ

**И. С. Гуданов, А. Е. Лебедев, А. Б. Капранова, Т. М. Сибрина,
Е. А. Виноградова**

Гуданов И.С., канд. техн. наук; Лебедев А.Е., д-р техн. наук, профессор

Кафедра «Технологические машины и оборудование», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: gudanovis@ystu.ru, lebedevae@ystu.ru

Капранова А.Б., д-р физ.-мат. наук

Кафедра «Теоретическая механика и сопротивление материалов», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: kapranovaab@ystu.ru

Сибрина Т.М.

Кафедра «Автомобильный транспорт», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: sibrinatm@ystu.ru

Виноградова Е.А., канд. техн. наук, доцент

Кафедра «Начертательная геометрия и инженерная графика», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: vinogradovaea@ystu.ru

Ключевые слова:

математическая модель, структура потоков, пульсационный кристаллизатор, тепловой расчет, гидравлический расчет

В работе приведена математическая модель пульсационного кристаллизатора, в которую входят тепловой и гидравлические расчеты. Тепловой расчет сводится к определению расхода хладагента (охлажденного растворителя и фильтра второй ступени) для каждой секции аппарата и минимального объема секции исходя из предварительно определяемых экспериментально по секционному температурному профилю и скорости охлаждения сырьевого потока, заданного расхода сырья и хладагента, а также их начальной температуры [1]. Расчет проводится таким образом, что в случае необходимости корректируется предварительно принятое количество секций кристаллизатора. Тепловой расчет кристаллизатора проводится после определения технологических параметров процесса депарафинизации. Причем проводимый по описанной методике тепловой расчет является предварительным, т.к. в нем не учитывается обратное движение потока в аппарате при пульсации. В результате гидравлического расчета определяют: объем, частоту пульсирующего потока, необходимую массу жидкости, размер сопел, скорость сырьевой смеси в соплах, частоту пульсации и соотношение продолжительности импульса и выхлопа.



Введение

Процесс производства базовых нефтяных масел и парафинов представляет собой последовательность массообменных процессов удаления из сырья групп углеводородов и соединений, присутствие которых в масле нежелательно (асфальтосмолистых соединений, полициклических ароматических углеводородов с низким индексом вязкости, твердых парафиновых углеводородов) [2]. Наиболее значима стадия выделения твердых углеводородов (парафина и церезина), которые после соответствующей очистки также могут служить товарной продукцией.

Технология депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей, осуществляемая на типовых установках, так же как и аппаратное оформление этого процесса, не претерпели принципиальных изменений за последние 30-40 лет. Длительная промышленная эксплуатация этих установок показала ряд недостатков применяемой технологии и используемого оборудования.

Конкуренцию классической депарафинизации, основанной на кристаллизации с последующим фильтрованием, может составить лишь каталитическая депарафинизация. Однако она хорошо себя зарекомендовала лишь по отношению к синтетическим маслам, производство которых еще не достигло в нашей стране желаемого уровня развития.

Используемое в процессах депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей кристаллизационное оборудование (регенеративные и испарительные скребковые кристаллизаторы) и соответствующая технология получения парафиновых суспензий способствуют образованию высокодисперсной кристаллической структуры выделяющейся твердой фазы. Фильтрационные характеристики таких суспензий определяют пониженные отборы депарафинизированного масла и повышенное содержание масла в парафинах и церезинах. Связанная с этим необходимость увеличения кратности растворителя к сырью для достижения заданных показателей приводит к росту энергозатрат на его регенерацию.

Применение при депарафинизации и обезмасливание барабанных вакуумных фильтров не позволяет интенсифицировать эту стадию указанных процессов. Качество и скорость отделения жидкой фазы полностью определяются фильтрационными характеристиками суспензии, зависящими от предыдущей стадии процесса – кристаллизации. Попытки модернизации этого оборудования, оптимизации режима фильтрования и применения новых фильтрующих материалов не привели к существенному повышению отборов депарафинизированного масла и улучшению качества парафинов (церезинов). Кроме этого, применяемое в настоящее время кристаллизационное и фильтровальное оборудование является сложным по конструкции, металлоемким и требующим значительных затрат при эксплуатации, обслуживании и ремонте.

Перспективным направлением по праву следует считать разработку кристаллизационного оборудования с пониженным расходом хладагента, обладающего более простой конструкцией, которое позволяло бы формировать в суспензии легко выделяемые кристаллы [3-5]. Логичными стали отказ от сложных скребковых валов и сосредоточение внимания на аппаратах колонного типа.



Так, одними из первых внедрение на практике нашли колонны, в рабочем пространстве которых расположены ситчатые тарелки провального типа (без переливных патрубков), а движущимся потокам жидкостей сообщается дополнительная энергия за счет использования пульсационных устройств или воздушного перемешивания [6]. При оценке эффективности использования того или иного способа интенсификации процесса взаимодействия в тарельчатых колоннах важно определить, какой эффект достигается по сравнению с тарельчатой колонной аналогичной конструкции, но без применения дополнительной энергии [7]. В связи с этим необходимо рассмотреть явления гидродинамики и массообмена в колонне с провальными тарелками при условии, что величина сил инерции, дробящих капли жидкостей, определяется в основном разностью удельных весов жидкостей [8].

Пульсационные кристаллизационные колонны – один из основных типов аппаратов, на которых базируется современная технология производства чистых веществ, не содержащих высоkozастывающих компонентов. Поскольку спрос на такие вещества возрастает, естественно, увеличивается и интерес к пульсационным колонным аппаратам. Однако довольно широко распространено предубеждение против колонн, основанное на некоторых сомнениях в эффективности аппаратов промышленного масштаба. Это вызвано тем, что гидродинамика колонн большого диаметра отличается от гидродинамики лабораторных установок и не моделируется ими. Все это лишь подогревает интерес к моделированию процессов в пульсационных аппаратах с помощью программно-вычислительных средств – главного надёжного инструмента численного анализа.

Пульсационный кристаллизатор – газожидкостная колонна, математическая модель которой строится на балансовых уравнениях.

Тепловой расчет кристаллизатора смешения сводится к определению расхода хладагента (охлажденного растворителя и фильтрата второй ступени) для каждой секции аппарата и минимального объема секции исходя из предварительно определяемых экспериментально посекционного температурного профиля и скорости охлаждения сырьевого потока, заданного расхода сырья и хладагента, а также их начальной температуры [1].

Расчет проводится таким образом, что в случае необходимости корректируется предварительно принятое количество секций кристаллизатора.

Экспериментальная часть

Удельная теплоемкость сырьевой смеси является функцией двух переменных: концентрации сырья в растворе и температуры. Характер этой зависимости одинаков для всех видов парафинсодержащего сырья, однако конкретные значения зависят от содержания парафинов в сырье, его фракционного состава и используемого в процессе растворителя. Поэтому необходимый для расчета набор данных по теплоемкости сырьевой смеси определяется экспериментально в каждом случае.

Схема секции кристаллизатора с обозначением основных потоков показана на рис. 1.



Тепловой баланс i -й секции запишется в виде

$$G_{i-1} \cdot C(x, T)_{x=x_{i-1}} \cdot T_{i-1} + G_{x,i} \cdot C_x \cdot T_x = G_i \cdot C(x, T)_{x=x_i} \cdot T_i, \quad (1)$$

где G_{i-1}, G_i – расход сырьевой смеси на входе и выходе i -й секции, кг/с;

$C(x, T)_{x=x_{i-1}}, C(x, T)_{x=x_i}$ – удельная теплоемкость сырьевой смеси на входе и выходе i -й секции при соответствующей концентрации сырья и температуре, Дж/(кг·°C);

T_{i-1}, T_i – температура на входе и выходе i -й секции, °C;

$G_{x,i}$ – расход хладагента (растворителя или фильтрата второй ступени) в i -ю секцию, кг/с;

C_x – теплоемкость хладагента, Дж/(кг·°C);

T_x – температура хладагента, °C.

Концентрации сырья в смеси на входе и выходе в i -й секции равны:

$$x_{i-1} = G_c / (G_c + \sum_{j=1}^{j=i-1} G_{x,j}), \quad (2)$$

$$\left(\begin{array}{l} i = 1, 2, 3, \dots, M \\ j = 1, 2, 3, \dots, i \end{array} \right)$$

$$x_i = G_c / (G_c + \sum_{j=1}^{j=i} G_{x,j}), \quad (3)$$

где G_c – расход сырья, кг/с;

M – количество секций в кристаллизаторе.

Теплоемкость сырьевой смеси при различных температурах и концентрациях сырья представляется в виде двухмерного массива. Посекционный расход растворителя определяется следующим образом: по предварительно принятой величине расхода хладагента $G_{x,j}$ по уравнению (3) рассчитывается концентрация x_i , соответствующее значение теплоемкости определяется из указанного массива интерполяцией; значения $G_{x,j}$ подставляются в уравнение (1). Дальнейший расчет ведется методом последовательных приближений до достижения заданного расхождения между левой и правой частями уравнения (1).

$$G_i = G_{j-1} + G_{x,j} \text{ и } C(x, T)_{x=x_i}. \quad (4)$$

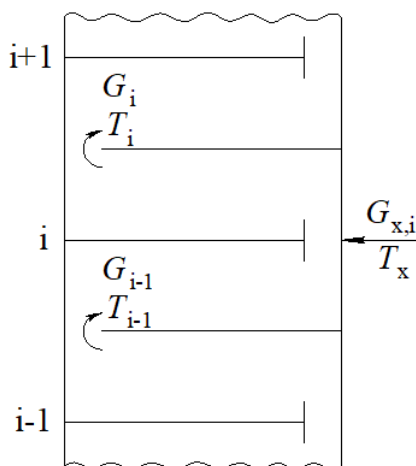


Рис. 1. Схема секции кристаллизатора пульсационного смещения с обозначением основных потоков



Тепловой расчет кристаллизатора проводится после определения технологических параметров процесса депарафинизации. Причем проводимый по описанной методике тепловой расчет является предварительным, т.к. в нем не учитывается обратное движение потока в аппарате при пульсации. Поток сырьевой смеси в секциях G_i принят однонаправленным. Коррекция температурного профиля в кристаллизаторе с учетом влияния возвратно-поступательного движения, обусловленного пульсацией среды в аппарате, производится после гидравлического расчета, в результате которого определяют объем и частоту пульсирующего потока. В процессе гидравлического расчета также определяется необходимая масса жидкости, совершающей колебательные движения в пульсационной камере, размер сопел и скорости сырьевой смеси в соплах исходя из заданного расхода сырья и рассчитанного посекционного расхода растворителя, частоты пульсации и соотношения продолжительности импульса и выхлопа.

Скорость движения смеси в соплах и производительность пульсационной системы должны при этом обеспечивать требуемую интенсивность перемешивания в секциях кристаллизатора.

Схема аппарата для гидравлического расчета с обозначением соответствующих потоков приведена на рис. 2.

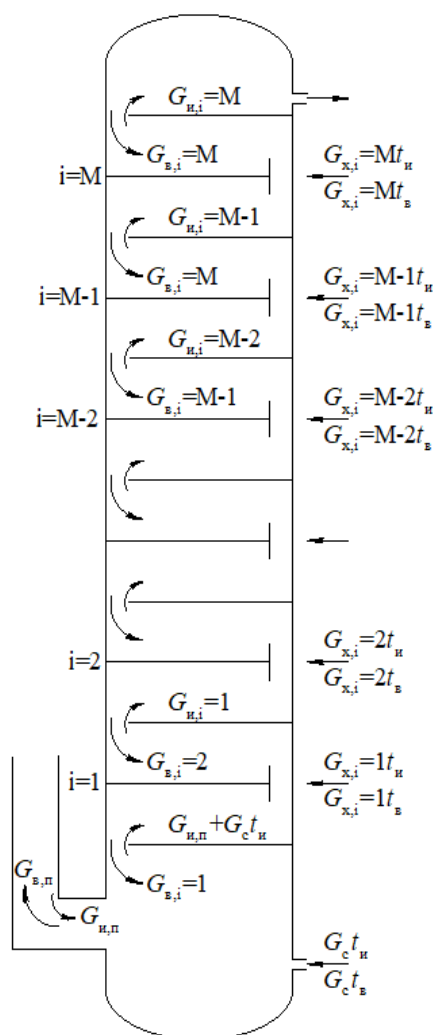


Рис. 2. Схема потоков в кристаллизаторе пульсационного смешения для гидравлического расчета (обозначения в тексте)



Для создания возвратно-поступательного движения в соплах масса сырьевой смеси, выходящей при импульсе из M -й секции, должна быть такой, чтобы размах колебаний в верхней части аппарата соответствовал сумме масс суспензии, выходящей через сливной штуцер кристаллизатора, равной суммарному поступлению сырья и растворителя в колонну за полный цикл пульсации $t_{и} + t_{в}$ ($t_{и}, t_{в}$ – продолжительность импульса и выхлопа, соответственно

$$(G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})(t_{и} + t_{в}), \quad (5)$$

и некоторой минимальной величины $G_{в, \min}$ (кг), превосходящей в заданное количество раз массу растворителя, поступающего в M -ю секцию за время выхлопа $G_{x,i=M} \cdot t_{в}$. Эти два условия обеспечивают то, что за время импульса происходит выход из кристаллизатора количества суспензии, соответствующего производительности аппарата за полный цикл пульсации, а за период выхлопа происходит обратный переток жидкости в верхнем сопле, в заданное количество раз превосходящий массу растворителя (наибольшую из всех секций), поступающего в это сопло. Второе условие выбрано с учетом того, что при выхлопе масса перетекающей через сопла жидкости нарастает вниз от секции к секции, а количество растворителя, подаваемого в эти секции, снижается (это будет показано в приведенных ниже результатах теплового расчета).

Следовательно, задавшись

$$G_{в, \min} = k \cdot G_{x,i=M} \cdot t_{в}, \quad (6)$$

получим

$$G_{и,i=M} \cdot G_{в, \min} + (G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})(t_{и} + t_{в}), \quad (7)$$

где $G_{и,i=M}$ – масса суспензии, выходящей при импульсе из M -й секции, кг.

Тогда необходимая масса жидкости, вытесняемой из пульсационной камеры при импульсе, удовлетворяющая приведенным выше условиям (с учетом того, что масса перетекающей через сопла суспензии нарастает снизу вверх от секции к секции), кг, равна

$$G_{и,п} = G_{и,i=M} - (G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})t_{и}. \quad (8)$$

Соответствующий объем жидкости, совершающей колебания в пульсационной камере, m^3 :

$$V_{и,п} = G_{и,п} / \rho, \quad (9)$$

где ρ – средняя плотность сырьевой смеси в аппарате, $кг/м^3$.

Масса перетекающей через сопла суспензии в i -й секции, кг, равна

$$G_{и,i} = G_{и,п} + (G_c + \sum_{j=1}^i G_{x,j})t_{и}. \quad (10)$$

При выхлопе масса перетекающей через сопла суспензии в i -й секции равна

$$G_{в,i} = G_{в, \min} + \sum_{j=M}^i G_{x,j} \cdot t_{в}. \quad (11)$$



Масса жидкости, поступающей в пульсационную камеру при выхлопе, кг:

$$G_{в,п} = G_{в,i=1} + G_c \cdot t_{в}. \quad (12)$$

Выполнение условия $G_{и,п} = G_{в,п}$ является подтверждением справедливости проведенных расчетов. Так как наибольшая масса перетекающей в сопле смеси приходится на M -ю секцию при импульсе, площадь сечения сопла рассчитывается по формуле

$$F_c = G_{и,i=M} / (t_{и} \cdot \rho \cdot W_{\max}), \quad (13)$$

где F_c – площадь сечения сопла, м²;

W_{\max} – максимальная допустимая скорость движения потока в соплах, м/с.

Тогда радиус патрубка сопла, м, равен

$$R_c = 0,5(F_c/0,39). \quad (14)$$

Скорость движения сырьевой смеси в i -м сопле при импульсе и выхлопе равна

$$W_{и,i} = G_{и,i} / (F_c \cdot \rho \cdot t_{и}). \quad (15)$$

$$W_{в,i} = G_{в,i} / (F_c \cdot \rho \cdot t_{в}). \quad (16)$$

Пульсационное перемешивающее устройство должно обеспечивать заданную интенсивность перемешивания. В случае секционированного аппарата интенсивность перемешивания, с, может быть оценена скоростью течения жидкости в сопле и отношением объема секции к производительности пульсационного перемешивающего устройства:

$$I = V_0 / (V_{и,п} \cdot f), \quad (17)$$

где f – частота пульсации (колебаний уровня в пульсационной камере), 1/с;

V_0 – объем секции аппарата, м³.

В случае невыполнения условия заданной интенсивности перемешивания корректируется объем $V_{и,п}$ с последующим расчетом по формулам (6)–(16). Значения частоты пульсации f и соотношения продолжительности импульса и выхлопа $t_{и}$ и $t_{в}$ принимаются по рекомендациям для пульсационного перемешивания в колонных аппаратах. Величина k (в формуле (6)), максимальная скорость движения смеси в соплах W_{\max} и критерий интенсивности перемешивания I определяются экспериментально.

Расходы потоков в секции принимаются по данным теплового расчета. К гидравлическому расчету относится расчет пульсационной системы кристаллизатора. Схема для расчета пульсационной системы показана на рис. 3. Для обеспечения требуемого режима колебаний жидкости в системе (пульсационная камера, соединительный трубопровод, кристаллизатор) разность уровней в аппарате и пульсационной камере должна обеспечивать перемещение сырьевой смеси в течение времени выхлопа $t_{в}$. Формула для определения величины разности уровней получена из соответствующих уравнений:



$$H_{\text{ст}} = \sum_{i=1}^M G_{B,i}^2 / (2gM\rho^2 t_B^2) [1/(\mu_n \cdot \omega_n)^2 + 1/(\mu_n \cdot \omega_n)^2] + W^2 / (2g) (1 + \lambda L/d + \Sigma \varphi), \quad (18)$$

где μ_n и μ_n – коэффициент расхода сопла и перетока;

ω_n и ω_n – площадь сопла и перетока соответственно, м^2 ;

W – скорость движения жидкости (во время выхлопа) в трубопроводе, соединяющем пульсационную камеру с кристаллизатором, м/с ;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}^2/\text{с}$;

λ – коэффициент трения;

L – длина трубопровода от пульсационной камеры до кристаллизатора, м ;

d – диаметр трубопровода, м ;

$\Sigma \varphi$ – сумма коэффициентов местных сопротивлений в трубопроводе.

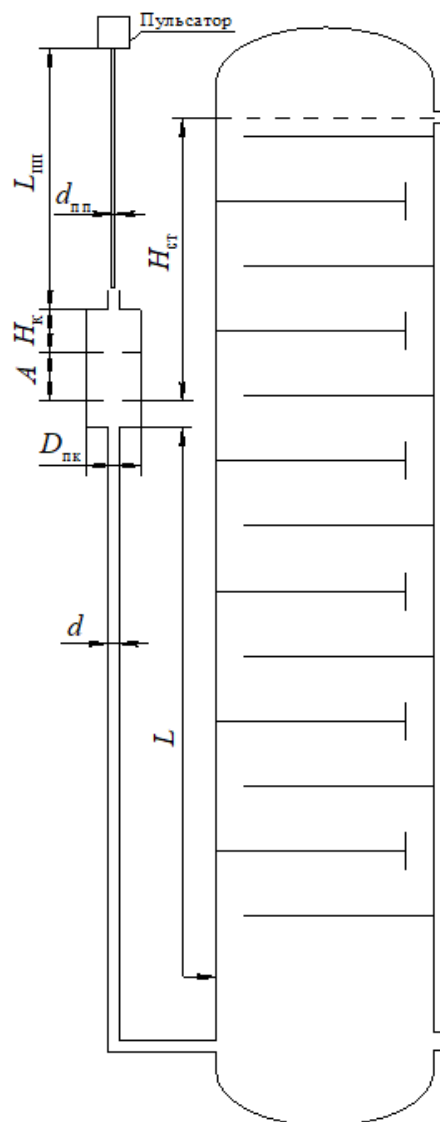


Рис. 3. Схема кристаллизатора пульсационного смешения для расчета пульсационной системы

Остальные обозначения приведены ранее. То есть потеря напора при перемещении смеси из кристаллизатора в пульсационную камеру в течение выхлопа складывается из



потери напора на истечение через «насадки» – сопла и «отверстия в плоской стенке» – перегородки в перегородках и потери напора в трубопроводе, соединяющем пульсационную камеру и кристаллизатор.

Следует отметить, что давление над уровнем жидкости в кристаллизаторе и давление в выхлопной линии принимаются равными атмосферному. Давление инертного газа для перемещения сырьевой смеси вверх по кристаллизатору (во время импульса) должно быть не меньше величины давления столба жидкости, обусловленного наличием разности уровней в корпусе и пульсационной камере и потерей напора на преодоление гидравлических сопротивлений системы.

Давление на преодоление сопротивления трубопровода и корпуса рассчитывается по аналогии с определением этой величины во время выхлопа:

$$P_r = \rho \cdot g \left\{ \sum_{i=1}^M G_{н,i}^2 / (2 \cdot g \cdot M \cdot \rho^2 \cdot t_{и}^2) [1 / (\mu_n \cdot \omega_n)^2 + 1 / (\mu_n \cdot \omega_n)^2] + W^2 / (2g) (1 + \lambda L/d + \sum \varphi) \right\} \quad (19)$$

Тогда давление импульса должно быть не меньше

$$P_{и} = P_r + \rho g \cdot H_{ст}. \quad (20)$$

Общий расход газа (кг/ч) на пульсацию определится по формуле

$$Q_{п} = 3600 \rho_n \cdot f [V_{п,тр} (P_{max}/100 - 1) + V_{имп} \cdot P_{max}/100], \quad (21)$$

где ρ_n – плотность газа при нормальных условиях, кг/м³ (для инертного газа установок депарафинизации и обезмасливания, включающего в основном азот и углекислый газ, расчетная плотность 1,4 кг/м³;

$V_{п,тр}$ – объем пульсационного тракта, м³;

$V_{имп}$ – объем импульса в пульсационной камере, м³;

P_{max} – абсолютное давление пульсации, кПа.

Причем P_{max} находится как сумма атмосферного давления (в кПа) и давления $P_{и}$, определяемого по формуле (20):

$$P_{max} = P_a + P_{и}. \quad (22)$$

Объем импульса равен (см. рис. 2):

$$V_{имп} = 0,785 \cdot A \cdot D_{пк}^2, \quad (23)$$

где A – размах колебаний среды в пульсационной камере, м;

$D_{пк}$ – диаметр пульсационной камеры, м.

Объем пульсационного тракта определяется как сумма объема пульсопровода (трубопровода, соединяющего пульсатор с пульсационной камерой) и свободного объема пульсационной камеры, не заполняемого жидкостью:

$$V_{п,тр} = 0,785 (L_{пп} \cdot d_{пп}^2 + H_n \cdot D_{пк}^2), \quad (24)$$

где $L_{пп}$, $d_{пп}$ – длина и диаметр пульсопровода, м;

H_n – высота незаполняемой части пульсационной камеры, м.



Таким образом, расчет пульсационной системы, являющейся частью гидравлического расчета, выполняется для определения давления инертного газа, необходимого для осуществления пульсации, и высоты установки пульсационной камеры (по отношению к уровню суспензии в кристаллизаторе).

Исходя из потребляемого количества инертного газа $Q_{\text{п}}$, давления газа на пульсацию $P_{\text{и}}$ и частоты пульсации f рассчитываются параметры пульсатора. Для оценки энергозатрат на пульсацию определяют удельный расход энергии на сжатие газа и расчетную мощность на нагнетание.

Удельный расход энергии на адиабатическое сжатие газа [4], Дж/кг, равен

$$L_{\text{ад}} = k/(k-1) \cdot R \cdot T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right], \quad (25)$$

где $k = C_p/C_v$, для азота $k = 1,4$;

R – универсальная газовая постоянная, для азота $R = 297$ Дж/(кг·К);

T_1 – температура газа, К;

P_2, P_1 – абсолютное давление на выкиде и приеме компрессора соответственно, кПа.

Тогда расчетная мощность на нагнетание газа, кВт:

$$N = Q_{\text{п}} \cdot L_{\text{ад}} / (3600 \cdot 1000 \cdot \eta), \quad (26)$$

где η – коэффициент полезного действия компрессора.

Как указывалось выше, после гидравлического расчета производится уточнение температурного профиля в кристаллизаторе с учетом пульсации среды в нем. Температура в i -й секции определяется из уравнения ее теплового баланса за некоторый период t (уравнение получено после некоторых упрощений):

$$T_i = (G_{B,i+1} \cdot T_{i+1} \cdot f + G_{и,i-1} \cdot T_{i-1} \cdot f + G_{x,i} \cdot T_{x,i}) / [f(G_{и,i} + G_{B,i})], \quad (27)$$

где $T_{x,i}$ – температура хладагента, подаваемого в данную секцию.

Остальные обозначения приведены выше по тексту и на рис. 2 и 3. Для первой секции $i=1$ температура определяется по формуле

$$T_{i=1} = (G_c T_c + G_{в,п} T_{i=2} f) / (G_{и,п} \cdot f), \quad (28)$$

где T_c – температура сырья.

Расчет ведется от секции $i=M$, где температура не зависит от пульсации потока и определяется только конечным количеством хладагента и его температурой, до секции $i=1$. Методом последовательных приближений расчет температуры от секции к секции повторяется до тех пор, пока разность между последовательно определенными значениями температуры в 1-й секции не сводится к заданной величине.

По приведенным методикам теплового и гидравлического расчета кристаллизатора, основанным на разработанных математических моделях соответствующих процессов, определяются оптимальные размеры секций аппарата и их количество, режимы



подачи хладагента в аппарат и пульсации, обеспечивающие заданную скорость охлаждения сырьевого потока и интенсивность перемешивания в секциях.

Литература

1. Яковлев С.П. Производство базовых масел и парафинов с применением струйной и пульсационной техники: дис... д-ра техн. наук. Москва. 1999. 280 с.
2. Ляпин А.Ю., Астахов А.В., Михалев Ю.П. Исследование температуры кристаллизации парафинов в нефти с целью уменьшения образования асфальтосмолопарафиновых отложений. *Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2017. Т. 7. № 6. С. 28-35.
3. Шавалиев И.О., Белоусова О.Ю., Кутепов Б.И., Япаев Р.Ш. Совершенствование процесса депарафинизации рафинатов на масляном производстве. *Башкирский химический журнал*. 2016. Т. 23. № 2. С. 66-70.
4. Грушова Е.И., Карпенко О.В., Лабкович О.В., Аль-Разуки А.А. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов. *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. 2015. № 4. С. 126-129.
5. Гуданов И.С., Лебедев А.Е. Струйные аппараты в химической технологии: Монография. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2019. 92 с.
6. Захаров Е.И., Карпачева С.М. О гидродинамике экстракционных пульсационных колонн с насадкой КРИМЗ на системах с вязким экстрагентом. *Цветные металлы*. 1973. № 2. С. 53-57.
7. Романова М.Н., Лебедев А.Е., Лебедев Д.В. Моделирование начальной области образования эмульсии. *Инженерный вестник Дона*. 2019. № 1.
8. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 9-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1981. 560 с.
9. Химия ядерного горючего. М.: Госхимиздат, 1956. 552 с.

Поступила в редакцию 15 декабря 2020 г.

Принята к опубликованию 15 марта 2021 г.



RENAL STONES: CLASSIFICATION, STRUCTURE, METHODS OF ANALYSIS

**A. V. Kustov, A. I. Strelnikov, E. V. Lyalyakina, M.A. Moriganov,
T. V. Kustova**

Kustov, A.V., Doctor of Chemical Sciences

Joint Physical-Chemical Center for Solutions, Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya ul., 1, Ivanovo, Russia, 153045

E-mail: kustov@isuct.ru

Strelnikov, A.I., Doctor of Chemical Sciences, Professor

Department of Urology and Faculty Surgery, Ivanovo State Medical Academy, Sheremetevskiy ave., 8, Ivanovo, Russia, 153012

E-mail: strelnikovprof@gmail.com

Lyalyakina, E.V., Moriganov, M.A.

Ivanovo Regional Hospital, ul. Lubimova, 1, Ivanovo, Russia, 15300

E-mail: okb-lab@ivanovo.ru

Kustova, T.V., PhD of Chemical Sciences

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: kustova_tv@isuct.ru

Keywords:

urolithiasis, high recurrence, classification and composition of renal stones, methods of analysis of mineralogical and chemical composition of calculi

This review deals with the analysis of our own and most important published data, focuses on physical chemical methods for studying the structure, quantitative chemical and mineralogical analysis of renal stones and the relationship of their physicochemical characteristics with the risk factors of urolithiasis, metabolic and genetic disorders occurring for a particular patient. We have shown that renal stones reveal a complex organization, can contain many chemical compounds, a number of which form stable mineralogical phases of a certain structure. The main types of urinary stones are considered and it is pointed out that the methods of analytical chemistry, elemental and X-ray spectral microanalysis can be used for studying the structure of renal calculi. However, they do not provide the information about their mineralogical composition and microstructure, which is important for diagnostic tasks. In contrast, the methods of scanning electron microscopy as well as the methods of polarization microscopy, FTIR spectroscopy and X-ray phase analysis reveal undeniable advantages for analyzing these species and allow to show how the information of texture of the stone surface and the appearance of certain mineralogical phases helps to clarify the cause of stone formation in the body and prescribe an appropriate treatment.



Introduction

Urolithiasis or kidney stone disease (KSD), associated with the formation and growth of organo-inorganic deposits in the urinary system, continues to be an important medical and social problem, affecting, it is believed, from 1 to 20% of the world's population [1]. In many industrially developed countries of Europe, the incidence of urolithiasis exceeds 10% [1, 2], and epidemiological studies in recent years have noted a persistent trend towards an increase in the incidence of urinary stones among the population. In particular, the number of newly diagnosed cases of kidney stone disease per 100 thousand people in the Russian Federation in the period from 2002 to 2014 increased by 25% [2], and in the USA, Western Europe and, especially, in the countries of the Middle East, it is still even more significant [1, 3]. An increase in the incidence of urolithiasis and an increase in recurrence, averaging 50-75% over a 10-year period [1, 4], significantly increase the costs of outpatient and inpatient treatment of patients, calling for conceptual changes in the strategy of treatment of urolithiasis. Taking into account that the kidney stone disease has a pathogenetic relationship with nephrocalcinosis, diabetes, atherosclerosis [5], and, judging by recent data, with bladder tumors [6], the absence of simple and effective approaches to diagnosis and conservative therapy of urolithiasis, based on information about the mineralogical and chemical composition of stones, features of their structural organization daily excretion of inhibitors and promoters of stone formation, creates objective difficulties in identifying the causes of the disease, prescribing an adequate approach to treatment and correction of metabolic disorders and risk factors in order to reduce the frequency of recurrent stone formation and the threat of development of the above comorbid pathological conditions [5].

The cornerstone of all diagnostic measures is the quantitative determination of stone composition [7], which in domestic clinics is either not performed or limited to semi-quantitative determination of the main anions (phosphates, oxalates, urates) that make up the stone salts. As the results of many studies show, in most cases it is not enough to establish the causes of stone formation and prescribe the appropriate metaphylactic treatment [1, 7]. Firstly, as can be seen from Table 1, the stones may contain several minerals simultaneously giving urate, phosphate or oxalate ions in solution, and thus it is impossible to establish the composition of salt, knowing only the anion.

Secondly, even knowledge of the chemical composition of the concrement tells very little about the metabolic abnormalities and KSD risk factors that caused the formation of the concrement. Indeed, hydroxyapatite (HA)-based phosphate stones form predominantly in slightly acidic or neutral urine and are often associated with renal tubular acidosis (7, 8). In contrast, struvite and carbonatapatite stones (also phosphate) formed in severe alkalization caused by infection of the urinary tract with urease-producing bacteria [7,8]. It is not difficult to demonstrate that a similar picture is observed in the analysis of urate and calcium-oxalate stones [9-12].

**Table 1.** Varieties and chemical composition of the main minerals most commonly found in urinary stones [3]

Mineral	Chemical Name	Formula
	Uric acid	$C_5H_4N_4O_3$
	Uric acid dihydrate	$C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$
	Ammonium dihydrogenurate	$C_5H_7N_5O_3$
	Sodium hydrogenurate monohydrate	$NaC_5H_3N_4O_3 \cdot H_2O$
	Cystine	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$
	Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$
	2,8 - dihydroxyadenine	$C_5H_5N_5O_2$
Whewellite	Calcium oxalate monohydrate	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$
Weddellite	Calcium oxalate dihydrate	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$
Whitlockite	Tricalcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$
Hydroxyapatite	Pentacalcium hydroxyphosphate	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Carbonate apatite	Basic calcium phosphate with carbonate	$Ca_{4,75}(PO_4)_{2,65}(OH)_{0,85}(CO_2)_{0,35}$
	Octacalcium phosphate	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$
Newberite	Magnesium hydrophosphate trihydrate	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
Struvite	Magnesium ammonium phosphate hexahydrate Magnesium ammonium phosphate monohydrate	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$
Brushite	Calcium hydrophosphate dihydrate	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Calcite, waterite, aragonite	Calcium carbonate	$CaCO_3$
Opal, tridymite	Silicon dioxide	SiO_2
Gypsum	Calcium sulfate dihydrate	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Bobierite	Trimagnesium phosphate octahydrate	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Gopeite	Zincphosphate hexahydrate	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Monetite	Calcium hydrophosphate	$CaHPO_4$
	Trimagnesium orthophosphate pentahydrate	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$
Gannaite	Trimagnesium ammonium phosphate octahydrate	$Mg_3(NH_4)_2H_4(PO_4)_4 \cdot 8H_2O$
Monohydroxicalcite	Calcium carbonate monohydrate	$CaCO_3 \cdot H_2O$
Humboldtite	Ironoxalate dihydrate	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Recent data (see [10-12] and references there), including our own clinical and laboratory studies [12], show that the relationship of a number of metabolic disorders with the mineralogical composition and texture of calcium oxalate mono- and dihydrate-based stones is established quite definitely. In particular, studies in France, Italy and Russia have reliably established that stones containing large amounts of calcium oxalate dihydrate are typical for younger patients and are associated with severe hypercalciuria and hypocyturia (rapid crystallization), whereas in patients with calcium oxalate monohydrate stones the deviations are markedly weaker (slow crystallization) and are often associated with hyperoxaluria. Thus, it is obvious that the quantitative determination of all mineralogical phases of calculi is extremely important for proper diagnosis of the stone formation causes and development of an effective scheme of metaphylactic therapy to prevent recurrence of urolithiasis.

Classification and structure of urinary stones

So, urinary stones are solid organo-inorganic formations of biological origin localized in the urinary system [8, 13-15]. The vast majority of urinary stones consist of crystals of organic



or inorganic nature, bound by the so-called matrix [8, 15, 16], consisting of organic substances soluble in urine - proteins, glycosaminoglycans, phospholipids, etc. [13-16]. Usually, the proportion of matrix, additionally binding crystallites, varies at the level of 2-5% of the stone weight and very rarely reaches higher values [15, 16].

Although in the domestic clinical practice the simplified terminology is still used, classifying the concrements according to the salt anions and dividing them into oxalates, phosphates, urates and their mixtures (see above) [2, 8], nowadays the mineralogical classification of urinary concrements is generally recognized [13-15], according to which the stones are classified by the main mineral contained in the stone. The most common chemical compounds of organic and inorganic nature, which are the structural elements of human urinary stones, are listed in Table 1. One of the leading experts in the study of the structure of urinary tract deposits H. Schubert has analyzed more than 100 000 urinary stones and discovered 145 different combinations of minerals [13, 15] that make up the concrements. However, it turned out that only 25 combinations (types) of stones have a frequency above 0.1% and only 13 above 1% [15]. Calcium oxalate hydrate stones, often with an admixture of apatite, are the most common in the human population. More than 75% of patients with KSD have them. Most of these stones are either pure calcium oxalate monohydrate (COM) or monohydrate with some amount of calcium oxalate dihydrate (COD) and/or hydroxyapatite.

2.1. Stones based on calcium oxalate hydrates

Calcium oxalate hydrate stones are the most common type of urinary stone. As seen in Fig. 1 a, b, this type of stones has a dense touch, round or irregular shape, often with a spiky surface, and in many patients, they are stained due to adsorption of blood heme decomposition products in the urine.

Among calcium oxalate hydrates it is customary to distinguish two forms of minerals (see Table 1): Whewellite (calcium oxalate monohydrate, COM, $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) and weddellite (calcium oxalate dihydrate, COD, $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A number of studies have reported the presence of calcium oxalate trihydrate (COT) in a number of stones, but this view is still not generally accepted [15]. Nevertheless, in the X-ray phase analysis of one stone in a patient from Ivanovo region, we clearly observed a sufficiently large amount of CCH in a mixed calcium-oxalate stone. Thermo-dynamically stable COM. Often in mixed COM + COD stones there is a situation where the unstable COD loses one water molecule over time, gradually changing to the more stable COM., markedly dominates the prevalence of the two forms of calcium-oxalate stones. This transformation can to some extent complicate the diagnosis of metabolic disorders, based on the mineralogical composition of the stone, because different metabolic disorders are responsible in principle for the formation of stones based on COM and COD [10-12].

2.2. Stones based on calcium and magnesium phosphates

Among phosphate stones there are stones associated and not associated with urinary infection [7, 8, 15, 17]. The most dangerous for the urinary tract is infected struvite stones (Fig. 1, d), often mixed with carbonate apatite, which are formed due to pathogenic microorganisms that produce urease and break down the urea in the urine.



Struvite stones are formed only in an alkaline environment, when the pH of the urine does not fall below six (8, 17). Due to infection, the urine is oversaturated with magnesium, ammonium, phosphate and often calcium. Because of a significant shift in pH to the alkaline region, deposits are precipitated as crystals of phosphorus- and ammonium salt - struvite, often together with carbonate apatite [17, 18]. Struvite is formed only in infected urine (the most complete list of gram-positive, gram-negative bacteria and yeasts is given in [17]), it increases in size very quickly, often forming coral stones (see Fig. 1, d). Sometimes when staying in the urinary system for a long-time struvite is partially or completely transformed into newberite [15]. There have been many clinical cases in which urease-producing bacteria have led to the formation of coral stones occupying the entire renal pelvis within one to two months [17]. Treatment of struvite urolithiasis, along with antibiotic therapy and urine acidification, involves the mandatory removal of all stone fragments from the urinary tract [7, 8, 17]. Struvite stones are most common in Great Britain and, oddly enough, in Belarus [3].



Fig. 1. Morphology of the most common urinary stones: a - KOM; b - KOD; c - brushite; d - coral-shaped stone based on struvite and carbonate apatite (CA); e - uric acid stone (AK) [15].



As for carbonate apatite, its presence in concrements is not always associated with urinary infection and may be a consequence of distal renal tubular acidosis (RCA) [8, 18]. Nevertheless, recent studies have shown [18] that there is a linear relationship between the degree of carbonization of apatite and the number of bacterial imprints per surface unit of concrements. In many cases, the authors [18] managed to identify the microorganisms contributing to stone formation. In particular, *E. coli* was found not to break down urea and not to alkalize the urine, but the presence of bacteria significantly reduces the level of citrate ions in the urine and contributes to the appearance of hydroxyl and carbonate apatite crystals [18]. It is concluded that bacterial infection, often latent in the past, regardless of the ability of bacteria to produce urease, contributes to the formation of phosphate stones based on apatite with varying degrees of carbonization. This largely explains the fact that apatite stones are much more common in women than in men, in whom urinary infection is simply less common [18]. Thus, the presence of carbonate apatite in the stone in many cases indicates a pre-existing or current urinary infection, which makes it necessary to investigate the urine culture for pathogenic microflora.

Hydroxyapatite, and especially brushite stones (see Fig. 1, c) are formed in more acidic urine (brushite in general in a narrow range of pH = 6.4-6.8 [8]) and are usually not associated with urinary infection, although as noted above, *E. coli* can cause nucleation and aggregation of hydroxyapatite crystals. The most probable reasons of brushite stones formation (see Table 1) are PKA and hyperparathyroidism [7]. It became fashionable to explain formation of apatite and mixed phosphate-oxalate stones for the last years by nanobacteria activity (see [8, 19, 20]). Brushite stones are found in only 1-2% of patients, but their frequency continues to increase [8, 15] and, most importantly, these concrements show an extremely high recurrence rate. In this regard, the presence of even small amounts of brushite in a stone should serve as a trigger for extended diagnostic and metaphylactic measures aimed at preventing recurrence of KSD [7]. Either the other phosphate minerals listed in Table 1 practically do not form independent urinary stones and occur as products of transformation of the chemical compounds described above, or as small admixtures to apatites or calcium oxalate hydrates.

2.3. Stones of uric acid and its derivatives

Concretions consisting of uric acid, its hydrates or salts are commonly referred to as urates. Urate stones (see Fig. 1, e) are observed in 10-15% of patients and belong to organic deposits, because there are no such deposits outside the body [8, 13, 15]. The main mineral of urate stones is uric acid; its monohydrate is extremely rare [21]. Dihydrate stones or stones with dihydrate admixture to anhydrous uric acid are most common in very acidic urine [22]. With the exception of infected ammonium urate [8, 15] stones from uric acid salts are very rare; sometimes uric acid salts are present as peripheral impurities in stones from uric acid. Because uric acid crystals often act as a matrix for the formation of calcium oxalate hydrate stones, promoting the precipitation of COM, uric acid or its salts are often found in the core of calcium oxalate concretions [23]. In most cases, urate stones are yellowish or yellow-red, round, slightly roughened stones of dense consistency. Sometimes they form coral-like structures. The common reasons for the formation of uninfected urate stones are increased excretion of uric acid (disorders of purine metabolism), high osmolarity of urine and, most importantly, its daily pH profile sharply shifted to the acidic area (uric acid diathesis) [24].



2.4. Cystine stones

Cystine stones, which are of protein nature, are very rare. They are found in approximately 1% of patients and are usually detected in childhood [3, 27]. The etiology of cystine stones is based on a genetic disorder, a hereditary disorder of the tubular reabsorption of four major amino acids: cystine, ornithine, lysine and arginine [8, 25]. Ornithine, lysine and arginine are highly soluble, whereas cystine is poorly soluble, and in the presence of hypercalciuria and cystinuria over 200 mg per day is the main cause of cystine stones [8]. The disease is inherited by autosomal recessive type and is more typical for men (70% of patients) [8]. High urine density, high intake of fatty protein and salty foods increase urinary cystine excretion.

2.5. Xanthine and dihydroxyadenine stones

The main constituents of these extremely rare observed concrements are xanthine and dihydroxyadenine, products of purine metabolism in the body. The color of the stones varies from light brown to dark brown. Both stones are due to an autosomal recessive type of purine defect (genetic defect). In both cases family diagnoses are possible [8].

2.6. Stones formed due to medication

The last type of stone we will consider in this review is stones formed under the influence of medications taken [8, 26]. They are also quite rare and occur in less than 2% of patients [26]. Two mechanisms lead to the formation of such concrements. In the first case, the stones consist of either the drug itself, such as indinavir or triamterene, or their metabolites. In the second case, there are deposits that do not contain the drug or its metabolites, but formed as a result of a shift in homeostasis under the influence of the drugs taken. For example, long-term intake of high doses of ascorbic acid (more than 4 g per day) or calcium/vitamin D-containing supplements is thought to lead to stone formation from calcium oxalate hydrates [26]. The most detailed list of medications found in urinary stones is given in [26].

Analysis of the composition and structure of urinary stones

For qualitative and semi-quantitative analysis of the chemical composition of urine stones classical methods of analytical chemistry have been used for a long time. In particular, one of the methods described in the literature stipulates mineralization of a part of a product by the method of "dry" ashing in order to separate an organic component, the subsequent visual analysis of a stone residue and determination of an algorithm of actions to define the organic or inorganic substances of a stone [8]. Possible methods of qualitative definition of substances present in urine stones are described in detail in the work [8], and we are not going to dwell on them. Although these methods are still used in the domestic clinical practice and give some information about the composition of concrements, they do not allow to obtain the necessary information about the quantitative mineralogical analysis of a stone [13, 15]. In particular they do not allow to distinguish mono- and dihydrate calcium oxalate, uric acid from its salts or hydrates, infected (struvite, carbonate apatite) from non-infected (brushite, hydroxyapatite) phosphates, etc. Even the use of modern analyzers and atomic absorption spectrometers capable of quantitative and highly accurate determination of the content of chemical elements in



various samples does not solve the problem of quantitative analysis of the chemical and mineralogical composition of concrements.

Indeed, the number of chemical elements of which material bodies are constructed is limited to a number only slightly exceeding a hundred. In the case of urinary stones, the number does not exceed ten. However, complex substances formed as a result of combining the elements with each other, as can be seen from Table 1, are counted in tens, and if we consider compounds of organic matrix, metal ions and other minor components - in hundreds. These complex substances have very diverse properties and the difference of these properties is due not only to the differences in the chemical composition of the substances but also to the differences in the mutual packing of their atoms and fragments in the condensed phase. Thus, to characterize urinary stones, which are often a mix of different mineralogical phases with different types of molecular packing, it is necessary to use methods capable to study not only the atomic composition but also the supramolecular structure.

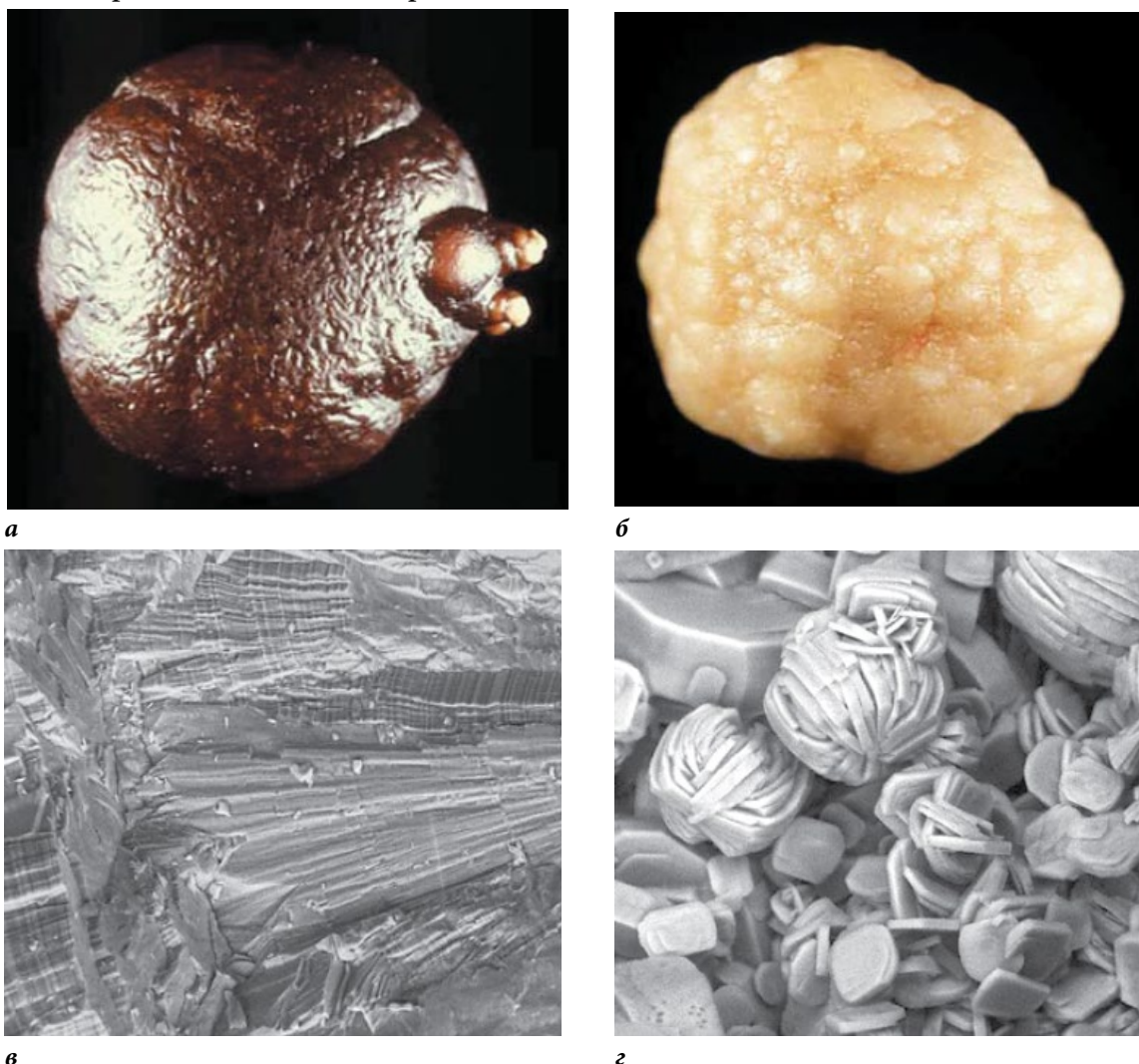


Fig. 2. Different types of stones based on COM [11, 27]: a - slow crystallization due to high osmolarity of urine; b - fast intratubular crystallization due to type I hyperoxaluria; a, b - appearance, c, d - SEM data

Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray microanalysis (XRM) can be used to study the morphology, texture and surface composition of urinary stones. The results of these studies are often very useful for understanding the causes of stone formation, as well as for the



targeted selection of litholytic solutions to dissolve the stones (see, in particular [11, 27-31]). Indeed, relatively recently it has been discovered that severe genetic disease of hyperoxaluria I type is accompanied by formation of stones on the basis of COM of a completely definite microstructure [11, 27]. Rapid crystallization leads to the formation of weakly ordered crystallites, which can be clearly seen in the analysis of the stone by SEM (Fig. 2, d). This makes it possible to use SEM data for rapid detection of this disease without resorting to an extremely invasive liver biopsy.

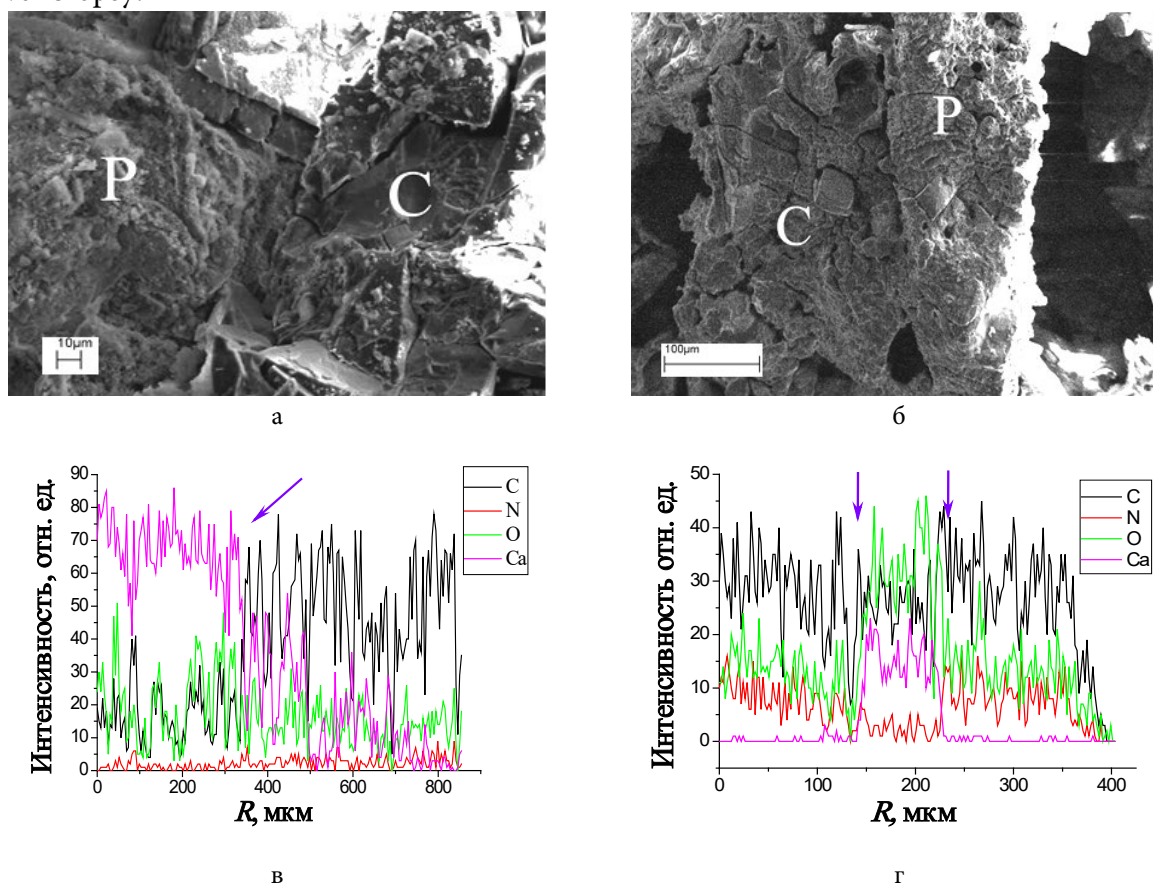


Fig. 3. SEM of calcium oxalate hydrate stone with an admixture of HA (oxalate/phosphate ratio ~ 3): a - the initial sample; b - after 4-hour etching with 1% aqueous solution of disodium salt of EDTA [28]. Symbols C and P designate areas with high content of COM and GA, respectively; c, d - study of stone surface composition by PCA method [30]: c - scanning of calcium-oxalate stone sample surface. The arrow shows the boundary between untreated and $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ -treated areas where Ca concentration drops sharply; d - scanning of a section of urate stone having a layer of calcium oxalate hydrates inside (shown by arrows)

The joint use of SEM and PCA to study the mechanisms of litholysis of oxalate-phosphate and phosphate-oxalate stones allowed us to reveal interesting law-determinants in their structure and its transformation under the action of litholytic reagents [28-30]. As can be seen from Fig. 3, a, the surface of the oxalate-phosphate nodule is extremely heterogeneous. The data allow to distinguish on it the areas composed either mainly by hydrates of calcium oxalate (symbol C), or by hydroxyapatite (symbol P). This heterogeneity significantly affects the interaction of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ -based litholytic solutions with the stone surface [28]. Fig. 3, b shows that the dissolution of the concrement proceeds predominantly along the regions composed of HAs. In this case, visually noticeable cracks and caverns are formed in the stone, reducing the hardness



of the stone and facilitating its destruction by high-energy waves. The concentration of calcium ions on the surface according to PCA data in the C area decreases from 9 to 4% at., and in the P area from 18 to 7% at. [28]. However, the PCA and SEM data do not allow to determine how much and what mineral was before and after etching. Moreover, the given information usually concerns only to a surface of a concrement which composition can essentially differ from composition of a stone as a whole. In particular, for 25% of urinary stones, the core of the stone has a different composition from the periphery [15].

Methods of differential thermal analysis, electron diffraction, laser and electron beam microzoning, polarization microscopy, FTIR spectroscopy and X-ray phase analysis were and are widely used for investigation of urinary stones [15]. However, only the last three, as well as the neutron diffraction method, proved to be effective for quantitative mineralogical analysis of the composition of concrements [11, 15, 31-33]. The method of polarization microscopy is based on the interaction of polarized light with crystals included in the stone [15], and allows one to obtain information on the morphology and mineralogical composition of the concrement (see Fig. 4, a, b).

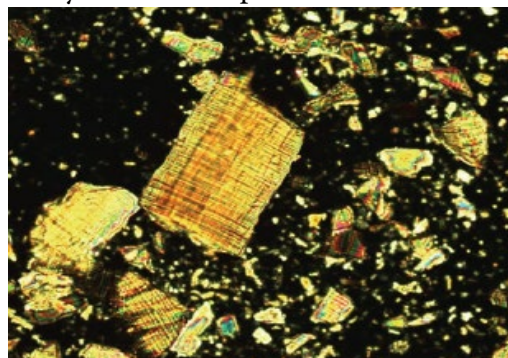
Advantages of this method are: (a) relative speed of the analysis; (b) low cost of research; (c) possibility to analyze the content of minor components in the samples [15]. In turn, the disadvantages of the method are the need for extensive experience in such studies, the difficulty of quantitative determination of the composition of multicomponent stones, especially in the case of mixtures of uric acid and its hydrates. The method of IR-Fourier spectroscopy is based on the analysis of the interaction of infrared light and the molecules that make up the stones [15]. Light excites various kinds of oscillations in molecules and their fragments, which causes a decrease in the intensity of radiation that has passed through the sample. The observed absorption does not occur in the entire spectrum of incident radiation, but only at wavelengths, whose energy corresponds to the excitation energies of vibrations in the molecules under study. Therefore, wavelengths at which maximum IR absorption is observed testify to the presence of certain functional groups and other required fragments in the sample molecules. This is widely used in various chemistry fields for the structure identification of compounds. The use of the total reflection method in modern models of FTIR spectrometers has greatly simplified the analysis of urinary stones [15], but in many cases laboratories use FTIR spectrometers of old samples.

Advantages of the FTIR spectroscopy method are: a) low cost of analysis; b) rapid determination of composition using automatic Fourier transform of the spectrum; c) the possibility of studying small quantities of the sample and, importantly, amorphous phases. Nevertheless, the method has a number of certain drawbacks, such as: 1) duration of sample preparation when using conventional spectrometers; 2) difficulty in determining the composition of stones in the case of analysis of mixed concretes containing close structure components, in particular mixtures of different phosphates or derivatives of KSD. The analysis is also difficult in the case of small amounts of mineralogical phase, which structurally insignificantly differ from the main component of the stone, for example, small additions of COD to COM-based stones (see, for example, Fig. 4, c).

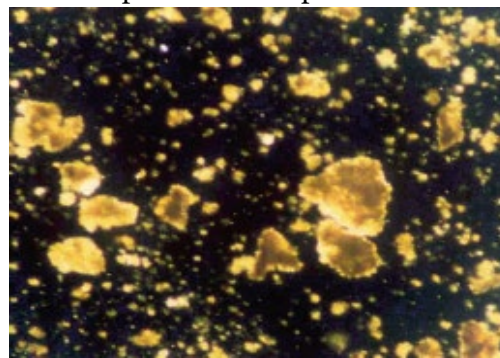
The method of radiographic analysis (XRF) is the study of the interaction of X-rays with the crystal lattice of the studied sample [15]. Its lattice, a certain chemical composition and a



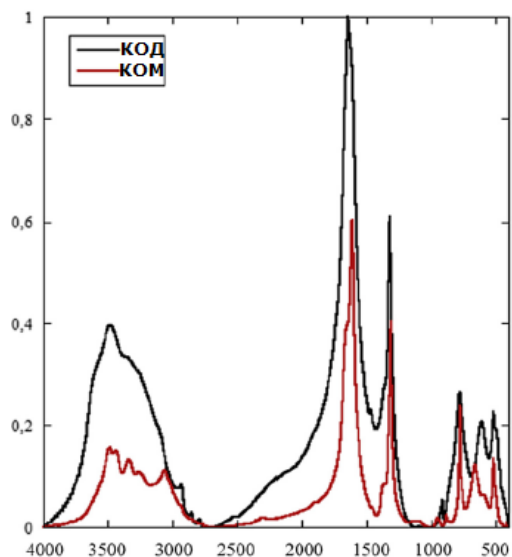
certain distribution of atoms on the lattice unit cell characterize every crystal substance. The geometry of any lattice defines a set of interplanar distances and, hence, Bragg angles for diffraction of X-rays, electrons, or neutrons at a given wavelength (Fig. 4d, e). Individuality and distribution of atoms determines the intensity of diffracted rays. Thus, the diffraction pattern is a kind of "passport" of a chemical compound, which can be used to determine which of the previously known compounds the obtained X-ray diffraction pattern corresponds to.



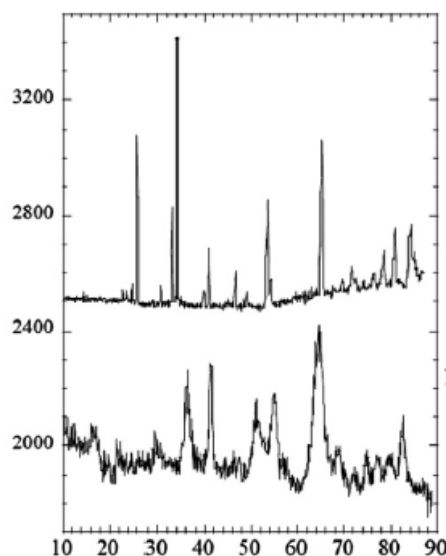
a



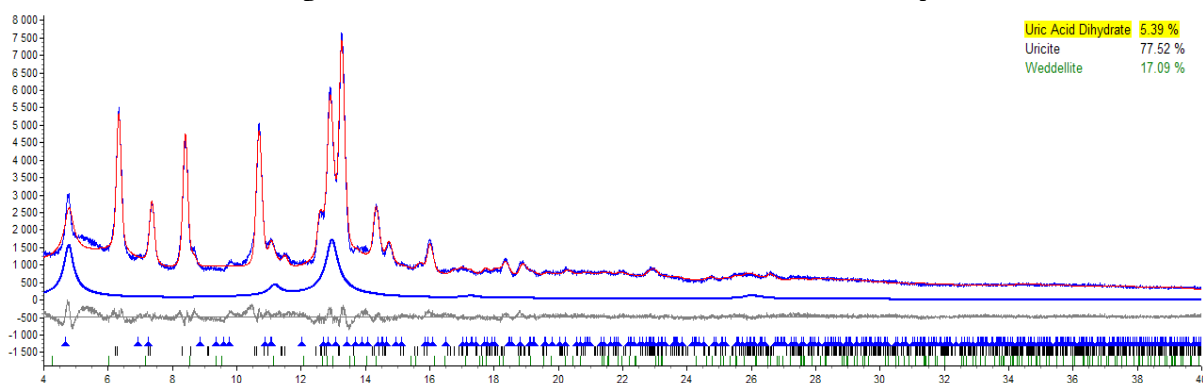
б



B



Г



Д

Fig. 4. Study of stone composition by physical and chemical methods [15, 18, 30, 31]: a, b - polarization microscopy of stones based on COM and HA, respectively; c - IR spectrum of stones composed of COD (upper curve) and COM (lower curve); d - neutron diffraction on stone samples from struvite (upper curve) and CA (lower curve); e - quantitative XRD analysis of three-component stone from KSD (78 % wt.), its dihydrate (5% wt.), and COM (17% wt.)



Advantages of the XRF method are quite obvious and include the following: a) the preparation is easily prepared and is not destroyed in the analysis, which is performed automatically; b) a small amount of substance is required for the analysis; c) there is no need to grow and orient single crystals of the compound; d) the use of appropriate computer programs and databases allows for quantitative analysis of diffractograms even in case of complex mixtures. Quantitative X-ray diffraction analysis using Rietveld procedure and appropriate software allows: determining quantities of crystalline phases in a mixture (see Fig. 4, e); determining average crystallite sizes, functions of their size distribution, by analyzing the profile of lines; studying texturing, i.e., the nature of preferential orientation of crystallites. The disadvantages of the RFA method are the high cost of equipment and the inability to analyze amorphous materials.

All three methods described above have their advantages and disadvantages. The most commonly used in scientific research methods of FTIR spectroscopy and XRD are almost identical in accuracy, although for the analysis of mixtures of different crystalline phases the XRD method is more preferable [15]. Ideally, the laboratory should be able to use all three methods to analyze the composition of concrements, although this is obviously possible only in large diagnostic centers.

As for research of an organic matrix of a stone, consisting of lipids, glycosaminoglycans and proteins, as it was already noted, it usually makes 2-5 % from weight of a dry sample. More than 60% of the matrix consists of different proteins of urine, of which there were no more than 30 until 2004 [16, 34]. With the advent of new methods of investigation, such as high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry, time-of-flight matrix mass spectrometry with laser ionization (MALDITOF) and understanding of the diagnostic role of urine proteins as markers of various diseases, their number has increased to 70 in just a few years. There is no doubt that matrix plays an important role in the formation of urinary stones. Depending on the change of protein globule structure the same proteins can act both as promoters and inhibitors of concrements formation and growth [34], and attachment of deposits to the renal epithelium occurs only after its damage, that is destabilization or destruction of the double lipid layer. Thus, we come to an understanding of the important role of active oxygen species in the processes of "pre-organization" of the matrix as one of the "triggers" of stone formation. We are confident that in the future this research will contribute significantly to the understanding of the pathogenesis of urolithiasis.

Conclusion

Over the past thirty years, improvements in remote shockwave and contact laser lithotripsy techniques, modern endoscopic techniques and expulsive therapy have largely limited open surgical interventions in the treatment of KSD. In this regard, for many patients, rapid and minimally invasive removal of concrements proved to be preferable to long-term metaphylaxis of recurrent stone formation associated with changes in lifestyle, dietary restrictions and taking appropriate drugs [7]. However, unrepaired KSD risk factors aggravated by certain metabolic disorders often lead to very adverse consequences associated not only with the formation of new concrements in the urinary tract, but also, as noted above, with the appearance of a whole bouquet of comorbid pathological conditions [5]. In addition, almost 20% of patients with recurrent urolithiasis are thought to develop nephrocalcinosis and chronic renal failure



over time [1]. Obviously, the cost of treating such severe complications is disproportionately higher than the tedious but essential diagnostic and metaphylactic measures for the treatment of urolithiasis [7, 33, 35, 36]. However, carrying out of these measures is largely "tied" on quantitative definition of all mineralogical phases of a stone, and in some cases on research of its microstructure. Only in this case there is an opportunity to establish the true causes of stone formation, to reduce the recurrence of urolithiasis, to improve the quality and duration of healthy life of many patients.

Literature

1. Türk, C., Knoll, T., Petrik, A., Sarica, K., Skolarikos, A., Straub, M., Seitz, C. Guidelines on urolithiasis. EAU. 2019. 88 p.
2. Apolikhin, O.I., Sivkov, A.V., Komarova, V.A., Prosyannikov, M.YU., Golovanov, S.A., Kazachenko, A.V., Nikushina, A.A., Shaderkina, V.A. Zabolevaemost' mochekamennoi bolezni v Rossiiskoi Federatsii (2005-2016 gg.). [Incidence of urolithiasis in the Russian Federation (2005-2016)] *Ehksperimental'naya i klinicheskaya urologiya* 2018. No. 4. Pp. 4-14 (in Russian)
3. Chewcharat A., Curhan G. Trends in the prevalence of kidney stones in the United States from 2007 to 2016. *Urolithiasis*. 2020. P. 1-13. DOI: 10.1007/s00240-020-01210-w.
4. Turney B.W., Reynard J.M., Noble J.G., Keoghane S.R. Trends in urological stone disease. *BJUInt*. 2012. V. 109. N 7. P.1082-1087. DOI: 10.1111/j.1464-410X.2011.10495.x.
5. Prosyannikov, M.YU., Anokhin, N.V., Golovanov, S.A., Kirpatovskii, V.I., Sivkov, A.V., Konstantinova, O.V., Ivanov, K.V., Apolokhin, O.I. Mochekamennaya bolezni' I serdechno-sosudistye zabolevaniya: tol'ko statisticheskay asvyaz' ili obshchnost' patogeneticheskikh mekhanizmov? [Urolithiasis and cardiovascular disease: only statistical relationship or common pathogenetic mechanisms?] *Ehksperimental'naya i klinicheskaya urologiya*. 2018. No. 3. P. 35-41 (in Russian)
6. Yu Z., Yue W., Jiuzhi L., Youtao J., Guofei Z., Wenbin G. The risk of bladder cancer in patients with urinary calculi: a meta-analysis. *Urolithiasis*. 2018. V. 46. N 6. P. 573-579. DOI: 10.1007/s00240-017-1033-7
7. Straub M., Strohmaier W.L., Berg W., Beck B., Hoppe B., Laube N., Lahme S., Schmidt M., Hesse A., Koehrmann K.U. Diagnosis and metaphylaxis of stone disease. Consensus concept of the national working committee on stone disease for the upcoming German urolithiasis guideline. *WJUrol*. 2005. V. 23. N 5. P. 309-323. DOI: 10.1007/s00345-005-0029-z.
8. Voshchula, V. I. Mochekamennaya bolezni': ehtiotropnoe I patogeneticheskoe lechenie, profilaktika. [Urolithiasis: etiotropic and pathogenetic treatment, prevention.] Minsk: VEHVHR. 2006. 268 p. (in Russian)
9. Strohmaier W.L., Seilnacht J., Schubert G. Clinical significance of uric acid dihydrate in urinary stones. *Urol Res*. 2011. V. 39. N 5. P. 357-360. DOI: 10.1007/s00240-010-0356-4.
10. Trinchieri A., Castelnuovo Ch., Lizzano R., Zanetti G. Calcium stone disease: a multiform reality. *Urol Res*. 2005. V. 33. N 3. P. 194-198. DOI: 10.1007/s00240-004-0459-x
11. Daudon M., Bazin D., Jungers P., André G., Cousson A., Chevallier P., Veron E., Matzen G. Examination of whewellite kidney stones by scanning electron microscopy and powder neutron diffraction techniques. *J. Appl. Cryst*. 2009. V. 42. N 1. P. 109-115. DOI: 10.1107/S0021889808041277/fe5046Isup2.hkl
12. Kustov A.V., Strelnikov A.I. Quantitative mineralogical composition of calculi and urine abnormalities for calcium oxalate stone formers: a single-center results. *Urol. J*. 2018. V. 15. N 3. P. 87-91. DOI: 10.22037/uj.v0i0.3910
13. Schubert G. Stone analysis. *Urol. Res*. 2006. V. 34. P. 146 -150.
14. Ansari M.S., Gupta N.P., Hemal A.H., Dogra P.N., Seth A., Aron M., Singh T.P. Spectrum of stone composition: structural analysis of 1050 upper urinary tract calculi from northern India. *Int. J. Urol*. 2005. V. 12. N 1. P. 12-16. DOI: 10.1111/j.1442-2042.2004.00990.x.
15. Schubert G. Urinary stone analysis / P.N. Rao, G.N. Preminger, J.P. Kavanagh (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag, 2011. P. 341-353.
16. Ryall R.L. The possible roles of inhibitors, promoters, and macromolecules in the formation of calcium kidney stones / P.N. Rao, G.N. Preminger, J.P. Kavanagh (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag, 2011. P. 31-60.



17. Stroup S.P. Urinary infection and struvite stones urinary tract stone disease / S.P. Stroup, B.K. Auge in Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag, 2011. P. 217-224.
18. Carpentier X., Daudon M., Traxer O., Jungers P., Mazouyes A., Matzen G., Véron E., Bazin D. Relationships between carbonation rate of carapatite and morphologic characteristics of calcium phosphate stones and etiology. *Urology*. 2009. V. 73. N 5. P. 968-975. DOI: 10.1016/j.urology.2008.12.049.
19. Kajander E.O., Ciftcioglu N., Aho K., Garcia Cuerpo. Characteristics of nanobacteria and their possible role in stone formation. *Urol. Res.* 2003. V. 31. P.47-54. DOI 10.1007/s00240-003-0304-7.
20. Wood H.M., Shoskes D.A. The role of nanobacteria in urologic disease. *World J. Urol.* 2006. V. 24. P. 51-54. DOI 10.1007/s00345-005-0041-3.
21. Schubert G., Reck G., Jancke H., Kraus W., Patzelt Ch. Uric acid monohydrate – a new urinary calculus phase. *Urol. Res.* 2005. V. 33. P. 231-238. DOI: 10.1007/s00240-005-0467-5.
22. Strohmaier W.L., Seilnacht J., Schubert G. Clinical significance of uric acid dihydrate in urinary stones. *Urol. Res.* 2011. V. 39. P. 357-360. DOI: 10.1007/s00240-010-0356-4.
23. Grases F., Sanchis P., Perello J., Costa-Bauzá A. Role of uric acid in different types of calcium oxalate renal calculi. *Int. J. Urol.* 2006. V.13. P. 252-256. DOI: 10.1111/j.1442-2042.2006.01262.x.
24. Sakhee Kh. Uric acid metabolism and uric acid stones / Kh. Sakhee in Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag, 2011. P. 185-193.
25. Krombach P., Wendt-Nordahl G., Knoll T. Cystinuria and cystine stones / Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag, 2011. P. 207-215.
26. Daudon M., Jungers P. Drug-induced renal stones/ Rao PN, Preminger GN, Kavanagh JP (eds.). *Urinary tract stone disease*. L.: Springer-Verlag. 2011. P. 225-237.
27. Daudon M., Jungers P., Bazin D. Peculiar morphology of stones in primary hyperoxaluria. *New Engl. J. Med.* 2008. V. 359. N 1. P. 100-103. DOI: 10.1056/NEJMc0800990.
28. Kustov A.V., Berezin B.D., Trostin V.N. The complexon-renal stone interaction: solubility and electronic microscopy studies. *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 9547-9550. DOI: 10.1021/jp901493x.
29. Kustov A.V., Berezin B.D., Strel'nikov A.I. Interaction of a complexing agent with urolith as the basis for efficient little-invasive therapy of phosphaturia. *Dokl. Phys. Chem.* 2009. V. 428. P.175-177 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012501609090048.
30. Kustov A.V., Strel'nikov A.I., Moryganov M.A., Zhuravleva N.I., Airapetyan A.O. Kolichestvennyi mineralogicheskiy analiz i struktura mochevykh kamnei patsientov Ivanovskoi oblasti. *Urologiya*. 2016. No. 3. Pp. 19-25 (in Russian)
31. Bazin, D., Leroy, S., Tielens, F. Bonhomme, C., Bonhomme-Coury, L., Damay, F., Le Denmat, D., Jérémy Sadoine, Rod, J., Frochot, V., Letavernie, E., Haymann, J-Ph., Daudon, M. Hyperoxaluria is related to whewellite and hypercalciuria to weddellite: What happens when crystalline conversion occurs? *Comptes Rendus Chimie*. 2016. V. 19. N 11-12. P. 1492-1503. DOI: 10.1016/j.crci.2015.12.011.
32. Antonova M.A. Primenenie kompleksa fiziko-khimicheskikh metodov dlya izucheniya mochevykh kamnei i mochi i ustanovleniya svyazi mezhdu nimi [Application of a set of physico-chemical methods to study urinary stones and urine and establish the relationship between them]: PhD Thesis. Moscow: MITKHT. 2015. 154 p. (in Russian)
33. Bichler, K.H., Lahme, C., Mattauach, W., Strohmaier, W.L. Metabolische evaluation und metaphylaxe von harnsteinpatienten. *Aktuel Urol*. 2000. V. 31. P. 283-293. DOI: 10.1055/s-2000-7195.
34. Khan, S.R., Kirk, D.J. Modulators of crystallization of stone salts. Urinary stone disease: the practical guide to medical and surgical management / M.L. Stoller, M.V. Meng (eds.). NJ: Humana Press, 2007. P. 175-218.
35. Golovanov, S.A., Sivkov, A.V., Anokhin, N.V. Giperkal'tsiuriya: printsipy differentsial'noi diagnostiki. [Hypercalciuria: the principles of differential diagnosis.] *Ehksperimental'naya i klinicheskaya urologiya*. 2015. V. 4. P. 86-92. (in Russian)
36. Kustov, A.V., Strelnikov, A.I., Airapetyan, A.O., Kheiderov, Sh.M. New step-by-step algorithms for diagnosis of calcium oxalate urolithiasis based on a qualitative mineralogical composition of calculi. *Clin. Neph. & Urol. Science*. 2015. V. 2. P. 1-5. DOI: 10.7243/2054-7161-2-3.

Received 14 January 2021

Accepted 18 February 2021



SIMPLIFIED METHOD FOR OBTAINING 3-BROMINDOL-5,6-DICARBONITRILS FROM 1-HYDROXINDOL-5,6-DICARBONITRILES

M. V. Kabanova, E. S. Makarova, Z. V. Chirkova, S. I. Filimonov

Kabanova M.V., Candidate of Chemical Sciences; Makarova E.S., Graduate Student; Chirkova Z.V., Doctor of Chemical Sciences, Professor; Filimonov S.I., Doctor of Chemical Sciences, Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: filimonovsi@ystu.ru

Keywords:

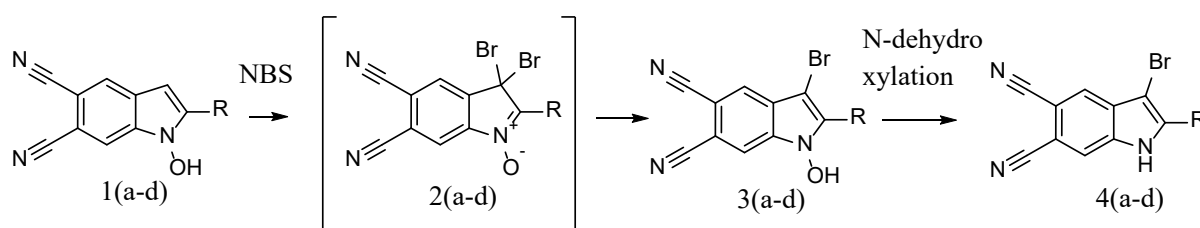
bromination, brom, *N*-bromosuccinimide, 1-hydroxyindole-5,6-dicarbonitrile, 3-bromoindole-5,6-dicarbonitrile

A simplified two-stage method was developed for the preparation of 2-aryl-3-bromoindole-5,6-dicarbonitriles from 2-aryl-1-hydroxyindole-5,6-dicarbonitriles, based on direct bromination with bromine and subsequent dehydroxylation of the resulting intermediates.

Introduction

Brominated indoles are important organic synthesis products. They exhibit a number of biological properties, namely: they are inhibitors of monoamine oxidases A and B (MAO A and B) [1, 2], plant growth stimulators [3], and an integral part of some natural compounds [4]. In addition, heterocyclic bromine-containing compounds can be initial building blocks for further functionalization using metal catalysis [5, 6]. It should also be noted that aromatic compounds with two *ortho*-cyano groups are the main precursors for the preparation of macrocycles [7, 8] and branched polymers [9]. In this regard, the development of new methods for the synthesis of 3-bromoindole-5,6-dicarbonitriles is an urgent task.

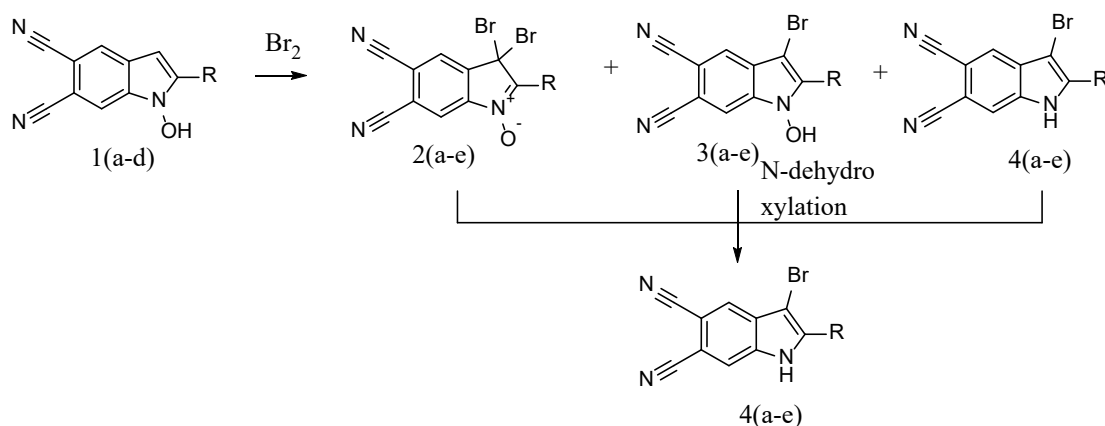
There are various methods known of obtaining 3-bromoindoles [10-12]. The most frequently used method in preparative practice is the method of bromination of indoles at position 3 using *N*-bromosuccinimide [13, 14]. We previously used it to obtain 3-bromohydroxyindoles **3** [2, 15], and additionally used the dehydroxylation method to synthesize the corresponding 3-bromoindoles **4** [16]. It should be noted that hydroxyindoles **1** in the presence of *N*-bromosuccinimide are brominated selectively with the formation of mainly 3-bromo-1-hydroxyindole **3**. In this case, initially, as a rule, unstable 3,3-dibromoindole-*N*-oxides **2** are obtained, which are transformed into more stable 3-bromohydroxyindoles **3**, and they can already be converted to 3-bromoindoles **4** according to this scheme:



a - R=C₆H₅; b - R=4-MeC₆H₄; c - R=4-MeOC₆H₄; d - R=2-thienyl



We have found that direct bromination with liquid bromine in acetic acid or dioxane is not selective and, as a rule, leads to a mixture of bromination products **2-4**. However, the resulting mixtures of bromoindoles **2-4** without additional purification can be transformed into 3-bromoindoles **4** using the dehydroxylation method according to the following scheme. This makes it possible to simplify the method for obtaining the target 3-bromo indoles **4**, as well as to exclude the stages of purification and isolation of compounds **2**, thus reducing the overall cost of using reagents and solvents.



a - R=C₆H₅; b - R=4-MeC₆H₄; c - R=4-MeOC₆H₄; d - R=2-thienyl

The best results were achieved by heating the reaction mixture to 110 °C with a twofold excess of bromine in acetic acid for 3-4 hours. According to ¹H NMR data, it was found that the mixture of products consists mainly of compounds **3** and **4**, with the content of the target product up to 20-30%. In this case, the total yield reached 78%. Attempts to optimize the reaction conditions in order to obtain selectively 3-bromoindole **4** were unsuccessful and often led to a significant decrease in the overall yield of products, as well as partial hydrolysis of cyano groups due to the released hydrogen bromide. Therefore, it was proposed to use an additional stage of dehydroxylation to convert the mixture into a homogeneous product **4**. For this, the mixture, consisting mainly of products **3** and **4**, was heated in isopropyl alcohol in the presence of an equimolar amount of phenacyl bromide and triethylamine according to a previously developed method. As a result, the target product **4** was obtained with a yield of 89%, which is slightly higher than in the reaction with pure 3-bromo-1-hydroxyindole **3**, which is probably due to the presence of the target 3-bromoindole **4** in the mixture.

The physicochemical characteristics of the target compound **4**, obtained by the reaction with bromine, did not differ from the products synthesized using *N*-bromosuccinimide [2]. It should be noted that when compound **1c** was used, the thiophene ring was also brominated. As a result, 3-bromo-2-(5-bromothiophen-2-yl)-1H-indole-5,6-dicarbonitrile **4c** was formed in a yield of up to 30%. The dibromination product was isolated by fractional crystallization from alcohol, since it accumulated in the solvent.

Experimental part

IR spectra were recorded on a Fourier "RX-1 Perkin Elmer" instrument with a wavelength of 700–4000 cm⁻¹. The analyzed substances were in the form of a suspension in liquid paraffin.



NMR spectra were recorded on a “Bruker DRX-400” or “Bruker DRX-500” instrument for DMSO- d_6 solutions at 30 °C. The signals of residual protons of the solvent in ^1H NMR (δ_{H} 2,50 ppm) or in ^{13}C NMR (δ_{C} 39,5 ppm) were used as a reference for counting chemical shifts; the signal of tetramethylsilane was used as a marker. Mass spectra were recorded on a „FINNIGAN MAT.INCOS 50” gas chromatography-mass spectrometer at an ionization voltage of 70 eV and a temperature in the ionization chamber of 100–220 °C. Elemental analysis was performed on Perkin Elmer 2400. Melting points were determined on a Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus.

General method for the synthesis of compounds **2 (a-c)** and **3 (a-d)** (General method). To a solution of 1 mmol of compound **1 (a-d)** in 10 ml of glacial acetic acid was added 2 mmol of bromine. The reaction mixture was heated at 80–100 °C for 4–8 h. Then it was cooled and diluted with a tenfold excess of cold water. The formed crystalline precipitate was filtered off, recrystallized from ethyl alcohol (to obtain compounds **4 (a-d)**), and dried in air.

Synthesis of compounds **4 (a-d)** (General method). To the mixture of compounds **2 (a-c)** and **3 (a-d)** obtained at the previous stage, 3 ml of alcohol, 1 mmol of phenacyl bromide, 2.5 mmol of TEA were added and the mixture was stirred at 40–65 °C for 2–8 h. Then the reaction mixture cooled and kept at room temperature for 24 h. After completion of the reaction (monitored by TLC), 3 ml of water was added, the formed precipitate was filtered off, thoroughly washed with water, and recrystallized from EtOH. Air dried.

3-bromo-2-phenyl-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile(**4a**)

Gray powder 228 mg (71%), temp. 273–275 °C. IR (ν_{max} , oil): 3278 (NH), 2238, (CN), 1608 (Ar), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 323 [M]⁺ (99), 321 [M]⁺ (100), 215 (22). IR (ν_{max} , oil): 3267 (NH), 2238, (CN), 1605 (Ar), ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm 7.54 (*t*, $J=7.5$ Hz, 1 H, 7-H), 7.60 (*t*, $J=7.5$ Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.91 (*d*, $J=7.5$ Hz, 2 H, 2',6'-H), 8.17 (*s*, 1 H), 8.22 (*s*, 1 H, 4-H) 13.13 (*br. s.*, 1 H, NH). Found, %: C, 59.43; H, 2.48; N, 13.01. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{BrN}_3$. Calculated, %: C, 59.65; H, 2.50; N, 13.04.

3-bromo-2-(*p*-tolyl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile(**4b**)

Gray powder 261 mg (78%), temp. 286–288 °C. IR (ν_{max} , oil): 3283 (NH), 2242, 2222 (CN), 1571 (Ar). MS (EI, 70 eV): m/z (%): 337 [M]⁺ (98), 335 [M]⁺ (100), 254 (14). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 2.40 (*s*, 3H, Me), 7.41 (*d*, 2H, $J=8.0$ Hz, 3',5'-H), 7.81 (*d*, 2H, $J=8.0$ Hz, 2',6'-H), 8.13 (*s*, 1H, 7-H), 8.20 (*s*, 1H, 4-H), 13.02 (*s*, 1H, NH). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 20.9, 88.7, 104.7, 106.0, 117.1, 117.2, 118.6, 125.6, 126.3, 128.1 (2C), 129.4 (2C), 130.0, 135.5, 139.5, 140.7. Found, %: C 60.48; H 2.98; N 12.46. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{BrN}_3$. Calculated, %: C, 60.73; H, 3.00; N, 12.50.

3-bromo-2-(4-methoxyphenyl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4c**)

Gray powder 267 mg (76%), temp. 300–302 °C. IR (ν_{max} , oil): 3274 (NH), 2240, 2222 (CN), 1604 (Ar), 1247, 1182, 1081(OCH₃), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 353 [M]⁺ (100), 351 [M]⁺ (99), 338 [$M\text{-Me}$]⁺ (24), 336 [$M\text{-Me}$]⁺ (25), 310 (11), 308 (11). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 3.85 (*s*, 3H, OMe), 7.16 (*d*, 2H, $J=8.8$ Hz, 3',5'-H), 7.87 (*d*, 2H, $J=8.8$ Hz, 2',6'-H), 8.12 (*s*, 1H, 4-H), 8.18 (*s*, 1H, 7-H), 12.98 (*s*, 1H, NH). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm):



55.4, 88.1, 104.7, 105.8, 114.3 (2C), 117.2, 117.3, 118.3, 121.3, 125.3, 129.6 (2C), 130.0, 135.4, 140.6, 160.3. Found, %: C 57.76; H 2.84; N, 11.89. $C_{17}H_{10}BrN_3O$. Calculated, %: C 57.98; H 2.86; N 11.93.

3-bromo-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4d**)

Gray powder 140 mg (43%), temp. 307–309 °C. IR (ν_{max} , oil): 3270 (NH), 2239, 2225 (CN), 1590 (Ar), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 328 [M]⁺ (100), 326 [M]⁺ (99), 248 (11), 165(11), 82(11). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.37 (dd, $J=4.9, 3.9$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J=3.9$ Hz, 1 H), 8.01, (d, $J=4.9$ Hz, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 8.61 (s, 1 H), 13.0 (s, 1 H, NH). Found, %: C, 51.07; H, 1.82; N, 12.77. $C_{14}H_6BrN_3S$ 328,19. Calculated, %: C 51.24; H 1.84; N 12.80.

3-bromo-2-(5-bromothiophen-2-yl)-1*H*-indole-5,6-dicarbonitrile (**4e**)

Gray powder 118 mg (29%), temp >300 °C with decomposition. IR (ν_{max} , oil): 3268 (NH), 2240, (CN), 1593 (Ar), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 409(43), 406 [M]⁺ (76), 405 (37) 344 [M]⁺ (19), 343 (100), 344(94), ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.51 (d, $J=4.0$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J=4.0$ Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.63 (s, 1 H), 13.1 (s, 1H, NH). IR (ν_{max} , oil): 3268 (NH), 2237, 2227 (CN), 1596 (Ar). Found, %: C 41.23; H 1.22; N 10.29. $C_{14}H_5Br_2N_3S$. Calculated, %: C 41.31; H 1.24; N 10.32.

References

1. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu. An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2016. V. 26. P. 2214. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060
2. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Hitge R., Petzer J.P., Suponitsky K.Y. Optimization of pyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Drug Development Research*. 2019. V. 80. Iss. 7. P. 970-980. DOI: 10.1002/ddr.21576.
3. Somei M., Sayama Sh., Naka K., Shinmoto K., Yamada F. Creation of New Promoters for Plant's Root Growth: Its Application for the Syntheses of Vulcanine and Borrelina, and for Combating Desertification at Gobi Desert in Inner Mongolia. *Heterocycles*. 2007. V. 73. P. 537. DOI: 10.3987/COM-07-S(U)31.
4. Motuhi S.-E., Mehiri M., Payri C. E., La Barre S., Bach S. Marine Natural Products from New Caledonia. A Review. *Maine Drugs*. 2016. V. 14. P. 58. DOI:10.3390/md14030058.
5. Poirier M., Goudreau S., Poulin J., Savoie J., Beaulieu P.L. Metal-Free Coupling of Azoles with 2- and 3-Haloindoles Providing Access to Novel 2- or 3-(Azol-1-yl)indole Derivatives. *J. Organic Letters*. 2010. V. 12. N 10. P. 2334-2337. DOI:10.1021/ol100685p
6. Kamlah A., Bracher F. Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches. *European J. of Organic Chemistry*. 2020. P. 2708–2719. DOI: 10.1002/10990690(200008)2000:16<2821:AID-EJOC2821>3.0.CO;2-2.
7. Urbani M., Torre G., Nazeeruddin M.K. Tomars T. Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole- and electron-transporting materials for perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*. 2019. V. 48. N 10. P. 2738-2766. DOI: 10.1039/c9cs00059c.
8. Korepanov V.I., Sedlovets D.M. Recent Advances in 2D Polymeric Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, Applications and New Challenges *J. Macroheterocycles*. 2019. V. 12. N 3. P. 232-243. DOI: 10.6060/mhc190864s
9. Aykanat A., Meng Zh., Benedetto G., Mirica K.A. Molecular Engineering of Multifunctional Metallophthalocyanine-Containing Framework Materials. *J. Materials Chemistry*. 2020. V. 32. N 13. P. 5372–5409. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05289



10. **Song S., Sun X., Li X., Yuan Y., Jiao N.** Efficient and Practical Oxidative Bromination and Iodination of Arenes and Heteroarenes with DMSO and Hydrogen Halide: A Mild Protocol for Late-Stage Functionalization. *Organic Letters*. 2015. V. 17. P. 2886-2889. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00932.
11. **Chhattise P.K., Ramaswamy A.V., Waghmode S.B.** Regioselective, photochemical bromination of aromatic compounds using N-bromosuccinimide. *Tetrahedron Letters*. 2008. V. 49. P. 189-194. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.126.
12. **Huibin Shao, Xiaopei Wang, Yanyan, Wang Yuanyuan Yue Ke Wang, Qinghu Tang, Kelei Zhuo, Jianming Liu.** BF₃·Et₂O-Promoted Aerobic Bromination of Heteroarenes with LiBr as the Bromination Sources. *Chemistry Select*. 2019. V. 4. N 31. P. 8942-8945. DOI: 10.1002/slct.201902492.
13. **Mendiola J., Minguez J.M., Alvarez-Builla J., Vaquero J.** Reaction of 2-Bromomethylazoles and TosMIC: A Domino Process to Azolopyrimidines. Synthesis of Core Tricycle of the Variolins Alkaloids. *J. Organic Letters*. 2000. V. 2. P. 3253. DOI: 10.1021/ol0062087.
14. **Konus M., Çetin D., Yılmaz C., Arslan S., Mutlu D., Kurt-Kızıldoğan A., Otur C., Ozok O., Algso M., Kivrak A.** Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of Novel Thiophene-Based Indole Derivatives as Potential Antibacterial, GST** Inhibitor and Apoptotic Anticancer Agents. *J. Chemistry Select*. 2020. N 5. P. 5809 –5814. DOI:10.1002/slct.202001523.
15. **Chirkova Zh.V., Filimonov S.I. Abramov I.G.** C-3 Bromination of 1-Hydroxypyrrrolo[3,4-f]indole-5,7-diones. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. V. 89. N 6. P. 1347–1352. DOI: 10.1134/S1070363219060331.
16. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Smirnova E.A.** General synthetic method for NH-indoles starting from N-hydroxyindoles. *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. N 6. P. 1196–1199. DOI:10.1007/s11172-019-2539-7.

Received 14 January 2021

Accepted 5 March 2021



FIRST EFFORT OF RESEARCH IN THE PROCESS OF GARNETTING OF CELLULOSIC MATERIALS AND ANALYSIS OF EQUIPMENT OPERATION: FROM THE LABORATORY BENCH TO THE INDUSTRIAL INSTALLATION

D. V. Chashchilov

Chashchilov D.V.

Department of Machines and Apparatuses of Chemical and Food Production, Biysk Technological Institute (branch) of Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Hero of the Soviet Union Trofimov st., 27, Biysk, Russia, 659305

E-mail: mazhay@bti.secna.ru

Laboratory of Mineral Materials Science, Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Sotsialisticheskaya st., 1, Biysk, Russia, 659322

E-mail: labmineral@mail.ru

Keywords:

cellulose, pulp, mechanical crusher, pneumatic transport, mechanical grading, fibrous materials, pretreatment of plant raw materials, experimental research, industrial production, garnetting

The article summarizes the first effort of research in creating and operating experimental and industrial installation for garnetting of cellulose-based materials. The experimental device was created on the basis of a household grain crusher, supplemented with a replaceable pegboard rotor, provided with an adjustable inlet and equipped with a suction pneumatic transport of the unfolded product. The device performs garnetting, mechanical grading, and pneumatic transportation of cellulose materials. The article provides examples of garnetting process studies of various materials, such as wood and cotton celluloses of various commodity forms and brands, waste paper, cellulose laboratory prototypes. Recommendations are formulated on the design parameters and garnetting process methods of pulp lap from sulfite wood cellulose from various manufacturers. Recommended specific capacity is 2.5 kg/(m³·s). The specific energy intensity of the garnetting process is 75 kJ/kg. The power reserve coefficient of the electric motor is 1.5. The circumferential speed of the rotor's outer edge is at least 45 m/s. The moisture content of the initial pulp ranges from 5 to 10% (rel.). The size of the sieve cells is 5 mm. The specific productivity of mechanical classification of loosened pulp is 1.5 kg/(m²·s). The bulk density of the unfolded product is from 30 to 120 kg/m³. The experimental setup can be used for carrying out various experimental studies of the cellulose garnetting processes and development of the necessary experimental samples in the laboratory. The article provides an example of creating an industrial plant with a capacity of 500 kg/h for the production of technical sodium-carboxymethyl cellulose of various brands based on these recommendations, followed by an analysis of the experimental unit operation. The industrial plant is based on a hammer mill and is equipped with a suction pneumatic transport. The industrial plant is used for the cellulose folder garnetting for the needs of industrial cellulose derivatives production.

Introduction

Cellulose and lignocellulosic raw materials saw a rise in usage in recent years. Cellulose, a plant-based natural polymer, is widely used in many industries. Cellulose derivatives such as cellulose ethers are of particular interest. One of the most widespread and demanded is the ether



of cellulose and glycolic acid – carboxymethyl cellulose (CMC). The industry usually uses sodium-CMC.

Technical sodium-CMC, along with the main substance – the sodium salt of CMC, also contains a fairly large (up to 50%) amount of by-products, mainly sodium chloride. The industry is also in demand for impurity-free products, such as polyanionic cellulose (PAC). PAC is mostly the same sodium-CMC, but with a higher content of the basic substance. The applied industrial technology for the production of PAC is implemented on the basis of suspension technology. The basic industrial technology for the production of sodium-CMC is the so-called solid-phase [1]. The implementation of the suspension technology [2] can significantly increase the content of the basic substance and eliminate the presence of by-product sodium chloride. In any production of cellulose or cellulose derivatives, it is required to prepare the cellulosic raw material or the cellulose itself for technological processing [3].

Cellulose is known to be a natural polymer of D-glucose. The starting element of cellulose as a polymer is a monomer unit. This link represents the remainder of the original glucose. Monomer units are combined into a macromolecule through β (1-4)-glycosidic bonds. The cellulose macromolecule has an almost linear structure. The length of the macromolecule (degree of polymerization) is determined by the origin of cellulose (the type of plant, tree or another living organism). The polymerization degree of the starting cellulose ranges from several hundred to several thousand.

Furthermore, cellulose also has a complex, hierarchical supramolecular structure [4]. Cellulose macromolecules (in the amount of several dozen) are primarily combined with each other to form microfibrils. The basis of the combination is based on cellulose features. The monomer unit of cellulose contains three free hydroxyl groups. Thus, cellulose macromolecules contain a huge amount of hydroxyl groups. Hydroxyl groups of neighboring macromolecules form hydrogen bonds with each other. Hydrogen bonds are inherently weak in nature. However, due to the fact that they are being formed in huge quantities, they create a very strong bond between neighboring cellulose macromolecules. Cellulose microfibril is a very stable formation. Areas of microfibrils with a large number of hydrogen bonds have the properties of crystalline materials. This cellulose structure is very highly ordered. There are also amorphous regions with fewer or no hydrogen bonds.

In addition to cellulose, cellulose raw materials contain a number of other compounds. Hemicelluloses, also known as binding glycans, and lignins are present. Hemicelluloses and lignins are also natural polymers. Hemicelluloses are polymers of pentoses and hexoses. Lignins are polymers of phenylpropane derivatives. Pectins and some mineral components are also present.

Fibrils are formed in the plant tissue, which are a combination of microfibrils and binding components, such as binding glycans, lignins and, in some cases, pectins. Cellulose fibrils, along with other components, form the cell wall of plant tissues in the cellulose raw material. Thus, the cell wall is a natural composite material.

It is also worth noting that along with ordinary cells, plant tissues also contain special cells. These are the so-called plant fibers. They are elongated cells with a very long length. These cells are conventionally called fibers. Fiber cells play the role of conducting vessels. Also, fiber cells can act as power elements in plant tissue [4].

The essence of the pretreatment of both cellulosic raw materials and cellulose itself to prepare for technological exposure is to ensure the availability of cellulose macromolecules and



other components to the effects of chemical reagents. Usually, the preparation of cellulose and cellulose raw materials consists comes down to grinding [6]. Grinding in this context does not refer to classical grinding, in which the size of the particles is ground is reduced, but rather, it refers to partial disordering of the supramolecular structure. In order to achieve this, a certain number of hydrogen bonds have to be broken. Under mechanical action, grinding will also occur, resulting in shortening of macromolecules in the composition of microfibrils. However, the role of this process is comparatively insignificant with a time-limited mechanical action.

Mechanical action also underlies the so-called mechanical activation of cellulose. Mechanical activation is characterized by intense and often prolonged mechanical action on the processed cellulosic or lignocellulosic raw materials [7-9]. To some extent, the garnetting of cellulosic materials can be considered the first stage of mechanical activation, the so-called pre-treatment of cellulosic material. There are multiple stages of garnetting, firstly, a mechanical effect on the processed material with the supply of energy takes place. Secondly, the surface available for subsequent contact with reagents increases after the exposure. And, thirdly, with the garnetting of the commercial form of cellulose, the number of defects increases faster (aggregates of cellulosic material are disaggregated) than the disappearance of defects (aggregation of individual fibers of cellulose material, leading to the formation of lumps). Thus, the main signs of mechanical activation take place during garnetting.

Mechanical impact is coarse in nature, since the working bodies of grinding machines are incomparably large in comparison with the processed cellulose microfibrils. It is worth noting that a better result could be achieved if other mechanisms could be used, the scale of their effect being comparable to the size of cellulose microfibrils. For example, these could be turbulence microvortices arising under hydrodynamic action. Hydrodynamic grinding machines, such as colloidal mills and rotor-pulsating devices, are examples of this. There are successful results of using such machines for fine impact on cellulosic materials [10].

However, the hydrodynamic action involves "wet" processing of cellulose or cellulose raw materials [11]. The preparation of a relatively low-concentration water-fiber suspension is required. Based on the rheological characteristics of such a suspension, the concentration of the solid phase ranges from a few to twelve percent. That is, it will be necessary to process a huge amount of transport fluid, which reduces the efficiency of the process. In addition, not all processing technologies require the use of liquids in the preparation of cellulose or cellulosic raw materials. Therefore, the "dry" method of processing cellulose or cellulosic raw materials is often used [12, 13].

Experimental procedure

For laboratory processing of both cellulosic raw materials and finished cellulose, a special machine for garnetting was used. The schematic illustration of the machine is shown in fig. 1. This machine is based on a modified household rotary grain crusher. The machine has two loading windows, a garnetting chamber, a drive and a sieve. A rotating rotor is used as a working body. This rotor is a steel plate. Pegs are installed on the plate in a staggered manner on both sides of the plate. The tuners are shaped like cones. To maintain the balance of the rotor, the mass of the working cone of the splitter is balanced by a counterweight. The rotor is removable.

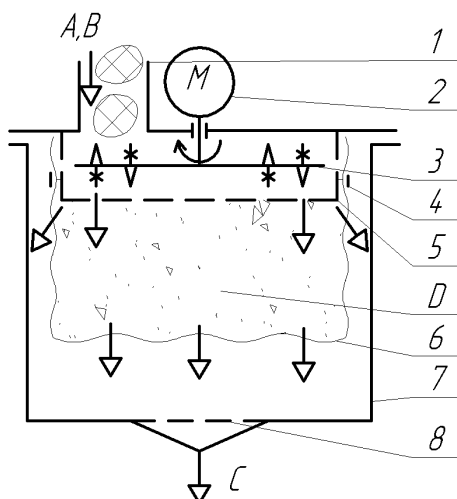


Fig. 1. Schematic illustration of a garnetting machine for cellulosic materials: 1 – loading window; 2 – electric motor; 3 – peg rotor; 4 – clamp; 5 – sieve; 6 – collecting vessel; 7 – suction chamber; 8 – filter; A – cellulose flakes; B – air from the atmosphere; C – exhaust air; D – garnetted material

The sieve forms the end and side walls of the garnetting chamber. The sieve is also removable. The openings in the sieve are round and staggered. The size of the holes in the replaceable sieves is from five to ten millimeters. On one sieve, all holes are the same size. At some distance from the side surface of the sieve, an annular baffle deck is installed. This deck is used to exclude the waste of garnetting products.

One of the loading windows is a narrow slot and serves for feeding sheet materials, for example, a cellulose folder. Another feed port has a round shape and serves to supply other types of material, such as lumps or flakes of cellulose, stems of plant materials, etc.

The drive of the fiberizing machine is adjustable. The collector electric motor is powered by the direct current. The electric motor power circuit is shown in Fig. 2. A laboratory auto-transformer (LATR) is used to change the supply voltage. The electric current after the LATR is rectified. An ammeter and a voltmeter are also installed in the power supply circuit of the electric motor to determine the current strength and the magnitude of the supply voltage.

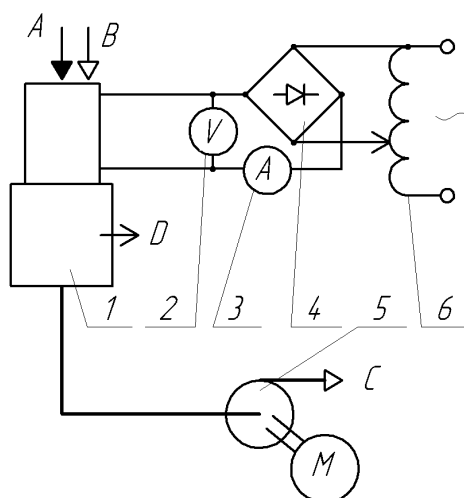


Fig. 2. Schematic illustration of an experimental setup for garnetting of cellulosic materials: 1 – garnetting machine; 2 – voltmeter; 3 – ammeter; 4 – rectifier; 5 – blowing machine; 6 – laboratory autotransformer; A – cellulose flakes; B – air from the atmosphere; C – exhaust air; D – garnetted material



The experimental setup also includes a device for unloading the garnetted material. As noted above, hydrogen bonds between macromolecules are easily and quickly formed in cellulose. Therefore, cellulose easily compresses, crumples, aggregates and forms a cohesive medium. To prevent this, the loosened product must be quickly removed, so pneumatic transport was used. In order to avoid excessive dusting during loosening, a suction pneumatic transport is used. For this, a suction chamber is arranged after the sieve, which is then connected to the blower. A household vacuum cleaner was used as a blower. As a result of this solution, the blower has additional built-in filters for cleaning the exhaust air.

To prevent the fluffed cellulose from being carried away by the air flow into the blower, a collector is located between the sieve and the suction chamber. This collector is a cloth bag with frequent weave texture. The neck of the bag is equipped with an elastic cuff. The neck of the bag with the cuff is put on the baffle deck and is additionally secured with a removable clamp. To further prevent the loss of loose material, the outlet from the suction chamber is covered with a filter. The filter is used to capture fine particles of loose material.

The air path of the pneumatic transport includes one of the open loading windows, a garnetting chamber, a sieve, a collector, a suction chamber, a filter, an air duct of a blower and a blowing machine. There are three stages of air purification. The first stage is done through the permeable walls of the collector, the second is the filter at the bottom of the suction chamber, the third is the built-in filter of the blower.

The setup works as follows. The material is fed through one of the windows in a working garnetting machine to be garnetted. The unused loading window is pre-muffled to prevent the ejection of loosening products through it. The material in the garnetting chamber is subjected to intense action by the rotor with splits and is loosened. The air flow is sucked in by the blower, forming a vacuum in the chamber. The transit air flow captures garnetted products and carries them through the sieve into the collector. Then the air enters the suction chamber through the wall of the collector. The loosened particles settle on the collector wall. An additional layer is formed, which retains the remaining loose particles. This is similar to filtration with a layer of alluvial sediment. The resulting layer of fibrous cellulose material acts as an additional filtering partition. Exhaust air is discharged into the atmosphere. Small loose particles can accidentally slip through gaps in the wall of the collector or through leaks in the places where the collector is attached to the baffle deck. Such particles are retained by the filter at the bottom of the suction chamber.

The garnetting setup works at intervals. As the container fills up, the drive of the fiberizing machine stops, followed by the blower itself. The collector is removed from the baffle deck and emptied. To speed up the work, two collectors are used, and the filled collector is replaced with an empty one. The filter is also cleaned. If necessary, for example, when switching to another type of processed material or another prototype, the chamber is cleaned for fiber separation. For this, the sieve is dismantled and cleaned. Then the sieve is reassembled in its original place, an empty collector is installed, the suction chamber is connected, and the process is resumed. Cleaning of the built-in filters of the blower is required periodically.



Observation and evaluation

The described setup for garnetting cellulose materials has been used in many independent studies, both published [14-16] and unpublished. In the latter case, various assignments of industrial partners were carried out.

This setup was used for carrying out pre-treatment before the main technological processing of various fibrous cellulosic materials, such as wood pulp (bleached sulphite pulp and unbleached pulp of various grades) and cotton cellulose. Waste paper was also processed in order to obtain fluff pulp, then used to obtain cellulose ecowool. Various commercial forms of cellulose materials were processed, as well as cellulose semi-processed materials [17]. In particular, pulp flakes compressed into heaps were processed. This is a traditional form of packaging for cellulosic materials. A modern form of cellulosic raw materials – a cellulose folder [18, 19] – was processed as well. The cellulose folder is produced at pulp and paper mills using the technology of cardboard production and can have different surface density [20]. The basis weight (the mass per unit area of the cellulose folder) for the processed materials ranged from 600 to 1200 g/m². From cellulose semi-processed products, cellulose sections of various shapes and sizes were processed. The prototypes of cellulose obtained in laboratory conditions during various experimental studies were processed during the experiment as well.

Some additional preparation of cellulosic materials is required before the garnetting process can be started. The sheets of the cellulose folder are cut into narrow strips with a width of 25 to 40 mm. Cellulosic materials in heaps are manually torn into flakes with a diameter of no more than 30 mm. Such measures are a consequence of the small size of the experimental setup.

Cellulose raw materials from various manufacturers were processed. We used wood pulp produced by the Syassky Pulp & Paper Mill (PPM), the Bratsk and Ust-Ilimsk PPM of the Ilim Group, the Arkhangelsk PPM and a number of others. We processed cotton lint produced by various manufacturers of the Republic of Uzbekistan, the Republic of Tajikistan, the Republic of Kazakhstan, as well as cotton cellulose from various manufacturers.

The resulting batches of garnetted cellulose were used for processing and obtaining various types of cellulose products. For example, various grades of sodium-CMC, refined cellulose for chemical processing and ecowool were obtained. An experimental setup was used to prepare a model environment for other experimental studies [15].

In addition to the production of the necessary batches of cellulose materials, the garnetting unit was used for independent experimental studies. For example, a study was carried out to determine the specific power consumption during the garnetting of various cellulose materials [14]. Another study determined the specific productivity of this unit for the garnetting of various cellulosic materials. The necessary working conditions were defined; in particular, the minimum working circumferential rotation speed of the rotor, and the results of processing cellulose materials of different moisture content. The practical significance of the results of such studies can hardly be overestimated. These studies provided important information about the necessary operating conditions for the garnetting unit.



Multiple designs of rotors were used, including flat knife rotors, and peg rotors, with pegs of various shapes, sizes and relative positions in relation to each other.

A number of studies have dealt with the assessment of quality parameters for the pretreatment of cellulosic materials. We used such physicomachanical and physicochemical parameters as bulk density, compaction density, specific surface area, dispersed composition, wettability index, and a number of others. However, these studies have not yet yielded definitive results [16]. Thus far, the most reliable indicator of the preprocessing quality of the cellulosic materials is to obtain a sample of the final product. For obvious reasons, this technique does not have the capabilities of express analysis, although it gives reliable information. Therefore, the question of choosing a parameter for the express analysis of the preprocessing quality of the cellulosic materials still remains open.

Recommended design parameters and equipment operating conditions were established, allowing to obtain a homogeneous and high-quality pre-processed product. These are displayed in Table 1.

Table 1. Recommended design parameters of equipment and process parameters of garnetting a cellulose folder made of wood pulp

Parameter	Unit of measure	Value
Specific output	kg/(s·m ³)	2,5
Specific garnetting energy	kJ/kg	75
Power factor of the electric motor	–	1,5
Minimal peripheral speed of working bodies	m/s	45
Moisture content of cellulosic material	% (rel.)	5 to 10
Specific output of mechanical fluff cellulose breakdown	kg/(s·m ²)	1,5
Bulk density of fluff cellulose	kg/m ³	30 to 120

One of the most significant research results is the creation of an industrial garnetting unit for one of the production partners. This unit was created using the results of various studies carried out on a laboratory model. An industrial installation for garnetting cellulosic materials consists of a hammer mill and an aspiration pneumatic transport serving its operation, as shown in Fig. 3.

According to safety requirements, the garnetting unit is isolated from the main production. During the operation process of the unit, dust is emitted, which is a combustible medium. The garnetting section is located in a room of category "B" (explosion and fire hazard).

The industrial unit was used for the preprocessing of cellulose in the production of various grades of sodium-CMC using solid-phase technology at JSC "Polyex" [3]. Various grades of cellulose, wood and cotton, provided by various manufacturers, were processed. All types of cellulose raw materials have been successfully processed and used for the production of both developmental and commercial batches of products, such as technical sodium-CMC and poly-anionic cellulose.

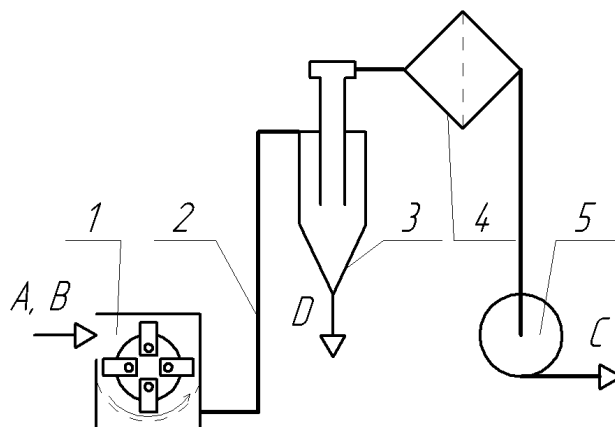


Fig. 3. Schematic illustration of an industrial garnetting unit: 1 – hammer mill; 2 – material line; 3 – cyclone unloader; 4 – filter; 5 – fan; A – cellulose folder sheets; B – air from the atmosphere; C – exhaust air; D – garnetted material

Conclusion

The article summarizes the first effort of research in creating and operating experimental and industrial installations for garnetting of cellulose-based materials. The experimental device was created on the basis of a household grain crusher, supplemented with a replaceable peg-board rotor, provided with an adjustable inlet and equipped with a suction pneumatic transport of the unfolded product. The device performs garnetting, mechanical grading, and pneumatic transportation of cellulose materials. The article provides examples of garnetting process studies of various materials, such as wood and cotton celluloses of various commodity forms and brands, waste paper, cellulose laboratory prototypes. Recommendations are formulated on the design parameters and garnetting process methods of pulp lap from sulfite wood cellulose from various manufacturers. Recommended specific capacity is $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$. The specific energy intensity of the garnetting process is $75 \text{ kJ}/\text{kg}$. The power reserve coefficient of the electric motor is 1.5. The circumferential speed of the rotor's outer edge is at least $45 \text{ m}/\text{s}$. The moisture content of the initial pulp ranges from 5 to 10% (rel.). The size of the sieve cells is 5 mm. The specific productivity of mechanical classification of loosened pulp is $1.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. The bulk density of the unfolded product is from 30 to $120 \text{ kg}/\text{m}^3$. The experimental setup can be used for carrying out various experimental studies of the cellulose garnetting processes and development of the necessary experimental samples in the laboratory. The article provides an example of creating an industrial plant with a capacity of $500 \text{ kg}/\text{h}$ for the production of technical sodium-carboxymethyl cellulose of various brands based on these recommendations, followed by an analysis of the experimental installation operation. The industrial plant is based on a hammer mill and is equipped with a suction pneumatic transport. The industrial plant is used for the cellulose folder garnetting for the needs of industrial cellulose derivatives production.

An experimental laboratory unit for the purpose of garnetting cellulose materials was developed and created, based on a rotor grain crusher. The design uses household equipment as a base, and is low-budget in nature. This unit can be used for carrying out various experimental studies of the cellulose garnetting processes and development of the necessary garnetted cellulose material.



Recommended design parameters of equipment and process parameters of garnetting a cellulose material were established. Optimal specific output equals 2,5 kg/(s·m³). Optimal specific garnetting energy during processing most dense material (cellulose folder) is up to 75 kJ/kg. Minimal peripheral speed of working bodies should not exceed 45 m/s. Specific output of mechanical fluff cellulose breakdown is 1,5 kg/(s·m²). Bulk density of fluff cellulose, depending on the garnetting mode, ranges from 30 to 120 kg/m³.

On the basis of the recommendations formulated, a technical specification was developed for an industrial garnetting installation with a capacity of 500 kg/h for the finished semi-processed product (garnetted cellulose). The equipment and the installed power of the mill drive motor were determined. An industrial garnetting unit has been created, tested and used for preliminary preparation of cellulose raw materials in the production of technical sodium-CMC. The industrial installation provides a stable quality of garnetted cellulose with a specified productivity.

References

1. **Makarova I.V., Kunichan V.A., Sevodina K.V., Volkova N.N. Legaev, A.I.** Optimization of a solid-phase method for producing carboxymethyl cellulose. *Vestnik altaiskoi nauki*. 2014. № 4 (22). P. 311–314 (in Russian).
2. **Niskovskaya M.Yu., Chernetskaya N.V., Ulyanov B.A., Bragina O.A., Bogdanov V.S.** To the question of obtaining carboxymethyl cellulose ethers by the suspension method. *Sbornik nauchnykh trudov Angarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2006. № 1. P. 176–179 (in Russian).
3. **Svetlov S.A.** Development of equipment for the production of sodium carboxymethyl cellulose. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*. 2019. V. 55. № 6. P. 3–6 (in Russian).
4. **Gorshkova T.A., Mikshina P.V., Guryanov O.P., Chelnokova S.B.** Formation of the supramolecular structure of the plant cell wall. Overview. *Biochemistry*. 2010. V. 75. № 2. C. 196–213 (in Russian).
5. **Lev-Yadun S.** Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions. *Physiology of plants*. 2010. V. 57. № 3. P. 323–333.
6. **Loginova S.V., Latuga A.A.** Fluffed pulp structure model. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa - Lesnoi vestnik*. 2016. V. 20. № 2. P. 132–136 (in Russian).
7. **Podgorbunskikh E.M., Bulina N.V., Bychkov A.L., Lomovsky O.I.** Disordering of the crystalline structure of cellulose upon mechanical activation. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2018. V. 59. № 1. P. 204–211 (in Russian). URL: <https://doi.org/10.1134/S0022476618010328>
8. **Huang L., Wu Q., Wang Q., Wolcott M.** Mechanical activation and characterization of micronized cellulose particles from pulp fiber. *Industrial Crops and Products*. 2019. V. 141. 111750. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111750>
9. **Lee H., Mani S.** Mechanical pretreatment of cellulose pulp to produce cellulose nanofibrils using a dry grinding method. *Industrial Crops and Products*. 2017. V. 104. P. 179–187. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.044>
10. **Kukhlenko A.A., Orlov S.E., Karpov A.G., Ivanova D.B., Ivanov O.S., Vasilishin M.S., Bereshchinova M.N.** Investigation of the process of alkaline delignification of oat fruit shells in a rotary-pulsation apparatus by the methods of mathematical planning of the experiment. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2015. V. 16. № 7. P. 443–447 (in Russian).
11. **Skiba E.A., Baibakova O.V., Budaeva V.V., Pavlov I.N., Vasilishin M.S., Makarova E.I., Sakovich G.V., Ovchinnikova E.V., Banzaraktsaeva S.P., Vernikovskaya N.V., Chumachenko V.A.** Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene. *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 329. P. 178–186. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.182
12. **Shamin K.I., Chernov A.A., Zotov V.G., Smirnov A.V., Chizhevsky O.T.** Compressed bale pulp fluffing device. Patent RU 149010 U1. Publ. 20.12.2014 (in Russian).



13. **Veselov V.M., Abramov Y.K., Zalevsky V.M., Tamurka V.G., Vatieva O.B., Volodin V.S., Gukasov N.A., Marshannikova L.M.** Method for improving the quality and reactivity of cellulose. Patent RU 2609803 (S1). Publ. 06.02.2017 (in Russian).
14. **Chaschilov, D.V.** Researching the process of plane cellulose garnetting. *Tekhnologii i oborudovanie khimicheskoi, biotekhnologicheskoi i pishchevoi promyshlennosti: materialy XIII Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem*. Biysk: AltSTU Publishing House, 2020. P. 224–228 (in Russian).
15. **Chaschilov D.V.** Investigation of the operation of a two-walled horizontal worm-blade mixer in continuous mode in the production of sodium carboxymethylcellulose. *Tekhnologii i oborudovanie khimicheskoi, biotekhnologicheskoi i pishchevoi promyshlennosti: materialy XII Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem*. Biysk: AltSTU Publishing House, 2019. P. 349–354 (in Russian).
16. **Chaschilov D.V., Kashin A.A.** About the new variant of the method of testing cellulose for wettability. *Tekhnologii i oborudovanie khimicheskoi, biotekhnologicheskoi i pishchevoi promyshlennosti: materialy XI Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem*. Biysk: AltSTU Publishing House, 2018. P. 238–243 (in Russian).
17. **Vurako, A.V., Minakova A.R., Drikorer, B.N., Spivakov, V.P., Kosacheva, A.M.** Tekhnologiya polucheniya tsellyulozy iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ya [Technology for producing pulp from non-timber vegetation raw materials]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2010. V. 14. № 2. P. 165–168 (in Russian).
18. **Yusupov F.T., Saythin A.A., Valishin Z.T., Borbuzanov V.G., Motukhin E.L.** Improving technologies for promotion, agroagging and conditioning of cellulose materials. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2017. V. 20. № 6. P. 76–78 (in Russian).
19. **Borbuzanov V.G., Matukhin E.L., Yusupov F.T., Valishitsa Z.T., Kostoyko A.V.** Automated preparation complex for cellulose raw materials of a new physical form. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. V. 18. № 1. P. 297–299 (in Russian).
20. **Antonova N.M., Puzanova A.S., Neratov A.A.** Comparative analysis of sheet and modified cellulose structure. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2020. № 3 (63). P. 39–46 (in Russian).

Received 18 January 2021

Accepted 26 February 2021



STATE AND SOLVATION OF WATER H/D ISOTOPOLOGUES IN APROTIC DIPOLAR ORGANIC MEDIA BASED ON RESULTS OF THERMOCHEMICAL INVESTIGATIONS

E. V. Ivanov, N. G. Ivanova

Ivanov E.V., Candidate of Chemical Sciences

Laboratory of Thermodynamics of Solutions of Nonelectrolytes and Biologically Active Substances, Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045

E-mail: evi@isc-ras.ru

Ivanova N.G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Department of Chemistry and Chemical Technologies in Energetics, Ivanovo State Power Engineering University named after V.I. Lenin, Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, Russia, 150003

E-mail: nadezhda.ing@gmail.com

Keywords:

water H/D isotopologues, aprotic dipolar organic solvents, standard molar enthalpies of dissolution and solvation, isotope effects, hydrogen-bonding, donor-acceptor properties

Based on the analysis of thermochemical data on the study of solvation of H₂O and D₂O molecules and the state of them in aprotic dipolar organic media, being available in the literature including the results of own calorimetric measurements by the authors, three groups of solvents were identified in the given review. They differ in the nature of specific interaction with water H/D isotopologues. The first group consists of moderately electron-donating tetrahydrofuran (THF), para-dioxane (DO), and acetone (Ac), solvents whose hydrogen-bonds with the solute water are not much inferior in energy to those being formed between H₂O or D₂O molecules. The effects of heterocomponent H(D)-bond formation in the solvents of second group consisting of the predominantly electron-accepting propylene carbonate (PC), acetonitrile (AN), and nitromethane (NM) are largely caused by the availability of their donor-acceptor centers to interact with water isotopologue molecules. In this sense, PC corresponds in overall to the solvents from first group, while steric inconsistencies for the interaction of AN and, especially, NM with H₂O or D₂O molecules decrease appreciably the hydrogen-bonding contribution to forming the water-containing "solvation complex". The process of solvation of H₂O or D₂O molecules in solvents of the third group, namely, in N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMA), hexamethylphosphotriamide (HMPT), and dimethylsulphoxide (DMSO), where electron-donating abilities are higher than that of water, on the contrary, is accompanied by the formation of energetically more stable heterocomponent H- or D-bonds, compared to those existing in the "unary" aqueous medium. It was found that D₂O-H₂O isotope effects (IE) in the standard molar enthalpy of water solvation are in rather good correlation with the energy of hydrogen bonding between H₂O and an aprotic dipolar solvent. The specified enthalpy-isotope effects of solvation are also correlated in overall with the half-sum of donor and acceptor numbers (according to Gutmann) relating to the aprotic dipolar organic media being compared. The possibility of plotting the correct dependence of IE in the standard molar enthalpy of water solvation in amides on the solvent structuredness parameter (according to Ohtaki) was illustrated, too.



Introduction

It is known that the uniqueness of liquid water as a "pure" (unary) solvent is determined by the ability of its molecules to form a three-dimensional (3D) continuous or continuum network of hydrogen bonds of different configurations. From the point of view of the manifestation of water space-coordinated structure features both in specific (through H-bonds formation) intermolecular interactions and in hydrophobic effects, a rather impressive database on the properties of diluted water solutions of organic non-electrolytes has been created up to the present moment. However, the information available in the literature on the study of water as a dissolved substance in organic media (including ionic liquids, which are of particular interest at present) of different nature is still extremely limited [1-35]. At the same time, considering non-aqueous (organic) solvent as one of the effective means of controlling a fine chemical process, one should keep in mind that the fact of the presence (and sometimes absence) of water micro-impurities in the reaction medium entails rather serious consequences, which end, among others, with the replacement of the solvent itself [7, 11]. Since water dissolved in microquantities in an organic solvent medium loses its characteristic (openwork) structure and with it many unique properties, its molecules (dimers, clusters) have a significant perturbing effect on the "solvate environment". This leads to a qualitatively new solvent with physicochemical and thermodynamic properties different from those of the anhydrous unary component [4, 6-8, 11].

On the other hand, the structural behavior of water in the case of extremely low water content in an organic solvent, where the three-dimensional hydrogen bonding network characteristic of the aqueous medium is absent, remains poorly understood. Therefore, the study of the state and solvation of water molecules in liquid media of organic origin, as well as the nature of their effect on the structure and thermodynamic characteristics of the surrounding solvent is an important task of both solution physicochemistry and modern technologies based on the use of non-aqueous systems. These include, first of all, technological processes of fine organic synthesis and separation/extraction of liquid systems, as well as processes aimed at obtaining high-purity compounds [4, 6, 8].

It is known that the "depolymerization" of water is directly related to the chemical nature of the solvent (or solvating) organic medium, i.e., its molecular structure and donor-acceptor capacity. From this point of view the *aprotic dipolar* solvents, denoted further in the formulas by the subscript "1", are of significant interest. Formally, this class of solvents includes liquids that have a relative dielectric permittivity ϵ_1 and the dipole moment of the molecule μ_1 of at least 15 units and 2.5 Debye (D), or $\sim 8.3 \cdot 10^{-30}$ Kl·m, respectively [36-38]. Molecules of such liquid-phase compounds are not able to be hydrogen bond donors because their C-H bonds are not strongly polarized enough. However, due to the presence of undivided electron pairs at atoms of oxygen, nitrogen, phosphorus, sulfur, etc. in molecules of this kind, they can enter into sufficiently strong specific interactions (through the formation of strong H-bonds) with molecules of dissolved water, which have a pronounced electron acceptor capacity [38-40]. The structural and thermodynamic properties of aprotic dipolar solvents are directly related to their properties in solutions extremely or highly diluted with respect to water [11]. Since the organic



media in question are used in numerous processes and experimental devices, which involve the presence of water (often in the form of atmospheric moisture), the availability of reliable thermodynamic and physicochemical data for such water-containing solvents is an absolute prerequisite for the successful implementation of the practical and theoretical tasks set. Moreover, as was already emphasized above, the intensity and direction of structural changes and intermolecular interactions in each aprotic dipolar medium under the influence of water micro-additions depend largely on the donor-acceptor properties of the solvate environment.

The results of studies conducted in this field of solution physicochemistry show that, along with IR spectroscopic analysis [4-6, 8-10, 17], data on standard molar thermodynamic characteristics of water dissolution provide indispensable information on both the interactions of dissolved aqueous component with solvent and on the structural features of the resulting binary system. These characteristics are known to carry information only about the structural-average or *supramolecular* properties of the liquid-phase system [6, 7, 11]. Therefore, the necessary information on the structural and energetic aspects of intermolecular "heterocomponent" interactions at the microlevel can be obtained only indirectly, using various approaches and approximations [11, 15-18]. However, a number of problems are avoided when investigating the thermodynamic properties of H/D-isotope analogues of water (H_2O and D_2O : hereafter in the formulas - "2") in the same aprotic dipolar organic solvent. The D_2O - H_2O -isotope effects (IE: δ) of dissolved matter, due to its quantum nature of origin [1, 41-44], provide sometimes indispensable information about the nature of intermolecular specific interactions and structural transformations in the newly formed "solvate complex" water - organic solvent.

The most informative in this sense were the data on IE in the volumetric and enthalpy characteristics of water solvation in the organic media under consideration. At the same time, while a considerable amount of space has been devoted to a comprehensive discussion of the volume-isotope effects of water dissolution and solvation in aprotic dipolar solvents both in separate reviews [11, 45] and in periodic publications [12-15, 22, 24-28, 46-50], the information available in the literature on such enthalpy isotope effects is rather fragmented and has not been systematized earlier. As a consequence, some questions concerning the thermodynamic state of dissolved water still remain unanswered. One of them, perhaps the most important one, is related to the establishment of peculiarities of interaction of water molecules with the solvating medium depending on the structural (electronic) configuration of the latter. Generalizing our previous studies and the works of other authors, in this brief review we have tried to fill this "gap" based on the analysis of data on IE in the enthalpy of solvation of water and their relationship with the properties of the discussed class of solvents.

Comparative characterization of H/D-isotopes of water and aprotic dipolar solvents of organic nature

The analysis of structural-energetic transformations occurring in the liquid medium of aprotic dipolar organic solvent under the influence of H_2O molecules dissolved in it on D_2O is impossible without involving data on the physical and chemical properties of the components of the formed *standard* binary solution. According to IUPAC recommendations [51, 52], its



state in a hypothetical ideal solution of unit concentration ($c_2^\circ = 1$), in which molecules are in the same energy state as in an infinitely diluted by component 2 solution, is taken as the standard state of the dissolved substance (2) in solution. The standard solvent state (1) in solution is the pure solvent state at pressure ~ 0.1 MPa and "current" temperature. In other words, the standard state postulates the hypothetical existence of molecules of the dissolved substance (in our case - water) exclusively in monomeric form surrounded by an infinitely large number of solvent molecules. Obviously, in such a solution the concentration-dependent 2-2-interactions should be completely absent. This assumption greatly facilitates the interpretation of thermodynamic effects induced by 1-2-interactions in a water-containing organic medium [11, 16, 45].

The very important question of the nomenclature of isotopic forms of deuterated substituted compounds also cannot be ignored. Based on the IUPAC terminology [53], isomeric compounds that have the same number of isotopic atoms of each species in the gross formula of the molecule are called *isotopomers*. These include, for example, the methanols CH_3OD and CH_2DOH or CD_3OH and CHD_2OD . In turn, molecules that differ from each other only by their isotopic composition are commonly referred to as *isotopologues*. The latter include water isotopologues — H_2O and D_2O , which gives us a reason to use these names further in the discussion of enthalpic solvation effects in aprotic dipolar organic media with isotope-different forms of the dissolved water component.

Since this review deals with the thermodynamic characteristics of H/D-isotopes of water as a dissolved substance, it is not necessary to focus on the analysis of structural and other differences of the compared aqueous media. Information on the properties of H_2O and D_2O molecules can be found, for example, in [11, 42, 54]. The H/D isotopes of water have been shown to consist of sp^3 -hybridizing atomic orbitals of molecules with large but insignificantly different μ_2 dipole moments (Table 1). One of the main reasons for the change in μ_2 is the quantum effect, which is determined by the difference in amplitudes of the anharmonic zero oscillations of molecules H_2O and D_2O . The latter circumstance also causes a change in the inter-nuclear distances in the water molecule and, as a consequence, its van der Waals volume $\nu_{\text{vdw},2}$. Thus, O-H \rightarrow O-D substitution induces a $\sim 3\%$ bond reduction [44], while the values of $\nu_{\text{vdw},2}$ are 0.07 nm^3 [11, 55]. In turn, this leads to a change in the donor-acceptor properties of the water molecule, i.e., its ability to form hydrogen bonds with neighboring molecules. According to the findings [11, 56], the consequence of electron density redistribution in molecular quantum-chemical complexes of water when H_2O is replaced by D_2O is the enhancement of electron acceptor and attenuation of electron donor ability (AN_2 and DN_2 values in Table 1, respectively) in deuterated isotope. This factor, along with a decrease in the frequencies of librations (torsional vibrations) and valence strain vibrations of the intramolecular O-H bond during the proton replacement by a deuteron, predetermines an increase in the dissociation energy of hydrogen bonds in heavy water [11, 41-43]. According to the results of [42, 57], the IE in hydrogen bonding energy of water-water $\delta E_{\text{vc},2-2}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ is $-(1.2 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in the "background" of well correlated H-bond energy value in a medium of ordinary (protonated) water: $E_{\text{wb},2-2} = -(15.5 \div 16.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8, 11, 15, 58].

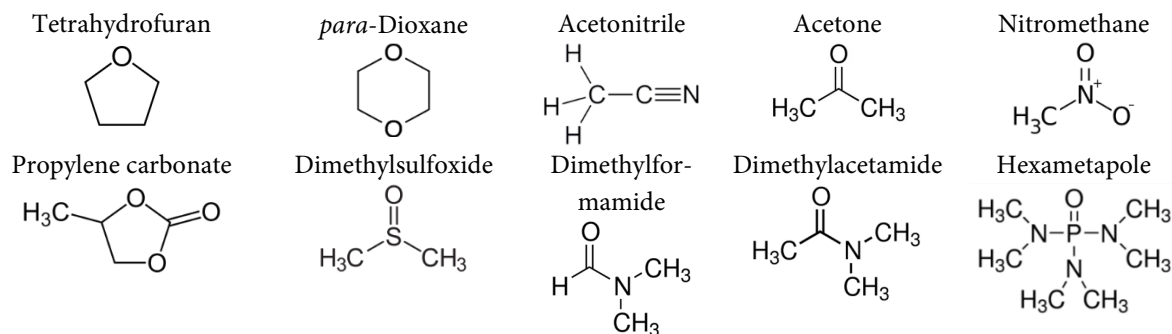


Fig. 1. Structural formulas of aprotic dipolar solvent molecules

The review of literature sources on the problem under discussion revealed the information on the standard enthalpic dissolution characteristics of H_2O and D_2O ($\Delta_p H_2^\circ$) in ten aprotic dipolar solvents of organic nature (Fig. 1): acetone (Ats) [59, 60]; acetonitrile (NA) [46, 61]; *N,N*-dimethylacetamide (DMAA) [62]; *N,N*-dimethylformamide (DMF) [62]; dimethyl sulfoxide (DMSO) [62]; *para*-(1,4)-dioxane (DO) [60,63]; hexamethylphosphotriamide, or hexametapol (HMFTA) [62, 64]; nitromethane (NM) [61,64]; propylene carbonate (PC) [61] and tetrahydrofuran (THF) [60, 65]. At the same time, the values of $\Delta_p H_2^\circ$ given in the above papers mostly refer exclusively to $T = 298.15$ K as the most frequently used ("reference") temperature in thermochemical studies of liquid-phase systems. Comparative characteristics of the listed solvents are given in Table 1.

Table 1. Physico-chemical properties of aprotic dipolar solvents and H/D-isotopes of water that determine their ability to intermolecular interaction at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa

Medium	DN	AN	S_p	ϵ	μ
THF	20.0	8.0	7.16	7.58	1.75
DO	14.8	10.8	10.0	2.21	0.45
Ac	17.0	12.5	5.48	20.6	2.69
NM	2.7	20.5	24.0	38.0	3.56
AN	14.1	18.9	12.5	36.0	3.44
PC	15.1	18.3	12.4	65.0	4.98
DMSO	28.9	19.3	13.7	46.7	3.96
DMFA	26.6	16.0	12.5	36.7	3.86
DMAA	27.8	13.6	16.6	37.8	3.72
HMFTA	38.8	10.6	0.39	29.6	5.54
H_2O	18.0	54.8	19.3	78.4	1.84
D_2O	< (↑)	> (↑)	20.7	78.2	1.86

According to the generally accepted classification based on *Lewis's* theory of acids and bases and *Brønsted-Lowry's* protolytic theory, the organic solvents in Table 1 are conventionally divided into three categories [36, 40]. These are: *aprotic protophobic* (Ac, NA, NM and PC), *aprotic protophilic* (HMFTA, DMAA, DMFA and DMSO) and *electron donors with low dielectric constant* (DO and THF). It should be noted that the last two solvents under the formally established conditions (see above) should not be referred to the class of aprotic dipolar liquids because of too low values of dielectric permittivity of the medium (ϵ_1) and dipole moment of the molecule (μ_1). However, based on the objectives of this review study, other, more informative physico-chemical properties that predetermine the ability of each of the solvents



listed in Table 1 to interact with dissolved water isotope molecules should be relied upon. According to the conclusions [36-40], among semiempirical parameters reflecting at the molecular level the balance of acid-base properties of the solvent in chemical processes, the main ones are electronic donor and acceptor numbers. In Table 1, they are represented by AN and DN values on the *Gutmann* scale [38-40]. According to the definition [39], AN is a dimensionless quantity, and DN values measured in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ are not commonly expressed in the SI unit system, and, as a rule, they are postulated to be conditionally dimensionless. This is also the dimensionless *Otaki* parameter [40, 66] (S_p values divided by $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, in Table. 1), which is identical to the energy of intermolecular interaction in a hypothetical "three-dimensional molecular ordering" in a liquid: $S_p = \Delta_{\text{evp}}H - DA - VDW$, where $\Delta_{\text{evp}}H$ is enthalpy of liquid evaporation and DA and VDW are energies of donor-acceptor and other (van der Waals) interactions respectively. The value of DA is calculated as $4.184\cdot 10^{-2}\cdot f_{DA}\cdot DN\cdot AN$, where $f_{DA} = 1$ (for water: $f_{DA} = 0.5$, for AN: $f_{DA} = 0.8$), and $VDW = 0.222V$ (where V is the molar volume of solvent). Note also that μ in Table 1 is expressed in Debyes ($1 \text{ D} = 3.33564\cdot 10^{-30} \text{ Cl}\cdot\text{m}$).

The analysis of the data in Table 1 in terms of the variation of solvent "interaction parameters" allows us to distinguish three general groups of aprotic dipolar media in which characteristic trends of DN_1 and AN_1 are observed. The first of these contains Ac, DO, and THF, which are moderately electron-donating solvents whose AN_1 values are lower than those of the water isotopologues and other solvents in Table 1 (excluding HMFTA). The second group consists of AN, NM and PC, which are predominantly electron-accepting solvents, while DMAA, DMFA, DMSO, and HMFTA form the third group - predominantly electron-donating solvents (their DN values are higher than those of water and other liquid isotopes in Table 1). Although such a division is rather tentative, it allows us to reveal some regularities in the variation of both $\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ and $\Delta_p H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$ and the corresponding IEs depending on the donor-acceptor nature of the solvating medium.

Enthalpy characteristics of dissolution and solvation of H_2O and D_2O

As mentioned above, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -isotope substitution, which is inherently a quantum effect, is a very "subtle" tool for analyzing changes in structure and intermolecular interactions, including "H-bonding" effects induced by the presence of dissolved water molecules. Therefore, when replacing H_2O with D_2O in organic media, it seems important to perform calorimetric measurements [67] under the same conditions and with the same set of solvents.

Table 2 compiles available data in the literature on $\Delta_p H_2^\circ$ for H_2O and D_2O as dissolved substances in aprotic dipolar solvents. Basically, the given standard molar enthalpy characteristics were determined by averaging the results of calorimetric measurements of the integral thermal effects of dissolution of water isotopes in the studied media at $T = 298.15 \text{ K}$. For comparison, Table 2 also contains selected common values of $\Delta_p H_2^\circ$ for ordinary water. In addition, the data in italic on $\Delta_p H_2^\circ$ (see Table 2) were obtained by extrapolating (to infinite dilution) the dependences of the reduced molar enthalpy of mixing H^E/x_2 on the molar fractional content of the water isotope x_2 in the solutions diluted relative to it [46, 59, 65]. Since the statistical sample of available experimental data by $H^E(x_2)$ was clearly insufficient for an adequate mathematical description of the organic solvent-rich mixture composition region ($x_2 < 0.05 \text{ m.p.a.}$), the



validity of the data obtained in this manner (i.e., through excess enthalpies) of $\Delta_p H_2^\circ$ values in general leaves much to be desired (see Table 2). For a number of systems, however, the scatter of $\Delta_p H_2^\circ$ values obtained and "direct calorimetric" dissolution effects of water isotopologues is very noticeable. First of all, this applies to the discussed data for water-containing media DO, NM, PC and DMAA. At the same time, it is not the difference in absolute values of $\Delta_p H_2^\circ$ that is decisive here, but the way in which the corresponding IEs are related: $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$.

Taking this into account, only the results of calorimetric measurements obtained earlier by the staff of ICR RAS (Ivanovo), namely by one of the authors of this review together with *Smirnov* [60-62], as well as data of *Batov* for the systems {DMAA + H₂O (D₂O)} and {HMPT + H₂O (D₂O)} [64] (results marked in bold in Table 2) will be discussed further. The reason for this choice, as we have already noted above, is the "strict" observance of the same experimental conditions in conducting research and system analysis in the mentioned works.

According to Table 2, the dissolution process of H₂O and D₂O in the solvents of the first and second groups we identified is accompanied by heat absorption. The endothermicity of the effect in question becomes generally more pronounced at the transition from (THF, Ac, and DO) to (AN, PC and NM). In the third group of aprotic dipolar solvents (see Table 2), on the contrary, water isotopes dissolve with an exothermic effect, which becomes more and more noticeable at the transition from DMFA to DMSO and DMAA and further to HMFTA. It should also be noted that $\Delta_p H_2^\circ$ is comparable (within the experimental error) in those cases where THF and Ac or AN and PC pairs as solvate media are considered separately. The same is true for the DMSO/DMAA solvent pair, where the difference in $\Delta_p H_2^\circ$ is only 0.2 ÷ 0.3 kJ·mol⁻¹ (see Table 2). On the other hand, the endothermicity of the dissolution process of the water isotope increases almost twofold in the transition from the first solvent group to the second, and within each of these groups there is an increase in $\Delta_d H_2^\circ$ (almost 150%) in the case of transition to DO or NM (see Table 2). In the

third group of solvents, the fact that the dissolution effects of H₂O and D₂O in *N,N*-dimethylsubstituted amides differ by ~2 kJ·mol⁻¹, despite the obvious similarity of the interaction characteristics of DMFA and DMAA given in Table 1, is unusual. At the same time, the exothermicity of the dissolution process of the water isotope in HMFTA is more than twice as high

Table 2. Standard molar enthalpies of H₂O and D₂O dissolution, $\Delta_p H_2^\circ$ (kJ·mol⁻¹), in comparable aprotic dipolar solvents at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa

Medium	$\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_p H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$
THF	4.28 ± 0.04 [60]	4.84 ± 0.02
	4.59 ± 0.09 [65]	5.03 ± 0.09
	4.36 ± 0.03 [68]	-
DO	6.09 ± 0.04 [60]	6.47 ± 0.02
	6.29 ± 0.02 [63]	6.62 ± 0.02
	6.08 ± 0.17 [68]	-
Ac	4.33 ± 0.05 [60]	4.76 ± 0.04
	3.68 ± 0.11 [59]	3.91 ± 0.10
	4.39 ± 0.05 [69]	-
NM	12.82 ± 0.02 [61]	13.85 ± 0.03
	12.63 ± 0.03 [64]	13.47 ± 0.04
AN	7.92 ± 0.05 [61]	8.63 ± 0.06
	7.80 ± 0.02 [46]	8.58 ± 0.03
	7.91 ± 0.05 [69]	-
PC	8.25 ± 0.06 [61]	8.60 ± 0.05
	8.19 ± 0.05 [69]	-
	8.08 ± 0.08 [70]	-
DMSO	-5.38 ± 0.05 [62]	-5.24 ± 0.04
	-5.44 ± 0.05 [8]	-
	-5.40 ± 0.04 [70]	-
DMFA	-3.55 ± 0.04 [62]	-3.47 ± 0.04
	-3.60 ± 0.04 [69]	-
DMAA	-5.61 ± 0.03 [62]	-5.45 ± 0.03
	-5.92 ± 0.03 [64]	-5.75 ± 0.07
	-5.65 ± 0.05 [69]	-
HMFTA	-7.40 ± 0.05 [64]	-7.50 ± 0.02



as $\Delta_p H_2^\circ$ in DMF, and exceeds the corresponding effect for H_2O and D_2O in DMSO or DMAA by the same $\sim 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (in absolute value).

In order to understand the reasons for the change of $\Delta_d H_2^\circ$ in the transition from one solvent group to another (and within each group), it is necessary to keep in mind that this characteristic actually reflects the difference in the energy of interaction of H_2O or D_2O molecules with the solvate environment and with their own similar ones in the aqueous medium itself (*in bulk*) [11, 16, 68]. Indeed, the enthalpic dissolution effect of the water isotope ($\Delta_d H_2^\circ$) can be represented as two components:

$$\Delta_d H_2^\circ = \Delta_s H_2^\circ + \Delta_{\text{evp}} H_2^* = \Delta_s H_2^\circ - \Delta_{\text{cond}} H_2^*, \quad (1)$$

where $\Delta_s H_2^\circ$ is the standard molar enthalpy of H_2O or D_2O , and $\Delta_{\text{evp}} H_2^*$ and $\Delta_{\text{cond}} H_2^*$ ($\equiv -\Delta_{\text{evp}} H_2^*$) are the molar enthalpy characteristics of water isotope evaporation and condensation processes respectively. That is, the solvation of water can be identified with the condensation of one mole of its gaseous molecules in an infinitely large amount of an aprotic dipolar solvent. Hence, the positive/negative sign at the value $\Delta_d H_2^\circ$ suggests that the 2-1-interaction should be weaker/stronger than the interaction between H_2O or D_2O molecules in isotopically divergent aqueous media. The main contribution to $\Delta_p H_2^\circ$ is due to two effects related to (i) the energy input to the solvate cavity in the solvent (positive contribution) and (ii) the heat release during the formation of the "solvate complex", or the molecular association of ordinary or heavy water with the surrounding solvent due to H- or D-bonds (negative contribution) [60-62, 65]. Hence, the sign and the numerical value of $\Delta_d H_2^\circ$ in Table 2 are determined by which of these two enthalpic effects is dominant.

At the same time, it should be kept in mind that the values of $\Delta_d H_2^\circ$ and the corresponding IE, $\delta\Delta_d H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$, cannot provide full information on the energy changes in the solvent structure induced by the solvation process of water molecules due to the existing difference in the value of $\Delta_{\text{evp}} H_2^*$ for water isotopes in equation (1). Since the replacement of H_2O with D_2O $\Delta_{\text{evp}} H_2^*$ increases from 44.00 to 45.39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $T = 298.15 \text{ K}$ [11, 42], this difference is almost 1.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (!). In other words, to compare the solvation effects of H_2O on D_2O in the same aprotic dipolar solvent, the amount of energy expended to break the structural packing of each of the water isotopologues should be considered:

$$\delta\Delta_s H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O) = \delta\Delta_d H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O) - \delta\Delta_{\text{evp}} H_2^*(H_2O \rightarrow D_2O). \quad (2)$$

Table 3. Standard molar enthalpies of H_2O and D_2O solvation, $\Delta_s H_2^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, in comparable aprotic dipolar solvents at $T = 298.15 \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$

Medium	$-\Delta_s H_2^\circ(H_2O)$	$-\Delta_s H_2^\circ(D_2O)$
THF	39.72 ± 0.04 [60]	40.55 ± 0.02
DO	37.91 ± 0.04 [60]	38.92 ± 0.02
Ac	39.67 ± 0.05 [60]	40.63 ± 0.04
NM	31.18 ± 0.02 [61]	31.54 ± 0.03
AN	36.08 ± 0.05 [61]	36.76 ± 0.06
PC	35.75 ± 0.06 [61]	36.79 ± 0.05
DMSO	49.38 ± 0.05 [62]	50.63 ± 0.04
DMFA	47.55 ± 0.04 [62]	48.86 ± 0.04
DMAA	49.61 ± 0.03 [62]	50.84 ± 0.03
	49.92 ± 0.03 [64]	51.14 ± 0.07
HMFTA	51.40 ± 0.05 [64]	52.89 ± 0.02



Table 3 shows the values of the standard molar enthalpy of solvation of water isotopes $\Delta_s H_2^\circ$ in the aprotic dipolar solvents, calculated from equation (1), assigned to various groups of organic media according to the nature of their interaction with dissolved H_2O and D_2O molecules. Analysis of the data in Table 3 allows us to conclude that in all systems under consideration, in general, there is an intensification of water solvation as a result of deuteration of its molecules (i.e., $\delta\Delta_s H_2^\circ < 0$). To detail the trends of IE in the standard dissolution and solvation enthalpies of water, $\delta\Delta_d H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$ and $\delta\Delta_s H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$, a comparison of numerical data on these thermodynamic characteristics in correlation with their properties as solvent (see Table 1) as well as the solution. Such data are contained in Table 4, along with information available in the literature on the H-bonding energy of water - organic solvent, $E_{wb,2-1}$, referred to the mole of hydrogen bonds.

Table 4. D_2O - H_2O -isotopic effects in the standard molar enthalpies of dissolution, $\delta\Delta_d H_2^\circ/(kJ \cdot mol^{-1})$, and solvation, $\delta\Delta_s H_2^\circ/(kJ \cdot mol^{-1})$, of water in the compared aprotic dipolar solvents, and the H-bond energy values between solution components, $E_{wb,2-1}/(kJ \cdot mol^{-1})$, at $T = 298.15$ K

Medium	$\delta\Delta_d H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$	$\delta\Delta_s H_2^\circ$	$E_{wb,2-1}$
THF	0.56 ± 0.04 [60]	-0.83	-13.0
DO	0.38 ± 0.05 [60]	-1.01	-13.8
Ac	0.43 ± 0.06 [60]	-0.96	-13.5
NM	1.03 ± 0.04 [61]	-0.36	-8.8
AN	0.71 ± 0.08 [61]	-0.67	-12.3
PC	0.35 ± 0.08 [61]	-1.04	-14.0
DMSO	0.14 ± 0.06 [62]	-1.25	-17.2
DMFA	0.08 ± 0.06 [62]	-1.31	-16.8
DMAA	0.16 ± 0.04 [62]	-1.23	-17.8
	0.17 ± 0.08 [64]	-1.22	
HMFTA	-0.10 ± 0.06 [64]	-1.49	-18.8

Note that the values of $E_{wb,2-1}$ collected in Table 4 are borrowed from several literature sources, the authors of which, in turn, used various experimental (thermodynamic, spectroscopic, etc.) approaches to determine the characteristic in question. As a consequence, for a number of the aprotic dipolar media presented in Table 4, there is a significant scatter in the $E_{wb,2-1}$ data. Suffice it to say that the $E_{wb,2-1}$ values estimated in [4, 58] for the system (Ac + H_2O) show almost two-fold difference, changing from -11.3 to -20.2 $kJ \cdot mol^{-1}$. The situation is not much better for water solutions in DO and AN: in the first case, the considered parameter "fits" in the range (-10.5 ÷ -13.8) $kJ \cdot mol^{-1}$ [1, 4, 8, 69, 70], while in the second case it changes from -9.6 to -15.0 $kJ \cdot mol^{-1}$ [1, 4, 70]. Taking into account the rather large error in the determination of $E_{wb,2-1}$ (1 ÷ 2 $kJ \cdot mol^{-1}$), $E_{wb,2-1}$ values based on NMR and IR spectroscopic measurements [1, 4, 70] for Ac, DO, NM and DMSO were chosen as the "reference" values (see Fig. tab. 4). A similar value for a standard solution of water in AN was obtained by averaging the data [1, 4, 15, 69]. Single data on the values of $E_{wb,2-1}$ for the systems (THF + H_2O) and (PC + H_2O) are contained in [25, 65]. As for the corresponding data for water in amides (DMFA, DMAA and HMFTA), these are the most correlated in the available sample of literature [8, 69-71].



In the literature there are practically no data on IE in the hydrogen bonding energy of water - aprotic dipolar solvent ($\delta E_{wb,2-1}$). Therefore, it seems logical to use further the values of $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ as such a measure (see Table 4).

D₂O-H₂O enthalpy-isotope effects of solvation in aprotic dipolar solvents of organic nature

As follows from the data in Table 4, the positive enthalpy-isotope effect of water dissolution process (taking into account the error of its determination) increases in the sequence: DMFA \leq DMSO \approx DMAA $<$ PC \approx DO \leq Ac $<$ THF $<$ AN $<$ NM. Two things stand out here. First, based on the trends in $\Delta_d H_2^\circ$ in Table 2, two cyclic esters, DO and PC, "drop out" from the series in question. Low positive IE values in $\Delta_d H_2^\circ$ in the above solvents, given the peculiarities of their structure and properties (see Fig. 1 and Table 1), can be explained by the greater availability of electron-donor centers in the molecular cycle for the formation of hydrogen bonds with water isotope molecules. On the contrary, steric effects contribute to the attenuation of H₂O and especially D₂O solvation in the predominantly electron acceptor NM due to the formed conformation with an antiparallel arrangement of H-O-H and O-N-O bonds similar in geometry [5, 61]. In general, this predetermines the "purely dipolar" nature of the interaction between the solution components. Secondly, quite unusual in Table 4 is the fact that the exothermicity of dissolution of water at deuterating its molecules in DMSO, DMFA, and DMAA environments seems to decrease, which contradicts the "classical" ideas about the differentiating influence of H/D-isotope substitution on enthalpy effects in solutions [46, 48, 56, 59-65]. In particular, if a donor-acceptor compound such as water dissolves with an exo-effect, the IE value $\delta\Delta_d H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ should be negative, as in the case of the formation of a water solvato-complex in HMFTA (see Table 4). Obviously, the observed inversion of the sign $\delta\Delta_d H_2^\circ$ in the series of aprotic protophilic solvents from the third group in Table 4 is also related to the different ability of H₂O and D₂O molecules to incorporate into the initial structural matrix of the solvating medium. However, these differences are rather insignificant, given that the IE under consideration is either generally comparable with the error of its determination (in DMFA) or exceeds the latter in absolute value only by no more than two times (in DMSO and HMFTA).

The trends of $\delta\Delta_d H_2^\circ$ in Table 4 are directly related to the nature of the evolution of enthalpy-isotope effects of water solvation, which, as mentioned above, carry more complete information on the energy changes in the structure of the aprotic dipolar solvent under the influence of H₂O and D₂O molecules. First of all, it should be noted that the absolute values of $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ increase in the direction directly opposite to the above series of IE in $\Delta_p H_2^\circ$, with a maximum for the system (HMFTA + water). Attempts to correlate $\delta\Delta_s H_2^\circ$ with the donor, acceptor, or other properties of solvents of all three groups under consideration in general (see Table 1) did not yield a satisfactory result. At the same time, analyzing the data in Table 4, one can conclude that there is a functional correspondence between the IE in $\Delta_s H_2^\circ$ and the value of $E_{wd,2-1}$, characterizing the strength of heterocomponent hydrogen (H- or D-) bonds in the solvato-complex of water. The possibility of constructing such a correlation, despite the subjectivity of estimating some of the $E_{wd,2-1}$ values in Table 4, is illustrated in Fig. 2.



In the analytical form, the one shown in Fig. 2 the correlation dependence can be expressed in the form of the first order equation (indicated by the dashed line):

$$E_{\text{wd},2-1}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -5.6(\pm 0.8) + 8.9(\pm 0.7)\cdot\delta\Delta_{\text{s}}H_2^{\circ}; \quad r^2 \approx 0.94. \quad (3)$$

It follows from (3) that in the aprotic dipolar solvent medium with zero enthalpy isotope ($\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}$)-effect of water solvation, the $E_{\text{wd},2-1}$ value would be less than $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in absolute terms. In turn, in the case of the hypothetical state of a standard water solution without specific interactions, i.e., when Insert a tag $E_{\text{wd},2-1} = 0$ in equation (3), the IE in $\Delta_{\text{s}}H_2^{\circ}$ would be positive ($\approx 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Another important feature of the one shown in Fig. 2 correlation is the presence of two distinct regions separating the solvents under study by their ability to interact with water molecules {dotted lines correspond to the values of $E_{\text{wd},2-2}$ and $\delta E_{\text{wd},2-2}(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ }. When $E_{\text{wd},2-1} > E_{\text{wd},2-2}$, the value of $\delta\Delta_{\text{s}}H_2^{\circ}$ exceeds in absolute value the IE in hydrogen bonding energy of water-water. These include DMSO, DMFA, DMAA and HMFTA, which are predominantly electron-donating solvents with $DN_1 \gg DN_2$ (see Table 1). Conversely, a "family" of solvating media with $E_{\text{wd},2-1} < E_{\text{wd},2-2}$ and $|\delta E_{\text{wd},2-2}| > |\delta\Delta_{\text{s}}H_2^{\circ}|$ form the solvents of the first two groups in Tables 1-4 (cf. Fig. 2). In other words, the general regularities in the change in the energy characteristics of the interaction of water isotope molecules with the solvate environment that we found confirm the assumptions available in the literature that HM, AH, THF, Ac, DO, and PC form less strong bonds with H_2O and D_2O than those existing in the aqueous environment.

As noted above, we were not able to establish a correlation (physically based) between the enthalpy-isotope effects of water solvation and the individual donor (DN_1) and acceptor (AN_1) characteristics of the aprotic dipolar solvents from the sample presented in Tables 1 and 4. At the same time it is known that the change of many properties of solutions of non-electrolytes (and ionic compounds) when varying the structural nature of the solvent correlates well with the half-sum of the donor and acceptor numbers of the solvating medium: $0.5(DN_1 + AN_1)$ [72, 73]. Considering the fact that the donor and acceptor properties of water as a dissolved substance change during deuterioisotopic substitution in its molecules [11, 56], we plotted the correlation dependence $\delta\Delta_{\text{s}}H_2^{\circ}(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ on $0.5(DN_1 + AN_1)$ (see Tables 1 and 4), which is shown in Fig. 3.

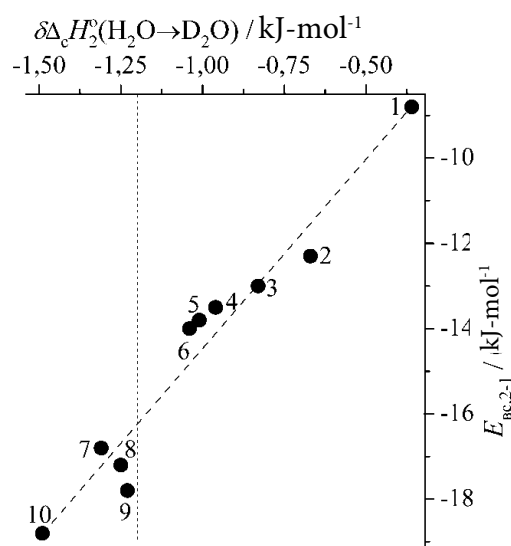


Fig. 2. Correlation relationship between hydrogen bonding energy of water - aprotic dipolar solvent and H/D-isotope effect in the standard molar enthalpy of solvation of aqueous component: 1 - NM, 2 - NA, 3 - THF, 4 - Ac, 5 - DO, 6 - PC, 7 - DMF, 8 - DMSO, 9 - DMAA, 10 - HMFTA ($T = 298.15 \text{ K}$)



As can be observed in Fig. 3, the behavior of most of the non-electrolyte systems discussed here is quite consistent with the predicted relationship between $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ values from $0.5(DN_1 + AN_1)$. The only exceptions are perhaps the effects of the interaction of water isotopologues with the solvate environment in NM, NA, DO, and DMSO. However, in our opinion, the indicated deviations from the correlation in question (see Fig. 3) have their own structure-based interpretation.

Thus, the introduction of a second oxygen atom into the five-membered cycle of a *monoester* molecule (THF) to form a symmetrical molecule of a six-membered cyclic *diester* (1,4-DO) causes a noticeable reduction in the endothermicity of water dissolution during deuteration of its molecules (see Tables 2 и 4). The situation that has arisen is

related to the mutual influence of two *para*-coordinated oxygen atoms, which causes the weakening of configuration effects in the transition to a standard solution of D_2O in DO [5]. This is crucial for moderately donor solvents of the first group (THF, DO, Ac) in the case of their interaction with the more electron acceptor D-isotope of water [1, 11, 14, 15, 22, 28, 60]. It is also worth noting the rather large values of $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$, which are generally close to the IE in $E_{\text{wd},2-2}$ (see Table 4), in the aprotic dipolar media of this group, indicating their ability to form very strong hydrogen bonds with dissolved molecules of H_2O and D_2O .

The same can be said for standard solutions of H/D-isotopologues of water in predominantly electron-accepting PC (see Tables 1 and 4). In this case, the value $\delta\Delta_s H_2^\circ = -1.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is in good agreement with the findings from NMR and IR spectroscopic measurements [74] that the molar enthalpy of water dimerization is only $\sim 15\%$ higher than the molar enthalpy of association of water and PC molecules. In turn, the other two solvents from the second group (HM and AN in Table 4), which "fell out" of the one presented in Fig. 3 correlations, *isodielectric* in structure (by virtue of identity of their values μ_1 and ϵ_1 in the Table. 1). However, in contrast to the $\Delta_{\text{d(s)}}H_2^\circ$ data in NM, the enthalpy effects of dissolution and solvation of H_2O and D_2O in AN are even comparable to those in PC (see Tables 2 and 3), since the DN_1 and AN_1 values of these solvents differ only slightly (see Table 1). As we mentioned above, the main reason for such significant differences in $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ here is also the configuration factor that determines the measure of availability of donor-acceptor centers of HM, AN and PC molecules for their interaction with H_2O or D_2O molecules. In the most pronounced form, the steric effects should manifest themselves in the dissolution of H/D-isotopes of water in NM [75]. According to *Bonner and Choi* [5], because of the similarity of the geometry of the bonds H-O-H and

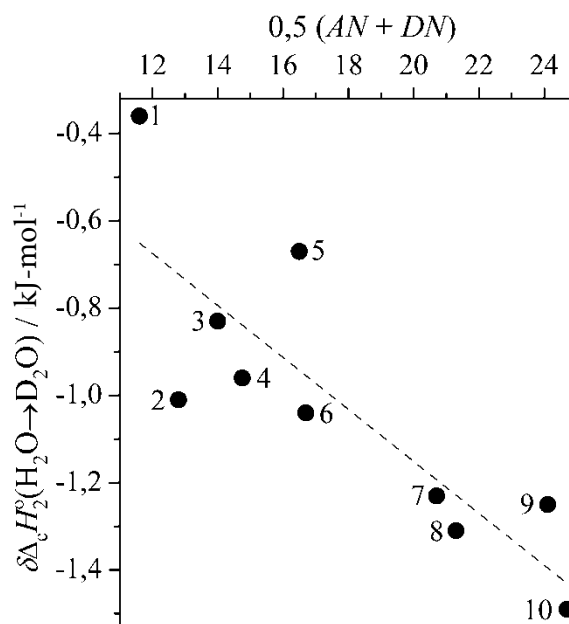


Fig. 3. Correlation between the H/D-isotope effect in the standard molar enthalpy of water solvation and the half-sum of the donor and acceptor numbers of the aprotic dipolar solvent: 1 – NM, 2 – DO, 3 – THF, 4 – Ac, 5 – AN, 6 – PC, 7 – DMAA, 8 – DMFA, 9 – DMSO, 10 – HMFTA (T = 298.15 K)



O-N-O, the water molecule occupies a position in which the three oppositely charged atoms of each of the H_2O and CH_3NO_2 molecules are adjacent to each other in the form of two overlapping "V". Hence, the formation of a heterocomponent H- or D-bond is problematic and the interaction between NM and water isotopologues is almost dipolar in nature.

The situation is somewhat different when comparing the $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ values in DMSO and *N,N*-dimethylsubstituted amides (the third group of solvents in Table 1). On the one hand, the unexpectedly large difference in $\Delta_s H_2^\circ$ for DMFA and DMAA (see Table 3) may be due to the fact that the methyl group attached to $>\text{C}=\text{O}$ is more polarized and stabilizes the resonant form $\text{O}=\text{C}=\text{N}^+$ to a greater extent than the formyl hydrogen atom in the DMFA molecule [27, 62, 76]. At the same time, being a stronger proton donor (see Table 1), the DMFA medium promotes the formation of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ bonds (via the methyl group) with H/D isotopes of water, thus giving an additional negative contribution to $\delta\Delta_s H_2^\circ$, compared to that in the case of H_2O or D_2O solvation in DMAA (see Table 4). Since the donor-acceptor numbers of an aprotic dipolar solvent are the main components of its structurization parameter S_p (see Table 1), it can hardly be considered surprising that this parameter, like the value of $0.5(DN_1 + AN_1)$ in Fig. 3, is in good correlation with $\delta\Delta_s H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ in the amides of the series under consideration (Fig. 4). Note that a similar relationship is not found when analyzing $\delta\Delta_s H_2^\circ$ and S_p values for solvents from other groups where $DN_1 < DN_2$ (except for THF).

Observed in Fig. 3 and 4 deviations of the data for DMSO from the "amide line" are primarily due to the presence of the sulfoxide group ($>\text{S}=\text{O}$) in the molecules of this solvent. The influence of the latter on the electronic configuration of the DMSO molecule causes an increase in both the basicity and the acidity of the solvating medium, compared to the values (DN_1) and (AN_1) for DMAA and DMFA (see Table 1). Moreover, DMSO and HMFTA have essentially comparable values of $0.5(DN_1 + AN_1)$ (see Fig. 3), indicating a high variability of the $>\text{S}=\text{O}$ -group in specific contacts with dissolved water isotope molecules [77]. Moreover, according to [26], the structure of H_2O or D_2O solvato-complex in DMSO is more densely packed than in the solutions of the compared amides. Hence, it can be assumed that the discussed non-ordinary behavior of H/D-isotopes of water in DMSO medium is largely due to the relative reduction of energy expenditure for the creation of the solvate cavity in this solvent.

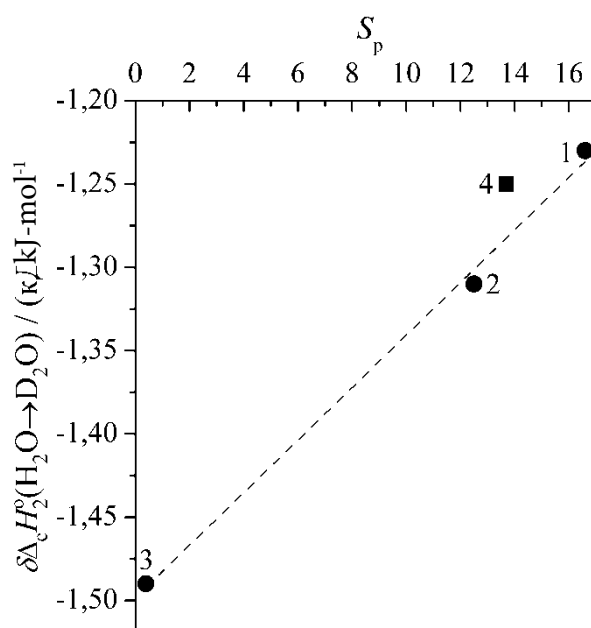


Fig. 4. Correlation between the isotopic effect in the standard molar enthalpy of water solvation and the "structurization parameter" [40, 66] of the aprotic dipolar solvent: 1 - DMAA, 2 - DMFA, 3 - HMFTA, 4 - DMSO



Conclusions

Summarizing the above considerations, it should be noted that a systematic study of the enthalpy characteristics of water solutions in aprotic dipolar or other proton acceptor media is a necessary step in understanding not only the structural-energetic effects in the solvent, but also the thermodynamic state of the dissolved component, devoid of the unique three-dimensional H-bond network present in liquid water. The results of the discussion of the problem raised in the review led us to the conclusion that the combined use of (micro)dissolution calorimetry and H₂O/D₂O-isotope substitution methods in water molecules appears to be one of the most informative thermodynamic approaches based on minimal "perturbation" of the solvent (solution) structure.

Perhaps the most important result of our study is the conclusion about the determining role of donor-acceptor interactions, including the effects of heterocomponent hydrogen bonding, in the process of water solvation in the compared aprotic dipolar media. On this basis, three groups of solvents that differ in the nature of specific interaction with H/D-isotopes of water were identified. The first group is moderately electron-donor *para*-dioxane, tetrahydrofuran and acetone, which form hydrogen bonds with dissolved water and the energy of which is slightly less (by 2 ÷ 3 kJ·mol⁻¹) than that between H₂O or D₂O molecules. The effects of the formation of heterocomponent H(D)-bonds in mainly electron acceptor solvents of the second group - nitromethane (NM), acetonitrile (AN) and propylene carbonate (PC) - are largely determined by the measure of availability of their donor-acceptor centers for interaction with molecules of H- or D-isotope water. While PC in this sense is more consistent with solvents of the first group, steric inconsistencies in the interaction of AN and, especially, HM with H₂O or D₂O molecules markedly reduce the share of hydrogen bonds in the total enthalpy effect of water solvato-complex formation. The process of solvation of H₂O or D₂O molecules in the solvents of the third group - *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, hexamethylphosphotriamide and dimethylsulfoxide (DMSO), with a higher electron-donating capacity than that of water isotope, is accompanied by the formation of more energy stable heterocomponent H- or D-bonds as compared to those existing in "unary" aqueous medium. The presence of a sulfoxide group in the DMSO molecule accounts for the unusual behavior of H/D-isotopes of water in DMSO medium compared to their standard solutions in amides.

The D₂O-H₂O-isotope effects (IEs) in the standard molar enthalpy of water solvation have been found to correlate quite correctly with the hydrogen bonding energy of H₂O - aprotic dipolar solvent. The indicated enthalpy-isotope effects of solvation generally correlate also with the half-sum of the donor and acceptor numbers (according to *Gutmann* [39]) for the compared aprotic dipolar media. In addition, there is a functional relationship between the IE in the enthalpy of water solvation in amides and the "solvent structuring" parameter proposed by *Otaki* [66].



References

1. **Holmes J.R., Kivelson D., Drinkard W.C.** Proton exchange rates and hydrogen-bonding for water in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 24. P. 4677-4686. DOI: 10.1021/ja00883a013.
2. **Masterton W.L., Gendrano M.C.** Henry's law studies of solutions of water in organic solvents. *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. N 9. P. 2895-2898. DOI: 10.1021/j100881a029.
3. **Christian S.D., Taha A.A., Gash B.W.** Molecular complexes of water in organic solvents and in the vapour phase. *Quart. Rev., Chem. Soc.* 1970. V. 24. N 1. P. 20-36. DOI: 10.1039/QR9702400020.
4. **Karyakin A.V., Kriventsova G.A.** The state of water in organic and inorganic compounds. Moscow: Nauka, 1973. 176 p. (in Russian).
5. **Bonner O.D., Choi Y.S.** Hydrogen-bonding of water in organic solvents. I. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 17. P. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
6. **Luck W.A.P.** Water in nonaqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. N 9. P. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
7. **Abrosimov V.K.** Solvation and the state of water in non-aqueous solvents. *Termodinamika rastvorov neelektrolitov: works compilation.* Ivanovo: IHNR ANS USSR, 1989. P. 66-69 (in Russian).
8. **Belousov V.P., Panov M.Yu.** Thermodynamics of aqueous solutions of non-electrolytes. Leningrad: Khimiya, 1983. 265 p. (in Russian).
9. **Dickens B., Dickens S.H.** Estimation of concentration and bonding environment of water dissolved in common solvents using near infrared absorptivity. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 1999. V. 104. N 2. P. 173-183. DOI: 10.6028/jres.104.012.
10. **Sirotkin V.A., Solomonov B.N., Faizullin D.A., Fedotov V.D.** IR spectroscopic study of the state of water in dioxane and acetonitrile: relation to the thermodynamic activity of water at 278-318 K. *Zhurn. strukt. khimii.* 2000. V. 41. N 6. P. 1205-1212 (in Russian).
11. **Abrosimov V.K., Ivanov E.V.** Water in non-aqueous solvents: state and solvation. *Voda: Struktura, sostoyanie, sol'vatatsiya. Dostizheniya poslednikh let* (from the series Problemy khimii rastvorov); Editor: A.M. Kutepova. Moscow: Nauka, 2003. P. 277-346 (404 p.) (in Russian).
12. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Volumetric properties of H₂O and D₂O solutions in phosphoric acid hexamethyltriamide at different temperatures. *Zhurn. neorg. khimii.* 2003. V. 48. N 6. P. 1038-1043 (in Russian)
13. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Volumetric properties of H₂O, D₂O and methanol in acetonitrile at 278.15-318.15 K. *Izv. RAS. Ser. khim.* 2003. N 6. P. 1254-1260 (in Russian).
14. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K.** Manifestation of structural features of dioxane medium in H/D-isotope effects of water solvation at 288.15-318.15 K. *Zhurn. strukt. khimii.* 2004. V. 45. N 5. P. 852-861 (in Russian).
15. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Isotopic effect in the partial extensibility of dissolved water as an indicator of the ability of an aprotic dipolar solvent to form H-bonds. *Zhurn. strukt. khimii.* 2004. V. 45. N 6. P. 1020-1026 (in Russian).
16. **Ivanov E.V.** Relationship between enthalpic and volumetric effects of dissolution of liquid non-electrolytes. *Zhurn. fiz. khimii.* 2004. V. 78. N 8. P. 1400-1405 (in Russian).
17. **Dei L., Grassi S.** Peculiar properties of water as solute. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 24. P. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.
18. **Kushare S.K., Kolhapurkar R.R., Dagade D.H., Patil K.J.** Compressibility studies of binary solutions involving water as a solute in nonaqueous solvents at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 5. P. 1617-1623. DOI: 10.1021/je0601098.
19. **Kolhapurkar R., Dagade D., Patil K., Kaulgud M.** Studies of electrical moment and thermodynamic properties of water in organic solvents at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2007. V. 136. N 1-2. P. 169-176. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.014.
20. **Kushare S.K., Dagade D.H., Patil K.J.** Volumetric and compressibility properties of liquid water as a solute in glycolic, propylene carbonate, and tetramethylurea solutions at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. N 1. P. 78-83. DOI: 10.1016/j.jct.2007.05.010.



21. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Volumetric properties of dilute solutions of water in acetone between 288.15 and 318.15 K. *J. Solut. Chem.* 2008. V. 37. N 9. P. 1261-1270. DOI: 10.1007/s10953-008-9301-3.
22. **Abrosimov V.K., Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu.** Peculiarities of the influence of water micro-impurities on the acetone structure. Volume effects of H₂O and D₂O solvation. *Science Academy Report.* 2008. V. 421, N 4. P. 490-493 (in Russian).
23. **Ivanov E.V., Kustov A.V.** Volumetric properties of (water + hexamethylphosphoric triamide) from (288.15 to 308.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 9. P. 1087-1093. DOI: 10.1016/j.jct.2010.04.003.
24. **Ivanov E.V.** Water as a solute in nitromethane: Effect of H₂O-D₂O isotope substitution on the solution volumetric properties between 278.15 K and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 12. P. 1458-1464. DOI: 10.1016/j.jct.2010.07.002.
25. **Ivanov E.V.** Volumetric properties of H₂O and D₂O solutions in propylene carbonate at $T = (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, \text{ and } 318.15)$ K under atmospheric pressure. *J. Mol. Liq.* 2011. V. 159. N 2. P. 124-131. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.12.009.
26. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K., Ivanova N.G.** Densimetric studies of binary solutions involving H₂O or D₂O as a solute in dimethylsulfoxide at temperatures from (293.15 to 328.15) K and atmospheric pressure. *J. Solut. Chem.* 2012. V. 4. N 8. P. 1311-1333. DOI: 10.1007/s10953-012-9877-5.
27. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Apparent molar volumes and expansibilities of H₂O and D₂O in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide in the range of $T = (278.15 \text{ to } 318.15)$ K at $p = 0.1$ MPa: A comparative analysis. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 53. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
28. **Ivanov E.V.** To the issue of temperature-dependent behavior of standard molar volumes of components in the binary system (water + tetrahydrofuran) at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 72. P. 37-43. DOI: 10.1016/j.jct.2013.12.028.
29. **Martins M.A.R., Coutinho J.A.P., Pinho S.P., Domańska U., Lukoshko E.V.** Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes and water on polar imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 91. P. 194-203. DOI: 10.1016/j.jct.2015.07.042.
30. **Marciniak A., Wlazło M.** Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium tricyanomethanide. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 120. P. 72-78. DOI: 10.1016/j.jct.2018.01.003 (and links in the paper).
31. **Dahi A., Fatyeyeva K., Chappey C., Langevin D., Marais S.** Water molecular state in 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate: Water mean cluster size as a function of water concentration. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. N 111109. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111109.
32. **Nkosi N., Tumba K., Ngema P., Ramsuroop S.** Infinite dilution activity coefficients and thermodynamic properties of selected organic solutes and water dissolved in 1,6-hexanediol. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 151. N 106163. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106163.
33. **Haidl J., Dohnal V.** Activity coefficients of water at infinite dilution in common oxygenated solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. N 5. P. 2790-2797. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00108.
34. **Królikowski M., Królikowska M., Więckowski M., Piłowski A.** The influence of the ionic liquids functionalization on interaction in binary systems with organic solutes and water – Thermodynamic data of activity coefficients at infinite dilution. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 147. N 106117. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106117 (и ссылки в этой статье).
35. **Ivanov E.V., Kolkner A.M.** Thermodynamics of (water + hexamethylphosphoramide) mixtures: Heat capacity properties in the temperature range between 283.15 K and 298.15 K at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2021. V. 154. N 106342. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106342.
36. **Burger K.** Solvation, ionic reactions and complexation in non-aqueous media. Moscow: Mir, 1984. 256 p. (in Russian).
37. **Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.** *Organic solvents: Physical properties and methods of purification.* V. 2. ("Techniques of chemistry" series). New York: Wiley-Interscience, 1986. 1344 p.
38. **Marcus Y.** *The Properties of Solvents.* London: John Wiley & Sons, 1998. 254 p.
39. **Gutmann V.** *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions.* New York: Plenum Press, 1978. 279 p.
40. **Mamantov G., Popov A.I.** (Eds.). *Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress.* New York: VCH Publishers, Inc, 1994. 377 p.



41. **Swain C.G., Bader R.F.W.** The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect–I. *Tetrahedron*. 1960. V. 10. N 3-4. P. 182-199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
42. **Rabinovich I.B.** Influence of isotopy on the physico-chemical properties of liquids. Moscow: Nauka. 1968. 308 p. (in Russian).
43. **Engdahl A., Nelander B.** On the relative stabilities of H- and D-bonded water dimmers. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 4. P. 1819-1823. DOI: 10.1063/1.452182.
44. **Soper A.K., Benmore C.J.** Quantum differences between heavy and light water. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. N 6-8. N 065502. P. 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
45. **Grasin V.I.** Isotopic solvation effects and water state in different solvents at 278-318 K: PhD thesis. Ivanovo: IHR RAS, 2002. 175 p. (in Russian).
46. **Nakamura M., Tamura K., Murakami S.** Isotope effects on thermodynamic properties: mixtures of $x(\text{D}_2\text{O}$ or $\text{H}_2\text{O}) + (1-x)\text{CH}_3\text{CN}$ at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 1995. V. 253. P. 127-136. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02086-4.
47. **Sacco A., Matteoli E.** Isotopic substitution effects on the volumetric and viscosimetric properties of water - dimethylsulfoxide mixtures at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 5. P. 527-535. DOI: 10.1007/BF02767604.
48. **Miyai K., Nakamura M., Tamura K., S. Murakami.** Isotope effects on thermodynamic properties in four binary systems: Water (or heavy water) + dimethylsulfoxide (or *N,N*-dimethylformamide) at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 10. P. 973-988. DOI: 10.1007/BF02768054K.
49. **Scharlin P., Steinby K., Domańska U.** Volumetric properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N 6. P. 927-957. DOI: 10.1006/jcht.2002.0946.
50. **Scharlin P., Steinby K.** Excess thermodynamic properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylacetamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2003. V. 35. N 2. P. 279-300. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00359-2.
51. **Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Ratzsch M.T., Somsen G.** Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 3. P. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
52. **Wilhelm E.** Chemical thermodynamics: a journey of many vistas. *J. Solut. Chem.* 2014. V. 43. N 3. P. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
53. **Muller P.** Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 5. P. 1077-1184. DOI: 10.1351/pac199466051077.
54. **Zatsepina G.N.** Physical properties and structure of water. Moscow: MSU Publ. House, 1987. 171 p. (in Russian).
55. **Korolev V.P., Krestov G.A.** Influence of isotopy on intermolecular interactions in water. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*. 1987. V. 30. N 4. P. 124-126 (in Russian).
56. **Krestov G.A., Korolev V.P., Batov D.V.** Differential substitution of protium by deuterium on solvent properties. *USSR Science Academy Report*. 1987 V. 293. N 4. P. 882-884 (in Russian).
57. **Ben-Naim A.** *Solvation Thermodynamics*. New York: Springer. 1987. 246 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-6550-2.
58. **Wormald C.J.** Water - acetone association. Second virial cross coefficients for water - acetone derived from gas phase excess enthalpy measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N 10. P. 1639-1646. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00225-2.
59. **Khurma J.R., Fenby D.V.** Calorimetric study of deuterium isotope effects in water - acetone systems, *Austr. J. Chem.* 1981. V. 34. N 3. P. 635-639. DOI: 10.1071/CH9810635.
60. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 1. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in acetone, tetrahydrofuran and 1,4-dioxane at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 194-197. DOI: 10.1016/j.tca.2010.07.017.
61. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 2. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in nitromethane, acetonitrile and propylene carbonate at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 198-201. DOI: 10.1016/j.tca.2010.09.013.



62. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 3. D₂O-H₂O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in dimethylsulphoxide, *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2011. V. 526. N 1-2. P. 257-261. DOI: 10.1016/j.tca.2011.09.009.
63. **Duer W.C., Bertrand G.L.** Thermochemical isotope effects. II. Methanol - methanol-*d*, ethanol - ethanol-*d*, and water - water-*d*₂ in selected solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 14. P. 3894-3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
64. **Batov D.V.** The enthalpy of solvation in unstructured solvents: determination of the structural contribution and investigation of the influence of solvent nature, temperature and isotopic composition on the solvation enthalpies. *Zhurn. obshchei khimii*. 1998. V. 68. N 2. P. 210-219 (in Russian).
65. **Glew D.N., Watts H.** Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XII. Enthalpies of mixing of water and deuterium oxide with tetrahydrofuran. *Can. J. Chem.* 1973. V. 51. N 12. P. 1933-1940. DOI: 10.1139/v73-289.
66. **Ohtaki H.** An attempt to parameterize the structuredness of solvents. *J. Solut. Chem.* 1992. V. 21. N 1. P. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
67. **Kustov A.V., Batov D.V., Usacheva T.R.** Calorimetry of non-electrolyte solutions: theoretical foundations, experiment, data analysis. Editor: V.A. Sharnina. Moscow: Krasand, 2016. 288 p. (in Russian).
68. **Vinogradova O.O., Abrosimov V.K.** Thermochemistry of infinitely dilute solutions of water in organic solvents. *Sbornik tez. dokl. 13 vsesoyuz. konf. po khim. termodinamike i kalorimetrii. Sentyabrya 24-26, 1991*. Krasnoyarsk: KSU, 1991. P. 92 (in Russian).
69. **Korolev V.P., Batov D.V., Krestov G.A.** Enthalpy characteristics of water, methanol and ethanol in solutions. *Zhurn. obshchei khimii*. 1991. V. 61. N 9. P. 1921-1927 (in Russian).
70. **McTigue P., Renowden P.V.** Thermodynamic properties of 1:1 adducts between water and various bases in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1975. V. 71. P. 1784-1789. DOI: 10.1039/F19757101784.
71. **Zaichikov A.M., Bushuev Yu.G., Krestov G.A.** Determination of the intermolecular interaction parameters in the water - amide systems based on the data of the excess thermodynamic functions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1995. V. 45. N 4. P. 687-693. DOI: 10.1007/BF02548883.
72. **Abakshin V.A., Krestov G.A.** Influence of the nature of the solvent on the solubility of poorly soluble electrolytes in protonic and aprotic dipolar solvents. *USSD Science Academy Report*. 1986. V. 291. N 5. P. 1135-1137 (in Russian).
73. **Nikoforov M.Yu., Al'per A.G., Durov V.A., Korolev V.P., V'yugin A.I., Krestov G.A., Myasoedova V.V., Krestov A.G.** Solutions of non-electrolytes in liquids. Moscow: Nauka, 1989. 263 p. (Problemy khimii rastvorov Series) (in Russian).
74. **Cogley D.R., Falk M., Butler J.N., Grunwald E.** Solvation and self-association of water in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. N 6. P. 855-864. DOI: 10.1021/j100650a011.
75. **Hayaki S., Sato H., Sakaki S.** A theoretical study of the liquid structure of nitromethane with RISM method. *J. Mol. Liq.* 2009. V. 147. N 1-2. P. 9-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2008.07.017.
76. **Spencer J.N., Berger S.K., Powell C.R., Henning B.D., Furman G.S., Loffredo W.M., Rydberg E.M., Neuberger R.A., Shoop C.E., Blauch D.N.** Amide interactions in aqueous and organic medium. *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. N 9. P. 1236-1241. DOI: 10.1021/j150609a028.
77. **Borin I.A., Skaf M.S.** Molecular association between water and dimethylsulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 13. P. 6412-6420. DOI: 10.1063/1.47854.

Received 5 February 2021

Accepted 10 March 2021



FORMATION OF THE ACTIVE STATE OF THE PROMOTED IRON OXIDE FOR CATALYTIC DEHYDROGENATION

N. V. Dvoretiskii, L. G. Anikanova, Z. G. Malysheva, T. N. Sudzilovskaya

Dvoretiskii N.V., Doctor of Chemical Sciences, Professor; Anikanova L.G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Malysheva Z.G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Sudzilovskaya T.N., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: dvoretiski@mail.ru, anikanoval@mail.ru, malyshevazg@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru

Keywords:

potassium polyferrite, hematite, promoted iron oxide catalyst, ferrite system, phase diagram

It was found that for $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ the maximum probability of realization of the active centers representing a cluster consisting of potassium ions, iron 3+ and 2+, and oxygen. The ability to self-reproduction and self-regulation in the reaction medium is an integral attribute of $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the main catalytically active component. This type of catalyst can be called a "catalyst with a permanently migrating promoter".

Polyferrite serves as a conductor of the alkaline promoter. The monoferrite concentrated in the depth of the catalyst granules, for example, on the inner surface of closed pores can be a source of potassium. Polyferrites are solid electrolytes with a cationic type of conductivity and provide not only the delivery of the promoter to a required location through channels embedded in the crystal structure, but also its regular placement in the composition of active clusters.

$K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is able to place the alloying additives in its structure. Only in this case, extremely small amounts of injected agent can greatly change the properties of the system. The rearrangement is not chaotic, if the $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface is chemically dispersed in the reaction medium to form a catalytically active short-lived substance - a nanoheterogeneous mixture of monoferrite and magnetite.

Introduction

Every stage of synthesis of the promoted iron-oxide catalyst for ethylbenzene dehydrogenation leads to changing of its chemical and phase composition, structure and properties. Most of the research in this field focused on either a freshly prepared contact or an already spent catalyst. In each case, the composition of the catalyst will not match the condition of the contact in service. This explains the lack of reliable data on the structure of catalysts in the reaction medium and the distribution of introduced components between the contact phases.

The series of publications of scientists from Germany is devoted to clarifying the nature of the active state of the catalyst. The evolution of the researchers' views is interesting. In earlier articles the authors point out the identity of the active centers for promoted and non-promoted iron oxide catalysts prepared in the form of films. According to [1], samples Fe_3O_4 (111) showed little catalytic activity in the dehydrogenation reaction because of the low Fe^{3+} content. There was an increase of the yield of styrene on Fe_2O_3 (0001) and the concentration of surface defects



was also higher [1]. The authors define surface atomic defects as catalytically active centers. The active centers on the surface of KFeO_2 phase, the active phase of the industrial catalyst, should have similar properties as the atomic defects on the Fe_2O_3 (0001).

The catalyst is deactivated by the formation of carbon polymers and part of the catalyst surface is excluded from catalyst operation. Probably, the initial carbon deposits form on extended defects that do not coincide with the atomic defects on which styrene forms [1].

As the same authors stated later [2], potassium increases the activity of iron-oxide catalysts, although the dehydrogenation activation energy values are close for potassium-promoted and non-promoted catalysts. The increasing of activity is probably depending on potassium increasing the number of active centers [2].

Researchers [3] point to the distribution of potassium deep into the grain at elevated temperatures. It forms a non-stoichiometric structure consisting of $\text{K}_2\text{O}/\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) with gradually decreasing of potassium content as move deeper into the grain.

A comparative study of potassium-promoted and non-promoted catalysts [4] showed that the initial rate of the dehydrogenation reaction decreases and the active work time of the catalyst increases with increasing of potassium content. The authors [4] consider that introduction of potassium prevents catalyst deactivation and coking but at the same time blocks the active surface centers and reduces their concentration. As the potassium content increases, the surface is increasingly coated with KFeO_2 , which is not a catalytically active phase. However, its presence can slow down deactivation.

The initial conversion values on potassium-promoted and non-promoted catalysts have similar values. On non-promoted Fe_2O_3 deactivation is rapid, and is caused by the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and coking. The water added to the reagent is responsible for gasification of the carbon deposits and limits their amount. In addition, it limits the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and prevents further reduction to metallic iron [4].

During the reaction there is a continuous loss of potassium, probably it is removed in the form of KOH . According to researchers [4], the loss of potassium occurs faster if the gas mixture contains only water without ethyl benzene. It is assumed that ethyl benzene, styrene and their decomposition products react with potassium to form potassium carbonate. We should avoid the catalyst steaming-out [4].

The authors [5-10] guess that the potassium monoferrite KFeO_2 is an active component of this class of contacts. As the catalyst in the active state, an equilibrium between the catalyst phases of $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ and KFeO_2 is established. Hydrogen, formed as one of the products of the dehydrogenation reaction, reduces the contact activity and leads to the formation of KOH and magnetite Fe_3O_4 [5].

$\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ act as the generator of potassium ions, supplying into Fe_3O_4 to form an active phase [6]. This requires a certain degree of matrix lattice imperfection, which depends on the method of preparation and the addition of promoters, which has effect on the iron oxide lattice more than the surface chemistry. The identification of KFeO_2 as the active phase was confirmed by independent synthesis of this phase and comparison of its activity with that of the commercial catalyst [6].

The real condition studies of the epitaxially grown catalyst model of the dehydrogenation reaction [11] showed that:



- the most active ions of Fe^{3+} are in Fe_2O_3 or KFe_xO_y ;
- Fe_3O_4 is less active, probably about the strong reaction with ethyl benzene and styrene;
- deactivation of non - promoted catalysts occurs during the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and during the formation of coke. Consequently, deactivation can be prevented by supplying a small amount of oxygen;
- potassium is not active but suppresses reduction and catalyzes removal of carbon deposits;
- stable phases are $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ and especially KFeO_2 , they are also a reservoir for potassium;
- coke has notable catalytic activity;
- steaming-out (reaction in water vapor without ethylbenzene) significantly accelerates the loss of potassium [11].

The surface structure and composition of the potassium-promoted iron oxide catalyst prepared as epitaxial films of Fe_3O_4 (111) on Ru (0001), were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) combined with thermal desorption spectroscopy (TDS) and thermodynamic measurements, as well as by scanning tunneling microscopy (STM), low energy electron diffraction (LEED) and Auger electron spectroscopy (AES) [12].

At 700 K, the KFeO_2 phase was identified, which at higher temperatures was converted to $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ($0,67 < x < 4$). The formation of the monocrystalline layer of $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ($x = 0,67$), bounded by a submonolayer of potassium, occurs at 970 K. This surface forms as a well - ordered phase with a superstructure for defining of a certain potassium content (2×2). Researchers point KFeO_2 as an active phase of the catalyst, while $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ is only the reservoir for potassium storage. They argue that the structure of KFeO_2 is also formed on the film surface at normal calcination temperatures, corresponding to the mode of preparation of industrial catalyst samples. Treatment with water causes a loss of potassium from the surface of the sample even at reduced pressure. The deactivation, associated with the formation of Fe_3O_4 and KOH , is obvious. But the process is slow. By authors' opinions [12], carbon deposits on the contact surface serve as a protection against potassium loss.

The authors [13] showed that the atmosphere, in which the catalyst is formed and functions, has a great influence on the formation of the phase composition of the catalyst. KFeO_2 KFeO_2 films were obtained in a vacuum and in an oxygen atmosphere at 870 K. Potassium loss and transformation to $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) was observed in vacuum, in an oxygen atmosphere KFeO_2 remained stable. The authors highlight that the stability ranges of ferrites depend on the partial pressure of oxygen.

Researchers [13] found that instead of large KFeO_2 crystallites on the surface of $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) the KFeO_2 thin films are forming. This confirms the assumption made by the XPS data that film thinning goes simultaneously with a decrease of potassium content in the volume, while the surface remains rich in potassium. There are both phases on the sample surface. These films simulate the catalytically active phase quite well. The data obtained are agree with the results of a study of an industrial catalyst consisting of KFeO_2 scales formed around of $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ core.

The proposed model is supported by Polish researchers [14, 15], who report that the main phases of catalysts for dehydrogenation of ethyl benzene to styrene are Fe_3O_4 , Fe_2O_3 and potassium ferrites KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. For each of the phases the activation energies of K and K^+



desorption at the dehydrogenation temperature were determined. It was shown that the active state of the catalyst as $K_2Fe_{22}O_{34}$ is responsible for the high potassium losses. The assumed optimal catalyst granules morphology consists of a $K_2Fe_{22}O_{34}$ core, surrounded by a thin $KFeO_2$ scale, while the core and cracked shell model has been applied to calculate data on potassium desorption from the surface of real catalysts [14].

There is no doubt that the study of hematite or magnetite thin films oriented to the chosen crystallographic direction is one of the most promising ways to study the state of the catalyst in the reaction medium. The appending of alkali metal compounds into the film and subsequent treatment in hydrocarbon medium leads to the formation of metastable compounds corresponding to the composition of the catalyst surface in-service. We believe, the surface cannot be considered autonomously, in isolation from the internal contact structure, for this class of catalysts. This leads to an oversimplification of the approach. The resulting surface compounds or intermediates are unstable and short-lived. Continuous renewal of the surface layers, which is necessary to ensure the long-term functioning of the catalyst, maintaining the desired concentration of active centers, is only possible by using the resources of the deep layers or the entire volume of the granules.

We think, the model of the active center created by Chinese scientists, rarely mentioned in the literature, deserves special attention. In [16] the active center was modeled, and the reaction mechanism of ethylbenzene dehydrogenation to styrene on potassium-promoted iron oxide was considered in terms of these positions. The active center is a cluster consisting of one potassium atom (K_{27}), two iron atoms (Fe_{19} and Fe_{20}), and one oxygen atom (O_{23}), as shown in Fig. 1.

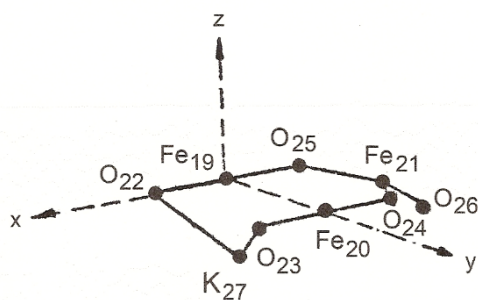


Fig. 1 Atomic cluster for the active phase on the 110 plane [16]

According to Chinese researchers [16], ethyl benzene forms σ - π - a coordination complex with Fe^{2+} , Fe^{3+} ions with subsequent elimination of the α hydrogen atom of adsorbed ethyl benzene and formation of the benzene - phenol radical and OH-group by superconjugation. Then β the hydrogen atom attaches to the neighboring iron ion to form adsorbed styrene. In our opinion, it is quite remarkable that the active cluster includes differently charged iron. Potassium lowers the acidity of the catalyst, inhibiting side reactions. Moreover, the presence of potassium stabilizes the active phase and increases the number of active centers [16].

Questions of the mechanism of the catalytic process, the mechanism of formation of the active state of the catalyst, the nature of the catalytically active component, the phase and chemical composition of the contact in the dehydrogenation reaction, the mutual arrangement and interaction of the phases composing the catalytically active system, that is, the phase structure



of the catalyst, the methods of transport of the alkaline promoter and its sources (reservoirs) remain a subject of discussion. At the same time, the answers to these questions are necessary for the correct formulation of the list of characteristics the desired product of solid-phase synthesis, the catalyst, should have.

Thus, the problems of modeling the phase and chemical state of the catalyst in an atmosphere with reduced oxygen partial pressure and quantitative interpretation of interactions in a complex heterogeneous ferritic composition remain highly relevant.

Experimental methods

The initial mixtures of potassium monoferrite, hematite, and metallic iron obtained by the carbonyl method were prepared by thorough grinding in an agate mortar under a layer of diethyl ether in a box filled with dried air. The resulting mixtures, without being taken out of the box, were tabulated using a laboratory press. The initial monoferrite was prepared by annealing a mixture of potassium carbonate with iron oxide in an equimolar ratio at 970 K for 4 hours. Initial substances for the preparation of tablets were taken in the proportions shown in Table 1.

Table 1. Quantity of substance (mol) in the initial mixtures ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{KFeO}_2$)

Sample N	Fe_2O_3	Fe	KFeO_2	u	t
1	0.793	0.023	0.230	0.230	0.070
2	0.760	0.040	0.280	0.280	0.120
3	0.740	0.060	0.320	0.320	0.180
4	0.720	0.080	0.360	0.360	0.240
5	0.640	0.110	0.470	0.470	0.330
6	0.607	0.127	0.520	0.520	0.380
7	0.560	0.140	0.580	0.580	0.420
8	0.583	0.033	0.450	0.450	0.100
9	0.333	0.033	0.700	0.700	0.100
10	0.467	0.067	0.600	0.600	0.200
11	0.500	0.100	0.600	0.600	0.300
12	0.833	0.033	0.200	0.200	0.100
13	0.867	0.067	0.200	0.200	0.200
14	0.900	0.100	0.200	0.200	0.300
15	0.833	0.133	0.300	0.300	0.400
16	0.633	0.133	0.500	0.500	0.400
17	0.767	0.167	0.400	0.400	0.500
18	0.900	0.200	0.300	0.300	0.600
19	1.000	0.200	0.200	0.200	0.600
20	1.100	0.200	0.100	0.100	0.600
21	0.910	0.010	0.100	0.100	0.030
22	0.967	0.167	0.200	0.200	0.500
23	0.933	0.133	0.200	0.200	0.400

Note: u and t – formula subscripts $\text{K}_u\text{Fe}^{2+}_t\text{Fe}^{3+}_{2-u}\text{O}_{3+t-u}$

The tablet mixtures were placed in quartz ampoules with an inner diameter of 12 mm. Ampoules with samples were evacuated using a laboratory vacuum station (pressure $1 \cdot 10^3$ Pa) and sealed. The sample ampoules were annealed at 870 K for 36 hours. After annealing, the samples were quenched by quickly transferring the ampoule with tablets from the muffle



furnace into water. The ampoules were opened in a sealed box filled with dried nitrogen. After opening the ampoule, the tablets were transferred to an agate mortar, carefully rubbed with vaselene, and X-ray-phase analysis was performed. To prevent the sample from coming into contact with oxygen and air moisture the rubbing with vaselene was used.

X-ray analysis of polyferrite samples was performed by DRON-UM1; $Co_{K\alpha}$ radiation ($\lambda = 0.17902$ nm).

The catalytic activity of the model ferritic systems in ethyl benzene to styrene dehydrogenation reaction was tested in a laboratory flow reactor at atmospheric pressure and 600 °C. Volumetric feed rate of ethyl benzene (ϖ) was 1 h^{-1} , mass ratio ethyl benzene: water vapor is 1:3 [17].

Results and discussion

The formation of potassium polyferrite with a β'' - alumina type structure ($K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) during the reduction of the promoted iron oxide catalyst in an atmosphere of ethyl benzene and water vapor was first detected by X-ray diffraction method and Moessbauer spectroscopy [18]. It has been suggested that $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ acts as the main catalytically active component. Treatment of the ferritic system in an atmosphere of hydrocarbon vapor and water causes non-uniformity of the phase composition of the catalyst over the volume of the granules and accompanied by deposition of coke on the surface. These effects are the real problems for quantitative description of the phase composition of the catalyst.

The need to develop a new approach to modeling the phase composition of the catalyst in an atmosphere with low partial pressure of oxygen has become apparent. This method should overcome the above limitations, bring the recovery conditions closer to the equilibrium conditions, eliminate the influence of foreign impurities and provide an opportunity to operate the results, the reliability of which is not in doubt, i.e. to conduct X-ray measurements in air.

To achieve this goal, we first proposed a methodology involving the introduction of an internal restorer into the system [19]. Ultradispersed metallic iron obtained by carbonyl technique was used in this capacity. This component acts into the ferrite system organically. It is not a contaminant, is evenly distributed over the volume of the sample. During the heat treatment it interacts with hematite to form magnetite, simulating a reducing atmosphere. The annealing in conditions preventing the entering of oxygen system from the outside allows to set the content of double-charged iron in the system, which strictly corresponds to the amount of introduced metal.

The possibility of direct control of the composition, the ratio of the initial components, the analysis of the products of solid-phase interaction conducted in equilibrium conditions makes this method of modeling quite adequate for using.

The proposed approach was tested in a series of experiments carried out to obtain individual polyferrite with β'' -type structure of alumina and to construct a phase diagram of the potassium - iron - oxygen system.

The X-ray data of $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ are the compounds obtained under conditions differ from those for the catalyst synthesis. β'' -Polyferrites are produced by solid-phase synthesis at temperatures above 1400 K or grown from melt [20]. We faced the problem of synthesizing $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$



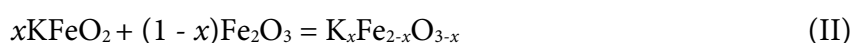
at temperatures below 1000 K, which corresponds to the conditions of synthesis and use of the catalyst. It is necessary to determine the crystallographic X-ray parameters. They allow to identify the structure of future experiments more confident, to determine the composition of the individual phase and the area of its stability and chemical properties.

At the early stages of the experiment, tablet mixtures were annealed in vacuum sealed quartz ampoules. It is complicated the process and required the use of reagents, the interaction of which prevented the release of gaseous substances. In this regard, for the synthesis not alkali metal carbonate, but previously obtained monoferrite was used. A mixture of monoferrite, hematite, and metallic iron of a defined composition was calcined in an ampoule for time required to reach equilibrium. Subsequently, it was found that there was no need to use ampoules. The tablets were calcined in the same composition as the samples. This calcination was in the inert gas atmosphere.

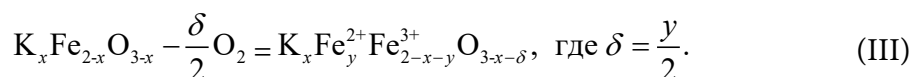
The methodology based on a desired change in the composition of the studied samples makes it possible to find out the chemical composition and homogeneity area of the metastable component and to determine the optimal conditions for its synthesis. In this case, the main method of analysis is XRP analysis, which is guided by the principle: "X-ray phase analysis is not accurate enough to quantify the component of the multiphase system, but sensitive enough to make sure that the component is not in the system".

The phase diagram of the potassium - iron - oxygen system we constructed gives an answer to the question about the stability range of potassium polyferrites in an atmosphere with reduced partial oxygen pressure.

The interaction process in the potassium - iron - oxygen system can be represented by the following scheme:



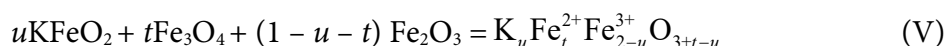
Thermal dissociation of sample composition $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ is described by equation



Thus, the product of the thermal dissociation of the system $\text{KFeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ can be shown as $\text{K}_x\text{Fe}_y^{\text{Fe}^{2+}}\text{Fe}_{2-x-y}^{\text{Fe}^{3+}}\text{O}_{3-x-y/2}$. To determine the value of δ , we usually use the heating of the studied substance in a gas stream with a fixed partial pressure of oxygen for the time required to reach equilibrium. The experiment is completed by quenching the samples, followed by phase and chemical analyses. However, this method requires a complex equipment design. In this regard, the following technique was used for the study of the composition of the potassium - iron - oxygen system: dissociation of the mixture $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ was modeled by introducing a certain amount of metallic iron into the initial samples, which interacted with hematite during annealing of the mixture in a sealed, evacuated ampoule:



Consequently, the composition of the initial mixtures can be described as





Transition to a formula that takes into account dissociation in the system of $KFeO_2 - Fe_2O_3$ is done by using the relations

$$x = \frac{2u}{2+t} \quad (1)$$

$$y = \frac{2t}{2+t} \quad (2)$$

Fig. 2 shows an isothermal projection of the phase diagram of the system $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$ ($T = 870$ K).

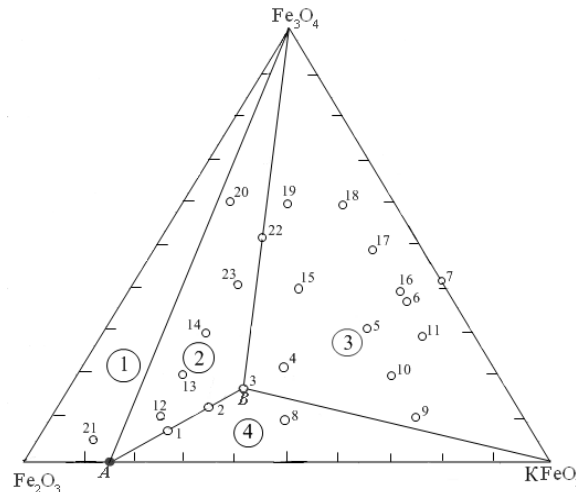


Fig. 2. Isothermal ($T = 870$ K) phase diagram section of the system $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$

Point A corresponds to the ideal composition of potassium polyferrite $K-\beta Fe_2O_3$, i.e. $KFe_{11}O_{17}$; point B almost corresponds to the ideal composition of $K-\beta'' Fe_2O_3$, $K_2O \cdot FeO \cdot 5Fe_2O_3$. The segment connecting points A and B characterizes the polyferrite system $K-(\beta + \beta'') Fe_2O_3$. Points A and B define the boundaries of the homogeneity region of the $K-(\beta + \beta'')$ Fe_2O_3 system in an atmosphere with reduced oxygen partial pressure at 870 K. Due to the fact that the structure of polyferrites is characterized by layer-by-layer alternation of syntactically fused blocks β - and β'' -phase, the general composition of polyferrite system samples can be described by the formula $K_{1+z}Fe^{2+}_zFe^{3+}_{11-z}O_{17}$. As can be seen from Figure 2, the phase diagram contains 4 fields.

1. Hematite + magnetite + β -polyferrite; the ratio of the components is calculated by the formula

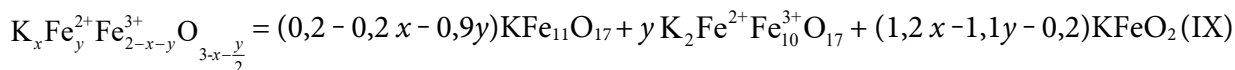
$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = (1 - 6x - 1,5y) Fe_2O_3 + y Fe_3O_4 + x KFe_{11}O_{17} \quad (VI)$$

2. β -Polyferrite + magnetite + β'' -polyferrite

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2-5x-3y}{7} KFe_{11}O_{17} + \frac{2-12x+11y}{14} Fe_3O_4 + \frac{12x+3y-2}{14} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} \quad (VII)$$

3. Magnetite + β'' - polyferrite + monoferrite

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2x+9y-2}{6} Fe_3O_4 + \frac{2-2x-3y}{6} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} + \frac{5x+3y-2}{3} KFeO_2 \quad (VIII)$$

4. β -Polyferrite + β'' -polyferrite + monoferrite

It should be noted that temperature changes between 870 and 920 K had no appreciable effect on the phase composition of the ferrite-forming products.

Potassium polyferrite with a β'' -alumina type structure of the ideal composition was obtained with the following molar ratio of the initial components: 0.65 mole of hematite, 0.05 mole of metallic iron, and 0.30 mole of potassium monoferrite.

The $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ elementary cell contains three spinel-like blocks of the composition $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{16}\}$, connected by a third-order helical axis. It would be more correct to describe the composition of $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ by the formula $K_6\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\text{O}_{51}$, but we will stick to the designation $K_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$, which describes the simplest composition. Each block is formed by four densely packed layers of oxygen ions. The part of the tetrahedral and octahedral voids in the block are occupied by Fe^{3+} ions. The Fe^{2+} ions are located in octahedral cavities adjacent directly to the planes separating the blocks. According to Mossbauer spectroscopy, there is an intense electronic exchange between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions located near the potassium ions.

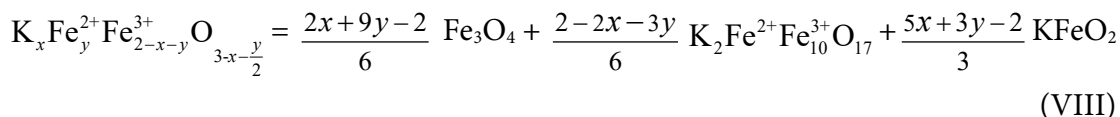
The planes separating the blocks are not densely packed and are filled with K^+ ions only 70% and oxygen ions 82% of the available positions. This small filling of the plane, as well as the large width of the interblock space is the reason for the extremely high mobility of K^+ ions in the direction perpendicular to the symmetry axis.

The diagram of the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KFeO}_2$ system provides almost complete information about the phase and chemical composition of the catalyst in conditions of reaction medium. It is sufficient to analyze the selected contact sample for the content of alkali metal and divalent iron, determine the coefficients « x » and « y » in formula $K_x\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{2-x-y}^{3+}\text{O}_{3-x-y/2}$ and calculate the ratio of compounds in the active ferrite system based on the data obtained. This allows to distinguish the content of potassium and divalent iron from the whole set of parameters as representative ones, on the basis of which the phase composition control scheme of the catalyst is built. The optimal modes of the catalytic process are selected by correlating representative parameters with dehydrogenation parameters.

The phase composition monitoring makes it possible to respond quickly to changes in the state of the catalyst and to control the technological parameters of the dehydrogenation process by changing the temperature, dilution with water vapor, varying the hydrocarbon feed rate. Moreover, monitoring of changes in phase and chemical composition makes it possible to avoid irreversible phase transformations, to prevent the formation of low-active catalyst components [21], to maintain an optimal concentration of dehydrogenation and coke annealing centers, to minimize the concentration of cracking and coke formation centers [22], to predict the deactivation dynamics and to calculate the catalyst service life.

We analyze the equation determining the ratio of components for field 3. In our opinion, this particular field describes the state of the catalyst in the reaction medium:

Magnetite + β'' - polyferrite + monoferrite



1) If there is a loss of alkali metal in the system, for example, due to leaching of K - $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, this leads to a decrease in the parameter "x". In this case, the ferrite system begins to produce β'' - phase from magnetite and monoferrite, which content will decrease. Thus, monoferrite not only prevents coke formation. KFeO_2 is a kind of buffer, a source of potassium that maintains a constant alkali metal content in the main catalytically active component.

2) Increasing the partial pressure of oxygen in the reaction medium will cause oxidation of the catalyst under quasi-equilibrium conditions, which will be accompanied by decrease in the parameter "y". The content of magnetite and monoferrite will decrease, but in a different proportion than in the first case. The main component will be practically unaffected; it will not change the most important ratios of K, Fe^{2+} and Fe^{3+} providing the catalytically active state.

3) Decrease of partial pressure of oxygen will lead to catalyst recovery, i.e. to increase of parameter "y". Magnetite will recover 3 times faster than the β'' -phase will decrease. If the change in the reductive properties of the reaction medium is small, the catalyst will slightly decrease the activity, but the decomposition of the active phase will not occur.

Magnetite acts as a getter, a solid oxide maintaining the chemical potential of oxygen in the system. It should be noted that magnetite has a wide area of homogeneity $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, where δ takes a maximum value of 0.175. It can chemisorb oxygen or thermally dissociate with release of O_2 independently, without disturbing the ratio of other solid-phase components. Usually there are other stabilizers in the composition of catalyst. For example, chromium compounds, which valence state changes in a wide range from +3 to +6. Probably, additives of molybdenum oxides have a similar effect.

The catalyst and the reaction medium establish a relationship in the process of activation development. When reaching the stationary operation mode, the temperature, feed rate of crude hydrocarbons, ratio of hydrocarbon and water vapor, which provides a certain partial pressure of oxygen, reach the set values. The catalyst and the reaction medium, the properties of which are determined by the dehydrogenation mode, should reach a complete "mutual understanding" by this period. Only in this case the effective functioning of the system is possible. This indicates that the iron - potassium oxide catalyst is a self-developing and self-regulating system capable of withstanding adverse external influences and confirms our assumption that the main active component of the considered class of catalysts is potassium polyferrite of β'' -alumina type.

So, for the first time we experimentally proved that for the formation of $\text{K}-\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ in a reducing atmosphere the temperature of 870 K, which corresponds to the temperature conditions of activation development and functioning of the catalyst, is sufficient. Later this fact was experimentally confirmed by German scientists [13]. It should be noted that the formula $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$ often attributed to potassium polyferrite actually reflects the composition of the polyferrite system in which there is a layer-by-layer alternation of β - and β'' -phase blocks.





The individual phases were synthesized and their catalytic characteristics were determined (Table 2) to know the contribution of the components to the activity of the ferritic system.

Table 2. Styrene production rate and selectivity on individual compounds

Phase	$W \cdot 10^8, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Selectivity, mol. %
KFeO_2	25.4	93
$\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ (K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$)	34.2	67
Fe_3O_4	32.5	48
$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$ (K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$)	86.8	95.6

Single - phase β -polyferrite obtained at 1200 K showed a specific dehydrogenation rate lower than that of β'' -alumina-type polyferrite. Magnetite catalyzes the dehydrogenation reaction with low selectivity, but its activity drops rapidly due to intense carbonization. Remarkably, the model mixture of monoferrite and magnetite showed a sufficient specific rate of styrene formation with high selectivity. The catalytic activity of individual monoferrite is low. It is noteworthy that the high selectivity of monoferrite and K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. In this case, polyferrite type β'' -alumina (K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) has the greatest activity in the dehydrogenation reaction.

Based on the results of our studies and an analysis of data, we can conclude that for K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ the probability of realization of active centers representing a cluster consisting of K^+ , Fe^{3+} and Fe^{2+} , O^{2-} [16] ions is maximum. A nanoheterogeneous mixture of potassium monoferrite and magnetite has a much smaller, but sufficient ability to form such clusters. Another inherent attribute of K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ as the main catalytically active component is the ability to self-reproduction and self-regulation in the reaction medium. The type of catalyst under consideration can be called a "catalyst with a permanently migrating promoter". The speed of the promoter (transport) migration can be controlled [23, 24].

We believe that polyferrite can be neither a generator [6] nor a storage reservoir for potassium ions [13] (simple stoichiometric calculations refute this thesis), but it can be a conductor of the alkaline promoter [23, 24]. The monoferrite concentrated in the depth of the catalyst granules can be the source of potassium, for example, on the inner surface of closed pores [25]. Of course, diffusion of potassium from the volume to the surface can occur at interblock boundaries, but polyferrites are inherently solid electrolytes with a cationic type of conductivity. The assumption that β - and β'' -type polyferrites serve as potassium conductors and ensure not only the delivery of the promoter to desired site via channels embedded in the crystal structure, but also its regular placement in the active clusters looks quite appropriate.

K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ is capable to place alloying additives in its structure. Only in this case, extremely small amounts of injected agent can greatly change the properties of the system. Additives forming an independent phase during catalyst synthesis are useless in terms of purposefully changing the characteristics of the doped system.

The rearrangement does not proceed chaotically, if the K- $\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ surface is chemically dispersed in the reaction medium to form a catalytically active short-lived substance, a nanoheterogeneous mixture of monoferrite and magnetite ("cracked nutshell"). The initial matrix structure promotes the regular placement of nanoscale components that make up the



catalytically active substance, which allows a high concentration of active centers to be maintained while the phase composition changes locally.

References

1. Weiss W., Zscherpel D., Schlögl R. On the Nature of the Active Site for the Ethylbenzene Dehydrogenation Over Iron Oxide Catalysts. *Catalysis Letters*. 1998. Vol. 52. N 3-4. P. 215-220. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1019052310644>
2. Weiss W., Schlögl R. An Integrated Surface Science Approach Towards Metal Oxide Catalysis. *Topics in Catalysis*. 2000. Vol. 13. N 1-2. P. 75-90.
3. Shaikhutdinov Sh.K., Weiss W., Schlögl R. Interaction of potassium with Fe₃O₄ (111) at elevated temperatures. *Applied Surface Science*. 2000. Vol. 161. N 3-4. P 497-507. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00373-1
4. Shekhah O., Ranke W., Schlögl R. Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *Journal Catalysis*. 2004. Vol. 225. N 1. P. 56-68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024
5. Garry R., Meima P., Menon G. Catalyst Deactivation Phenomena in Styrene Production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245. URL: <https://ru.scribd.com/document/342010350/Catalyst-Deactivation-Phenomena-in-Styrene>
6. Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene: I. Solid-State Chemistry and Bulk Characterization. *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 126. N 2. P. 339-360. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)
7. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene 2. Surface Chemistry of the Active Phase. *Journal of Catalysis*. 1992. Vol. 138. N 2. P. 413-444. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90295-S](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90295-S)
8. Lundin J., Holmlid L., Menon P.G., Nyborg L. Surface Composition of Iron Oxide Catalysts Used for Styrene Production: An Auger Electron Spectroscopy/Scanning Electron Microscopy Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. N 11. P. 2500-2505. DOI: 10.1021/ie00023a010
9. Muhler M., Schlögl R., Reller A., Ertl G. The Nature of the Active Phase of the Fe/K-Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Catalysis Letters*. 1989. Vol. 2. N 4. P. 201-210. DOI: 10.1007/BF00766208
10. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. Analysis of In Situ Prepared Surfaces of an Iron Oxide Based Dehydrogenation Catalyst. *Surface and Interface Analysis*. 1988. Vol. 12. N 4. P. 233-238. DOI: 10.1002/sia.740120402
11. Shekhah O., Schüle A., Kolios G., Huang W.X., Ranke W. Iron Oxide Based Model Catalysts – Adsorption and Catalysis. 13th Meeting of the Fachbeirat. Berlin, 2005. P. AC 1.2 URL: <http://w0.rz-berlin.mpg.de/fbr2005/posterabstracts2005.pdf>
12. Joseph Y, Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weiss W., Schlögl R. On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 18. N 3. P. 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G
13. Ketteler G., Ranke W., Schlögl R. Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems. *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 212. N 1. P. 104-111. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3785>
14. Kotarba A., Kruk I., Sojka Z. Energetics of Potassium Loss from Styrene Catalyst Model Components: Reassignment of K Storage and Release Phases. *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 211. N 1. P. 265-272. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3725>
15. Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z. Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: KFeO₂ and K₂Fe₂₂O₃₄. *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 247. N 2. P. 238-244. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.009>
16. Lai Wu-jiang, Bai Zhen-gu. A Model of Active Center, Modes of Reaction Transition States and Reaction Mechanism for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Over Potassium Promoted Iron Oxide. *Chinese*



- Journal of Catalysis*. 1986. Vol. 7. N 2. P. 147-153. URL: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-CHUA198602007.htm
17. **Anikanova L.G., Dvoreckij N.V.** Distribution of alkaline promoters in the structure of the iron oxide dehydrogenation catalyst. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012. T. 12. N 4. P. 18-23. URL: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0387-2012-4-18-23> (in Russian).
 18. **Dvoreckij N.V., Stepanov E.G., YUn V.V., Kotel'nikov G.R.** The phase composition of the promoted iron oxide catalysts under the conditions of the dehydrogenation reaction. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*. 1990. T. 33. N 8. P. 3-9. (in Russian).
 19. **Dvoreckij N.V., Stepanov E.G., YUn V.V.** Phase diagram of systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-KFeO}_2$. *Izv. Akademii Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1991. T. 27. N 6. P. 1265-1268 (in Russian).
 20. **Ito S., Kurosawa H., Akashi K., Michiue Y., Watanabe M.** Crystal structure and electric conductivity of K^+ - β -ferrite with ideal composition $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$. *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86-88. Part 2. P. 745-750. URL: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00164-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00164-6)
 21. **Lamberov A.A., Gil'manov H.H., Dement'eva E.V., Kuz'mina O.V.** Investigation of the mechanism of influence of cerium additives on the properties of the iron-potassium system-the active component of the catalysts for the dehydrogenation of hydrocarbons. Message 2. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012. T. 12. N 6. P. 60-68. URL: <https://www.catalysis-kalvis.ru/jour/article/view/72/69> (in Russian).
 22. **Dvoreckij N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G.** Types of active centers on the surface of the promoted iron oxide catalyst. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*. 2018. T. 61. N 6. P. 61-68 (in Russian).
 23. **Anikanova L.G., Dvoreckij N.V.** Stabilization of alkaline promoters in the structure of iron oxide dehydrogenation catalysts. *Kataliz v promyshlennosti*. 2016. T. 16. N 1. P. 29-36. URL: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-29-36> (in Russian).
 24. **Anikanova L.G., Dvoreckij N.V., Malysheva Z.G.** Cationic conductivity in mixed polyferrites. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*. 2016. T. 59. N 1. P. 23-26 (in Russian).
 25. **Hersog B.D., Rase H.F.** In Situ Catalyst Reactivation Used Ethylbenzene Dehydrogenation Catalyst with Agglomerated Potassium Promoter. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Div.* 1984. Vol. 23. N 2. P.187-196. DOI: 10.1002/chin.198446140

Received 15 December 2021

Accepted 11 March 2021



QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE FORMATION OF 3-PHENYL-5-METHYL-1,2,4-OXADIAZOLE

E. R. Kofanov

Kofanov E.R., Doctor of Chemical Sciences, Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: kofanover@ystu.ru

Keywords:

1,2,4-oxadiazole, acylation, cyclization, quantum chemical modeling

A quantum chemical simulation of the formation of 3-phenyl-5-methyl-1,2,4-oxadiazole was performed. The energy of intermediate particles and the transition state is calculated. The directions of acylation of amidoxime are considered.

Introduction

Substituted 1,2,4-oxadiazoles are used as biologically active substances. There are several known methods for the synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles based on amidoximes [1-9]. We have studied the reaction of formation of 1,2,4-oxadiazoles during the interaction of *N*-hydroxybenzamidine (*N*-HBA) with carboxylic acid chlorides [10, 11].

There are data in the literature on quantum-chemical modeling of 3,5-diaryl-substituted 1,2,4-oxadiazoles. Calculations were performed using the PM3, AM1, and HF / 6-31G methods (gas-phase approximation) [12]. The obtained parameters of the geometry of molecules correspond to the experimental values determined using X-ray diffraction analysis.

Main part

To test the assumptions made about the mechanism of formation of 1,2,4-oxadiazoles, we carried out a quantum-chemical study of the reaction of the interaction of *N*-HBA with acetyl chloride (ACh). Our calculations were performed using the AMSOL software package by the AM1 / SM2.1 method (AMSOL 7.1 in the liquid-phase approximation: SM5.42, pyridine solvent) [13, 14]. A complete optimization of the geometry of all calculated molecules and complexes has been performed. Transient states were found using a standard technique - minimization of the norm of the energy gradient with the subsequent solution of the oscillatory problem for the resulting structure (test for one pseudo-oscillation with a negative force constant). In most cases, the approximation of the restricted Hartree-Fock (RHF) method was used, but in some cases, for comparison, calculations were performed using the unrestricted Hartree-Fock (UHF) methods.

Enthalpy of formation $\Delta H_f = \Delta H_f^o + \Delta G_{sol}$, where ΔH_f^o - is the calculated standard enthalpy of formation, ΔG_{sol} , is the calculated free energy of solvation. The error in predicting the



heats of solvation of neutral molecules is on average 1.7 kJ/mol, for ions - 17.6 kJ/mol [13-15].

We have considered the following possible path of the reaction (Fig. 1).

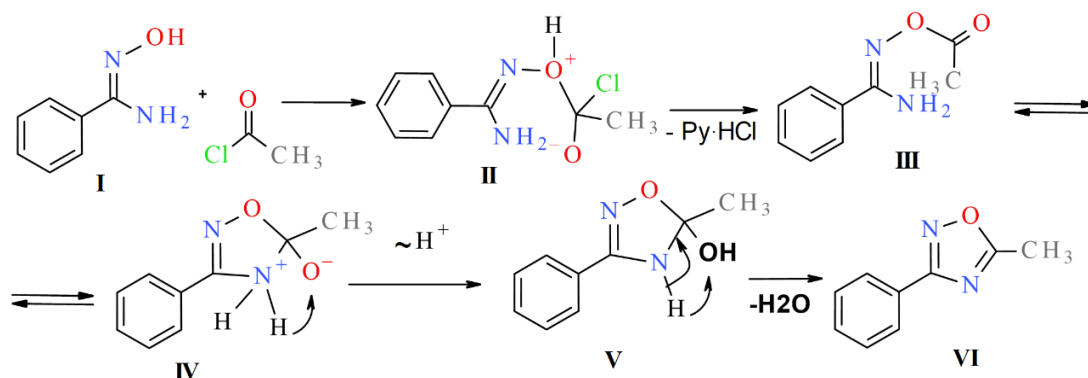


Fig. 1. A possible path of the reaction

The enthalpies of formation of the initial and final products, as well as intermediate complexes lying on the path of their formation, are shown in Table 1.

Table 1. Enthalpies of formation of compounds and complexes

	ΔH_f , kJ/mol
I	57,27
II	-151,05
III	-87,36
IV	16,57
V	-54,82
VI	254,50

ACh in the *N*-HBA (I) molecule can attack a nitrogen or oxygen atom (Fig. 2).

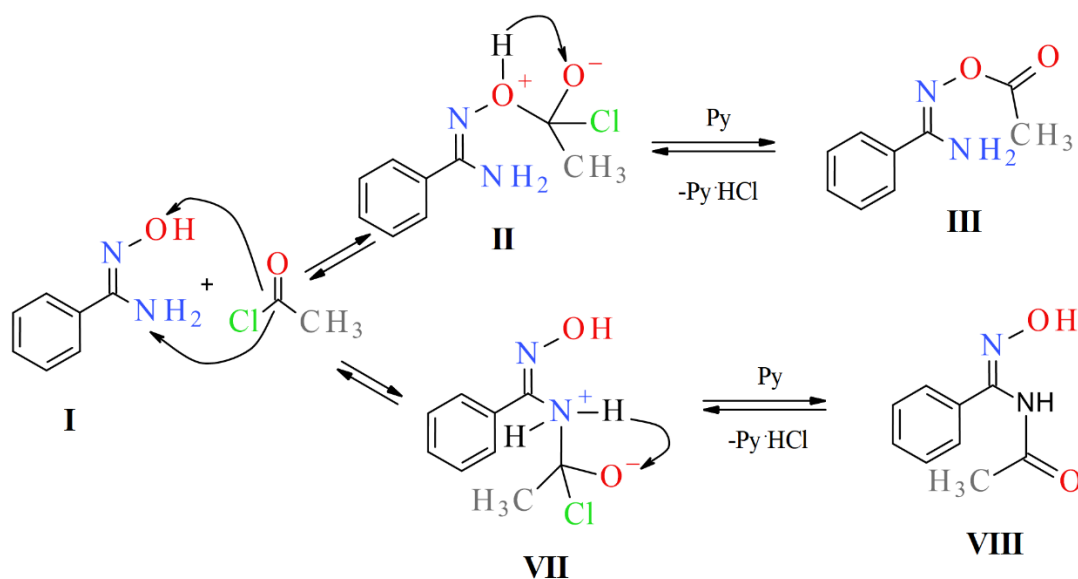


Fig. 2. Scheme of the formation of compounds III and VIII

Zwitterion II is a product of the interaction between *N*-HBA and AX (Fig. 3). The change in the energy of a supermolecule (*N*-HBA and AX) during the formation of II is shown in Table 2.

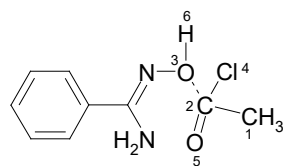


Fig. 3. Scheme of the supermolecule (N-HBA and ACh)

Table 2. Change in the energy of a supermolecule from a distance O(3)–C(2)

$l_{O(3)-C(2)}, \text{Å}$	$\Delta H_f, \text{kJ/mol}$	$l_{O(3)-C(2)}, \text{Å}$	$\Delta H_f, \text{kJ/mol}$
3	-151,05	2,2	-116,69
2,9	-149,00	2,1	-104,42
2,8	-146,61	2	-89,29
2,7	-146,86	1,9	-71,57
2,6	-143,59	1,8	-53,00
2,5	-139,40	1,7	-37,50
2,4	-133,79	1,6	-48,06
2,3	-126,37		

It was found that the maximum value of ΔH_f corresponds to the distance $O(3)-C(2) = 1,64 \text{ Å}$. The parameters of the transient state are shown in Table 3.

Table 3. Transient state parameters

$l_{O(3)-C(2)}, \text{Å}$	$\Delta H_f, \text{kJ/mol}$	$l_{C(2)-Cl(4)}, \text{Å}$	$q_{Cl(4)}$	$q_{O(3)}$	$q_{O(5)}$	Bonding structure C(2)=O(5)	Bonding structure C(2)–O(3)	$l_{O(13)-H(18)}, \text{Å}$	Bonding structure O(3)–H(6)	$q_{H(18)}$	Bonding structure C(2)–Cl(4)
1,64	-32,14	2,15	-0,718	-0,274	-0,510	1,87	0,50	0,96	0,89	0,423	0,352

It can be seen from the data obtained that the C(2)–Cl(4) bond was broken, and the order of the formed C(2)–O(3) bond was 0.5. The charge on the Cl(4) atom increases to $-0.718 e$, and the C(2)–Cl(4) distance increases to 2.15 Å . The transition state is characterized by a force constant $k = -45.82 \text{ n/m}$, the enthalpy of formation of the transition state (relative to the initial reagents) $\Delta\Delta H_f^\ddagger = 128,51 \text{ kJ/mol}$. The O(3) – H(6) remained almost unchanged.

The calculated enthalpies of formation of compounds III and VIII (see Fig. 2) were -163.95 and -145.81 kJ/mol , which indicates a high stability of intermediate III, which can be formed during O-acylation of N-HBA. This has been confirmed experimentally. We isolated an intermediate with the structure of an ester (III), which was confirmed by IR data (presence of an ester band $\nu_{C=O} = 1723 \text{ cm}^{-1}$) and PMR spectroscopy.

Conclusions

The transformation of compound III into product VI proceeds according to the scheme shown in Fig. 1, through intramolecular nucleophilic substitution during the transfer of a carbonyl carbon atom followed by a proton and the formation of 5-methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-5-ol (V), losing water, passes the product is 5-methyl-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole. The transfer of a proton to IV and the formation of V occurs practically without an activation barrier (see Fig. 1).



Reference

1. Sharonova T., Pankrateva V., Savko P., Baykov S., Shetnev A. Facile room-temperature assembly of the 1,2,4-oxadiazole core from readily available amidoximes and carboxylic acids. *Tetrahedron Letters*. 2018. V. 59. P. 2824-2827. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.06.019>.
2. Baykov S., Sharonova T., Shetnev A., Rozhkov S., Kalinin S., Smirnov A.V. The first one-pot ambient-temperature synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and carboxylic acid esters. *Tetrahedron Letters*. 2017. V. 73. P. 945-951. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.01.007>.
3. Wang Y, Miller R.L., Sauer D.R., Djuric S.W. Rapid and Efficient Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles Utilizing Polymer-Supported Reagents under Microwave Heating. *Tetrahedron Letters*. 2005. V. 7. P. 925-928. URL: <https://doi.org/10.1021/ol050007r>.
4. Tarasenko M., Duderin N., Sharonova T., Baykov S., Shetnev A. Room-temperature synthesis of pharmaceutically important carboxylic acids bearing the 1,2,4-oxadiazole moiety. *Tetrahedron Letters*. 2017. V. 58. P. 3672-3677. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.08.020>.
5. Tamura M., Ise Y., Okajima Y., Nishiwaki N., Ariga M. Facile Synthesis of 3-Carbamoyl-1,2,4-Oxadiazoles. *Synthesis*. 2006. P. 3453-3461. URL: <https://doi.org/10.1055/s-2006-950210>.
6. Amarasinghe K.K.D., Maier M.B., Srivastava A., Gray J.L. One-pot synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from carboxylic acid esters and amidoximes using potassium carbonate. *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47 P. 3629-3631. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.03.155>.
7. Du W., Truong Q., Qi H., Guo Y., Chobanian H.R., Haggmann W.K., Hale J.J. A one-pot synthesis of 3-substituted-5-carbonylmethyl-1,2,4-oxadiazoles from β -keto esters and amidoximes under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*. 2007. V. 48. P. 2231-2235. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.02.005>
8. Lin Y., Lang S., Lovell M.F., Perkinson N.A. New synthesis of 1,2,4-triazoles and 1,2,4-oxadiazoles. *Journal of Organic Chemistry*. 1979. V. 44. P. 4160-4164. URL: <https://doi.org/10.1021/jo01337a031>
9. Neidlein R., Li S. Syntheses of 1,2,4-oxadiazole substituted pyrazole, isoxazole and pyrimidine heterocycles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1996. V. 33. P.1943-1949. URL: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570330663>
10. Karunnaya M.V., Sosnina V.V., Krasovskaya G.G., Danilova A.S., Kofanov E.R. Sintez 3-(3-nitrofenil)-5-stiril-1,2,4-oksadiazola. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. Tekhnologiya*. 2014. V. 57. N. 12. P. 15-16 (in Russian).
11. Tsiulin P.A., Sosnina V.V., Krasovskaya G.G., Danilova A.S., Baikov S.V., Kofanov E.R. Formation and cyclization of N'-(benzoyloxy)benzenecarboximidamides. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. V. 47. N 12. P. 1874-1877. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S10704280111201531877>. DOI: 10.1134/S1070428011120153.
12. Rajendra M. Srivastava, Wagner M. Faustio, Ira M. Brin. Semi-empirical (PM3 and AM1) and ab initio molecular orbital calculations of 1,2,4-oxadiazoles, 4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazoles and 4,4-di-n-butyl-2-phenylbenzo-1,3-oxazine. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. V. 640(2003). P. 49-56. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00511-6](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00511-6).
13. David J. Giesen, Gregory D. Hawkins, Daniel A. Liotard, Christopher J. Cramer, Donald G. Truhlar. A universal model for the quantum mechanical calculation of free energies of solvation in non-aqueous solvents. *Theoretical Chemistry Accounts*. 1997. V. 98. P. 85-109. URL: <https://doi.org/10.1007/s002140050283>.
14. Cramer C.J., Truhlar D.G. AM1-SM2 and PM3-SM3 parameterized SCF solvation models for free energies in aqueous solution. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 1992. V. 6. P. 629-666. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00126219>.
15. Daniel A. Liotard, Gregory D. Hawkin, Gillian C. Lynch, Christopher J. Cramer, Donald G. Truhlar. Improved methods for semiempirical solvation models. *Journal of Computational Chemistry*. 1995. V. 16. N 4. P. 422-440. URL: <https://doi.org/10.1002/jcc.540160405>.

Received 22 January 2021

Accepted 10 March 2021



UDC: 54.057

DOI: 10.52957/27821900_2021_01_161

OBTAINING MAGNETITE BY REDUCING IRON-CONTAINING WASTE

S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, V. M. Makarov

Kalaeva S.Z., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Markelova N.L., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Department of Labor and Nature Protection, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: kalaevasz@ystu.ru, gurylevanl@ystu.ru

Makarov V.M., Doctor of Technical Sciences, Professor

Domen, ul. Industrial'naya, 2, lit. A, of. 24, Kuznechikha, Yaroslavl Region, Russia, 150510

E-mail: makarovvm@ystu.ru

Keywords:

magnetite, metallurgical dust, waste of carbon black, sediment of water de-Ironing station, magnetic liquid

Based on the analysis of the literature data, it is determined that as a result of the expanding directions of application of the magnetic fluid, more and more magnetite is required to obtain it. The most common method of obtaining magnetite by chemical condensation makes magnetic fluid very expensive, one liter of which is sold for more than 500 USD. To reduce its cost, the paper proposes the methods of high-temperature reduction of iron-containing wastes to magnetite, which are metallurgical dust caught by electrofilters. As a reducing agent the waste activated carbon and carbon black (soot) are used the codes of which are included in the Federal classification catalog of waste (FKKO) and reflect a significant amount of their formation. After mixing iron-containing waste, activated carbon waste and carbon black, they are gradually heated to a temperature of 900 °C. These conditions create the possibility of the appearance of ferrous iron ions, which, occupying vacant places in the crystal lattice of iron oxide (III), contribute to the formation of magnetite. The magnetite was identified by X-ray technique and evaluated by the indicator of saturation magnetization in comparison with the natural magnetite appeared to be almost identical. The resulting magnetites were dissolved in hydrochloric acid and precipitated with ammonium hydroxide. Repeated determination of saturation magnetization did not show any difference in its level. In the suspension of magnetite, a dispersant in the form of oleic acid and a dispersion medium – kerosene was introduced during heating and stirring. The saturation magnetization and stability of the obtained magnetic fluid satisfied its application for water purification from oil and oil products spill.

Introduction

The potential need for magnetic fluid (MF), and hence magnetite, is primarily related to its effectiveness in removing oil and petroleum products from the surface of increasingly polluted water bodies [1-6]. It is quite productive to use magnetic fluid to separate a mixture of materials with different densities, since MF increases its density when the strength of the external magnetic field increases [7, 8]. MF is used in shock absorbers in the automotive industry;



replacement of conventional oils with oil-based magnetic fluid provides a more comfortable ride if there are any bumps on the road by reducing the amplitude of wheel movement in the vertical plane [9, 10]. Magnetofluid seals are widespread and are the most common technical device paired with MF, which is held within the strong magnetic field and forms a liquid plug, separating two volumes with different media or pressures. Most often, magnetofluid seals are used to separate gas media or gas medium and vacuum [11, 12]. In order to save the used magnetic fluid, there were attempts to regenerate it [13], but this required the creation of strong magnetic fields and was associated with technological difficulties which are sometimes impossible to overcome. Therefore, for example, captured magnetized petroleum products are now used as a complex ingredient of rubber blends [14, 15]. Magnetite is also used in the preparation of magnetic fluids based on therapeutic substances such as dextran, penicillin solution and some others in order to deliver them under the action of a permanent magnet to the affected area [16, 17].

Such wide possibilities of magnetic fluid application are limited by its high cost (about 500 USD per 1 dm³). It seems quite important to find a cheap source raw material for obtaining magnetite, which is the basis of the cost of magnetic fluid [18].

This paper proposes one of the variants for its solution by replacing the method of obtaining magnetite by chemical condensation of salts of divalent and trivalent iron with thermal reduction with carbon of trivalent iron oxide contained in the wastes.

Experimental methods

A composite is prepared in a bead mill to produce magnetite: metallurgical dust from electrostatic precipitators (Table 1), reducing agent and sodium carbonate in the ratio of 1 : 0.5 : 0.3.

Table 1. Composition of metallurgical dust

No.	Name of component	Result of measurement	Relative error at $P=0.95$	Measurement method
1	Total iron, %	56.000	± 22.000	PNDF 16.3.24-2000
2	Wt % of moisture	0.630	± 0.120	PNDF 16.1:2.2:2.3:3:52-08
3	Copper, %	0.123	± 0.040	PNDF 16.3.24-2000
4	Petroleum products, %	0.080	± 0.170	PNDF 16.1:2.2:2.3:3:64-10
5	pH	11.30	± 0.100	PNDF 16.2:2.2:2.3:3:33-02
6	Chrome, %	0.110	± 0.020	PNDF 16.3.24-2000
7	Zinc, %	18.800	± 4.100	PNDF 16.3.24-2000
8	Sieving on a 63 μm sieve, %	1.500	± 0.200	-

Reducer – activated carbon waste and carbon black waste from FWCC - Federal Waste Classification Catalogue. Sodium carbonate creates an inert environment in the form of carbon dioxide during subsequent calcination. Stirring time is 20 minutes. The resulting composite is loaded into a rotary three-zone hardening furnace: Zone 1 – heating to at least 900 °C; Zone 2 – soaking at the reached temperature for at least one hour; Zone 3 – cooling.



Trivalent iron oxide Fe_2O_3 retains its crystalline structure up to $1565\text{ }^\circ\text{C}$, which is 26° above the melting point of iron ($1539\text{ }^\circ\text{C}$). It can act as a solvent in the formation of solid embedding solutions. In this case, the atoms of the dissolved substance (in this case, carbon) can be located inside the crystal lattice (volume diffusion), along the crystal faces (from the inner side), and along the crystal faces from the outer side (surface diffusion).

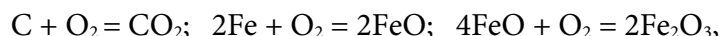
The small atomic radii of the metalloid (0.077 nm for carbon) compared to the atomic radii of iron (0.126 nm) and the shortest distance between the nuclei of neighboring atoms of 0.249 nm with ionic type of chemical bonds allow the formation of a solid solution.

Fe_2O_3 , which makes the main part of the metallurgical dust, has a gamma-modification, crystallizes in a cubic lattice with the parameter $a=0.832\text{ nm}$, and has ferromagnetic properties. Heating the composite and having a reducing environment, it is possible to form magnetite Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$), which also forms solid solutions with Fe_2O_3 .

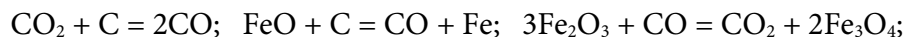
Results and discussion

Supposedly, the diffusion of the carbon atoms into the Fe_2O_3 crystal lattice with a dense face-centered packing of negative oxygen ions with the octahedral and tetrahedral spaces between them creates favorable conditions for the following reactions to take place:

oxidation:



reduction:



The presented reactions show that the redox processes make way for procuring magnetite.

The obtained samples were subjected to X-ray diffraction studies using a Bruker DZ Phaser benchtop powder diffractometer with a cobalt anode. The results of magnetite identification obtained by calcination of metallurgical dust and activated carbon with sodium carbonate are presented in Table 2.

Table 2. Results of diffraction analysis of calcined mixture of metallurgical dust and activated carbon

No.	X axis degree	Substance	Chemical formula	Relative height of radiograph peaks
1	32.400	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	11.29
2	35.410	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30.98
3	41.656	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100.00
4	50.700	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19.41
5	63.720	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14.13
6	67.820	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15.78
7	74.800	Magnetite, hematite	$\text{Fe}_3\text{O}_4; \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25.09

Table 2 shows the reduction of iron oxide to magnetite and there is some part of the non-ferromagnetic phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. However, the saturation magnetization data presented in Table 3



showed this parameter to be only slightly lower than that of natural magnetite, indicating a significant predominance of the Fe_3O_4 phase.

Table 3. Saturation magnetization of a sample obtained by reduction of metallurgical dust with activated carbon

Types of samples for testing	Sample of natural magnetite	Samples from one batch of magnetite-containing composition				
		1	2	3	4	5
Saturation magnetization, kA/m	406.80	396.50	398.20	386.40	389.30	392.20

The results of diffraction analysis of the sample obtained by calcination of a mixture of metallurgical dust and waste carbon black with sodium carbonate, given in Table 4, show the presence of Fe_3O_4 phase only.

Table 4. Results of diffraction analysis of calcined mixture of metallurgical dust and waste carbon black

No.	X axis degree	Substance	Chemical formula	Relative height of radiograph peaks
1	17.962	Magnetite	Fe_3O_4	9.91
2	29.579	Magnetite	Fe_3O_4	28.54
3	34.842	Magnetite	Fe_3O_4	100.00
4	36.452	Magnetite	Fe_3O_4	7.88
5	42.321	Magnetite	Fe_3O_4	22.11
6	52.500	Magnetite	Fe_3O_4	6.87
7	55.958	Magnetite	Fe_3O_4	25.41
8	61.442	Magnetite	Fe_3O_4	29.35
9	72.650	Magnetite	Fe_3O_4	3.99

The Mössbauer spectrum was also taken. Iron nuclei in the octahedral position correspond to a sextet with effective magnetic field parameters of 36.8 kA/m, isomeric shift 0.64 mm/s; in the tetrahedral – 39.2 kA/m and 0.32 mm/s. Accordingly, the isomeric shift reflects the valence of iron, from which it follows that the octahedral position contains Fe^{2+} and Fe^{3+} ions.

The greater completeness of trivalent iron oxide reduction to magnetite in this case is obviously related to the contact of nanometric particles of metallurgical dust with nanometric particles of technical carbon, providing a large interaction surface. The results in Table 5 show that in this case the saturation magnetization is even slightly higher than that for natural magnetite.

Table 5. Saturation magnetization of a sample obtained by reduction of metallurgical dust by waste carbon black

Types of samples for testing	Samples taken from one batch of magnetite-containing mixture				
	1	2	3	4	5
Saturation magnetization, kA/m	400.20	401.13	405.20	407.10	402.30

Magnetite samples of both types were used to prepare magnetic fluid. For this purpose, they were dissolved in hydrochloric acid with some insoluble precipitate filtered out and resalted with ammonia water. The suspension was watered down to pH=8-9 and mixed at 95 °C



with oleic acid and a carrier fluid, which in this case was kerosene (Fig. 1). Table 6 provides the parameters of the obtained magnetic fluid.

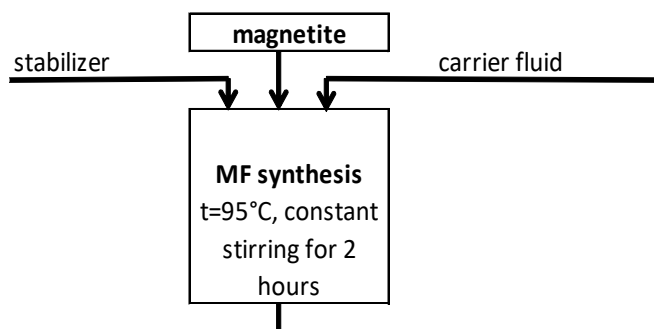


Fig. 1 Flowchart of magnetic fluid synthesis

Table 6. MF parameters

Sample N	Reducing agent	Liquid carrier	Magnetite volume, %	Saturation magnetization, kA/m
MF-1	Activated carbon	Kerosene	5.10	15.6
MF-2	Waste carbon black	kerosene	6.00	16.81

Magnetic liquids with such magnetization saturation are quite suitable for cleaning water surface from oil and oil products contamination.

References

1. **Morozov N.A., Kazakov Yu.B.** Nanodisperse magnetic fluids in engineering and technology. Ivanovo: ISEU, 2011. 264 p. (in Russian).
2. **Gordeev B.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N.** On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2014. V. 43. N 2. P. 99–103. DOI: 10.3103/S105261881402006X
3. **Belyaev E.S., Ermolaev A.I., Titov E.Yu., Tumakov S.F.** Magnetorheological fluids: technologies of creation and application. Nizhnii Novgorod: NSTU named after R.E. Alekseeva, 2017. 94 p. (in Russian).
4. **Khoang Ch.T., Yurmazova T.A., Vaitulevich E.A.** Magnetite with modified surface for water treatment. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*. 2019. V. 330. N 8. P. 163–172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222 (in Russian).
5. **Lebedev A.V., Lysenko S.N., Gileev V.G.** The magnetic liquid stabilized with polymethylsiloxane remains liquid without carrier medium. *Kolloidnyi zhurnal*. 2020. V. 82. No. 3. P. 339–345. DOI: 10.31857/S0023291220030064 (in Russian).
6. **Pshenichnikov A.F., Elfimova E.A., Ivanov A.O.** Magnetophoresis, Sedimentation, and Diffusion of Particles in Concentrated Magnetic Fluids. *Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. N 18. P. 184508 DOI: 10.1063/1.3586806
7. **Antonenko T.S., Brik A.B., Ponomar V.P., Dudchenko N.A.** Conversion of weakly magnetic minerals (hematite, goethite) into magnetite in an aqueous medium of iron (II) salts. *Mineralogichnii zhurnal*. 2018. V. 40. N 2(196). P. 36–44. DOI: 10.15407/mineraljournal.40.02.036 (in Russian).
8. **Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Shipilin M.A., Bazhanova A.G., Zakharova I.N., Yamanin I.A., Ershova A.N.** Synthesis and application of magnetic fluid. *Fiziko-khimicheskie i prikladnye problemy magnitnykh dispersnykh nanosistem: Conference Proceedings. September 14–17 2009*. Stavropol': SSU, 2009. P. 7–10 (in Russian).



9. **Albagachiev A.Yu., Danilov V.D.** Magnetic fluid in the regime of hydrodynamic lubrication of spherical surfaces. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2016. N 3(51). P. 90-93. DOI: 10.12737/22017 (in Russian).
10. **Kazakov Yu.B., Stradomskii Yu.I., Morozov N.A., Perminov S.M.** Sealers based on nanodispersed magnetic fluids and their modeling. Editor: Yu.B. Kazakova. Ivanovo: ISEU, 2010. 180 p. (in Russian).
11. **Morozov N.A., Kazakov Yu.B.** Nanodisperse magnetic liquids in engineering and technology. Ivanovo: ISEU, 2011. 264 p. (in Russian).
12. **Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V., Radionov A.V., Efremov D.V.** Magnetic fluid for operation in strong gradient fields. *Kolloidnyi zhurnal*. 2015. V. 77. N 2. P. 207-213. DOI: 10.7868/S0023291215020159 (in Russian).
13. **Kurbatov A.A., Morozov N.A., Stradomskii Yu.I., Shchelykalov Yu.Ya.** Modeling of magnetic fluid regeneration process from magnetized petroleum products. *Vestnik IGEU*. 2003. Iss. 1. P. 26-30 (in Russian).
14. **Solov'eva O.Yu., Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Korotaeva T.A., Ershova A.N.** Disposal of magnetized petroleum products in rubber compounds and rubbers. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2010. N 12. P. 22-23 (in Russian).
15. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Markelova N.L., Tyukina L.A., Dubov A.Y.** Production of nanodisperse magnetite for polymer compositions to be used for various purposes. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. C. 141-145. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.25
16. **Ershova A.N., Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Zakharova I.N., Gushchin A.G., Shipilin M.A., Shipilin A.M.** Obtaining magnetic fluids for medical technologies. *14 Mezhdunarod. Plesskaya konf. po nanodispersnym magnitnym zhidkostyam, Conference Proceedings*. Ples, Sept., 7-10, 2010. P. 270-273 (in Russian).
17. **Kalaeva S.Z., Ershova A.N., Gushchin A.G., Makarov V.M.** New ways of obtaining magnetic fluids for innovative medical technologies. *XVI Conference Tekhnologicheskoe obrazovanie kak faktor innovatsionnogo razvitiya strany, Conference Proceedings*. October, 4-8, 2010. Yaroslavl: YSPU named after K.D. Ushinskiy, 2010. P. 276-277 (in Russian).
18. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Kruchina M.A., Markelova N.L., Zakharova I.N., Ezhov A.A., Shipilin A.M.** Production of magnetite-containing composite based on iron hydroxide from underground waters to synthesize magnetic fluids. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. P. 137-140. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.24

Received 19 January 2021

Accepted 22 March 2021



UDC: 665.662.5

DOI: 10.52957/27821900_2021_01_167

MATHEMATICAL MODEL OF THE FLOW STRUCTURE IN THE PULSATION CRYSTALLIZER

**I. S. Gudanov, A. E. Lebedev, A. B. Kapranova, T. M. Sibrina,
E. A. Vinogradova**

Gudanov I.S., Candidate of Technical Sciences; Lebedev A.E., Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Technological Machines and Equipment, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88,
Yaroslavl, Russia, 150023
E-mail: gudanovis@ystu.ru; lebedevae@ystu.ru

Kapranova A.B., Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Department of Theoretical Mechanics and Materials Resistance, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky
ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023
E-mail: kapranovaab@ystu.ru

Sibrina T.M.
Department of Automobile Transport, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia,
150023
E-mail: sibrinatm@ystu.ru

Vinogradova E.A., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Department of Descriptive Geometry and Engineering Graphics, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky
ave, 88, Yaroslavl, Russia, 150023
E-mail: vinogradovaea@ystu.ru

Keywords:

mathematical model, flow
structure, pulsation crys-
tallizer, heat calculation,
hydraulic calculation

The paper presents a mathematical model of a pulsation crystallizer, which includes heat and hydraulic calculations. Heat calculation is reduced to determining the refrigerant flow rate (cooled solvent and filtrate of the second stage) for each section of the unit. The minimum volume of the section based on the experimentally determined preliminary sectional temperature profile and cooling rate of the raw material flow, the specified flow rate of raw material and refrigerant, as well as their initial temperature [1]. The calculation is carried out bearing in mind the correction of the preadopted number of crystallizer sections. Heat calculation of the crystallizer is carried out after determining the technological parameters of the dewaxing process. Moreover, the thermal calculation carried out according to the described method is preliminary, because it does not take into account the reverse flow in the apparatus during pulsation. As a result, the hydraulic calculation determines: volume, frequency of pulsating flow, necessary mass of liquid, nozzle size, speed of crude mixture in the nozzles, pulsation frequency and the ratio of pulse and purge exhaust.

Introduction

The process of production of base oils and paraffins is a sequence of mass - exchange processes of removal of hydrocarbon groups and compounds, the presence of which in the oil is undesirable (resin - asphaltene compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons with low



viscosity index, solid paraffin hydrocarbons) [2]. The most important stage is the extraction of solid hydrocarbons (paraffin and ceresin), which can also serve as commercial products after proper purification.

The technology of dewaxing and de-oilification of gatches carried out on standard installations, but this process has not changed for the past 30–40 years. The long-term industrial operation of these facilities has revealed a number of deficiencies of the technology and equipment used.

Only catalytic dewaxing can compete with classical dewaxing based on crystallization followed by filtration. However, it has worked well only for synthetic oils but their production has not yet reached the desired level of development in our country.

Crystallization equipment (regenerative and evaporative scrubber crystallizers) used in refining and degassing processes and the corresponding technology for the production of paraffin suspensions contributes to the formation of a highly dispersed crystalline structure of the emitting solid phase. The filtration characteristics of such suspensions are determined by the deparaffinized oil reduced product slate and the increased oil content of paraffins and ceresines. Thus, the need to increase the ratio of solvent to the raw material in order to achieve the desired targets leads to the increase of the energy cost for its regeneration.

Application of vacuum filters during dewaxing and de - oiling does not allow intensification of this stage of these processes. The quality and speed of liquid phase separation are fully determined by the filtration characteristics of the suspension, which depends on the previous stage of the crystallization. The attempts to modernize this equipment, to optimize the filtration mode and new filtering materials did not lead to a significant increase in the selection of dewaxed oil and improve the quality of paraffins (ceresins). Besides, the currently used crystallization and filtering equipment is complex in design so as quite expensive to operate, maintain and repair.

The development of crystallization equipment with reduced refrigerant consumption and a simple design, which would allow to form easily extractable crystals in suspension, should be considered as a promising direction [3-5]. It was logical to avoid the use of complex scraper rolls and focus on vertical vessels.

For example, some of the first columns, in the working space of which there are sieve plates of dip type (without overflow pipes). Additional energy is given to moving liquid flows due to the use of pulsation devices or air mixing [6]. It is important to determine what effect is achieved in comparison with a tray-pulsation column of similar design, but without the use of additional energy when assessing the effectiveness of using one or another method of intensifying the interaction process in tray-pulsation column [7]. Therefore, it is necessary to consider the phenomena of hydrodynamics and mass exchange in a column with sieve plates of dip type. Should be mentioned that value of forces of inertia crushing liquid drops is determined mainly by difference of specific weights of liquids [8].

The modern technology of production of pure substances without highly solidifying components is mainly based on such type of apparatuses as pulsation crystallization columns. Since the demand for pure substances is increasing so as the demand for the pulsation column apparatuses. However, there is a fairly widespread prejudice against columns based on some doubts about the efficiency of industrial-scale apparatus. The reason is the difference between



hydrodynamics of large-diameter columns and hydrodynamics of laboratory installations. This only raises the interest to modeling processes in pulsation apparatuses with the help of computational software. It can be defined as the main reliable tool of numerical analysis.

The pulsation crystallizer is a gas-liquid column, the mathematical model of which is based on balance equations.

The heat calculation of the mixing crystallizer is determined by refrigerant flow rate (cooled solvent and filtrate of the second stage) for each section of the unit and the minimum volume of the section based on the experimentally determined preliminary sectional temperature profile and cooling rate of the raw material flow, the given flow rate of raw materials and refrigerant, as well as their initial temperature [1].

The calculation is carried out in terms of the correcting of the pre-adopted number of crystallizer sections, if necessary.

Experiment

The specific heat capacity of a raw mixture is a function of two variables: concentration of raw material in solution and temperature. The nature of this dependence is the same for all wax-bearing crude, but the specific values depend on the content of paraffins in the raw material, its distillation volume and use of solvent. So, the necessary set of data for calculating the heat capacity of the crude mixture is determined experimentally in each case.

The diagram of the crystallizer section with the principal flow identifications is shown in Fig. 1. The heat balance of section i is recorded as

$$G_{i-1} \cdot C(x, T)_{x=x_{i-1}} \cdot T_{i-1} + G_{x,i} \cdot C_x \cdot T_x = G_i \cdot C(x, T)_{x=x_i} \cdot T_i, \quad (1)$$

where $G_{i-1}G_i$ is the crude mixture flow at the input and output of the i section, kg/s;

$C(x, T)_{x=x_{i-1}}$, $C(x, T)_{x=x_i}$ is the specific heat capacity of the crude mixture at the input and output of the i section at the respective raw material concentration and temperature, J/(kg·°C);

T_{i-1}, T_i is the section i input and output temperature, °C;

$G_{x,i}$ - flow rate of the refrigerant (solvent or filtrate of the second stage for section i , kg/s;

C_x - heat capacity of the refrigerant, J/(kg·°C);

T_x - the temperature of refrigerant, °C.

The concentrations of crude oil in the mixture at the input and output of the i section are equal:

$$x_{i-1} = G_c / (G_c + \sum_{j=1}^{j=i-1} G_{x,j}), \quad (2)$$

$$\left(\begin{array}{l} i = 1, 2, 3, \dots, M \\ j = 1, 2, 3, \dots, i \end{array} \right)$$

$$x_i = G_c / (G_c + \sum_{j=1}^{j=i} G_{x,j}), \quad (3)$$

G_c is the raw material flow rate, kg/s;

M is the number of sections in the crystallizer.



The heat capacity of the crude mixture at different temperatures and concentrations is represented as a two-dimensional array. The sectional flow rate of the solvent is determined by follows: the concentration x_i , the corresponding value of heat capacity is determined from the specified array by interpolation using equation (3) as a preliminary accepted value of the refrigerant $G_{x,j}$ flow rate; the values $G_{x,j}$ are substituted into equation (1). The further calculation is carried out by the method of successive approximations until the specified divergence between the left and right parts of equation (1) is reached.

$$G_i = G_{j-1} + G_{x,j} C(x, T)_{x=x_i}. \quad (4)$$

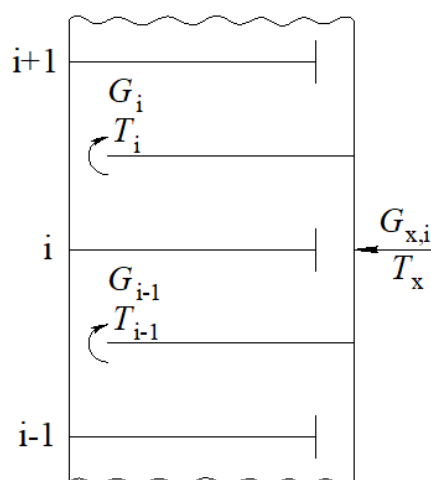


Fig. 1 Diagram of the pulsation displacement crystallizer section with defining of the main flows

The heat calculation of the crystallizer is carried out after determining the technological parameters of the dewaxing process. Thus, the heat calculation carried out according to the described method is preliminary, because it does not take into account the reverse flow in the apparatus during pulsation. The flow of crude mixture in the sections G_i is assumed unidirectional. Correction of the temperature profile in the crystallizer, taking into account the effect of reciprocating motion caused by pulsation of the medium in the apparatus, is carried out after a hydraulic calculation, as a result of which the volume and frequency of the pulsating flow are determined. In the process of hydraulic calculation, the necessary mass of the fluid making oscillating motions in the pulsation chamber, the nozzle size and the speed of the crude mixture in the nozzles are also determined based on the given raw material flow rate and the calculated sectional solvent flow rate, pulsation frequency and the ratio of pulse and purge exhaust.

The speed of the mixture in the nozzles and the productivity of the pulsation system should provide the required intensity of mixing in the crystallizer sections.

A diagram of the apparatus for hydraulic calculation with the designation of the corresponding flows is shown in Fig. 2.



In order to create a reciprocating motion in the nozzles, the mass of the raw mixture, emitting at a pulse from the M section, must be such that the oscillation scale at the top of the apparatus corresponds to the sum of the suspension masses emitted through the drain of the crystallizer, equal to the total input of raw material and solvent into the column over the full cycle of pulsation $t_n + t_b$ (t_n, t_b pulse and purge exhaust respectively)

$$(G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})(t_n + t_b), \quad (5)$$

and some minimum value $G_{B,min}$ (кг), greater than the specified mass of the solvent entering the M section during the purge exhaust time $G_{x,i=M} \cdot t_b$. These two conditions provide that during the pulse time there is an output from the crystallizer of the amount of suspension corresponding to the capacity of the apparatus for a full pulsation cycle. But during the purge exhaust period there is a backflow of liquid in the upper nozzle, a specified number of times greater than the mass of solvent (the largest of all sections) coming into this nozzle. The second condition is chosen taking into account the fact that the mass of the fluid flowing through the nozzles grows downward from section to section, and the amount of solvent supplied to these sections decreases (this will be shown in the results of the heat calculation below).

Thus

$$G_{B,min} = k \cdot G_{x,i=M} \cdot t_b, \quad (6)$$

will obtain

$$G_{n,i=M} \cdot G_{B,min} + (G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})(t_n + t_b), \quad (7)$$

$G_{n,i=M}$ is the mass of the slurry coming out at the pulse from the M section, kg.

This way the necessary mass of liquid displaced from the pulsation chamber at the impulse, satisfying the above conditions (taking into account that the mass of the slurry flowing through the nozzles grows from bottom to top from section to section), kg, is equal to

$$G_{n,\Pi} = G_{n,i=M} - (G_c + \sum_{i=1}^M G_{x,i})t_n. \quad (8)$$

Corresponding volume of liquid, making oscillations in the pulsation chamber, m^3 :

$$V_{n,\Pi} = G_{n,\Pi} / \rho, \quad (9)$$

ρ is the average density of the crude mixture in the apparatus, kg/m^3 .

The mass of the slurry flowing through the nozzles in the i section, kg, is equal to

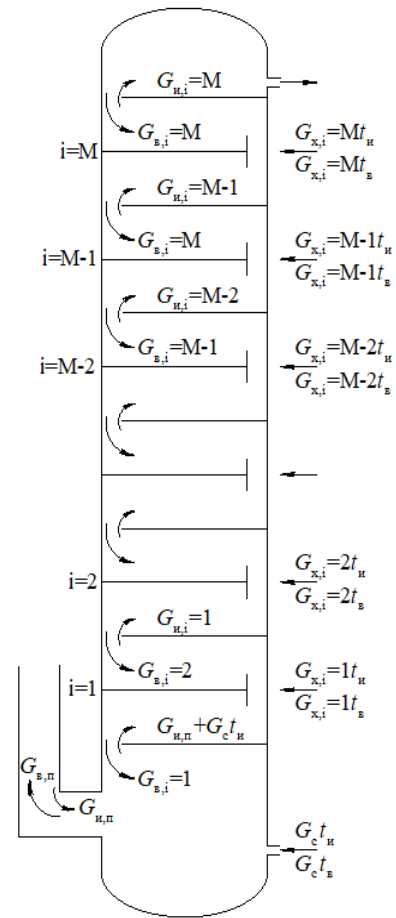


Fig. 2. Flow diagram in the pulsation mixing crystallizer for hydraulic calculation (symbols in the text)



$$G_{n,i} = G_{n,\Pi} + (G_c + \sum_{j=1}^i G_{x,j})t_n. \quad (10)$$

At the purge exhaust, the mass of the slurry flowing through the nozzles in the section i is equal to

$$G_{B,i} = G_{B,\min} + \sum_{j=M}^i G_{x,j} \cdot t_B. \quad (11)$$

Mass of liquid entering the pulsation chamber during the purge exhaust, kg:

$$G_{B,\Pi} = G_{B,i=1} + G_c \cdot t_B. \quad (12)$$

Implementation of condition $G_{n,\Pi} = G_{B,\Pi}$ is a confirmation of the fairness of the calculations. As the greatest mass of the mixture flowing in the nozzle falls on the M section at the momentum, the cross-sectional area of the nozzle is calculated by the formula

$$F_c = G_{n,i=M} / (t_n \cdot \rho \cdot W_{\max}), \quad (13)$$

F_c is the nozzle area m^2 ;

W_{\max} - limit top speed flow velocity in the nozzles, m/s.

Then the radius of the nozzle, m, is

$$R_c = 0,5(F_c/0,39). \quad (14)$$

The speed of the crude mixture in the i nozzle at impulse and purge exhaust is

$$W_{n,i} = G_{n,i} / (F_c \cdot \rho \cdot t_n). \quad (15)$$

$$W_{B,i} = G_{B,i} / (F_c \cdot \rho \cdot t_B). \quad (16)$$

The pulsation mixer should provide the specified mixing intensity. In the case of sectioned apparatus, the intensity of mixing, c , can be assessed by the fluid flow rate in the nozzle and the ratio of the section volume to the capacity of the pulsation mixer:

$$I = V_0 / (V_{n,\Pi} \cdot f), \quad (17)$$

where f is the frequency of pulsation (level fluctuations in the pulsation chamber), 1/s;

V_0 - the volume of the apparatus section, m^3 .

If the condition of a given mixing intensity is not met, the volume $V_{n,\Pi}$ is corrected with subsequent calculation by formulas (6)–(16). The values of pulsation frequency f and the ratio of pulse and purge exhaust t_n t_B are taken according to the recommendations for pulsating mixing in column apparatuses. The value of k (in formula (6)), the maximum speed of the mixture in the nozzles W_{\max} and the mixing intensity criterion I are determined experimentally.

Flow rates in the section are taken according to the heat calculations. The hydraulic calculation includes the calculation of the pulsation system of the crystallizer. The scheme for calculating the pulsation system is shown in Fig. 3. To ensure the required mode of fluid oscillation in the system (pulsation chamber, connecting pipeline, crystallizer), the difference of levels in the apparatus and the pulsation chamber must ensure the movement of the crude mixture



during the purge exhaust time t_B . The corresponding equations are the sources of the formula for determining the magnitude of the level difference:

$$H_{CT} = \sum_{i=1}^M G_{B,i}^2 / (2gM\rho^2 t_B^2) [1/(\mu_H \cdot \omega_H)^2 + 1/(\mu_n \cdot \omega_n)^2] + W^2 / (2g) (1 + \lambda L/d + \sum \varphi), \quad (18)$$

where μ_n и μ_H is the nozzle and overflow flow coefficient;

ω_n и ω_H - is the nozzle and overflow area, respectively, m^2 ;

W - velocity of liquid movement (during purge exhaust) in the pipeline connecting the pulsation chamber with the crystallizer, m/s;

g - gravity acceleration, m^2/c ;

λ is the friction coefficient;

L - length of the pipeline from the pulsation chamber to the crystallizer, m;

d - pipeline diameter, m;

$\sum \varphi$ - the sum of the coefficients of local resistances in the pipeline.

The other designations are given earlier. That is, the loss of head when moving the mixture from the crystallizer to the pulsation chamber during the purge exhaust is the sum of the loss of head for flow through the nozzles and "holes in the flat wall" - overflows in the baffles and the loss of head in the pipeline connecting the pulsation chamber with the crystallizer.

It should be noted that the liquid pressure in the crystallizer and the pressure in the purge exhaust line are taken equal to atmospheric. The pressure of inert gas to move the crude mixture upwards through the crystallizer (during the pulse) should not be less than the pressure of the liquid column due to the level difference in the body and the pulsation chamber and the loss of head to overcome the hydraulic resistances of the system.

The pressure for overcome the resistance of the pipeline and the body is calculated by analogy with the determination of this value during the purge exhaust:

$$P_r = \rho \cdot g \{ \sum_{i=1}^M G_{B,i}^2 / (2 \cdot g \cdot M \cdot \rho^2 \cdot t_B^2) [1/(\mu_H \cdot \omega_H)^2 + 1/(\mu_n \cdot \omega_n)^2] + W^2 / (2g) (1 + \lambda L/d + \sum \varphi), \quad (19)$$

This way, the pulse pressure must be at least

$$P_H = P_r + \rho g \cdot H_{CT}. \quad (20)$$

The total gas flow rate (kg/h) for the pulsation will be determined by the formula

$$Q_{II} = 3600\rho_H \cdot f [V_{II,TP} (P_{max}/100 - 1) + V_{II,MP} \cdot P_{max}/100], \quad (21)$$

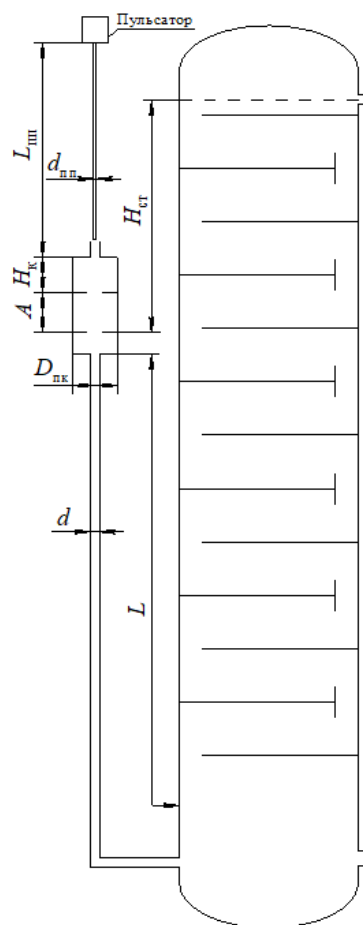


Fig. 3. Diagram of the pulsation mixing crystallizer to calculate the pulsation system



ρ_H is the gas density under normal conditions, kg/M^3 (for inert gas of the dewaxing and de-oilizing plants, including mostly nitrogen and carbon dioxide, the calculated density is $1.4 \text{ kg}/\text{M}^3$);

$V_{\text{п.тп}}$ - volume of the pulsation path, M^3 ;

$V_{\text{имп}}$ - pulse volume in the pulsation chamber, M^3 ;

P_{max} - absolute pulsation pressure, kPa.

P_{max} can be found as the sum of atmospheric pressure (in kPa) and the pressure $P_{\text{и}}$, determined by the formula (20):

$$P_{\text{max}} = P_{\text{a}} + P_{\text{и}}. \quad (22)$$

The volume of the pulse is equal (see Fig. 2):

$$V_{\text{имп}} = 0,785 \cdot A \cdot D_{\text{пк}}^2, \quad (23)$$

where A is an amplitude of vibrations of the media in the pulsation chamber, m;

$D_{\text{пк}}$ - diameter of the pulsation chamber, m.

The volume of the pulsation tube can be defined as the sum of the volume of the pulsation pipe (the tube that connects the pulsator to the pulsation chamber) and the free volume of the pulsation chamber that is not filled with liquid:

$$V_{\text{п.тп}} = 0,785 (L_{\text{пп}} \cdot d_{\text{пп}}^2 + H_{\text{н}} \cdot D_{\text{пк}}^2), \quad (24)$$

$L_{\text{пп}}, d_{\text{пп}}$ are length and diameter of the pulse line, m;

$H_{\text{н}}$ - height of the unfilled part of the pulsation chamber, m.

Thus, the calculation of the pulsation system, which is the part of the hydraulic calculation, is performed to determine the inert gas pressure required to implement the pulsation and the installation height of the pulsation chamber (in relation to the level of the slurry in the crystallizer).

Based on the consumed amount of inert gas $Q_{\text{п}}$, the gas pressure per pulsation $P_{\text{и}}$ and the pulsation frequency f , the pulsator parameters are calculated. To assess the energy consumption for pulsation, the specific energy consumption for gas compression and the calculated power for injection are determined.

The specific energy consumption for isentropic compression [4], J/kg, is

$$L_{\text{ад}} = k / (k-1) \cdot R \cdot T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right], \quad (25)$$

$k = C_p / C_v$, for nitrogen $k = 1,4$;

R is the universal gas constant, for nitrogen $R = 297 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$;

T_1 - gas temperature, K;

P_2, P_1 is the absolute pressure at the compressor output and input, respectively, kPa.

Then the calculated power for gas injection, kW:

$$N = Q_{\text{п}} \cdot L_{\text{ад}} / (3600 \cdot 1000 \cdot \eta), \quad (26)$$

where η is the compressor efficiency.



As described above, after the hydraulic calculation, the temperature profile in the crystallizer is refined, taking into account the media pulsation in the crystallizer. The temperature in the section i is determined according to its heat balance equation for certain period t (the equation is obtained after some simplifications):

$$T_i = (G_{B,i+1} \cdot T_{i+1} \cdot f + G_{u,i-1} \cdot T_{i-1} \cdot f + G_{x,i} \cdot T_{x,i}) / [f(G_{u,i} + G_{B,i})], \quad (27)$$

$T_{x,i}$ is the temperature of the refrigerant supplied to this section.

The other designations are given above and in Figs. 2 and 3. For the first section $i=1$ the temperature is determined by the formula

$$T_{i=1} = (G_c T_c + G_{B,\Pi} T_{i=2} f) / (G_{u,\Pi} \cdot f), \quad (28)$$

where T_c is the temperature of the raw material.

The calculation is carried out from section $i=M$, where the temperature does not depend on the flow pulsation and is determined only by the final quantity of refrigerant and its temperature, to section $i=1$. Using the method of successive approximations, the temperature calculation from section to section is repeated until the difference between successively determined temperature values in the 1st section is reduced to a specified value.

According to the given methods of heat and hydraulic calculation of the crystallizer, based on the developed mathematical models of the corresponding processes, the optimum sizes of sections of the apparatus and their number, the modes of refrigerant supply to the unit and pulsation, providing a given rate of cooling of raw material flow and intensity of mixing in the sections are determined.

References

1. Yakovlev S.P. Production of base oils and paraffins using jet and pulse technology. 1999. 280 p.
2. Lyapin A.Yu., Astahov A.V., Mihalev Yu.P. Study of the crystallization temperature of paraffins in oil in order to reduce the formation of asphaltene - resin - paraffin deposits. *Nauka i tekhnologii truboprovodnogo transporta nefi i nefteproduktov*. 2017. T. 7. N 6. P. 28-35 (in Russian).
3. Shavaliyev I.O., Belousova O.Yu., Kutepov B.I., Yapaev R.Sh. Improvement of raffinate dewaxing process in oil production. *Bashkirskij himicheskij zhurnal*. 2016. T. 23. N 2. P. 66-70 (in Russian).
4. Grushova E.I., Karpenko O.V., Labkovich O.V., Al'-Razuki A.A. Improvement of technology for production of base mineral oils and paraffins. *Trudy BGTU. Himiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya*. 2015. N 4. P. 126-129 (in Russian).
5. Gudanov I.S., Lebedev A.E. Jet Devices in Chemical Technology. Yaroslavl: YSTU, 2019. 92 p. (in Russian).
6. Zaharov E.I., Karpacheva S.M. On the hydrodynamics of extraction pulsation columns with CRIMZ nozzle on systems with viscous extractant. *Cvetnye metally*. 1973. N 2. P. 53-57 (in Russian).
7. Romanova M.N., Lebedev A.E., Lebedev D.V. Modeling of the initial emulsion formation area. *Inzhenernyj vestnik Dona*. 2019. N 1. URL: http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/VD_188_romanova_lebedev_lebedev.pdf_12c02ca435.pdf.
8. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems in the course of processes and devices of chemical technology. Himiya, 1981. 560 p. (in Russian).
9. Chemistry of nuclear fuel. M.: Goskhimizdat, 1956. 552 p. (in Russian).

Received 15 December 2020

Accepted 15 March 2021



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 2, ВЫПУСК 1, 2021