

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

МИХАЙЛОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

**СТАНОВЛЕНИЕ, РАЗВИТИЕ И ВКЛАД  
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ НАУЧНЫХ ШКОЛ УГНТУ  
В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕФТЕХИМИЮ**

Специальности: 1.4.12. Нефтехимия

5.6.6. История науки и техники

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

Злотский Семен Соломонович

доктор химических наук, профессор

Уфа 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1	
1.1 Этапы организации научной школы .....	10
1.2 Важнейшие экспериментально-теоретические результаты исследований, выполненных в научной школе Д.Л. Рахманкулова в области нефтехимии.....	44
1.3 Основные направления практического применения циклических ацеталей, гетероаналогов и их производных.....	93
1.4 Становление и развитие научной школы по истории науки и техники...	112
1.5 Личный вклад соискателя в развитие научной школы Д.Л. Рахманкулова.....	115
1.6 Новые области исследований и достижения учеников профессора Д.Л. Рахманкулова в 2010–2020 гг. ....	136
Выводы по главе 1.....	148
Глава 2	
Научные направления нефтехимических исследований на кафедре «Технология нефти и газа» в УНИ–УГНТУ в 1970–2020 гг. ....	150
2.1 Развитие и совершенствование гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии .....	155
2.2 Усовершенствование методов и способов производства высокооктановых бензинов.....	175
2.3 Разработка улучшенных технологий получения нефтяного кокса.....	193
2.4 Создание нефтяных композиций и материалов, повышающих эффективность транспортировки горных пород.....	205
2.5 Разработка методов улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив .....	211
Выводы по главе 2.....	216

## Глава 3

Научные направления нефтехимических исследований на кафедре «Нефтехимия и химическая технология» в 1970–2020 гг. ....	217
3.1 Совершенствование методов получения ароматических дикарбоновых кислот термолизом солей.....	221
3.2 Развитие исследований по получению и применению сложноэфирных масел и пластификаторов.....	231
3.3 Разработка эффективных методов экстракционного выделения ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов .....	250
Выводы по главе 3.....	256
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	257
СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	260
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	261

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследований**

С середины 60-х годов XX века особое значение в отечественной нефтехимии приобрели проблемы разработки и производства широкой гаммы мономеров, малотоннажных продуктов, реагентов, композиций и материалов для ключевых отраслей науки и техники.

В этот период Башкирия становится центром отечественной нефтехимии, в ВУЗах и НИИ г. Уфы, Стерлитамака, Салавата и др. городов формируются нефтехимические научные школы, которые возглавляют крупные ученые и специалисты (С.Р. Рафиков, Г.А. Толстикова, Ю.Б. Монаков, У.М. Джемилев и др.).

В Уфимском нефтяном институте (УНИ) – с 1993 г. Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ) – в 1960–1970-х годах были созданы научные школы и направления, ориентированные на изучение фундаментальных и прикладных аспектов нефтехимии и получение на базе отечественного доступного углеводородного сырья важнейших полифункциональных соединений и реагентов. В настоящее время эти результаты и достижения имеют важное значение, поскольку на их основе открываются возможности создания отечественных материалов, успешно замещающих импортные.

В этой связи, важным и актуальным является систематизация и обобщение накопленного за последние 50 лет на кафедрах УНИ–УГНТУ опыта по изучению фундаментальных и прикладных вопросов нефтехимии. Выводы и рекомендации, сделанные на основе анализа результатов, исследований и разработок, могут оказаться полезными для создания высокоэффективных отечественных технологий производства малотоннажных продуктов, катализаторов, добавок и композиций.

### **Степень разработанности темы**

Работа над диссертацией заключалась в изучении и систематизации материалов научных публикаций (монографии, обзоры, статьи, авторские свидетельства, патенты и др.) ведущих ученых УНИ–УГНТУ, посвященных

получению, строению, свойствам и применению полифункциональных циклических ацеталей и их гетероаналогов (научная школа акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова и его учеников: С.С. Злотского, В.В. Зорина, Е.А. Кантора, У.Б. Имашева, Л.З. Рольник, Д.Е. Бугая и др.), а также созданию каталитических процессов нефтехимии (М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов и др.), получению высокооктановых топлив (А.Ф. Ахметов, Т.К. Киладзе и др.), улучшению технологий получения углеродных материалов (Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, И.Р. Кузеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин и др.), совершенствованию методов получения ароматических дикарбоновых кислот, а также сложноэфирных масел и пластификаторов (Р.Н. Хлесткин, В.Х. Хамаев, А.К. Мазитова и др.). Отдельные вопросы в данном направлении получили отражение в ряде исследований в области истории науки и техники (Э.М. Мовсум-заде, Б.Н. Мастобаев, Е.А. Удалова, С.Ю. Шавшукова и др.).

Отметим, что специального обобщающего исследования, предметом которого явилось бы развитие исследований в области нефтехимии в УНИ–УГНТУ, не проводилось.

#### **Соответствие диссертации паспортам заявленных специальностей**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.12. Нефтехимия: термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти; разработка научных основ процесса синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов; разработка катализаторов (п. 2) и получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др. (п. 3); а также формуле специальности 5.6.6. История науки и техники: исторический анализ становления и развития науки и техники (п. 1), история исследований и открытий в конкретных областях научного знания (п. 3).

## **Цель работы**

На основе изучения и анализа источников по теме выявить и показать динамику и результаты исследований в области нефтехимии в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- комплексный анализ, обобщение и систематизация научных и прикладных исследований, выполненных школой акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в 1970–2020 гг.;
- обобщение опыта и достижений научного коллектива кафедры «Технология нефти и газа» по созданию и использованию гетерогенных катализаторов для ключевых процессов нефтехимии, новых технологий получения нефтяного кокса, углеродных материалов и др.;
- систематизация результатов изучения методов синтеза ароматических дикарбоновых кислот, сложноэфирных масел, пластификаторов и других соединений, полученных на кафедре «Нефтехимия и химическая технология»;
- обобщение направлений и результатов исследований, полученных самостоятельно в 2000–2020 гг. учениками Д.Л. Рахманкулова (С.С. Злотский, Е.А. Кантор, У.Б. Имашев, В.В. Зорин, Д.Е. Бугай и др.).

## **Научная новизна**

1. Впервые систематизированы, обобщены и обсуждены результаты, успехи и достижения в области нефтехимии, полученные в научных школах и творческих коллективах кафедр УНИ–УГНТУ в период 1970–2020 гг.
2. Выполнено историко-техническое изучение становления и развития научной школы Д.Л. Рахманкулова (кафедра общей химии) по химии и технологии циклических ацеталей и их аналогов. Определены тенденции и направления расширения производства высокоэффективных гетерогенных катализаторов для ключевых технологий нефтехимии, полученные на кафедре «Технология нефти и газа». Оценена важность и значимость сведений о методах получения, строения и свойствах новых сложноэфирных материалов на основе

ароматических дикарбоновых и нафтеновых кислот, полученных на кафедре «Нефтехимия и химическая технология».

3. Представлен ряд технических и технологических решений и инноваций, связанных с эффективным использованием в нефтепромысловой химии реагентов, композиций и материалов на основе циклических ацеталей и их аналогов.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Анализ и обобщение результатов и достижений в области химии циклических ацеталей и их аналогов (научная школа Д.Л. Рахманкулова) показали широкие возможности получения соединений этого класса из нефтехимического сырья и их использование в синтезе реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов, успешно замещающих импортные аналоги.

Выявлены наиболее эффективные и перспективные технологии получения и применения инновационных гетерогенных катализаторов для создания высокооктановых бензинов, нефтяного кокса и других нефтяных продуктов, материалов и композиций.

Выполнен и представлен подробный технико-исторический анализ работ по созданию сложноэфирных синтетических масел и пластификаторов.

### **Методология и методы исследований**

Методологической основой исследования являются результаты теоретических и прикладных работ, посвященных получению новых химических продуктов на основе сырья нефтепереработки и нефтехимии. Методами исследования являются поиск, систематизация, анализ и обобщение научно-технического развития. Работа базируется на принципах историзма, объективности, системности.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты комплексного анализа становления и развития научных школ и направлений фундаментальных и прикладных исследований УГНТУ в области нефтехимии в 1970–2020 гг.

2. Основные достижения научной школы академика Академии наук Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова по разработке методов получения 1,3-дигетероциклоалканов и их использование в синтезе малотоннажных продуктов, реактивов и реагентов. Обобщение данных об эффективном использовании циклических ацеталей и их производных в нефтепромышленной химии.
3. Итоги работ кафедры «Технология нефти и газа» по созданию новых гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии, методов получения высокооктановых бензинов, нефтяного кокса и других нефтяных продуктов, материалов и композиций.
4. Успехи изучения синтеза ароматических дикарбоновых кислот, получения сложноэфирных синтетических масел и пластификаторов, выполненные на кафедре «Нефтехимия и химическая технология». Новые улучшенные методы экстракционного выделения ароматических углеводов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность выводов и результатов работы подтверждается корректным использованием научных публикаций, патентной литературы, архивных материалов. Данные использованных литературных источников критически рассмотрены и проанализированы, что обеспечивает обоснованность и достоверность полученных выводов и заключений.

Основные положения результатов исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийской конференции молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений» (Уфа, 2017); XV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2017); Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (Уфа, 2018); 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, 2018); Международной научной конференции «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет» (Пермь, 2018); XXXII



Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2019» (Уфа, 2019); XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020); VI Международной научной конференции «Теория и практика процессов химической технологии» (Марушкинские чтения) (Уфа, 2021); XI Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромышленной химии» (Уфа, 2021); XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021); VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромышленная химия» (Москва, 2021); Научно-практической конференции «Российское нефтяное дело: история, настоящее, будущее» (Москва, 2021); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (Уфа, 2022); XIV Международных научных Надировских чтениях «Яркий пример преемственности научных традиций и верности профессии» (Республика Казахстан, Атырау, 2022); I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО)» (Уфа, 2022).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 72 научных трудах, в том числе: 30 статей, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS; 1 монография; 18 работ в материалах международных и всероссийских конференций и сборниках научных трудов; получено 18 патентов Российской Федерации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, основных выводов, списка использованных источников из 680 наименований, содержит 310 страниц машинописного текста, 19 рисунков, 65 таблиц, 148 схем реакций.

## ГЛАВА 1

# СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ АКАДЕМИКА АН РБ Д.Л. РАХМАНКУЛОВА В УНИ-УГНТУ В 1970–2020 ГГ.

### 1.1 Этапы организации научной школы

#### Развитие кафедры «Общая и аналитическая химия»

Д.Л. Рахманкулов в сентябре 1968 г. был принят на работу в Уфимский нефтяной институт старшим преподавателем кафедры общей и аналитической химии. В апреле 1969 г. он был переведен на должность и.о. доцента, затем, в сентябре 1971 г., избран на должность заведующего кафедрой [1].

К моменту избрания на должность заведующего кафедрой, Д.Л. Рахманкулов являлся руководителем шести хоздоговорных тем, проводил большую методическую работу, готовил докторскую диссертацию, активно участвовал в общественной жизни института и факультета, являлся председателем Первичного Совета ВХО института, членом Совета ТФ, членом конкурсной комиссии факультета и членом БРП ВХО им. Д.И. Менделеева [1].

Д.Л. Рахманкулов принял руководство кафедрой в период реформирования и совершенствования высшего образования в стране [1]. В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС, которые нашли отражение в постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 18 июля 1972 г. «О мерах по дальнейшему совершенствованию высшего образования в стране», перед работниками высшей школы были поставлены задачи, направленные на применение современных научных методов в организации учебно-воспитательного процесса, широком применении технических средств обучения, систематическом обновлении содержания всех преподаваемых учебных дисциплин, создании необходимых условий для вовлечения студентов в научно-исследовательскую работу, укреплении кафедры высококвалифицированными преподавателями, установлении более тесных связей с промышленными предприятиями и научно-исследовательскими учреждениями для решения актуальных научных и технических проблем.

В феврале 1972 г. в целях улучшения учебно-методической и воспитательной работы заместителем заведующего кафедрой по учебной работе был назначен доцент А.М. Сыркин, а заместителем по работе со школьниками – доцент З.А. Баязитова [1].

В 1972 г. в состав кафедры общей и аналитической химии входило 27 штатных сотрудников по учебной работе (из них 6 кандидатов наук) и 14 человек по научно-исследовательскому сектору [1]. Кроме того, в научно-исследовательской работе принимало участие 18 совместителей, в том числе 8 студентов. Через несколько лет число сотрудников по научно-исследовательскому сектору увеличилось вдвое, возросло количество кандидатов наук (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Состав кафедры общей и аналитической химии [1]

Учебный год	По учебной работе: всего/кандидатов наук	По научно-исследовательскому сектору: всего/кандидатов наук
1972 – 1973	27/6	14/0
1973 – 1974	30/6	24/1
1974 – 1975	29/9	21/3
1975 – 1976	25/8	30/3
1976 – 1977	25/9	35/5
1977 – 1978	25/10	28/7

С целью повышения качества преподаваемого материала, в котором должны были отображаться последние достижения в области химии, коллективом кафедры регулярно выпускались новые учебные пособия, монографии и статьи в ведущих отечественных и зарубежных периодических изданиях [1]. Так за период с 1972 по 1976 гг. было издано 12 монографий и более 150 научных статей, получено свыше 100 авторских свидетельств. Большое внимание уделялось учебно-методической работе, было издано большое количество учебных и методических пособий для студентов.

По итогам проводившегося в СССР социалистического соревнования среди общеинженерных кафедр УНИ кафедра общей и аналитической химии всегда занимала первое место [1].

С избранием Д.Л. Рахманкулова на должность заведующего на кафедре заметно активизировалась научно-исследовательская работа [1]. Кафедра консультировала специалистов предприятий по вопросам получения ингибиторов коррозии; проводила работы по синтезу биологически активных веществ, препаратов для сельского хозяйства и др. Объем выполнявшихся научных исследований ежегодно увеличивался, а экономическая эффективность от результатов внедрения исчислялась миллионами рублей (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Показатели научно-исследовательской работы на кафедре общей и аналитической химии [1]

Годы	Объем научно-исследовательских работ, тыс. руб.	Экономическая эффективность от внедрений, млн руб.
1972	66	1,4
1973	90	8,0
1975	163	7,8
1976	235	4,2

В 1975 г. Д.Л. Рахманкулов успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Синтез, некоторые превращения и 1,3-диоксацикланов».

В 1970-е гг. в Уфимском нефтяном институте научно-исследовательская работа на технологическом факультете проводилась в основном на базе СтудНИИ [1]. В отчетах института о научно-исследовательской работе и о работе технологического факультета неоднократно отмечался высокий уровень научных исследований на кафедре общей и аналитической химии. Научная работа кафедры была направлена на решение ряда актуальных проблем в области химии и химической технологии:

- создания полимерных и лакокрасочных материалов на основе нефтехимического сырья;
- химии и технологии гетероорганических соединений;
- синтеза, технологии и применения гетероциклических соединений;

- исследования кинетики, механизма жидкофазного окисления и изомеризации циклических ацеталей;
- получения ингибиторов коррозии и компонентов защитных лакокрасочных покрытий.

С 1973 по 1976 гг. под руководством Д.Л. Рахманкулова выполнялись работы по исследованию методов получения, изучения строения и химических свойств, а также применению в народном хозяйстве 1,3-диоксациклоалканов [1]. В 1973 г. экономический эффект от внедрения результатов исследований только в Центральном проектно-конструкторском бюро Минлегла Узбекской ССР составил 1 млн 400 тыс. руб.

С 1974 г. выполнялись исследования, которые были определены координационными планами научно-исследовательских работ АН СССР, Минхимпрома СССР, Миннефтехимпрома СССР и относились к числу важнейших [1].

В 1976 г. результаты работ сотрудников кафедры по теме «1,3-Диоксацикланы: получение, свойства, применение» экспонировались на ВДНХ [1]. За разработку новых методов получения и исследования ряда гомо- и гетерокаталитических превращений 1,3-диоксациклоалканов, используемых в качестве растворителей и пластификаторов в лакокрасочных и защитных составах, ингибиторов коррозии, флотореагентов Д.Л. Рахманкулов, У.Б. Имашев, С.С. Злотский и Н.Е. Максимова были удостоены серебряной и тремя бронзовыми медалями и дипломом; Д.Л. Рахманкулов и А.М. Сыркин получили грамоты республиканского и Всесоюзного правления ВХО им. Д.И. Менделеева.

Другим важным направлением исследований на кафедре общей химии были работы в области подбора и испытания новых высокоэффективных растворителей и активных добавок для лакокрасочных материалов на основе доступных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Эти работы выполнялись в рамках заключенных договоров с предприятиями Министерства химической промышленности, в соответствии с координационным планом АН СССР отделения общей химии по проблеме «Химия высоких

энергий» [1]. В решениях XXIV съезда КПСС, постановлениях ЦК КПСС и Совета Министров СССР указывалось на необходимость замены сырья растительного происхождения на доступные и дешевые продукты нефтепереработки и нефтехимии как на одну из важнейших задач IX пятилетки. В то время предприятия лакокрасочной промышленности использовали такие дефицитные растворители и пластификаторы как бутилацетат, изофорон и др.

В свете этих задач, на кафедре общей химии под руководством Д.Л. Рахманкулова велись исследования в области поиска высокоэффективных растворителей, пленкообразующих веществ, коалесцирующих добавок, пластификаторов и полифункциональных присадок для лакокрасочной промышленности с целью замены используемого пищевого сырья – подсолнечного, хлопкового, льняного, тунгового и др. масел на синтетические, преимущественно остаточные фракции нефтепереработки и нефтехимии [1]. Исследования осуществлялись в тесном содружестве с предприятиями и научными учреждениями Всесоюзного объединения «Союзкраска» (ГИПИЛКП, Челябинский лакокрасочный завод, Ярославский химический комбинат). Сотрудники кафедры разработали теоретические основы применения остатков нефтяного и нефтехимического происхождения для приготовления лакокрасочных композиций; была выявлена связь между составом, строением и растворяющей пленкообразующей и пластифицирующей способностью в ряду циклических ацеталей, что позволило в кратчайшие сроки разработать методы подготовки заменителей натурального сырья. По результатам исследований были защищены 3 кандидатские диссертации, получено 15 авторских свидетельств, сделано более 20 сообщений на Международных, Всесоюзных и Республиканских научно-технических конференциях, и совещаниях [1].

В 1971 г. были завершены лабораторные испытания по подбору синтетического среднекипящего растворителя взамен пищевого бутилацетата [1]. В 1972 г. было осуществлено полупромышленное производство рекомендованного растворителя – 4,4-диметил-1,3-диоксана из изобутилена и формальдегида на катализаторе КУ-2. Полученный растворитель прошел опытно-

промышленное испытание на Челябинском лакокрасочном заводе в качестве заменителя бутилацетата в растворителях нитроцеллюлозных и перхлорвиниловых лаков Р-4; Р-5; Р645 и Р646. Результаты опытно-промышленных испытаний лаков и эмалей (НУ-246; НУ-5123; 508; НУ-132; ЭП-51; НУ-218; ХВ-1100; ХВ-16; ХСЭ-23; ХВ-244; ХСЛ; ХВ-785) показали высокую техническую и экономическую эффективность применения 4,4-диметил-1,3-диоксана. Экономия от применения одной тонны этого растворителя составила 310 тыс. руб. Все полученные продукты отвечали требованиям ТУ и ГОСТ, а по некоторым основным показателям превосходили лучшие отечественные и зарубежные образцы [1].

В 1973 г. на предприятиях объединения «Союзкраска» были проведены промышленные испытания и далее промышленное внедрение 4,4-диметил-1,3-диоксана на Челябинском лакокрасочном заводе и Ярославском нефтехимическом комбинате позволило только за восемь месяцев 1974 г. получить экономический эффект в 1,2 млн руб. [1]. Отзывы потребителей лакокрасочной продукции, приготовленной с применением нового растворителя 4,4-диметил-1,3-диоксана свидетельствовали, что по таким показателям качества как вязкость, время высыхания, твердость, адгезия, прочность к удару, прочность к изгибу и устойчивость покрытия, лакокрасочные материалы полностью соответствуют ГОСТов и ТУ, а по таким показателям как блеск и розлив превосходят лучшие зарубежные эмали и лаки.

К 1975 г., учитывая достигнутые положительные результаты объединением «Союзкраска», Министерствами легкой и местной промышленности, было принято решение о повсеместном применении 4,4-диметил-1,3-диоксана взамен бутилацетата в указанных составах [1]. Кафедре общей химии было рекомендовано продолжить исследования в направлении применения 4,4-диметил-1,3-диоксана и подобных растворителей в более широком ассортименте лакокрасочной продукции. По рекомендации кафедры Загорским лакокрасочным заводом вместо дефицитного, дорогостоящего товарного этилацетата был внедрен новый растворитель для нитроэмалей различных марок, который производили на

основе этилацетатной фракции, являвшейся отходом промышленного производства. При этом замена товарного продукта на побочный продукт нефтехимической промышленности не снизила качества лакокрасочных материалов, а экономический эффект составил 710 тыс. руб. В целом, в 1975 г. фактический экономический эффект от внедрения разработок кафедры по Всесоюзному объединению «Союзкраска» составил 3,8 млн руб [1].

В том же году на кафедре была разработана технология получения нефтеполимерной олифы [1]. Полученные результаты говорили о возможности замены 50–75 % пищевых продуктов, используемых в производстве олифы, на нефтехимические. Попутно решался вопрос утилизации отходов нефтехимических производств. В 1975 г. сотрудниками кафедры было получено 35 авторских свидетельств.

В 1974–1975 гг. за внедрение научно-исследовательских работ на предприятиях Всесоюзного объединения «Союзкраска» кафедра была награждена именной денежной премией. Сотрудники кафедры С.С. Злотский, Н.Е. Максимова стали лауреатами Всесоюзного конкурса молодых изобретателей [1].

В 1976 г. совместным приказом Министерства химической промышленности и Министерства высшего и среднего специального образования РСФСР при кафедре общей и аналитической химии была открыта отраслевая научно-исследовательская лаборатория лаков и красок [1]. Основное направление деятельности отраслевой лаборатории было направлено на разработку технологии получения лакокрасочных материалов на основе нефтехимического сырья: растворителей, пластификаторов, компонентов эпоксидных смол, активных добавок для полимерных покрытий, пленкообразующих и поверхностно-активных веществ, а также участие в разработке ТУ для материалов, рекомендованных к использованию в производстве лаков и красок.

Большое практическое значение для народного хозяйства имели исследования в области разработки новых ингибиторов коррозии [1]. В этом направлении были достигнуты достаточно высокие показатели, а большинство разработок было принято к внедрению на производстве. Наиболее крупные



хоздоговорные работы, проводившиеся по этой тематике в 1971–1975 гг. приведены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Хоздоговорные работы по разработке ингибиторов коррозии металлов [1]

Годы	Тематика	Организация	Полученные результаты
1	2	3	4
1971–1973	Поиск эффективного ингибитора коррозии технологической аппаратуры Стерлитамакского химического завода, работающей в условиях кислотной среды	Стерлитамакский химический завод	Подобраны ингибиторы коррозии для установок абсорбции углекислого газа диэтилентриамином. Разработан регламент производства ингибитора. Осуществлено его производство в условиях полупромышленной установки. Впоследствии ингибитор успешно использовался в промышленных масштабах
1971–1972	Поиск новых ингибиторов коррозии, вводимых в состав изготавливаемого на Уфимском химическом заводе продукта, предназначенного для удаления накипи с радиаторов автомашин	Уфимский химический завод	Рекомендованы несколько новых ингибиторов коррозии. Установлено, что наибольший эффект дает применение 4-метил-4-фенилдиоксана-1,3. По разработанному регламенту осуществлялось его полупромышленное производство. В 1973 г. был начат выпуск средства «Автоантинакипин» с предложенным ингибитором
1972	Исследование ингибирования коррозии котельной стали при жидкостной консервации и кислотно-химических промывках	Районное энергетическое управление «Башкирэнерго»	Синтезированы новые эффективные ингибиторы коррозии. Составлен регламент. Осуществлено полупромышленное производство. Один из ингибиторов прошел успешные испытания в промышленных масштабах. Специалисты отмечали его высокий защитный эффект. С 1973 г. ингибитор использовался для всех кислотно-химических промывок.

1	2	3	4
1973	Поиск эффективных ингибиторов коррозии технологической аппаратуры УХЗ, работающей в условиях контакта с соляной кислотой	Уфимский химический завод	Подобраны и разработаны рекомендации для промышленного внедрения и синтеза наиболее эффективных ингибиторов коррозии
1973	Поиск ингибиторов сталей, применяемых в нефтепереработке	СредАЗНИИ НП	Подобраны и предложены эффективные ингибиторы коррозии сталей в нефтепереработке
1973	Поиск новых эффективных ингибиторов коррозии сталей, применяемых при бурении и добыче нефти в кислых средах	БашНИИ Нефть	Подобраны эффективные ингибиторы коррозии сталей
1973–1974	Защита от кислотной коррозии оборудования цеха полимеризации изопрена на СКИ-3	Стерлита-макский опытно-промышленный завод СКИ-3	Рекомендованы несколько новых ингибиторов коррозии
1975	Синтез ингибиторов коррозии для нефтехимического оборудования	Уфимский завод синтетического спирта	Разработаны новые методы синтеза ингибиторов коррозии нефтехимического оборудования
1975	Поиск путей борьбы с сероводородной коррозией	Салаватский нефтехимический комбинат	В результате детального изучения процессов коррозии под действием сероводорода найдены эффективные методы борьбы с ней путем использования ингибиторов класса циклических ацеталей
1975	Разработка антикоррозионных покрытий для металлических и железобетонных конструкций	Зиминский химический завод	Созданы антикоррозионные составы для металлических железобетонных покрытий с хорошими эксплуатационными характеристиками

Д.Л. Рахманкулов установил долговременные деловые контакты с рядом академических и отраслевых научно-исследовательских институтов: ГИПИ ЛКП (Москва), ВНИИНефтехим (Ленинград), НИИНефтехим (Уфа), ИХ БФАН СССР (Уфа), ИОХ АН СССР (Москва), СредАЗНИИНП (Ташкент), ВНИИХСЗР (Уфа), ВНИИНП (Москва), БашНИПИНефть (Уфа), ВНИИГазпереработка (Краснодар), ИНУС (Иркутск) и др. [1]. Тесное сотрудничество с этими организациями позволило достигнуть высоких показателей и формировало в глазах отечественных и зарубежных ученых представление об Уфимском нефтяном институте как о крупном учебном и исследовательском центре.

Проведение масштабных научных исследований и получение в кратчайшие сроки искомого результата представлялось возможным только при наличии новейших техники и оборудования. Этой составляющей Д.Л. Рахманкулов уделял самое пристальное внимание. Только в 1976–1977 учебном году для проведения научно-исследовательских работ были приобретены и освоены три современных газовых хроматографа, девять полумикролабораторий, оборудованы научно-исследовательские лаборатории в корпусе СтудНИИ. В 1978–1979 учебном году для работ в области ЯМР-спектрального анализа в первом корпусе УНИ была оборудована спецлаборатория с оборудованием Тесла В-467 и РЯ-2305 [1].

Большое внимание Д.Л. Рахманкулов уделял работе со школьниками [1]. Организационно эта работа вылилась в создании в 1968 г. малого факультета, а затем заочной химико-физико-математической школы и школьного научного общества, слушателями которых являлись учащиеся средних школ, прошедшие конкурсный отбор.

В 1976 г. Д.Л. Рахманкулов выступил с инициативой внедрения в УНИ программы повышения квалификации и обосновал ее целесообразность для преподавателей химии средних специальных учебных заведений. Все организационные работы в этом направлении возлагались на кафедру общей и аналитической химии. Ежегодно с отрывом от производства на кафедре проходили повышение квалификации свыше 200. Таким образом, кафедра общей химии постепенно концентрировала вокруг себя преподавателей химии школ,

техникумов, училищ, что позволяло поднять на новый уровень качество образовательного процесса [1].

С февраля 1977 г. по октябрь 1986 г. профессор Д. Л. Рахманкулов работал в должности проректора по научной работе УНИ. В соответствии с приказом по институту от 10.02.1977 г. №28-К, исполнение обязанностей заведующего кафедрой общей и аналитической химии в этот период, было возложено на доцента А.М. Сыркина.

Несмотря на большую загруженность на руководящей административной работе, Д.Л. Рахманкулов принимал активное участие в жизни кафедры и возглавлял все ее научные направления. В октябре 1986 г. он вновь был избран заведующим кафедрой общей и аналитической химии, оставаясь в этой должности до мая 1992 г.

Под руководством Д.Л. Рахманкулова в Уфе и других городах СССР организовывались и проводились Международные, Всесоюзные и Всероссийские конференции, симпозиумы и выставки, посвященные химии и технологии ацеталей и их гетероаналогов, проблемам химических реактивов и малотоннажных химических продуктов, в частности. Большой импульс дальнейшему развитию исследований в этом направлении придало организованное в Уфе I Всесоюзное совещание по химическим реактивам, прошедшее с высоким резонансом в июне 1985 г.

Профессор Д.Л. Рахманкулов придавал важное значение вопросу повышения квалификации преподавателей и сотрудников кафедры, что самым благотворным образом сказывалось на уровне и качестве преподаваемых дисциплин и выполнении научно-исследовательских работ. Практически все преподаватели, работавшие на кафедре общей и аналитической химии, имели ученую степень кандидата или доктора наук (Таблицы 1.4, 1.5).

Таблица 1.4 – Преподаватели и научные сотрудники кафедры общей и аналитической химии в 1977–1992 гг.

Год	Количество преподавателей и сотрудников					
	преподавателей кафедры	из них с уч. ст.		сотрудников по НИСу	из них с уч. ст.	
		кандидатов наук	докторов наук		кандидатов наук	докторов наук
1977	14	10	–	35	5	–
1978	14	10	–	28	7	–
1979	14	11	–	26	5	1
1980	15	13	–	79	4	1
1981	16	11	2	78	11	1
1982	11	7	2	89	9	1
1983	11	8	2	70	16	–
1984	11	8	3	79	16	–
1985	11	8	3	90	20	1
1986	12	8	4	92	20	1
1987	14	11	2	98	17	–
1988	11	8	2	118	21	1
1989	11	9	2	136	22	1
1990	11	9	2	126	22	1
1991	10	9	1	9	4	1
1992	12	11	1	8	3	1

Таблица 1.5 – Докторские диссертации, защищенные в научных школах Д.Л. Рахманкулова в период 1977–2009 гг.

Автор	Название
1	2
Злотский С.С.	Гомолитические жидкофазные реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов
Имашев У.Б.	Синтез и превращение 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений
Кантор Е.А.	Синтез и гетеролитические реакции 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов
Зорин В.В.	Радикальные и ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов циклоалканов и родственных соединений
Киладзе Т.К.	Синтез и гидросилирование ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов
Курамшин Э.М.	Синтез сложных моноэфиров гликолей окислением ацеталей и родственных соединений кислородом и озоном
Пастушенко Е.В.	Свободнорадикальные реакции ортоэфиров и их аналогов
Кимсанов Б.Х.	Производные глицерина, синтез, реакции, свойства, области применения

1	2
Мусавилов Р.С.	Реакции ацеталей и ортоэфиров с некоторыми кремнийорганическими соединениями
Клявлин М.С.	Синтез и свойства кислородсодержащих производных алифатического и гетероциклического рядов: сложных эфиров, полиолов, 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов
Сафиев О.Г.	Новые подходы к синтезу и функционализации циклических и линейных эфиров, ацеталей, их азот- и серусодержащих аналогов, арил- и бензопроизводных
Рольник Л.З.	Синтез, строение свойства и области применения функционально замещенных 1,3-диоксоциклоалканов
Бугай Д.Е.	Теория и методология разработки и исследования ингибиторов коррозии под напряжением на основе продуктов нефтехимии
Габитов А.И.	Технология производства и применения ингибиторов коррозии на нефтехимических и нефтедобывающих предприятиях
Хежимов Ю.К.	Синтез и фотохимические превращения ортоэфиров и их гетероаналогов
Мельницкий И.А.	Пространственное и электронное строение кислород- и серосодержащих 1,3-дигетероциклоалканов и их реакции с органическими соединениями магния, алюминия и кремния
Хлебникова Т.Д.	Синтез, свойства и биологическая активность азотсодержащих и фурилзамещенных 1,3-дигетероциклоалканов
Чанышев Р.Р.	История развития производства химических реактивов витаминных, лекарственных препаратов и некоторых видов сырья для их получения
Хусейнов К.	Роль мыслителей Востока в развитии естественных наук
Зенцов В.Н.	Синтез высокоэффективных ингибиторов коррозии и методы их использования совместно с электрохимическими приемами для повышения надежности работы нефтехимического оборудования
Аминова Г.К.	Направления развития химии и технологии производства регуляторов роста и развития растений
Аглиуллин А.Х.	Возникновение и становление процессов добычи нефти в Урало-Поволжье в XVIII–XX вв.
Дмитриев Д.К.	Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства хлорорганических продуктов на основе этилена и пропилена
Кузнецов Л.К.	История возникновения, становления и развития системы водоподготовки города с развитым нефтехимическим комплексом (на примере г. Уфы)
Удалова Е.А.	Возникновение и становление химических предприятий на Южном Урале в 1920–1950-х гг
Шавшукова С.Ю.	Этапы развития микроволновой техники для научных исследований и промышленных процессов

Для чтения лекций преподавателям и сотрудникам кафедры в институт приглашались известные ученые-химики: профессора Л.И. Белинский, А.И. Грень, В.Н. Дрозд, Г.Е. Заиков, Н.С. Зефилов, Р.А. Караханов, Я.П. Ковач, В.Л. Литвинов, Г. Тимпе, А. Шабанов, М. Шульц и многие др., с которыми у профессора Д.Л. Рахманкулова сложились теплые дружеские отношения, приведшие к плодотворному долговременному сотрудничеству по обмену опытом, организации совместных визитов на научные конференции и симпозиумы, проведении крупнейших школ-семинаров, что, безусловно, способствовало формированию научных контактов и развитию комплексных исследований.

На протяжении многих лет профессор Д.Л. Рахманкулов осуществлял эффективное руководство процессом подготовки высококвалифицированных специалистов. Многие научные работы студентов, подготовленные под руководством преподавателей и сотрудников кафедры, неоднократно отмечались призовыми местами и медалями на республиканских и всесоюзных конкурсах-смотре. Наиболее перспективные студенты продолжали обучение в аспирантуре кафедры общей химии, либо по целевому направлению уезжали в ведущие вузы страны: Московский институт тонкой химической технологии, Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина и многие другие.

Профессор Д.Л. Рахманкулов вложил много труда и жизненных сил в улучшение работы руководимой им кафедры. По оснащенности современным исследовательским и учебным оборудованием, по объему и содержанию научной и методической работы и по ряду других показателей кафедра на протяжении многих лет занимала в УНИ ведущее место.

### **Образование студенческого научно-исследовательского института (СНИИ)**

На специальном совещании представителей ВУЗов, академических и отраслевых институтов, а также крупных промышленных предприятий, проходившем в Уфе в 1968 г., были рассмотрены пути применения новых форм обучения в УНИ.

В связи с этим на ТФ УНИ была создана и функционировала структура, соединявшая в себе научные исследования и учебный процесс, основанная на усилении общетеоретической подготовки студентов на младших курсах и массовом вовлечении старшекурсников в самостоятельную научно-исследовательскую и проектную работу. Организационно эта система обучения на старших курсах оформлена была как студенческий научно-исследовательский институт (СНИИ), который по своей структуре близок к структуре отраслевых научно-исследовательских институтов и логически завершает процесс подготовки инженера в ВУЗе.

В результате подготовки к открытию СНИИ значительно укрепилась материальная база ТФ, объем хоздоговорных научно-исследовательских работ возрос с 347 тыс. руб. в 1968 г. до 741 тыс. руб. в 1970 г. Подготовка кандидатских и докторских диссертаций проводилась на основе развитой экспериментальной базы, оснащенной современным оборудованием и приборами. Темы диссертационных работ совпадали с направлениями хоздоговорных исследований кафедр и тесно были связаны с производством, его нуждами. Тридцать преподавателей и сотрудников защитили кандидатские и докторские диссертации, число преподавателей со степенями и званиями на факультете достигло 50%. Параллельно на факультете началась работа по вовлечению студентов в научно-исследовательскую и проектную деятельность.

Первоначально было принято целесообразным заменить лабораторный практикум по специализации на исследовательский и рассматривать его как введение к дипломному проекту. Ряду студентов в начале девятого семестра выдавалось задание на дипломное проектирование, и назначался научный руководитель. Опыт работы на этом этапе показал, что студенты подходили к выполнению дипломного проекта более подготовленными, решали в проектах более сложные исследовательские задания, активнее и качественнее выполняли проект.

Несмотря на выявленную целесообразность и полезность включения исследований в учебный процесс, возможности учебного плана без его изменения не позволяли использовать для этой цели более одного дня в неделю в девятом



семестре. Поэтому в 1969–1970 уч. году было принято решение о переводе специальностей 0801 (химическая технология переработки нефти и газа) и 0807 (технология основного органического и нефтехимического синтеза) на новый экспериментальный план, в котором для выполнения научно-исследовательской практики студентов в десятом семестре было выделено 540 ч, из них 140 ч за счет передачи лабораторных занятий по специализации и 400 ч за счет преддипломной производственной практики. В этом же семестре, как и по обычному плану, 576 ч отведено для дипломного проектирования. По экспериментальному учебному плану за счет сокращения девятого семестра с 10 до 6 недель было предусмотрено увеличение длительности десятого семестра с 31 до 35 недель и использование всего этого времени для организации научно-исследовательской практики студентов, знакомства с производством и выполнения дипломного проекта. Было увеличено число часов, выделяемых на математику – на 19, физику – на 20, неорганическую химию – на 8, органическую химию – на 10, охрану труда – на 13, организацию и планирование – на 12%.

Были установлены прочные творческие связи и заключены договоры о сотрудничестве с предприятиями, а также с академическими и отраслевыми научно-исследовательскими организациями Башкирии, других республик и городов. Непосредственный контакт академических институтов, ВУЗа и производственных предприятий способствовал ускорению внедрения в промышленность научно-технических разработок факультета.

В результате осуществления указанных мероприятий стало возможным, начиная с 1970–1971 уч. года, включить в дипломные проекты всех студентов ТФ самостоятельные разделы научно-исследовательского или проектного характера.

Для обеспечения координации научных исследований студентов, использования полученных ими результатов на практике, материального обеспечения производимых работ и общего руководства в 1970–1971 учебном году был создан СНИИ, который организационно оформил ранее сложившуюся систему привлечения массового потока студентов к начным исследованиям. Так обрела право на жизнь система обучения, основанная на усилении

общетеоретической подготовки студентов младших курсов и массовом привлечении старшекурсников к самостоятельной научно-исследовательской и проектной работе.

СНИИ состоял из пяти отделов и студенческого опытно-исследовательского и конструкторского бюро, работающих по плановой тематике, составленной на основе госбюджетных и хозяйственных договоров (Рисунок 1.1). Возглавлял СНИИ директор, который являлся членом Совета факультета. Директор организует и координирует работу научно-исследовательских отделов. Руководят отделами заведующие кафедрами, которые организуют работу студенческих научно-исследовательских лабораторий.

Основными исполнителями НИР являются студенты старших курсов, привлекаемые к научным исследованиям по учебному плану, лаборанты, помогающие студентам-сотрудникам, и штатные научные сотрудники. Научное руководство осуществляют 7 докторов и 53 кандидата наук, работающих по совместительству. Ежегодно в СНИИ трудилось более 200 студентов-сотрудников.

В НИИ уже с первого курса студентам прививался вкус к исследованиям. Лабораторные работы составлялись так, чтобы придать им черты научного поиска. Задачи ставятся таким образом, чтобы проблемы, решаемые студентами, усложнялись постепенно, в соответствии с объемом полученных знаний и исследовательских навыков. В институте проводились мероприятия по увеличению объема исследовательских работ, включаемых в обязательные лабораторные практикумы, выполняемые студентами в соответствии с учебными планами, что позволило им психологически настроиться и подготовиться к проведению научных исследований на старших курсах. Разработаны планы и программы более широкого вовлечения наиболее способных и подготовленных студентов младших курсов к НИР, шел процесс интенсивного оснащения учебного процесса техническими средствами.

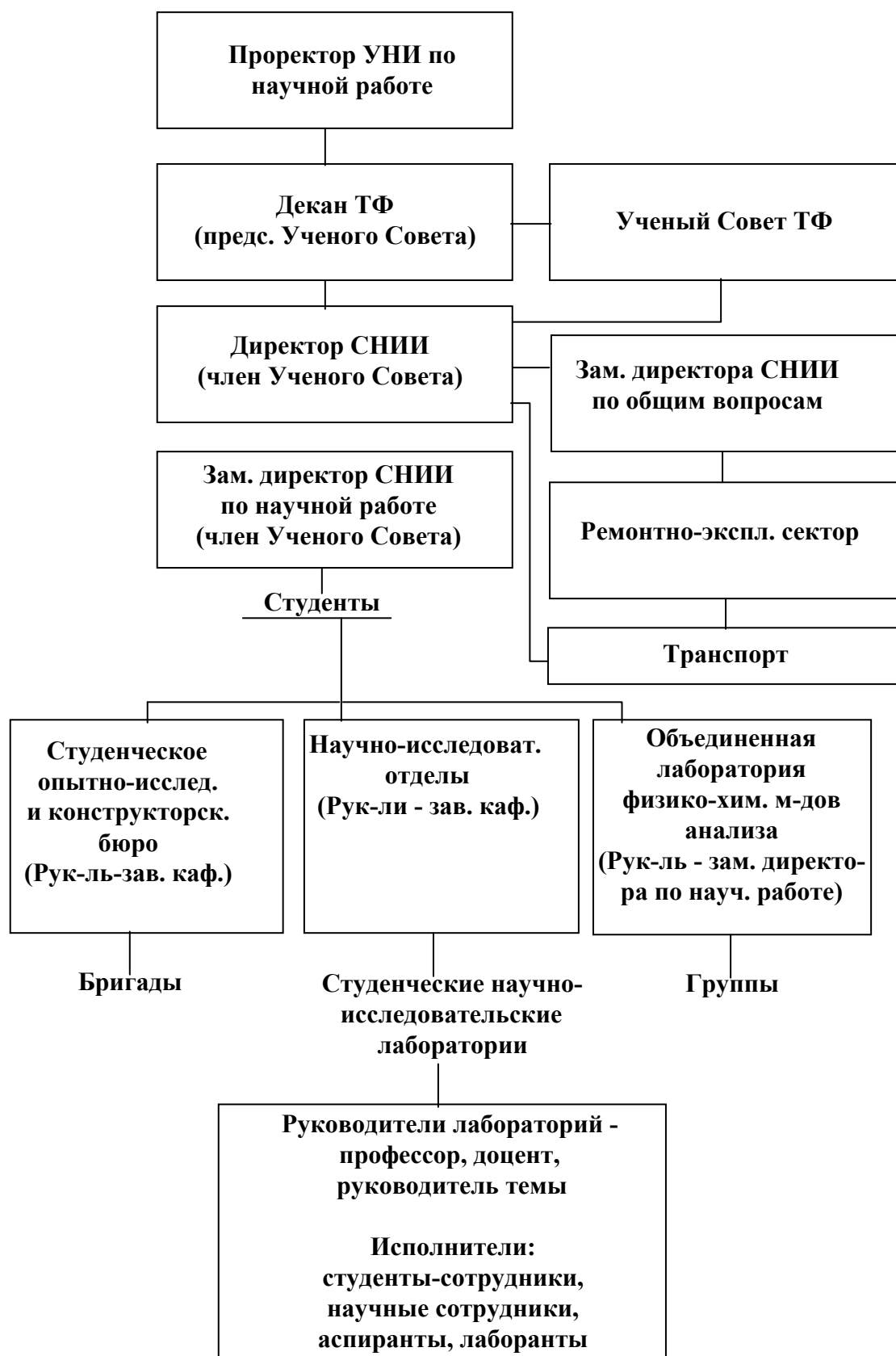


Рисунок 1.1 – Структура студенческого научно-исследовательского института

Большое значение придавалось участию в клубах по специальности («Буровик», «Газовик» и др.), где студенты шире знакомились с будущей

специальностью, встречались с ведущими учеными и производственниками, знакомились с опытом передовых НИИ и предприятий, устраивали диспуты, решали технические задачи. Повышенное внимание уделялось увеличению числа курсовых и дипломных работ и проектов, имеющих практическую ценность, а также непосредственного участия студентов во внедрении в производство разработок института.

После создания СНИИ дипломные проекты начали делиться на две части: научно-исследовательской, являющейся отчетом о проведенных исследованиях, и проектной, в которой студент раскрывал свои инженерные знания и уровень общетехнической подготовки. В проектной части обычно использовались полученные экспериментальные данные, а в большинстве проектов содержались решения, являющиеся исходным материалом для разработки новых или совершенствования существующих процессов. За время существования СНИИ более 370 дипломных проектов рекомендовано Государственной экзаменационной комиссией к внедрению в производство.

Новая система обучения позволила выявить творческие способности студентов, наиболее подготовленные и способные из которых направлялись на НИР и в аспирантуру.

Воспитание организаторских качеств позволило выпускникам СНИИ быстрее освоиться на предприятиях. В короткий срок многие из них стали ведущими специалистами и руководителями солидных коллективов.

За 1971–1975 гг. в производство внедрена 81 научно-исследовательская работа СНИИ, а экономический эффект составил более 62 млн руб. По итогам Всесоюзного общественного смотра выполнения планов внедрения в народное хозяйство достижений науки и техники УНИ признан лучшим среди ВУЗов страны по результатам внедрения в 1974 году в народное хозяйство научных разработок, а коллектив СНИИ награжден грамотой Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.

Отдел технологии нефти СНИИ в содружестве с институтом металлургии Уральского научного центра АН СССР разработал технологию производства из

высокосернистых нефтяных остатков и кислых гудронов специального высокосернистого нефтяного кокса, который в процессе выплавки руд некоторых цветных металлов одновременно выполняет роль восстановителя и сульфидизатора. Новый продукт прошел длительные опытно-промышленные испытания на Рижском никелевом заводе. Проблема получила настолько большое значение, что исследования в данной области с 1973 г. координировала специальная комиссия Комитета по науке и технике при Совете Министров СССР.

Многопланово, с применением новейших методов проводились исследования студентами в нефтехимическом отделе СНИИ, в котором группа студентов и аспирантов в течение 1970-74 гг. выполнила работу по исследованию процесса экстракции ароматических углеводородов из бензола платформинга с заменой диэтиленгликоля смесью N-метилпирролидона и диэтиленгликоля, подтвержденную авторскими свидетельствами. Результаты работы были обсуждены на техническом Совете Салаватского нефтехимического комбината и в техническом управлении Миннефтехимпрома СССР. Было принято решение о переводе установки 35-6 Салаватского НХК на новый растворитель. Расчетный экономический эффект составил 1,7 млн руб. на каждую установку. В разработке нового технологического процесса экстракции участвовало более 20 студентов, один аспирант защитил кандидатскую диссертацию.

Отдел общей химии СНИИ отличал широкий диапазон и высокий уровень исследований, проводимых в области химии и технологии циклических ацеталей, а также оснащенность лабораторий самым современным оборудованием и приборами. Экономический эффект от внедрения разработок этого отдела только за 1974-75 гг. составил 6,3 млн руб.

Студенческое опытно-исследовательское и конструкторское бюро СНИИ явилось весьма удобной формой комплексного решения научно-технических задач, поскольку СОИКБ фактически являлось межфакультетским бюро, в бригадах которого совместно работали студенты – технологи и механики. В СОИКБ не только исследовались проблемы ректификации или проектировались

новые конструкции аппаратов для нефтехимических производств, но на этой основе создавались и испытывались, например, новые типы ректификационных тарелок и аппаратов. Так, группой студентов под руководством Б.К. Марушкина, удалось реконструировать три установки, увеличить четкость ректификации и увеличить мощность установок на 15% на Ново-Уфимском НПЗ, внедрить на Уфимском НПЗ им XXII съезда КПСС и других заводах оригинальные ректификационные тарелки.

В СНИИ постоянно укрепляются связи с промышленными предприятиями, конструкторскими и проектными организациями, развивается деятельность научно-производственных объединений и инициативных групп. Удачной формой скорейшего выполнения совместных работ является принятие встречных планов. Так, по инициативе кафедры ТНГ были приняты согласованные встречные планы на 1974 г. с опытно-исследовательским цехом Ферганского НПЗ и пусковой бригадой треста Оргнефтезаводы. Дополнительно к договору о научном сотрудничестве и программе работ научно-производственного объединения «Узбекистан-Башкирия» кафедра обязуется без дополнительного финансирования выполнить объем работ, согласованный встречными планами проектного института и НПЗ. Сюда входило оказание помощи в освоении технологии прокалки кокса, составление временных технологических условий на кокс, изготовление лабораторных образцов анодов, разработка и освоение новых методик. Предполагалось составление таких встречных планов в дополнение к хоздоговорной работе с Ново-Уфимским НПЗ, в выполнении которой участвуют три кафедры технологического и механического факультетов УНИ.

При составлении и принятии встречных планов включались вопросы, способствующие улучшению качества выпускаемых специалистов. Например, широкое развитие научно-исследовательской и конструкторской работы студентов непосредственно на промышленных предприятиях, расширение числа реальных дипломных проектов, выполняемых по тематике и заказам предприятий и др.

В дальнейшем планировалось создание Вузовского учебно-научно-производственного комплекса (ВУНПК), руководить которым должен был Совет Директоров.

Структурными составляющими ВУНПК являлись:

1. Управление ВУНПК (НИС, учебная часть, руководство НИРС).
2. Студенческие научно-исследовательские институты.
3. Студенческие научно-исследовательские лаборатории.
4. Научно-производственные объединения.
5. Инициативные группы.

Планировалось что система ВУНПК в конечном счете сформируется в законченный научно-производственный цикл: исследователи передают законченную работу проектировщикам, те в свою очередь технологам и так до внедрения разработки в промышленность. Вся последовательность работ должна была обеспечиваться при непосредственном участии студентов и ученых ВУЗа на всех этапах. Однако, все осталось только на бумаге.

### **Создание и деятельность**

#### **Комплексной научно-технической программы Минвуза РСФСР «Реактив»**

Комплексная научно-техническая программа «Реактив» была сформирована в ноябре 1982 г. совместно с ВПО «Союзреактив» и Хозрасчетным научным объединением Минвуза РСФСР [2]. Научно-организационное руководство программой было возложено на проректора по научной работе Уфимского нефтяного института, профессора Д.Л. Рахманкулова, которому было поручено разработать и выполнить все необходимые мероприятия по скорейшему выполнению задач КНТП «Реактив». Организационная структура представлена на Рисунке 1.2.

Создание КНТП «Реактив» явилось новым этапом в решении проблемы обеспечения отечественной промышленности и науки заказными химическими реактивами и продуктами малотоннажной химии. На исполнителей программы были возложены все виды работ от разработки до поставки продукции

потребителям. Планировалось ежегодно разрабатывать и утверждать регламенты, технические условия, оптовые цены и организовывать выпуск до 1500 наименований химических продуктов по заказам приоритетных отраслей народного хозяйства. Задачи решались совместно с проектными, конструкторскими, производственными предприятиями и снабженческими организациями при содействии ГОССНАБа, ГОССТАНДАРТа и ГОСКОМЦЕН СССР.

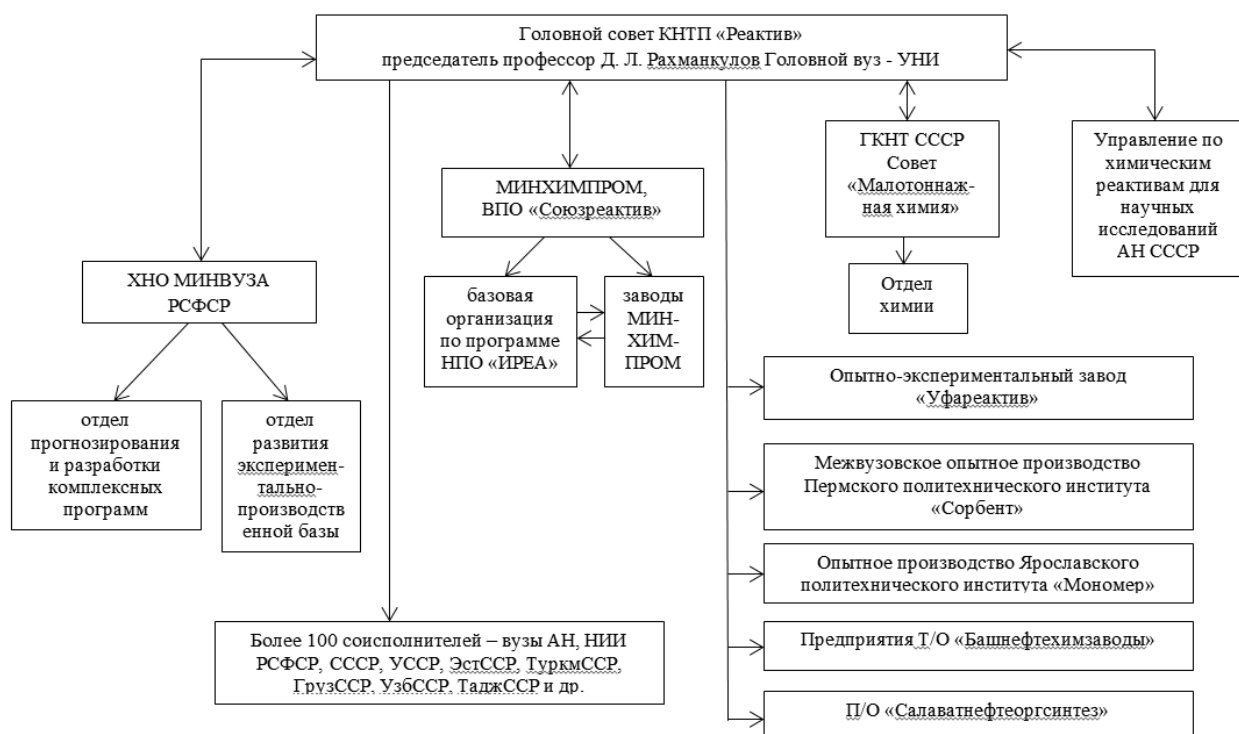


Рисунок 1.2 – Структура КНТП «Реактив»

В период с 1983 по 1990 гг. в рамках программы «Реактив» были разработаны методики получения и осуществлено промышленное производство более 5000 наименований новых реактивов и малотоннажных химических продуктов, включая органические и неорганические соединения, сорбенты, соединения редких и рассеянных металлов, чистое технологическое сырье, реактивы для биохимии и медицины, аналитические реагенты, комплексные соединения, реактивы для спектроскопии и хроматографии, люминофоры, жидкие кристаллы, ионообменники и др. Для ускорения внедрения разработок организованный в 1983 г. в составе Уфимского нефтяного института завод



малотоннажных химических продуктов и реактивов «Уфареактив» [3] выпустил и реализовал через торгово-проводящую сеть ВПО «Союзреактива» более 1000 наименований новых реактивов и малотоннажных химических продуктов. В Таблице 1.6 представлены некоторые результаты деятельности КНТП «Реактив».

Таблица 1.6 – Статистика деятельности КНТП «Реактив» в 1983–1989 гг.

Год	Разработано лабораторных методик синтеза	Получено реактивов	Утверждено ТУ
1983	891	–	73
1984	–	619	472
1985	522	750	609
1986	640	748	580
1987	680	916	790
1988	609	748	248
1989	556	487	–

С 1989 г. головной организацией программы выступал, организовывал и координировал все действия специально созданный Государственный инженерный центр «Реактив» (ГИЦ «Реактив»), образованный в составе УНИ [4].

В выполнении работ по программе «Реактив» принимали участие лаборатории, опытные и опытно–промышленные участки более 100 вузов и НИИ, а также организованные в рамках программы межвузовские экспериментально-опытные производства «Сорбент» Пермского политехнического института, «Мономер» Ярославского политехнического института, экспериментально-опытный завод «Гетероатом» при Дагестанском политехническом институте, Сибирское республиканское экспериментально-опытное производство неводных электролитов, производство шифт-реагентов в Ново-Черкасском политехническом институте и др. [5]. В выполнении особо сложных фундаментальных задач активное участие принимали члены профессорско-преподавательского состава и научные сотрудники химического факультета МГУ. Все это позволило в короткие сроки резко увеличить количество и ассортимент малотоннажных химических продуктов.

### Создание и развитие НИИ ТОС

С момента утверждения КНТП «Реактив» в ее научные планы во все нарастающем объеме включались исследования в области тонкого органического синтеза. Ученые разрабатывали новейшие основы и компоненты реактивных и ракетных топлив, специальные материалы оборонного назначения, биологически активные вещества, являющиеся результатом сложного многостадийного синтеза. Методы синтеза, анализа, трудоемкость, затраты интеллектуального труда были существенно выше, чем при разработке и получении химических реактивов, где исследователи стремились к простым одностадийным синтезам. Поэтому внутри КНТП «Реактив» был создан и эффективно функционировал Совет по тонкому органическому синтезу, возглавляемый академиком АН СССР Н.С. Зефировым.

В сентябре 1991 г. генеральный директор ГИЦ «Реактив» академик АН РБ Д.Л. Рахманкулов совместно с Академией наук Башкирской АССР выступили с инициативой создания института Тонкого органического синтеза в составе центра «Реактив». В это время уже отдельные лаборатории и опытные производства «Реактив» уже работали над выполнением специальных заказов по тонкому органическому синтезу. Государственный комитет РСФСР по делам науки и высшей школы посчитал целесообразным создание такого института в составе ГИЦ «Реактив», поскольку к тому времени в этом научно-производственном учреждении была создана необходимая инфраструктура, имелось современное оборудование, приборы, а также специалисты высокой квалификации. Над решением задач программы «Реактив» работало 10 докторов и 40 кандидатов наук. Лаборатории ГИЦ «Реактив» были оснащены самым современным оборудованием отечественных и зарубежных фирм. При нем была создана региональная межотраслевая научно-исследовательская лаборатория физико-химических методов анализа, укомплектованная приборами высокой разрешающей способности.

В ноябре 1991 г., в соответствии с постановлением Совета Министров РСФСР от 17.08.1990 г. №314 и в целях концентрации научного потенциала республики на развитии приоритетного направления и улучшения координации

фундаментальных исследований в области тонкого органического синтеза, Государственный комитет РСФСР по делам науки и высшей школы, Президиум академии наук Башкирской ССР постановили [6]:

1. Организовать Научно–исследовательский институт тонкого органического синтеза (НИИ ТОС) в составе Инженерного центра «Реактив».

2. Утвердить основные направления деятельности НИИ ТОС:

– проведение фундаментальных исследований по созданию новых методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов;

– проведение фундаментальных и прикладных исследований по разработке методов квалифицированного использования побочных продуктов нефтехимических производств;

– проведение исследований по разработке методов утилизации отходов и вторичному использованию некондиционных химических продуктов;

– осуществление координации научных исследований по разработке методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов.

3. Центру организации научных исследований Госкомнауки и высшей школы РСФСР выделить 4,0 млн руб. Инженерному центру «Реактив» для развития материальной базы института в соответствии с приложением.

4. Планово-финансовому управлению Академии наук Башкирской ССР выделить, начиная с 1 квартала 1993 г., средства Инженерному центру «Реактив» целевым назначением для финансирования НИИ ТОС в объеме 1,0 млн руб. в год с равномерной разбивкой по кварталам.

5. Директору НИИ ТОС (Д.Л. Рахманкулову):

–осуществить мероприятия по организации Научно–исследовательского института тонкого органического синтеза с выделением необходимой площади, оборудования;

–обеспечить представление в Центр организации научных исследований Госкомнауки и высшей школы РСФСР и Отделение химико-технологических наук Академии наук Башкирской ССР проектов годовых планов научно-исследовательских работ НИИ ТОС не позднее 1 декабря года, предшествующего

планируемому, и готовых отчетов о научной и практической деятельности НИИ ТОС не позднее 1 февраля года, следующего за отчетным;

–внести соответствующие изменения в Устав Инженерного центра «Реактив»;

–подготовить и до 20.11.1991 представить в Центр организации научных исследований Госкомнауки и высшей школы РСФСР предложения по формированию Государственной научно-технической программы «Химические технологии».

Все мероприятия по организации НИИ ТОС возглавил на общественных началах генеральный директор ГИЦ «Реактив», академик АН РБ, профессор Д.Л. Рахманкулов.

1 января 1992 г. было утверждено первое штатное расписание на 60 штатных единиц [7].

Первый приказ по НИИ ТОС от 03.02.1992 г. был об организации отдела органического синтеза (начальник к.х.н. О.Г. Сафиев) в составе трех лабораторий:

1. Лаборатория механизмов химических реакций – зав. лабораторией к.х.н. А.А. Касаткина.
2. Лаборатория гетероциклических соединений – зав. лабораторией к.х.н. Ф.А. Шахова.
3. Лаборатория малотоннажных химических продуктов – зав. лабораторией к.х.н. Р.М. Макаева.

В целях организации и координации научно-исследовательской деятельности института 12.02.1992 г., на основании приказа №2 был создан Ученый совет НИИ ТОС, в который вошли [8]:

1. Зорин В.В. председатель, зам. генерального директора ГИЦ «Реактив» по научной работе, д.х.н., профессор
2. Сафиев О.Г. зам. председателя, зав. отделом тонкого органического синтеза, к.х.н.
3. Лалаева З.А. ученый секретарь
4. Сыркин А.М. член совета, зам. генерального директора, зав. кафедрой «Общая и аналитическая химия УГНТУ», профессор
5. Рахманкулов И.Л. член совета, директор СП «Интерролс»

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 6. Макаева Р.М.     | член совета, зав. лабораторий, к.х.н.                                    |
| 7. Талипов Р.Ф.     | член совета, зав. лабораторий, доцент химического факультета БГУ, к.х.н. |
| 8. Латыпова Ф.Н.    | член совета, ведущий научный сотрудник, к.х.н., доцент УГНТУ             |
| 9. Романов Н.А.     | член совета, директор ЭОЗ «Уфареактив», к.х.н.                           |
| 10. Терегулова Г.Т. | член совета, зав. отделом ГИЦ «Реактив», к.х.н.                          |
| 11. Киреева М.С.    | член совета, ведущий научный сотрудник, к.х.н.                           |

В состав Ученого Совета института, на основании приказа №4 от 07.04.1992 г. [9], были дополнительно введены:

- |                  |  |
|------------------|--|
| Шахова Ф.А.      | член совета, зав. лабораторией, к.х.н.         |
| Касаткина А.А.   | член совета, зав. лабораторией, к.х.н.         |
| Садрисламов Р.М. | член совета, зав. лабораторией, к.х.н.         |
| Зорина Л.Н.      | член совета, ведущий научный сотрудник, к.х.н. |

02.03.1992 г. в НИИ ТОС была организована лаборатория спектральных методов исследования под руководством к.х.н. Ф.А. Исанбердиной [10]. В эту лабораторию вошли подразделения ЯМР-спектроскопии (С.В. Гвоздик) и ИК-, УФ-спектроскопии (Ф.А. Исанбердина и Э.А. Киреева). В марте 1992 г. институт закончил подготовительный период и приступил к работе.

В целях расширения спектра научных исследований НИИ ТОС создал совместные научно-исследовательские лаборатории с ведущими научными центрами страны. Так, в апреле 1992 г. по приказу [11] на основании договора [12] была создана совместная научно-исследовательская лаборатория с Казанским государственным университетом (КГУ) на базе лаборатории элементоорганических соединений под руководством профессора Э.А. Ишмаевой с целью разработки методов синтеза ненасыщенных элементоорганических соединений – новых строительных блоков для создания веществ, обладающих биологической активностью. В мае 1992 г. была создана научно-исследовательская лаборатория [13, 14] совместно с УНИ под руководством профессора В.Х. Хамаева для проведения исследований по созданию методов синтеза несимметричных триазинов и их производных - потенциальных пестицидов и регуляторов роста растений [15]. Для дальнейшего изучения реакции Принса и поиска новых возможностей этой реакции в органическом

синтезе была создана совместная лаборатория НИИ ТОС и Башкирского государственного университета (БашГУ) под руководством профессора М.Г. Сафарова и к.х.н. Р.Ф. Талипова [16].

Для создания новых высокоэффективных системных фунгицидов ряда имидазола и триазола в НИИ ТОС была создана лаборатория низкомолекулярных биорегуляторов и биостимуляторов под руководством к.х.н. Р.М. Садрисламова [17]. Позже было создано опытное производство по специальным биорегуляторам и биостимуляторам.

В становлении Института большую помощь оказывали ведущие ученые страны. Так, под руководством академика Академии наук СССР И.П. Белецкой в июле 1992 г. [18, 19] была создана совместная лаборатория НИИ ТОС и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ) для исследования реакций, катализируемых палладием.

В 1993 г. были завершены работы по республиканским научно-техническим программам АН РБ «Химия Башкортостана», «Экология». В этом же году научные проекты НИИ ТОС, пройдя конкурсный отбор, получили поддержку и были включены в Государственные научно-технические программы (ГНТП) АН РБ на 1993-1995 гг.: «Нефтехимия», «Химия новых веществ и материалов», «Экология Башкортостана: комплексные исследования» [20].

В 1993 г. ученые НИИ ТОС впервые участвовали в конкурсе грантов Государственного комитета РФ по высшему образованию по фундаментальным исследованиям в области химии. На конкурс грантов было направлено 4 заявки, по одной из которых – «Разработка научных основ синтеза диэфиров и гликолей из 1,3-диоксацикланов» – был получен грант.

Непрерывно возрастающие объемы научных исследований требовали усиления научного руководства. В марте 1993 г. в НИИ ТОС на должность заместителя директора по науке и производству был приглашен молодой и перспективный специалист в области спецматериалов, проректор по научной работе, доктор химических наук, профессор Азербайджанской государственной нефтяной академии Э.М. Мовсумзаде.

В период с 1994 по 1996 гг., помимо участия в выполнении научно-технических программ, утвержденных в 1993 г., институтом проводились научные исследования по Единому заказ-наряду Госкомвуза РФ, по ИНТП Госкомвуза РФ «Трансферные технологии, комплексы и оборудование», НТП Госкомвуза РФ «Университеты России», грантам Госкомвуза РФ и АН РБ [21].

Для успешного выполнения государственных научно-технических программ в 1994 г. в институте были созданы: лаборатория феромонов насекомых под руководством член-корреспондента АН РБ В.Н. Одинокова [22], лаборатория фундаментальных исследований ингибиторов коррозии (руководитель к.т.н. Д.Е. Бугай) [23], аккредитованная лаборатория испытаний специальных составов, малотоннажных химических продуктов и реактивов (руководитель Г.П. Веденеева) [24], а в 1996 г. - лаборатория полимерных и композиционных материалов (руководитель член-корреспондент АН РБ Ю.А. Сангалов) [25].

За свое существование институтом были получены существенные результаты в области нефтехимии, органической химии, катализа, синтеза специальных препаратов и препаратов для медицины и сельского хозяйства (Таблица 1.7).

Таблица 1.7 –Итоги научно-исследовательской деятельности НИИ ТОС за 1992–1996 гг.

Наименование показателя	1992	1993	1994	1995	1996	Итого за 5 лет
Монографии, сборники научных трудов, учебники и учебные пособия	4	2	5	8	8	27
Статьи в центральной печати	20	27	35	30	37	149
Патенты	4	4	1	8	4	21
Защита диссертаций на соискание ученой степени:						
– доктора наук	–	–	1	–	1	2
– кандидата наук	4	4	2	2	2	14
Выставки,	2	6	3	3	5	19
в т.ч. их организация	–	2	–	–	–	2
Конференции,	9	10	13	11	20	63
в т.ч. их организация	1	1	1	2	1	6

Результаты научных исследований нашли свое практическое применение в спецтехнике, в приоритетных отраслях науки, а также в области животноводства, сельского и лесного хозяйства; в области медицины и охраны окружающей среды; в области создания прогрессивных технологий в нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

В НИИ ТОС проводилась большая работа по рекламированию и широкой популяризации новых продуктов и реактивов, разработанных в рамках инновационных и научно-технических программ. Издавались рекламные проспекты, буклеты, информационные листы на новую химическую продукцию, на технологии получения этой продукции. Широкая маркетинговая и рекламная деятельность велась через периодические издания. Специально для этих целей издавался журнал «Реактивы: информация, объявления, реклама» (РИОР) [26]. Были выполнены работы по созданию электронного каталога, содержащего сведения о разработанных и производимых реактивах, о заявках на химические реактивы, об изготовителях и потребителях химических продуктов в Российской Федерации, СНГ и мире.

11 декабря 1996 г. Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации издало приказ №469 о слиянии Инженерного центра «Реактив» и НИИ ТОС в научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИРЕАКТИВ).

В целях повышения эффективности научных исследований в области разработок и производства малотоннажных химических продуктов и реактивов, согласно решению Ученого совета Уфимского государственного нефтяного технического университета от 02.12.96 г. №099–86/20

#### ПРИКАЗЫВАЮ:

1. Реорганизовать путем слияния Инженерный центр «Реактив» при Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза в государственное научно-исследовательское учреждение Научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов Министерства общего и



профессионального образования Российской Федерации (далее - НИИРЕАКТИВ).

2. Утвердить следующие основные направления деятельности НИИРЕАКТИВа:

- проведение фундаментальных исследований по созданию новых методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов;
- осуществление координации научных исследований по разработке методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов;
- внедрение технологий и организация производства малотоннажных химических продуктов, химических реактивов и особо чистых химических веществ;
- разработка и изготовление нестандартного технологического оборудования, используемого в производстве химических реактивов;
- участие в подготовке и переподготовке специалистов, подготовка научно-педагогических кадров высшей квалификации.

3. Утвердить прилагаемый устав НИИРЕАКТИВа.

4. Назначить директором НИИРЕАКТИВа д.х.н. Мусавирова Рима Сабиновича.

5. Считать НИИРЕАКТИВ правопреемником Инженерного центра «Реактив» при Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Научно-исследовательского института тонкого органического синтеза.

6. Контроль за исполнением настоящего приказа оставляю за собой.

Документ подписан первым заместителем Министра А. Н. Тихоновым.

### **Издание Башкирского химического журнала и организация ГИНТЛ «Реактив»**

Одним из значительных достижений Д.Л. Рахманкулова, важным для науки и образования в нашей республике, стало создание Башкирского химического журнала (БХЖ). Для организации издания был заключен учредительский договор между Госкомвузом РФ, Президиумом АН РБ, Союзом химиков РБ им. Д.И. Менделеева, ГИЦ «Реактив», НИИ ТОС и Институтом нефтехимии и катализа (ИНК) [27–29]. Необходимость создания периодического печатного издания химического направления в Уфе – промышленном и научном центре нефтепереработки и нефтехимии – назрела давно.

Журнал стал печатным органом, аккумулирующим передовые научные достижения в области органического синтеза, нефтехимии и смежных отраслях.

Несмотря на сложную экономическую ситуацию 1990-х годов, Д.Л. Рахманкулов продолжал издавать журнал, оставаясь главным редактором вплоть до своего безвременного ухода. В 2008 г. журнал возглавил академик АН РБ У.Б. Имашев.

За свою 30-летнюю историю БХЖ не потерял своей актуальности. В настоящее время он издается под эгидой Уфимского государственного нефтяного технического университета. Главным редактором журнала является член-корр. АН РБ С.С. Злотский, редакцию возглавляет докт. техн наук Е.А. Удалова.

БХЖ пользуется заслуженным авторитетом в научном сообществе. На протяжении всей своей истории он входит в перечень изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией РФ для публикации научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Для сохранения научного потенциала Башкирии в 1990-х гг., кроме выпуска периодического печатного издания в области химии и смежных наук, назрела необходимость оперативного издания научно-технической и справочной литературы. Поэтому в 1994 г. Д.Л. Рахманкулов организовал и возглавил государственное издательство научно-технической литературы «Реактив». Первым редакционным отделом издательства заведовала И.Н. Гольянова, в его состав входили: научный редактор д.х.н. Б.М. Лерман, редакторы-корректоры Р.М. Манаева, Ф.И. Ларинбаева, технический редактор Т.П. Плитко.

Издательство «Реактив» специализировалось на выпуске научно-технической литературы: справочников, сборников материалов конференций и симпозиумов, монографий; активно сотрудничало с центральными издательствами «Недра», «Химия» и др.

В выпускаемых сборниках и монографиях освещались актуальные вопросы нефтепереработки и нефтехимии и смежных с ними фундаментальных и прикладных наук.

Среди изданных в «Реактив» были такие уникальные монографии:

Мовсумзаде Э.М., Муртазин М.Б. Очерки по истории развития нефтяной промышленности Урало-Поволжского региона, 1995.

Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. и др. Ингибиторы коррозии. Том 1. Основы теории и практики применения, 1997.

Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией, 1998.

Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций / Д.Л. Рахманкулов, М. В. Кузнецов, А. И. Габитов и др., 1999.

Современные химические средства защиты растений. Т. 1. Регуляторы роста и развития растений / Д.Л. Рахманкулов, Р.С. Мусавиров, М.С. Киреева, 1999.

Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций 1,3-дигетероаналогов циклоалканов и родственных соединений: справочное пособие / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Э.М. Курамшин, С.С. Злотский, 1999.

### **Участие Д.Л. Рахманкулова в создании Академии наук Республики**

#### **Башкортостан и организация диссертационного совета при УНИ-УГНТУ**

В начале 1991 г. Указом Президиума Верховного Совета Башкирской АССР была создана Академия наук Республики Башкортостан. Д.Л. Рахманкулов, возглавлявший в то время Республиканское правление ВХО им. Д.И. Менделеева, принял активное участие в формировании организационной структуры и Устава АН РБ, в определение приоритетных научных направлений отделения химико-технологических наук. Впоследствии он стал академиком-секретарем этого отделения и членом президиума.

Большой объем проводившихся в Республике Башкортостан научных исследований в области органической химии и нефтехимии, значительное количество аспирантов и молодых ученых, проявлявших интерес к исследованиям в этих науках, высокий профессиональный уровень и достаточный контингент докторов наук по соответствующим отраслям в нашей республике – все это создало предпосылки для организации специализированного совета по защите

диссертаций Д 063.09.01 в Уфимском нефтяном институте. Данный совет был создан приказом ректора УНИ А.И. Спивака №83-I от 25.12.1980 г. Председателем Совета был утвержден проф. Д.Л. Рахманкулов, ученым секретарем проф. Р.Б. Валитов. В утвержденном перечне специальностей, по которым совету было разрешено принимать к защите диссертации, значились: 05.17.07 – Химическая технология топлива и газа и 02.00.13 – Химия нефти и нефтехимический синтез [30].

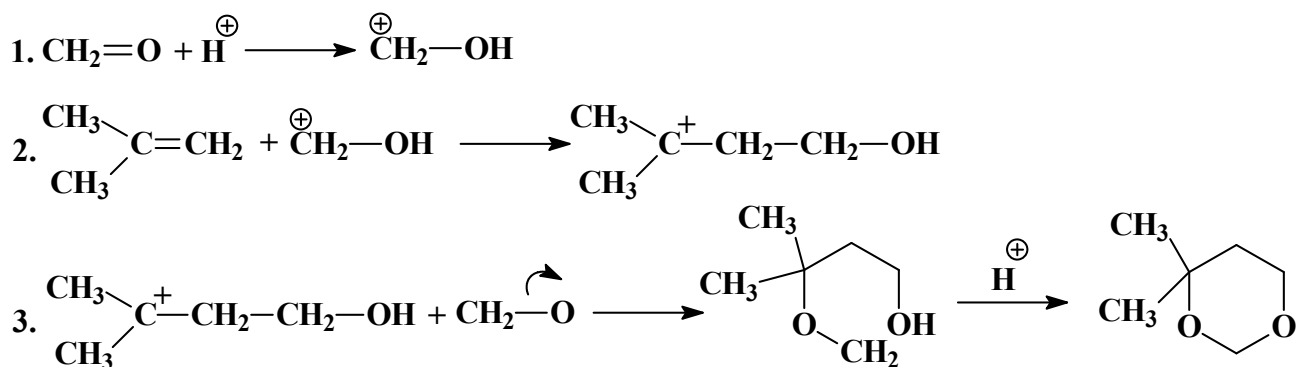
Позже на основании приказа ректора УНИ от 09.06.1986 №57-I и на основании приказа председателя ВАК СССР специализированному совету Д 063.09.01 (в настоящее время Д 24.2.428.01) было разрешено ходатайствовать о присуждении ученой степени доктора химических наук и доктора технических наук по специальностям: 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.13 - Нефтехимия. Затем на основании приказа ректора УГНТУ №116-I от 18.11.1996 г. и на основании приказа председателя ВАК РФ №658/1455 от 18.10.1996 г. в перечень специальностей была введена 07.00.10 – История науки и техники [30].

## **1.2 Важнейшие экспериментально-теоретические результаты исследований, выполненных в научной школе Д.Л. Рахманкулова в области нефтехимии**

### **Методы получения 1,3-диоксациклоалканов**

#### Работы Д.Л. Рахманкулова в области конденсации олефинов с формальдегидом (реакция Принса)

Циклоацетальный фрагмент часто присутствует в молекулах природных и растительных веществ [31], кроме того, его образование позволяет защитить карбонильные и гидроксильные группы в сложных молекулах [32]. Базовые методы получения 1,3-диоксациклоалканов хорошо известны и среди них важнейшим является конденсация непредельных соединений (олефины, диены и др.) с формальдегидом – реакция Принса (Схема 1.1) [33, 34].



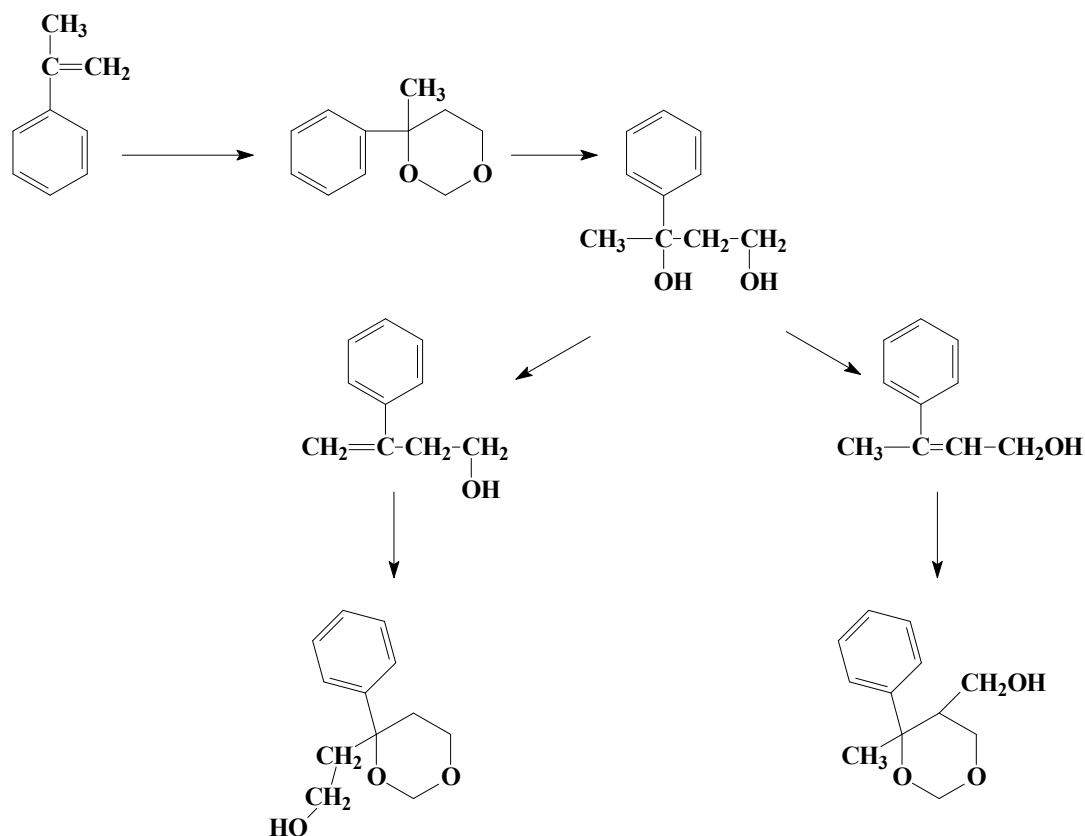
Одними из первых в нашей стране кислотнo-катализируемое взаимодействие низших олефинов  $\text{C}_3\text{--C}_5$  с формалином исследовали М.С. Немцов, М.И. Фарберов с сотрудниками [35, 36]. Выход 4-метил-1,3-диоксана из пропилена был доведен до 80–85 %, а 4,4-диметил-1,3-диоксан из изобутилена был получен практически количественно. Определенные ограничения на широкое промышленное использование этого метода накладывали необходимость в применении значительных количеств серной кислоты и быстрое коррозионное разрушение металлического оборудования.

В этой связи, в начале 1960-х годов академик АН Арм.ССР В.И. Исагулянц с сотрудниками приступил к изучению реакции Принса в присутствии гетерогенных катализаторов – катионитов КУ-2-8 [37]. Последние к этому времени уже являлись дешевыми и доступными крупнотоннажными продуктами отечественной химической промышленности [38]. После 1965 года к этим работам был привлечен аспирант Д.Л. Рахманкулов, кандидатская диссертация которого была посвящена конденсации ароматических олефинов (стирол и  $\alpha$ -метилстирол) с формалином в присутствии катионитов [39]. Количественно образующиеся 4-фенил-1,3-диоксаны на второй стадии были трансформированы в соответствующие лабильные диолы, которые открывали широкие пути для получения различных полифункциональных соединений (Схема 1.2).

Основные результаты исследований Д.Л. Рахманкулова в этой области [40–42]: – катионообменные смолы обладают рядом преимуществ перед минеральными кислотными катализаторами, основным из которых является отсутствие кислых не утилизируемых стоков;

- катионит КУ-2-8 может использоваться долгое время (до 100 ч) без регенерации;
- эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 снижают продолжительность реакции и увеличивают селективность образования целевых 1,3-диоксанов.

Схема 1.2



Были подробно изучены превращения арил-1,3-диолюв, что позволило разработать и предложить удобные способы получения полифункциональных линейных и циклических соединений, включая замещенные диены [43].

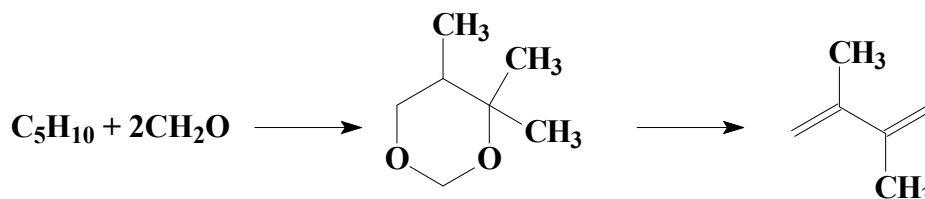
Позднее, в 1990-х гг., Д.Л. Рахманкуловым с сотрудниками [44] была доказана эффективность использования микроволнового излучения (МВИ) для интенсификации синтеза 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксанов. Под действием МВИ реакция протекает количественно в 2-4 раза быстрее, а температура при этом не превышала 50 °С.

Параллельно с Д.Л. Рахманкуловым в 1970-х гг. синтезом замещенных циклических ацеталей по реакции Принса занимались В.Р. Меликян и др. Так, были синтезированы 1,3-диоксаны, содержащие в своем составе галогены (Схема 1.3) [45].



В зависимости от типа галогена, строения олефина и условий реакция может протекать с преимущественным образованием 1,3-диоксанов, 1,3-диолюв или непредельных спиртов [46].

М.Г. Сафаров и Е.А. Кантор использовали в реакции Принса промышленные амилены и изоамилены [47]. Основным продуктом являлся 4,4,5-триметил-1,3-диоксан, способный разлагаться до практически важного 2,3-диметилбутадиена (Схема 1.4) [48].



Практически одновременно в ИНХС АН СССР проф. Н.П. Волынский вовлекал в реакцию Принса циклические олефины [49]. Оказалось, что процесс протекает неселективно и приводит к смеси циклических ацеталей и циклических эфиров, что затрудняет выделение индивидуальных продуктов.

Непредельные спирты и диолы по реакции Принса в ИОХ им. Н.Д. Зелинского получали проф. В.З. Шарф с сотрудниками [50]. Целью их исследования был синтез на основе гидроксилсодержащих соединений биологически активных и лекарственных препаратов, а реакция Принса позволяла использовать в качестве сырья крупнотоннажные промышленные олефины.

Углубленному изучению реакции Принса посвящены работы ученика М.Г. Сафарова Р.Ф. Талипова [51, 52]. Были исследованы некоторые аспекты реакции Принса применительно к циклическим ненасыщенным эфирам – кинетика, стереохимия, основные продукты и их равновесные превращения. Р.Ф.

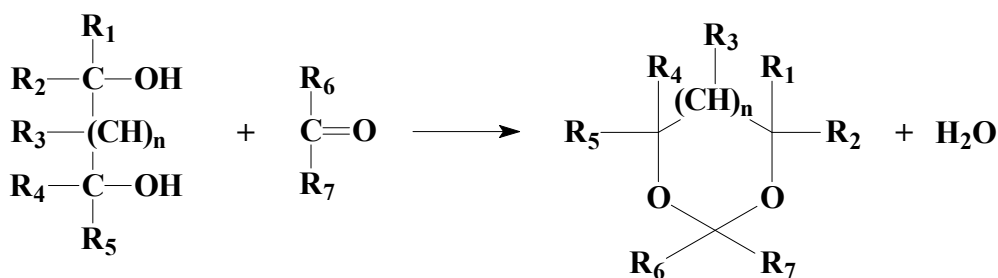
Талиповым впервые показана возможность использования в реакции Принса алифатических кетонов [53]. Выполненные им квантовохимические расчеты позволили расширить и углубить сведения о механизме реакции Принса [54].

За 110 лет с момента открытия Принсом образования циклических ацеталей при конденсации олефинов с формальдегидом химия и химическая технология этого процесса проделала большой путь – достоверно установлен стадийный механизм; найдены оптимальные условия получения целевых продуктов; разработана и реализована технология получения диенов; сведено к минимуму образование побочных продуктов (диоксановых спиртов), для которых предложено квалифицированное применение. Можно утверждать, что реакция Принса, во многом благодаря работам отечественных ученых, стала важным и перспективным путем создания диенов, гликолей, циклических ацеталей и эфиров из доступного нефтехимического сырья.

### Ацетализация

Традиционным, наиболее простым и широко применяемым в лабораторной и промышленной практике методом получения циклических ацеталей является конденсация гликолей с соответствующими альдегидами и кетонами (ацетализация) (Схема 1.5) [55].

Схема 1.5



Впервые получение 1,3-диоксанов взаимодействием альдегидов и кетонов с полиоксосоединениями в присутствии серной кислоты провел Генри в 1902 году [56]. Безекен и Германс [57] сообщили в 1922 году об успешном осуществлении конденсации триметиленгликоля с ацетоном в кислой среде с образованием 2,2-диметил-1,3-диоксана. Продолжая эти работы, Безекен выполнил конденсацию



ряда алифатических, алициклических и ароматических кетонов с некоторыми гликолями в присутствии кислых дегидратирующих катализаторов [56].

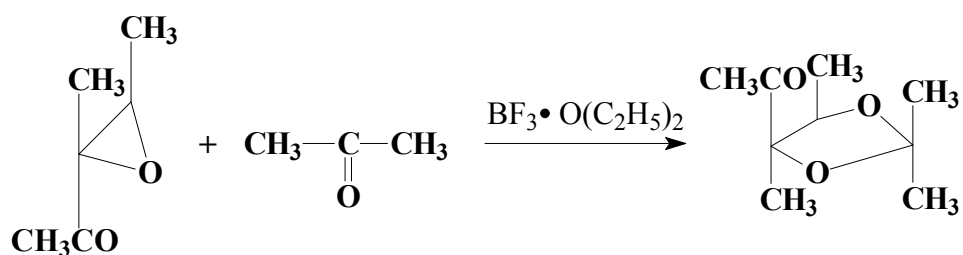
Универсальную методику получения замещенных 1,3-диоксацикланов конденсацией циклопентанона, ацетона, метилэтилкетона, пинаколина и ацетоуксусного эфира с 1,3-бутиленгликолем и триметиленгликолем, с азеотропной отгонкой образующейся воды в 1938г. разработал Сальми [57]. Этот метод обеспечивает выход целевых продуктов в интервале 70-90 % и широко используется в настоящее время.

А.В. Богатским с сотр. из соответствующих 1,3-диолов и карбонильных соединений были синтезированы 4,5-диалкил-, 4,5,5-триалкил-, 2,2,4-триметил-5-алкил- и 2,2,4-триметил-5,5-диалкил-1,3-диоксаны, исследование стереохимии которых позволило расширить и углубить теорию и практику конформационного анализа [58].

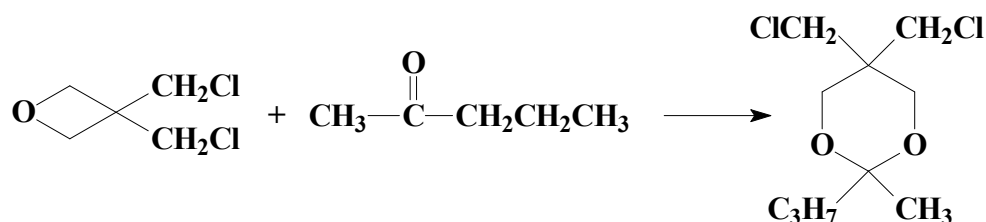
Коллективом исследователей под руководством Д.Л. Рахманкулова методом ацетализации было получено колоссальное количество соединений, были разработаны и внедрены методики получения большого числа 1,3-дигетероциклоалканов, продуктов их превращений, методики по получению линейных ацеталей и др. Большинство из 1,3-дигетероциклоалканов было получено и описано впервые [59, 60].

Так, в 1973 г. Д.Л. Рахманкулов с сотр. осуществили взаимодействие 3-хлорметилдиолов с альдегидами в присутствии каталитических количеств катионита КУ-2 [61]. Минеральные кислоты, как катализаторы, в этом случае стимулируют дегидрохлорирование, что резко снижает выход целевых гетероциклов.

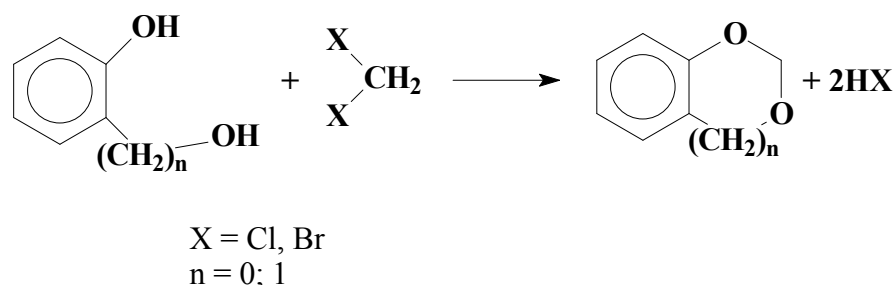
К 1,3-диоксациклоалканам приводит конденсация алифатических оксиранов с карбонильными соединениями [62]. Процесс, как показано в работе [63] протекает стереоспецифично и сопровождается обращением конфигурации одного из углеродных атомов трехчленного цикла (Схема 1.6).



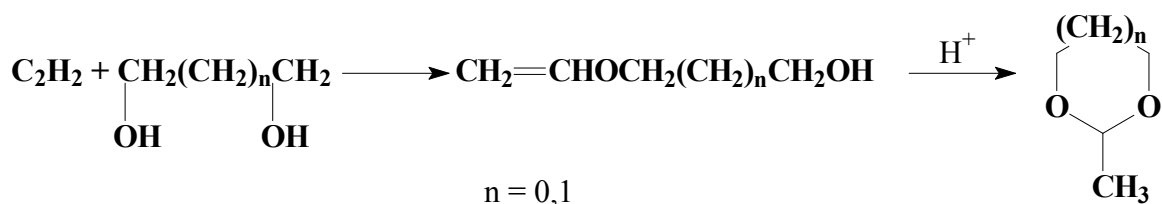
Эта реакция используется при получении гетероциклических производных промышленного 3,3-дихлорметилоксацетилена (Схема 1.7).



Общим методом получения замещенных 1,3-бензодиоксацикланов является взаимодействие пирокатехина и салицилового спирта с дигалогенметанами (Схема 1.8) [64].

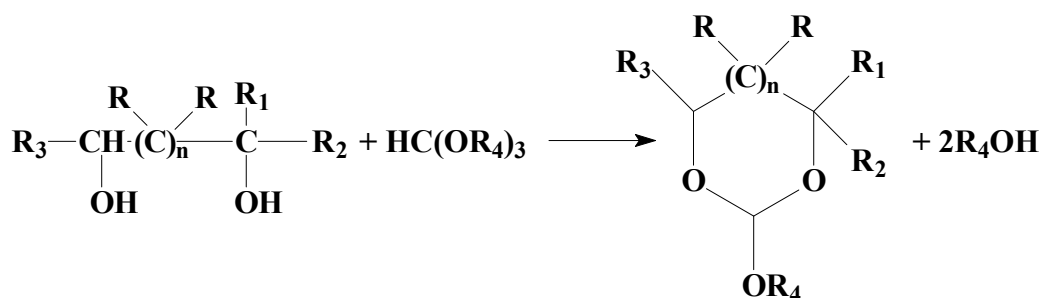


Хилл и Пиджеон [56] показали, что при взаимодействии ацетилена с гликолем образуется виниловый эфир  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ , который в кислой среде быстро перегруппировывается в циклический эфир (Схема 1.9).



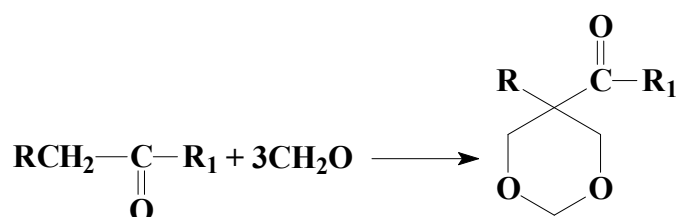
Реакция триэтилортофосфориата с гликолями приводит к 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканам с выходом 50–60 % (Схема 1.10) [65].

Схема 1.10



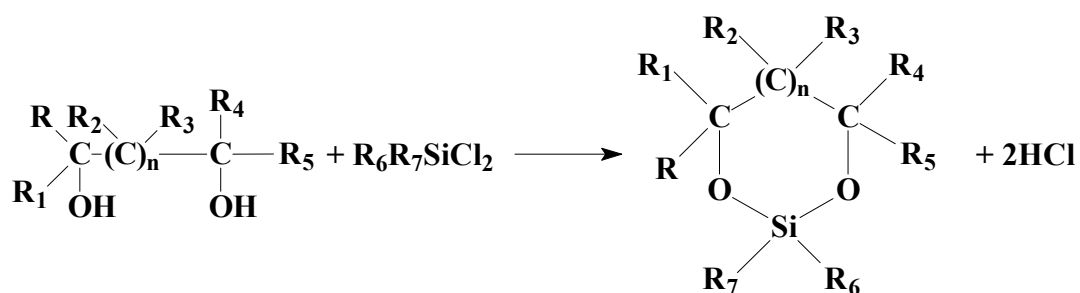
Отметим, что последовательная конденсация алкилкетонов с тремя молекулами  $\text{CH}_2\text{O}$ , катализируемая  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволяет получать 5-ацил-1,3-диоксаны [66] с выходом 35–65 % (Схема 1.11).

Схема 1.11



Кремневые аналоги циклических ацеталей – 2,2-дизамещенные-1,3-диокса-2-сила-циклогексаны легко образуются взаимодействием 1,3-диолюв с диалкилдихлорсиланами [67]. Для успешной реализации этого синтеза необходимо использовать реагенты, связывающие галогеноводород (триэтиламин, пиридин и др.) и охлаждать реакционную зону. В этих условиях 1,3-дигетеро-2-силациклоалканы образуются с высокими выходами (70–90 %) за 1–4 ч (Схема 1.12).

Схема 1.12



R=H, Alk, Ar и др.

При использовании 1,2-диолюв реакция приводит к олиго- и полимерам.

В целом перевод карбонильных соединений в соответствующие 1,3-диоксациклоалканы уже более 100 лет является общим приемом защиты СО-групп в полифункциональных соединениях. Также в последние годы для три- и полиолов применяется связывание 1,2- и 1,3-дигидроксигрупп с последующей функционализацией свободных гидроксильных групп с разрушением гетероцикла на последующих этапах.

### Гомолитические реакции циклических ацеталей

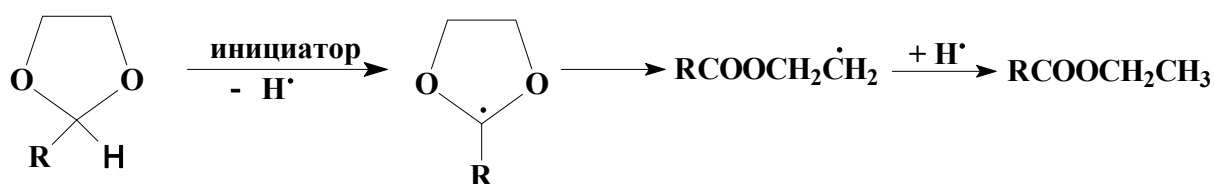
Циклические ацетали представляют значительный интерес для исследователей, что связано с широкими перспективами их практического применения в качестве растворителей, пластификаторов, биологически активных препаратов, синтетических моющих средств и др. [31]. Не меньшую ценность представляют продукты их превращений, например, ряд алкил- и арил-1,3-диоксанов является промежуточными продуктами промышленного синтеза диенов, в частности многотоннажное производство изопрена включая промежуточное образование по реакции Принса из *трет*-бутанола и формальдегида 4,4-диметил-1,3-диоксолана [33, 68]. В этой связи уже более 70 лет химия и технология циклических ацеталей занимает центральное место в органическом синтезе и нефтехимии [69].

В 1950-70 гг. были созданы органические реагенты, способные генерировать свободные радикалы для эксплуатации в температурном интервале 50-130°C (дiazосоединения, гидропероксиды, пероксиды, надкислоты, перэферы и др.), и предназначенные для использования при получении высокомолекулярных соединений [70, 71]. Это стимулировало интерес химиков-органиков к изучению гомолитических (свободнорадикальных) реакций различных органических соединений в жидкой фазе. Одним из первых к исследованию в этой области приступил профессор E. S. Huyser с сотр. [72]. В частности, им было показано, что в среде циклических ацеталей разложение перекиси *трет*бутила, сопровождающееся образованием *трет*бутоксильных

радикалов, приводит к появлению сложных эфиров изомерных исходным субстратам [73].

Базируясь на строение полученных соединений, E.S. Huyser предложил механизм процесса, ключевой стадией которого является перегруппировка циклического диалкоксиалкильного радикала в линейный алкоксикарбонил-алкильный радикал (Схема 1.13) [74].

Схема 1.13



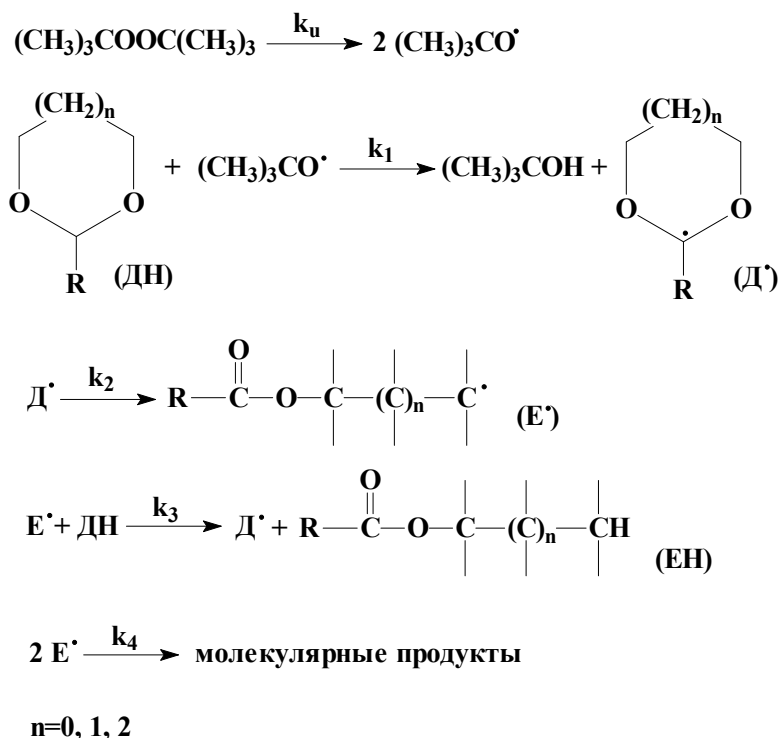
Однако в этих работах отсутствовало физико-химическое и кинетическое обоснование данного механизма, не рассматривалось влияние строения заместителей и размера цикла на скорость процесса.

Широкие возможности применения этого метода получения сложных эфиров, минуя стадию этерификации и открывающиеся перспективы применения циклических диалкоксиалкильных радикалов в различных реакциях (присоединение, замещение, окисление и др.) побудили профессора Д.Л. Рахманкулова и его учеников (С.С. Злотский, В.В. Зорин, Е.В. Пастушенко и др.) к детальному исследованию превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов под действием свободных радикалов [75-82]. В качестве основного инициатора была выбрана промышленно доступная и устойчивая при хранении перекись *трет*бутила (интервал эксплуатации 120-150 °С) [83].

Первое кинетическое исследование, выполненное Э.Х. Кравцом позволило количественно оценить реакционную способность  $\text{C}_2\text{-H}$  связи в различных циклических ацеталях [84]. Было установлено, что кислородцентрированные радикалы отрывают водород от метиновой группы смежной с двумя гетероатомами в 10-50 раз активнее, чем от метильной группы толуола. При этом заместители, способные стабилизировать циклические диалкоксиалкильные радикалы и в первую очередь ароматический фрагмент максимально увеличивают

активность. Пяти- и семизвенные диоксацикланы по активности близки и в 2-4 раза превосходят наиболее устойчивые в этом ряду 1,3-диоксаны. Вклад в общую реакционную способность метиленовых групп, смежных с одним атомом кислорода составляет не более 5%. Подробное кинетическое изучение изомеризации позволило обосновать последовательность элементарных реакций [85] (Схема 1.14).

Схема 1.14



Анализ данной схемы привел к общей формуле, связывающей скорость образования эфира с концентрацией субстрата и скоростью инициирования.

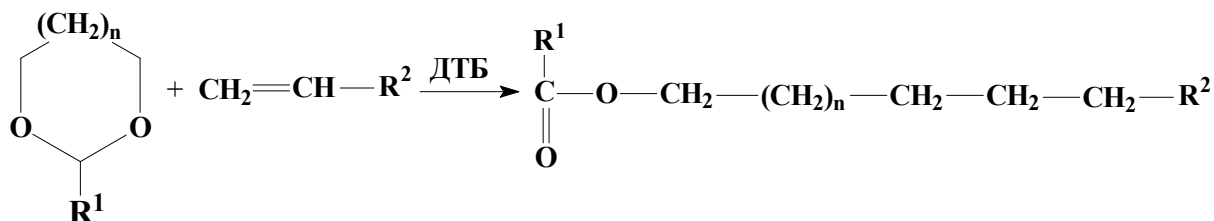
$$W_{\text{эф.}} = \frac{k_3}{\sqrt{2k_4}} \cdot [\text{ДН}] \sqrt{W_i}$$

Было установлено [86], что базовый параметр изомеризации  $k_2/\sqrt{k_4}$  для широкого круга 1,3-диоксациклоалканов находится в пределах  $10^2 \div 10^3$  (л/моль·с)<sup>1/2</sup> (130 °С). При этом константа скорости продолжения цепи ( $k_3$ ) изменяется в пределах 50-200 л/моль·с (130 °С), а энергия активации  $E_3$  имеет значение 10-15 ккал/моль в зависимости от строения гетероцикла.

Эти результаты легли в основу создания различных путей использования гомолитических превращений циклических ацеталей в органическом синтезе.

В частности, была показана возможность присоединения перегруппированных линейных радикалов по двойным связям алкенов и соответствующие сложные эфиры высших спиртов были получены с выходами 60-85 % (130 °C) (Схема 1.15) [87].

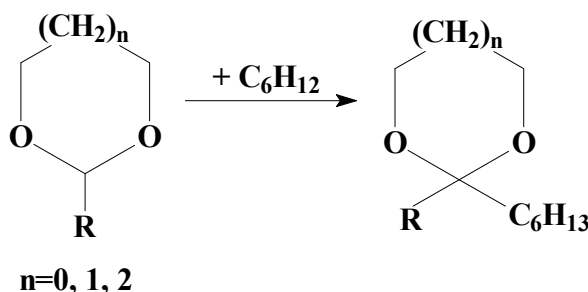
Схема 1.15



$n=0, 1, 2; \text{R}^1, \text{R}^2=\text{алкил, арил}$

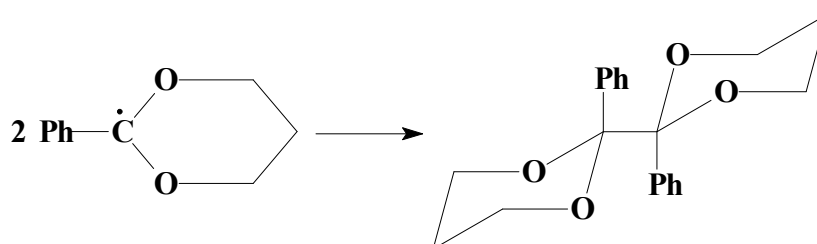
Низкотемпературные (20–40 °C) инициаторы позволили генерировать циклические радикалы стабильные в этих условиях и основными аддуктами являлись 2,2-дизамещенные 1,3-диоксацикланы (Схема 1.16) [88].

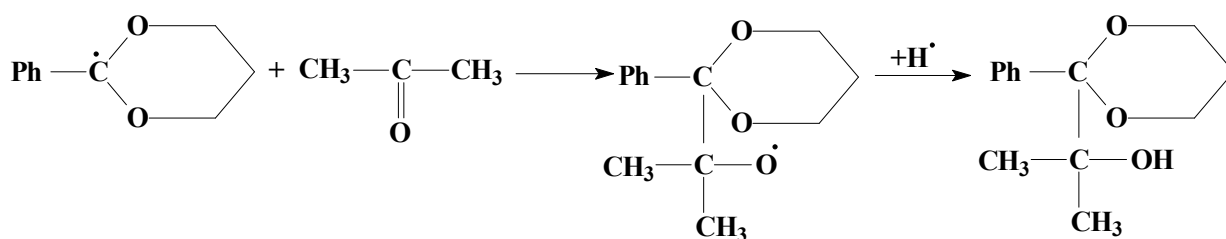
Схема 1.16



Фотохимическое иницирование в среде сенсбилизатора (ацетон, метилэтилкетон и др.) сопровождалось рекомбинацией циклических радикалов и их присоединением по карбонильной группе, что привело к соответствующим продуктам труднодоступным другими способами (Схема 1.17) [89].

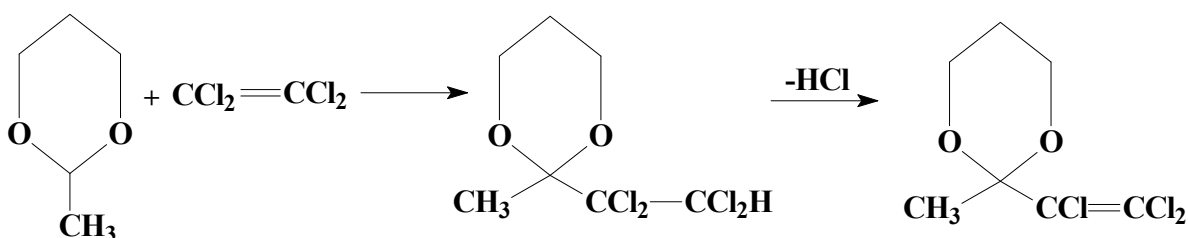
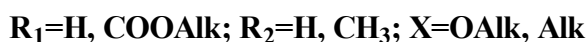
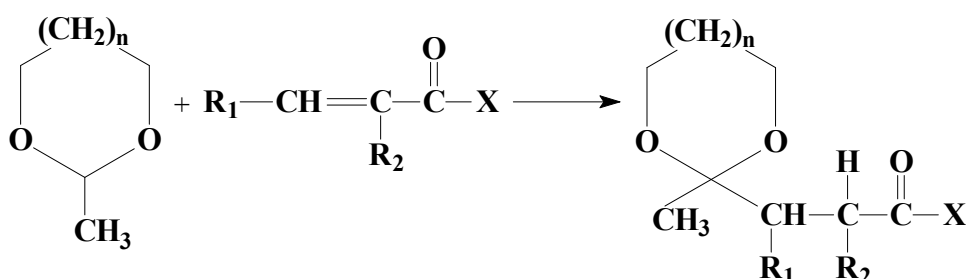
Схема 1.17





К двойным связям с пониженной электронной плотностью циклические нуклеофильные диалкоксиалкильные радикалы присоединяются на порядок и более активнее, что позволило синтезировать соответствующие кетоны, сложные эфиры, полихлоралканы и др. (Схема 1.18).

Схема 1.18



Отметим, что интерес к реакциям циклических диалкоксиалкильных радикалов сохраняется до настоящего времени [90].

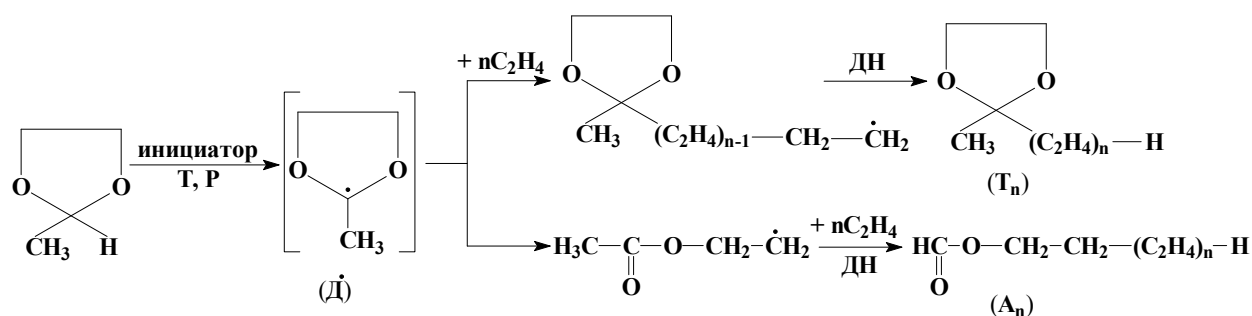
Самостоятельным разделом гомолитического присоединения является теломеризация низших олефинов и в первую очередь этилена [78]. Эта реакция открывает возможность получения соединений с 2–10 фрагментами  $\text{C}_2\text{H}_4$  которые находят широкое применение [91].

Первые работы радикальной теломеризации этилена 1,3-диоксацикланами были выполнены В.П. Наяновым в рамках программы совместных исследований Д.Л. Рахманкулова и А.П. Терентьева (ИНЭОС РАН, г. Москва) [92-95].



Основным достижением работ явилось создание удобного способа получения смеси изомерных ацеталей и сложных эфиров (Схема 1.19).

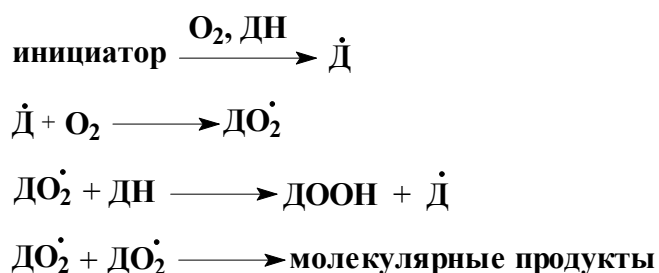
Схема 1.19



Установлено, что тип инициатора, молярное соотношение реагентов и температура существенно влияют на состав продуктов и соотношение линейных и циклических теломеров может изменяться от 1:10 до 10:1. При этом более 90% теломерных молекул имеет в своем составе от 2 до 8 этиленовых звеньев.

Теория и практика радикально-цепного жидкофазного окисления подробно разработанная и описанная в 1960-е гг. отечественной школой академика Н.М. Эмануэля (Е.Т. Денисов, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус, И.П. Скибида, В.Л. Антоновский и др.) оказалась очень полезной для понимания процессов окисления циклических ацеталей. Первые совместные работы Д.Л. Рахманкулова и группы проф. Е.Т. Денисова (В.С. Мартемьянов, А.Л. Александров и др.) показали плодотворность этого подхода и применимость известной схемы инициированного окисления к 1,3-диоксацикланам, особенностью которого является быстрое присоединение кислорода к неперегруппированным циклическим радикалам (Схема 1.20) [96-98].

Схема 1.20

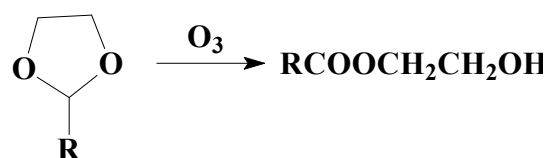


Базовый параметр окисления  $k_2/\sqrt{k_6}$  был определен для десятка циклических ацеталей и были найдены условия препаративного синтеза первичного молекулярного продукта – циклического гидропероксида ДООН.

Циклические радикалы Д, как было показано в работах Д.Л. Рахманкулова, С.С. Злотского и Ш.М. Самирханова, способны энергично отрывать атомы хлора и брома от полигалогенметанов [99-102]. Промежуточные  $\alpha$ -галоидацетали быстро перегруппировываются в соответствующие сложные эфиры галоидгидринов. Этот метод был успешно использован для получения различных эфиров, галогенэтанолов и галогенпропанолов. Низкотемпературный процесс (фотоиницирование) приводил наряду с галоидэфирами к продуктам рекомбинации циклических радикалов с полигалоидметильными.

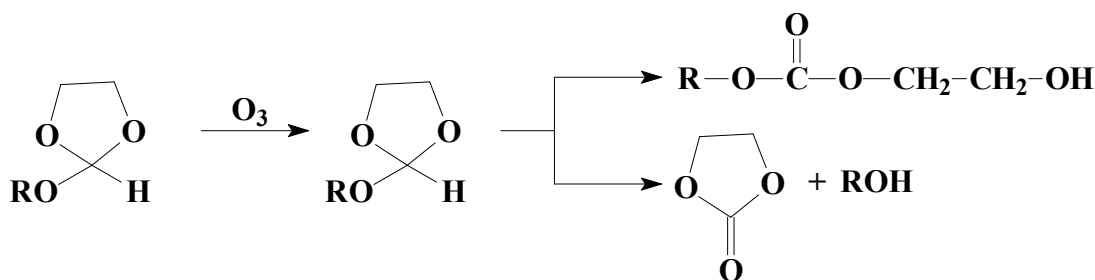
Большое внимание Д.Л. Рахманкулов уделял низкотемпературному озонированию циклических ацеталей и ортоэфиров. Б.М. Брудником и др. установлено, что при взаимодействии с озоном циклоацетальная группа превращается в сложноэфирную (Схема 1.21) [103, 104].

Схема 1.21



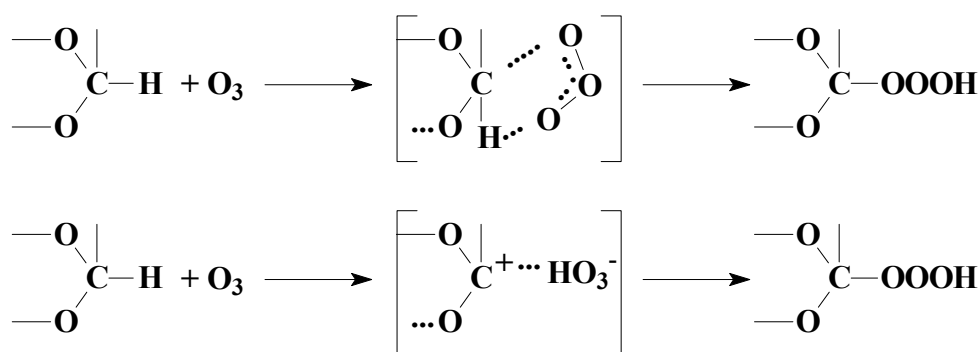
Аспирантом Л.Г. Кулак в 1982-1986 гг. проведена работа по озонолизу циклических полиоксаалканов [105]. Первичными молекулярными продуктами взаимодействия циклических ацеталей с озоном явились гидротриоксиды, которые затем подверглись мономолекулярному распаду (Схема 1.22) [106].

Схема 1.22



Доказано, что реакция ацеталей с озоном может осуществляться как по механизму 1,3-диполярного внедрения, так и путем переноса гидрид-иона с образованием ионной пары  $A^+NO_3^-$  в клетке растворителя, где происходит дальнейшая экзотермическая рекомбинация с образованием гидротриоксида (Схема 1.23) [107].

Схема 1.23



Экспериментально установлено, что по взаимодействию с озоном пятизвенные формали и ацетали в 6-10 раз активнее шестизвенных аналогов, что может быть объяснено большей напряженностью пятизвенных циклов.

### Гетеролитические реакции циклических ацеталей

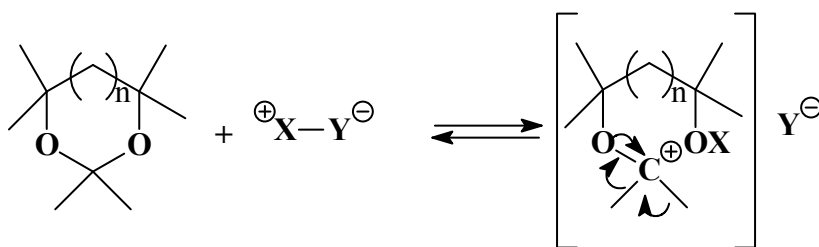
В начале 1970-х гг. Д.Л. Рахманкулов с сотр. приступил к изучению гетеролитических реакций 1,3-диоксацикланов [108]. В то время отечественные научные коллективы проф. М.И. Фарберова [109, 110], акад. АН Арм. ССР В.И. Исагулянц [111-113], проф. В.З. Шарф [114, 115], проф. Н.П. Волынского [116], проф. Р.А. Караханова, проф. М. Бартока [117] и др. активно разрабатывали вопросы кислотно-катализируемой конденсации олефинов с формальдегидом (реакция Принса) и термокаталитического разложения алкил- и арил-1,3-диоксанов в диолы, непредельные спирты и диены. Важным результатом этих работ явилось реальное промышленное производство изопрена из изобутилена и формальдегида, включающее образование и расщепление 4,4-диметил-1,3-диоксана [118].

В 1970–2000 гг. работы Д.Л. Рахманкулова, Е.А. Кантора, У.Б. Имашева и др. были посвящены изучению расчетными и экспериментальными методами

механизма жидкофазных трансформаций замещенных 1,3-диоксациклоалканов в присутствии кислот Бренстеда и Льюиса [119-123].

Впервые было установлено промежуточное образование оксониевых и карбениевых ионов при растворении 1,3-диоксана в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при низких температурах (Схема 1.24).

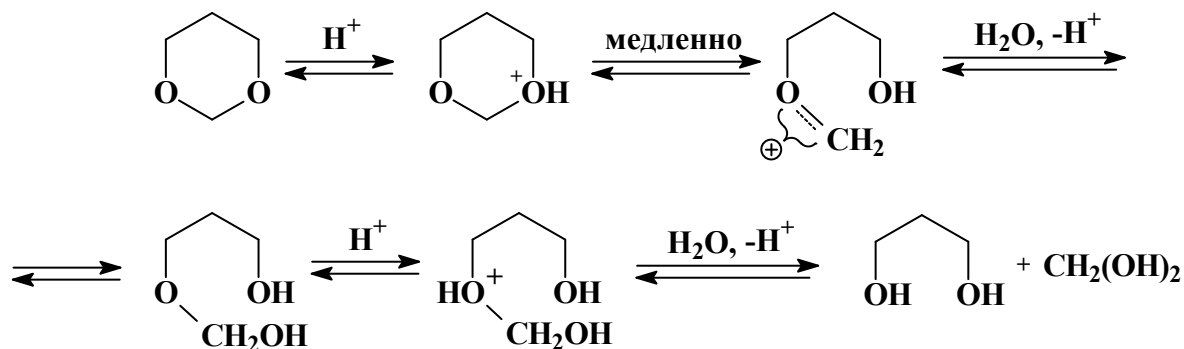
Схема 1.24



Доказано, что направление распада карбениевого иона определяется условиями, типом и количеством заместителей в 4 и 6 положениях цикла [124].

Это позволило обосновать общий стадийный механизм гидролиза 1,3-диоксациклоанов, лимитирующей стадией которого является расщепление цикла по  $\text{O}_{(1)}\text{-C}_{(2)}$  или  $\text{O}_{(3)}\text{-C}_{(2)}$  связям (Схема 1.25).

Схема 1.25

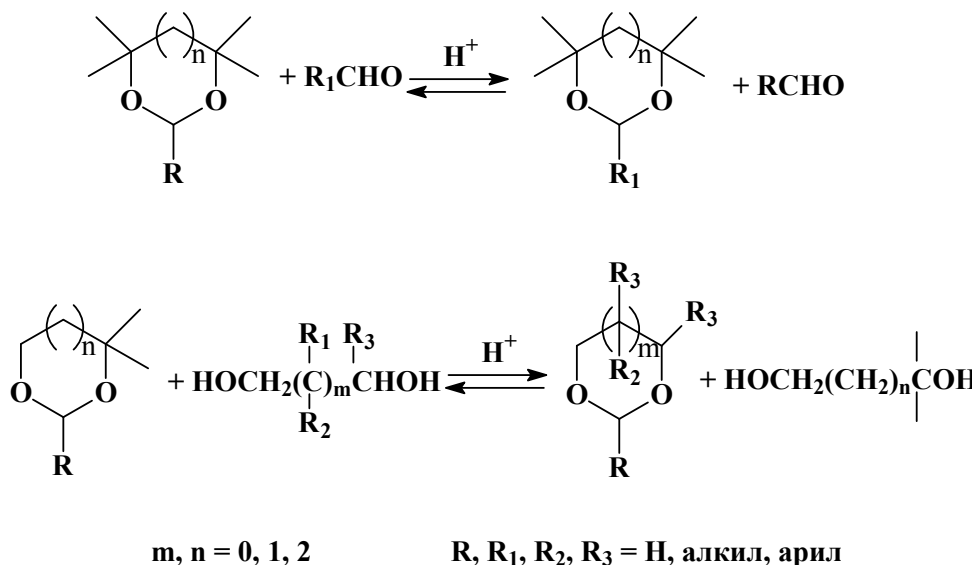


Полученные результаты [125-127] легли в основу улучшенных методов расщепления 1,3-диоксациклоалканов под действием нуклеофильных реагентов (алкоголиз, тиолиз, фенолиз, аминализ, ацидолиз, эфирилиз и др.).

В работах Д.Л. Рахманкулова и Е.А. Кантора с сотр. [128-130] было установлено, что тип и природа кислотного катализатора ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $n\text{-TCK}$ ,  $\text{KY-2}$  и др.) качественно не влияют на ход реакции и, соответственно, выбор катализатора определяется в зависимости от строения субстрата и условий расщепления.

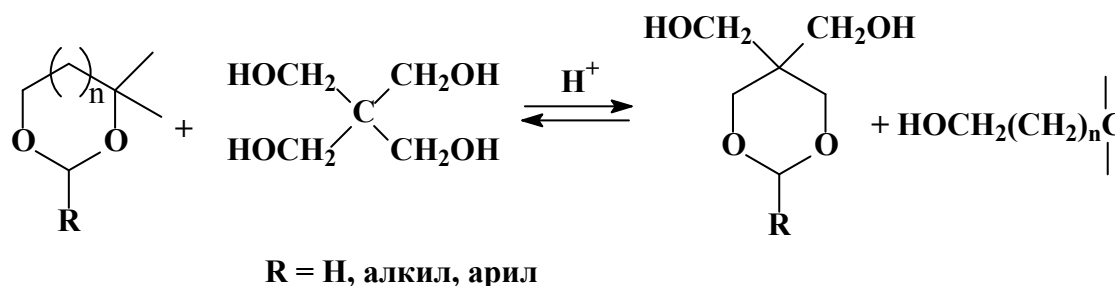
Впервые [131-133] была осуществлена замена альдегидного и диольного компонента без промежуточного выделения соответствующих карбонильных соединений и гликолей (Схема 1.26).

Схема 1.26



При этом с высоким выходом были синтезированы 5,5-ди(оксиметил)-1,3-диоксаны, которые не удалось получить прямой конденсацией пентаэритрита с карбонильными соединениями (Схема 1.27).

Схема 1.27

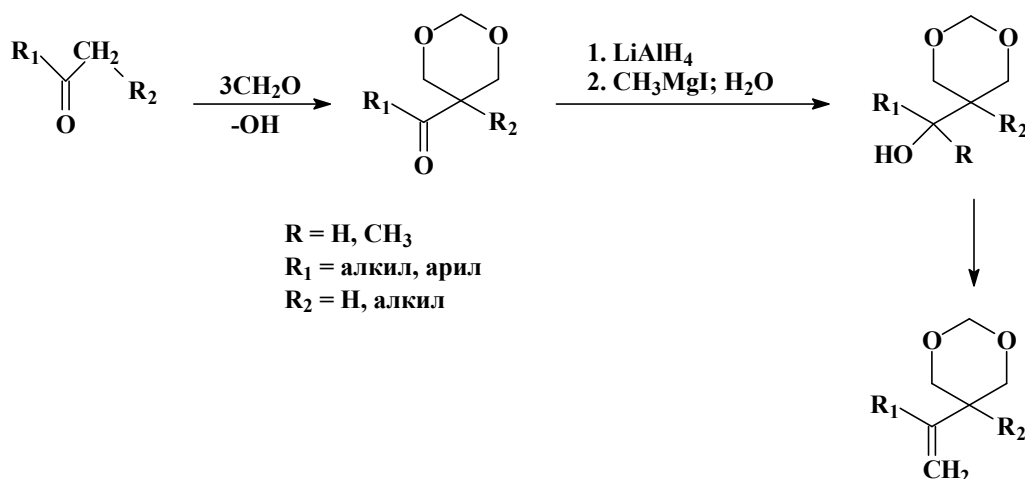


В дополнении к 1,3-диоксацикланам данный подход был распространен на широкий круг оксатио- и оксаазоструктур [134], что позволило синтезировать высокоэффективные ингибиторы коррозии и реагенты, подавляющие жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий [133].

Показано, что характерной особенностью 1,3-диоксанов, содержащих заместители в 4,5 и 6 положениях цикла, является высокая устойчивость в нейтральных и щелочных средах [135]. Исходя из этого, Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский и Е.Т. Лесникова осуществили конденсацию алкил(арил)кетонов с

формальдегидом в щелочной среде и выделили ряд 5-ацил-1,3-диоксанов [136]. Последние легко восстанавливались в 5-оксиалкил-1,3-диоксаны. Установлено [137], что при использовании алюмогидрида лития образуются вторичные спирты, а при применении реактива Гриньяра – третичные. В результате дегидратации гетеролитических спиртов получены разнообразные 1,3-диоксаны, содержащие двойную связь (Схема 1.28) [138, 139].

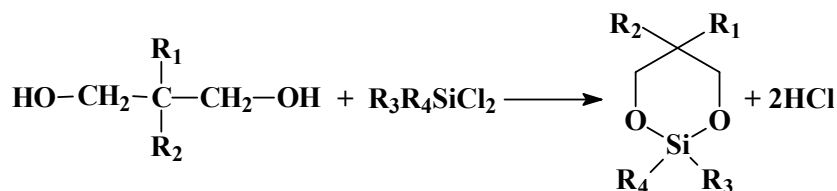
Схема 1.28



Установлено [140], что 5-ацил-1,3-диоксаны являются эффективными экстрагентами серебра при флотации серебряных руд.

Самостоятельное направление в школе Д.Л. Рахманкулова получила химия кремниевых аналогов циклических ацеталей [141-143]. Так, Е.А. Кантор, Р.С. Мусавилов и др. с высоким выходом синтезировали ряд замещенных 1,3-диокса-2-силациклоалканов (Схема 1.29) [144].

Схема 1.29

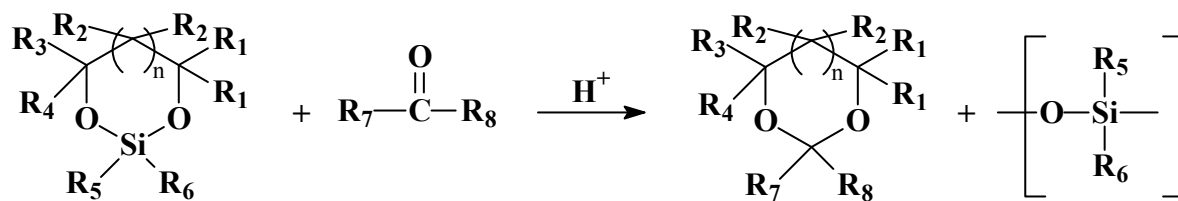


**R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> = H; алкил**

**R<sub>4</sub> = алкил; арил**

Описано [145] взаимодействие 1,3-диокса-2-силациклоалканов с альдегидами и кетонами, приводящее к циклическим ацеталем, труднодоступным другими методами (Схема 1.30).

Схема 1.30



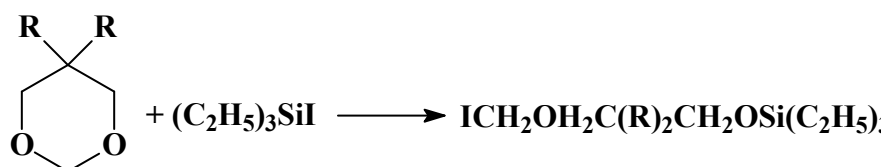
$$n = 0, 1, 2$$

$$R_1-R_4 = H, CH_3; R_5, R_6 = CH_3, C_6H_5; R_7, R_8 = H, C_3H_7, (CH_2)_5$$

Найдена эффективная каталитическая система гидросилилирования циклических ацеталей, ключевыми компонентами которой выступают галогениды цинка [146, 147].

Доказано, что реакции галогенсиланов с ацетальями протекают по двум основным направлениям. Это образование сложного эфира либо карбонильного соединения [148]. Реакции 1,3-диоксацикланов с иодтриалкилсиланом приводят к иодэфирам (Схема 1.31) [149].

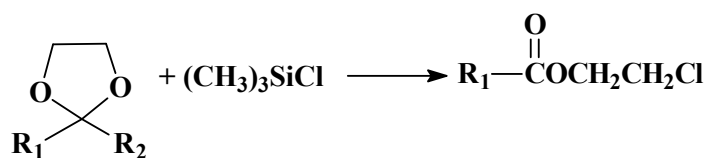
Схема 1.31



$$R = H, CH_3$$

Обнаружено, что хлорсиланы в отличие от иодсиланов расщепляют в ацетальях не только С-О-связи, но и связи между  $C_{(2)}$ -атом цикла и углеродом заместителя, что приводит к образованию эфиров карбоновых кислот (Схема 1.32) [150, 151].

Схема 1.32



$$R_1, R_2 = \text{алкил}$$

В целом, жидкофазные кислотнo-катализируемые превращения 1,3-диоксацикланов представляют большой интерес для малостадийного

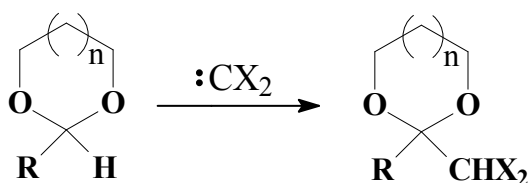
высокоселективного синтеза полифункциональных мономеров, растворителей, пластификаторов, ингибиторов коррозии и лекарственных препаратов.

### Превращения циклических ацеталей под действием карбенов различного строения

С середины 1970-х гг. удобный и простой метод генерирования дигалогенкарбенов, предложенный М. Макоши [152], нашел широкое применение в органическом синтезе и нефтехимии. Это стимулировало Д.Л. Рахманкулова, его учеников и сотрудников (С.С. Злотский, В.В. Зорин, О.Г. Сафиев и др.) исследовать превращения 1,3-диоксациклоалканов под действием этих карбенов [153].

Первые работы, в которых дигалогенкарбены генерировались в среде циклических ацеталей по методу Макоши показали, что триплетные частицы  $:CX_2$  ( $X=Cl, Br$ ) селективно внедряются по  $C_2-H$ -связям с образованием соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных с выходом 60–90 % (Схема 1.33).

Схема 1.33



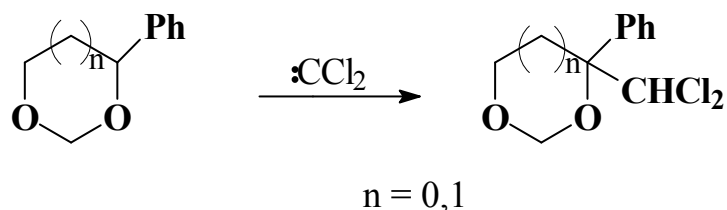
$R = \text{Alk, Ar}; X = \text{Cl, Br.}$

$n=0,1,2$

Скорость реакции и ее селективность определяется в первую очередь типом заместителя  $R$ , галогена  $X$  и слабо зависит от размера цикла [154]. Лучшие результаты были получены при дихлоркарбенировании ацеталей ароматических альдегидов, содержащих электронно-донорные группы в бензольном ядре. Формали ( $R=H$ ) уступают в активности ацеталем и выход соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных не превышает 40% [155].

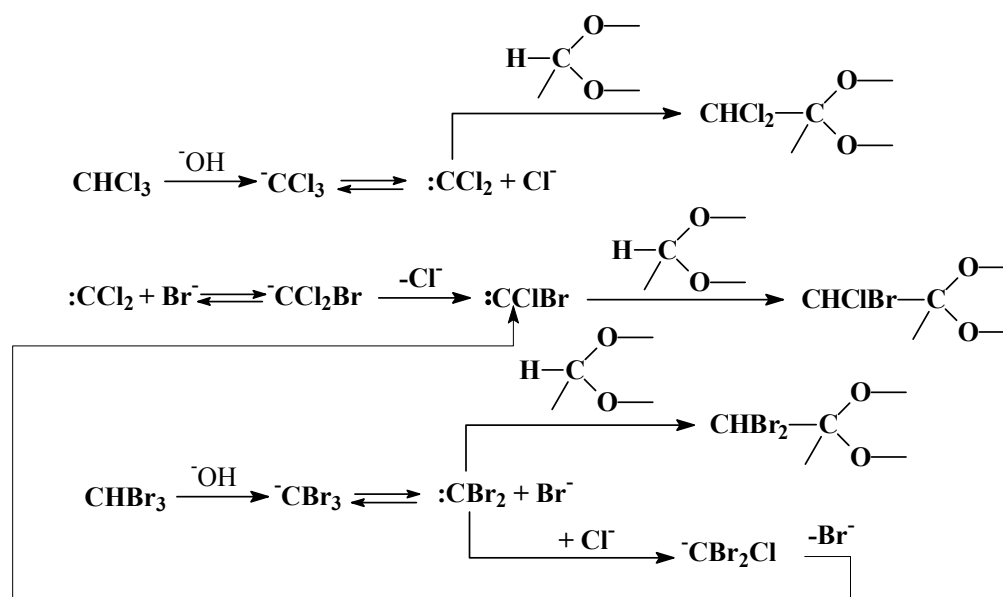
Арильные группы в 4-ом положении цикла активируют  $C_4-H$ -связи по отношению к частицам  $:CX_2$ , и основными продуктами являются соответствующие 4-арил-4-дигалогенметил-1,3-диоксацикланы (Схема 1.34) [156-158].





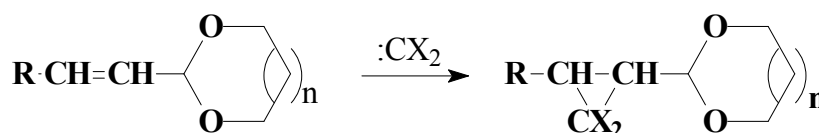
При проведении реакции циклических ацеталей в галоформах  $\text{CHX}_3$  в присутствии анионов  $\text{Y}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}^-$ ) было обнаружено образование 2-хлорбромметилпроизводных. Выдвинуто предположение, что скорость захвата карбенами  $:\text{CX}_2$  анионов  $\text{Y}^-$  сопоставима со скоростью внедрения этих карбенов по связям  $\text{C}_2\text{-H}$  циклоацеталей (Схема 1.35).

Схема 1.35



В тоже время скорость циклопропанирования олефинов на порядок и более выше чем внедрения карбенов  $:\text{CX}_2$  по  $\text{C}^2\text{-H}$  связям. Это позволило В.А. Сапрыгиной и др. при дихлоркарбенировании циклических ацеталей непредельных альдегидов получать соответствующие замещенные *гем*-дихлорциклопропаны (Схема 1.36) [159]. В изученных условиях ( $T = 5\text{-}15^\circ\text{C}$ ) образование 2-дихлорметилпроизводных не происходило.

Схема 1.36



Д.Л. Рахманкулов с сотр. обнаружили, что внедрение дигалогенкарбенов по C<sub>2</sub>–Н-связям циклических ацеталей ускоряется под действием ультразвука и микроволнового излучения (Таблица 1.8) [160, 161]. В частности, 2-фенил-2-дихлорметил-1,3-диоксациклоалканы были получены в условиях УЗ с выходами более 70% за 5 ч, тогда как при термическом процессе выход за 14 ч не превышает 35% [162].

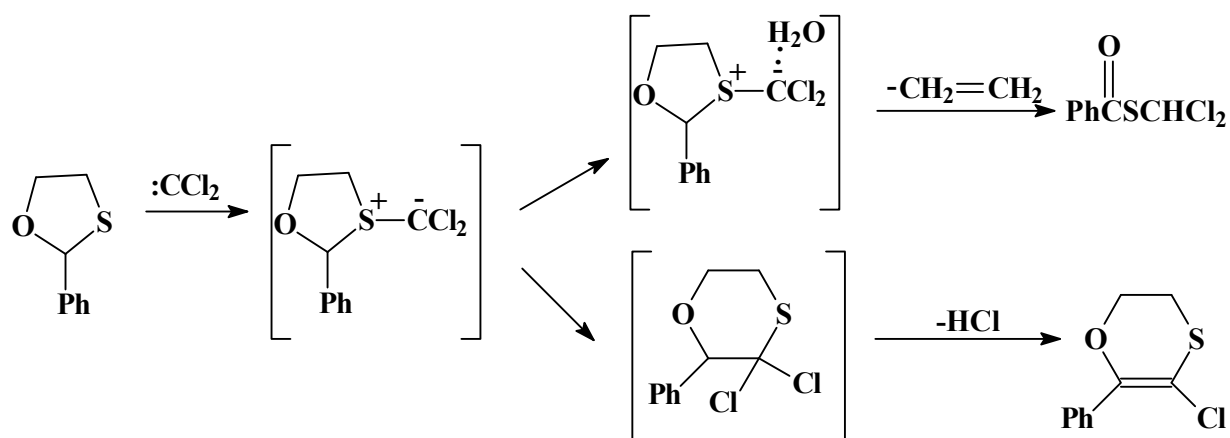
Таблица 1.8 – Сравнительные выходы продуктов взаимодействия дихлоркарбена с ацетальми при воздействии ультразвука (150 Вт, 22 кГц), МВИ и термическом нагреве T = 20 °С, [ацеталь]:[NaOH]:[CHCl<sub>3</sub>] = 1:5:6

Исходное соединение	Условия						Продукты	Выход, %		
	Термический нагрев		УЗ		МВИ			Термич. нагрев	УЗ	МВИ
	T, °С	время, ч	T, °С	время, ч	T, °С	время, ч				
	50	14	20	5	20	3		35	74	82
	50	17	20	6	20	4		48	86	94
	50	19	20	10	20	7		22	53	67
	50	24	20	7	20	5		75	91	94

В условиях МВИ выходы продуктов приближаются к количественным, а время реакции сокращается [163].

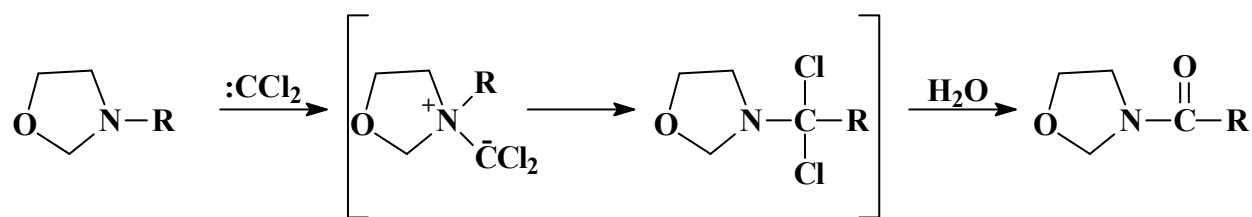
Сотрудники Д.Л. Рахманкулова (В.В. Зорин, О.Г. Сафиев и др.) показали, что дихлоркарбенирование в случае серусодержащих аналогов циклических ацеталей – 1,3-оксатиланов протекает значительно сложнее [164]. На первой стадии образуются илиды, распад которых в зависимости от среды приводит к тиоэфирам либо замещенным 1,4-оксатиоциклогексенам (Схема 1.37).

Схема 1.37



N-алкил-1,3-оксазолидины с дихлоркарбенами также реагируют через стадию образования илидов и основными продуктами после гидролиза  $\text{CCl}_2$ -группы являются N-ацил-1,3-оксазолидины (Схема 1.38) [165].

Схема 1.38



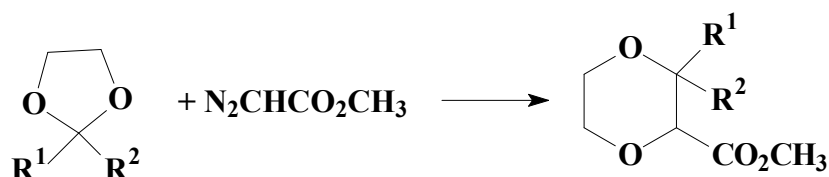
R = алкил, арил

В 1980–1990-е гг. в работах зарубежных и отечественных ученых (М.Р. Doyle, R. Pellicciari, О.М. Нефедов, Н.С. Зефирова, А.Г. Толстикова) было показано, что алкоксикарбонилкарбены, полученные при каталитическом разложении диазосоединений, имеют, как правило, синглетное строение и активно внедряются по полярным связям углерод-гетероатом [166-169]. С середины 1990-х гг. сотрудники школы Д.Л. Рахманкулова (С.С. Злотский, Д.А. Петров и др.) совместно с учениками Г.А. Толстикова (В.А. Докичев, Р.М. Султанова) приступили к комплексному и систематическому изучению реакций циклических ацеталей и их гетероаналогов с алкоксикарбонилкарбенами различного строения [170].

Было установлено [171], что метоксикарбонилкарбены, генерируемые из диазоуксусного эфира, внедряются по  $\text{C}_2\text{-O}_1$  углерод-кислородным связям 2-моно-

и 2,2-дизамещенных 1,3-диоксоланов с образованием соответствующих 1,4-диоксанов с выходом 70–90 % (Схема 1.39).

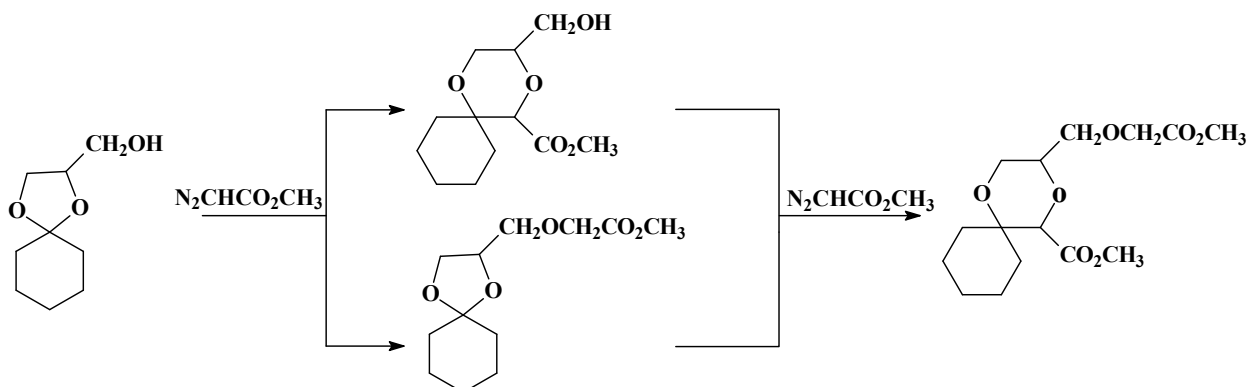
Схема 1.39



Методом конкурентных реакций было показано, что 2-фенил-1,3-диоксолан в 2 раза активнее, чем 2-изопропил-1,3-диоксолан и в 9 раз активнее, чем 2,2-пентаметилен-1,3-диоксолан [172].

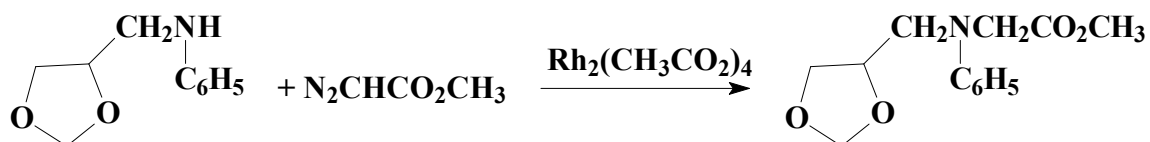
На примере кетала глицерина – 2,2-пентаметилен-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана было показано, что внедрение алкоксикарбонилкарбенов протекает параллельно по двум реакционным центрам, связям С–О и О–Н (Схема 1.40) [173].

Схема 1.40

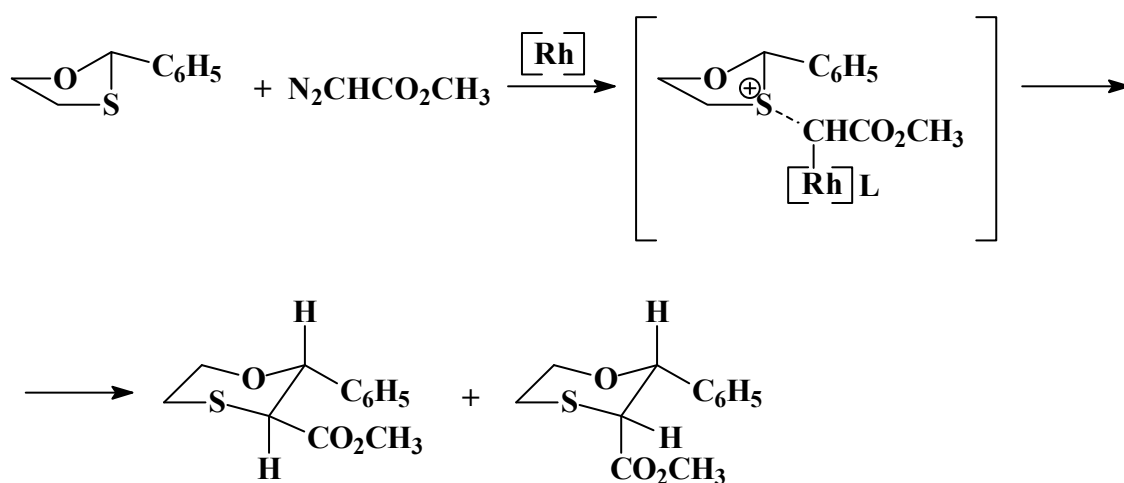


При увеличении концентрации диазосоединений на глубоких стадиях превращения наблюдалось исчерпывающее карбенирование промежуточных веществ с образованием продуктов, содержащих две сложноэфирные группы.

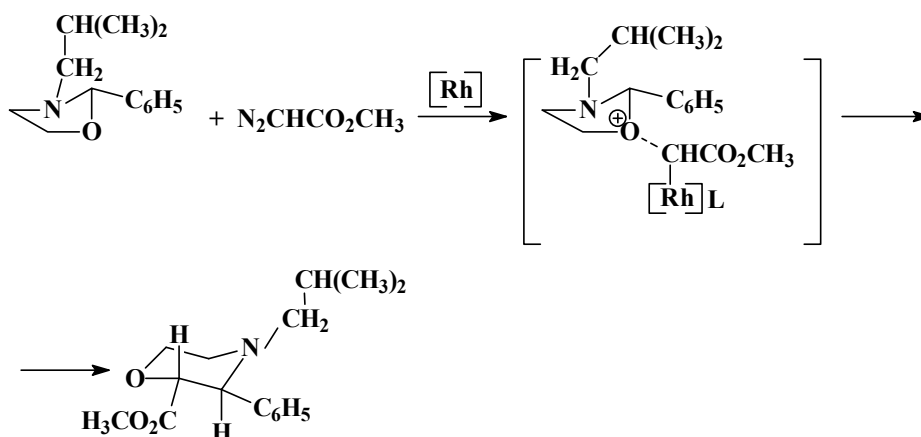
Реакция с вторичными аминами, содержащими 1,3-диоксациклановый фрагмент [174] протекает селективно по связям N–H, с образованием метилового эфира N-фенил-N-(4-метилен-1,3-диоксоланил)аминоуксусной кислоты с выходом более 80% (Схема 1.41).



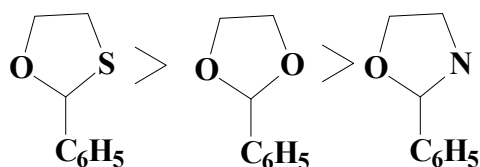
При взаимодействии метилдиазоацетата с 1,3-оксатиоциклоалканами продуктов внедрения метоксикарбонилкарбена по связи С-О не обнаружено (Схема 1.42) [175]. Очевидно, что промежуточные S-илиды значительно устойчивее O-илидов и внедрение протекает региоселективно по  $\text{C}^2$ -S связям.



При взаимодействии диазоацетата с 2-фенил-3-изобутил-1,3-оксазолидином был выделен метиловый эфир 4-изобутил-3-фенил-1,4-оксазин-2-карбоновой кислоты с выходом более 50% (Схема 1.43) [176].

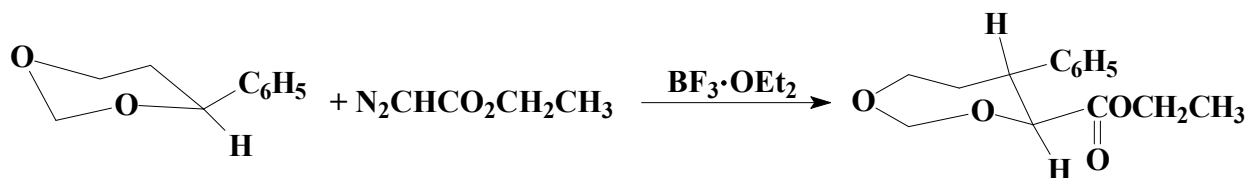


Кинетические исследования показали, что замена в 1,3-диоксолане атома кислорода на атом серы приводит к увеличению реакционной способности гетероциклов, а на атом азота – к ее снижению [175]:



Следует отметить, что при взаимодействии 4-фенил-1,3-диоксана с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты вместо ожидаемого продукта внедрения этоксикарбонилкарбена по связи  $\text{O}_1\text{-C}_2$  образуется этиловый эфир 5-фенил-1,3-диоксепан-4-карбоновой кислоты (Схема 1.44) [175].

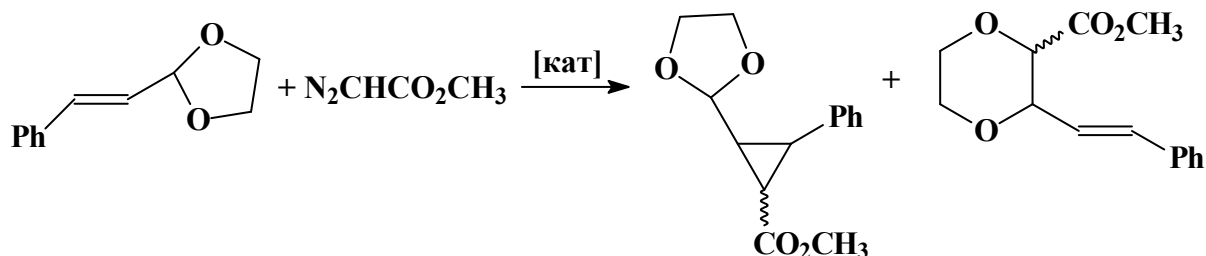
Схема 1.44



В этом случае внедрение проходит по  $\text{O}_3\text{-C}_4$  углерод-кислородным связям цикла.

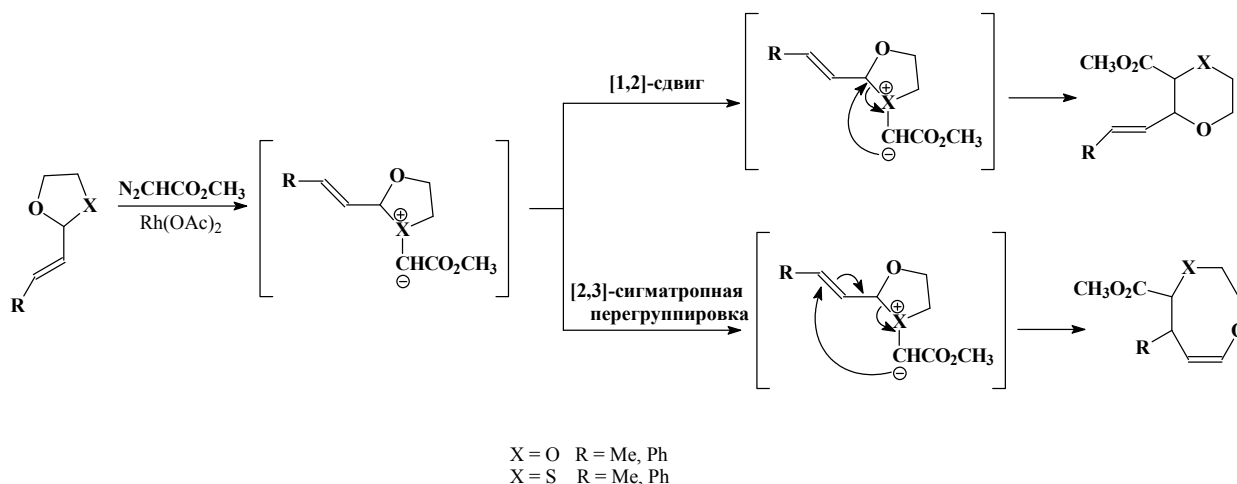
Доказано, что использование имидазолиевых солей в качестве сокатализаторов взаимодействия непердельных 1,3-диоксоланов с  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$  в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  или  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  приводит к образованию как продуктов циклоприсоединения по  $\text{C}=\text{C}$  связи, так и продуктов внедрения по  $\text{C-O}$  связям (Схема 1.45) [177].

Схема 1.45



Взаимодействие метилдиазоацетата с 2-алкенил-1,3-диоксациклоалканами идет по илидному механизму с расширением цикла на один атом углерода, либо на три атома углерода за счет участия боковой винильной группы (Схема 1.46) [178].

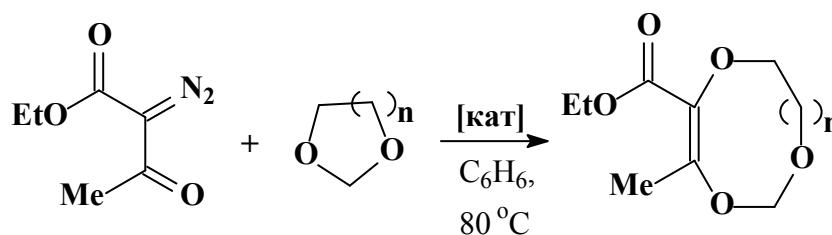
Схема 1.46



Известно [179], что каталитическое разложение диазокетозэфиров приводит к алкоксикарбонилкарбенам способным реагировать по полярным связям углерод-гетероатом по схеме [3+2]-присоединения. Этот подход был использован С.С. Злотским, Р.М. Султановой, Г.З. Раскильдиной и др. для перехода от 1,3-диоксациклоалканов к полифункциональным макрогетероциклам [180].

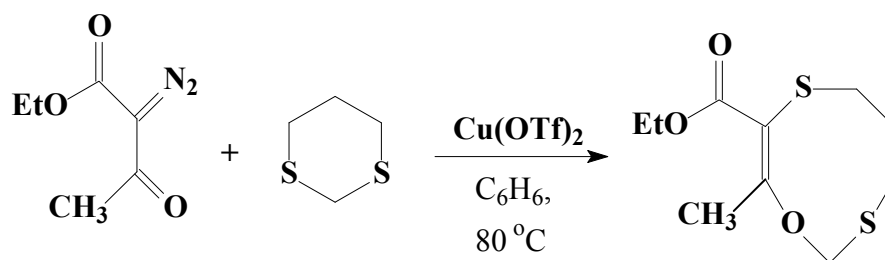
Так, при взаимодействии диазокетозэфира с 1,3-диоксоланом, 1,3-диоксаном и 1,3-диоксепаном в присутствии  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  образуются полиоксамacroциклы (Схема 1.47).

Схема 1.47



Максимальные выходы (70–90 %) достигнуты при использовании пятизвенных циклических формалей. Установлено, что расширение цикла происходит в результате атаки карбеноидной частицы по атому кислорода циклических ацеталей с получением O-илидов, которые в дальнейшем циклизуются в соответствующие триоксамacroгетероциклы.

Взаимодействие диазокетозэфира с 1,3-дитианом приводит к образованию этилового эфира 9-метил-5,6-дигидро-4H-3,7-оксонин-8-карбоновой кислоты с выходом 75% (Схема 1.48) [181].



В ряду полученных замещенных макроциклов обнаружены соединения, обладающие высокой антиоксидантной и антимикробной активностью [182].

В целом работы Д.Л. Рахманкулова с сотр. позволяют обосновать и предсказать направления превращений насыщенных гетероциклов под действием карбенов, находящихся в триплетном либо синглетном состоянии. Функционализация циклических ацеталей под действием карбенов различного строения связана как с ведением функциональной группы в ядро, так и с расширением гетероцикла, что приводит к новым полифункциональным молекулам, труднодоступным другими способами.

### Ион-радикальные реакции замещенных 1,3-дигетероциклоалканов

Одним из важнейших направлений в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова являлись ион-радикальные реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов, которые являются весьма ценными для органического синтеза [183]. В научной школе Д.Л. Рахманкулова это направление под руководством В.В. Зорина изучали Д.М. Куковицкий, Ю.Б. Зелеченок, А.Г. Галеева и др.

На основе замещенных 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов были получены соответствующие анион-радикалы и изучены их превращения. Также углеродцентрированные 1,3-дигетероциклоалкильные радикалы, обладающие высокой нуклеофильностью, использовались в алкилировании протонированных ароматических оснований, которое протекает через промежуточную стадию соответствующих катион-радикалов.



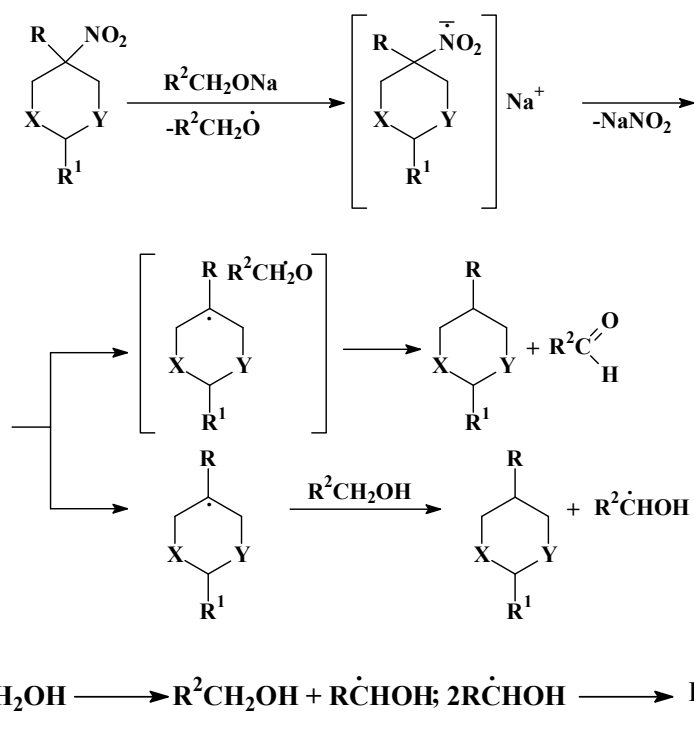
### Образование анион-радикалов

#### из замещенных 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов и изучение их свойств

Было установлено [184, 185], что при взаимодействии 1,3-дигетероциклоалканов нитробензальдегида с дикалиевой солью циклооктатетраена образуются соответствующие анион-радикалы. В реакции 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов с алкоголятами образуются 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканы. Последние, вероятно, возникают в результате превращений первоначально образующихся анион-радикалов.

Авторами работы [186] восстановительным расщеплением 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов алкоголятами натрия получен ряд 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканов. Для данной реакции была предложена схема образования продуктов (Схема 1.49).

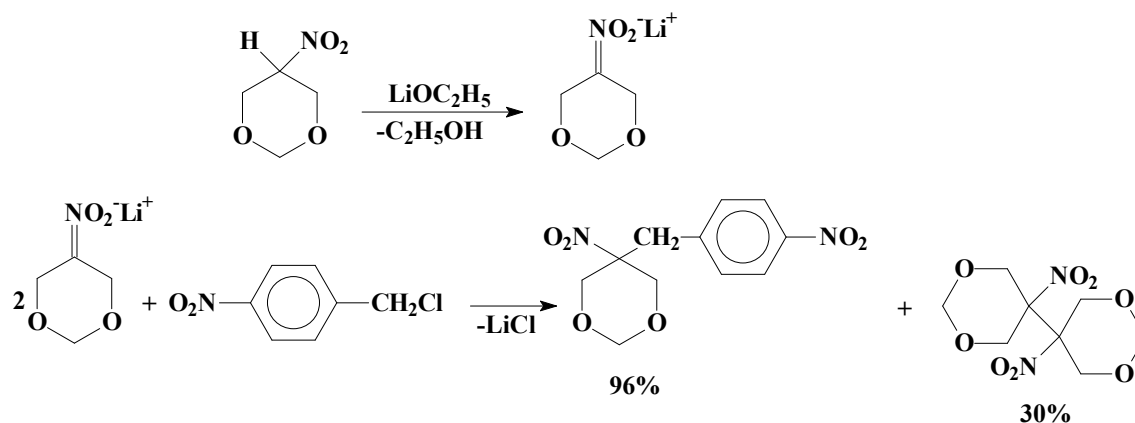
Схема 1.49



Вероятно, процесс начинается с передачи электрона алкоголятом натрия на нитрогруппу 1,3-дигетероциклоалкана с образованием анион-радикала соли субстрата и алкоксильных радикалов, которые, отрывая наиболее подвижный атом водорода спирта, образуют оксиалкильные радикалы. Последние рекомбинируют с образованием соответствующего гликоля [185, 187].

В 1983 г. В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий и др. исследовали взаимодействие литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с *p*-нитробензилхлоридом (ПНБХ) [188]. Установлено, что в ходе реакции образуются 5-нитро-5-(*p*-нитробензил)-1,3-диоксан с выходом 96% и бициклические диоксаны (Схема 1.50).

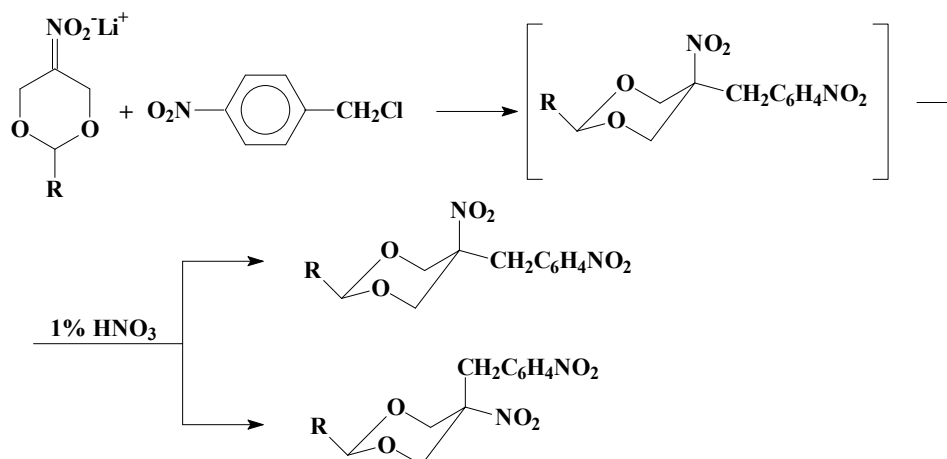
Схема 1.50



В присутствии ингибиторов радикальных реакций и акцепторов электронов ( $O_2$ , нитро- и *n*-динитробензол) выход 5-нитро-5-(*n*-нитробензил)-1,3-диоксана снижался до 40%, при этом конверсия ПНБХ не превышала 50%. УФ-излучение, наоборот, ускоряло реакцию, и конверсия ПНБХ уже за 4 ч достигала 95% [188].

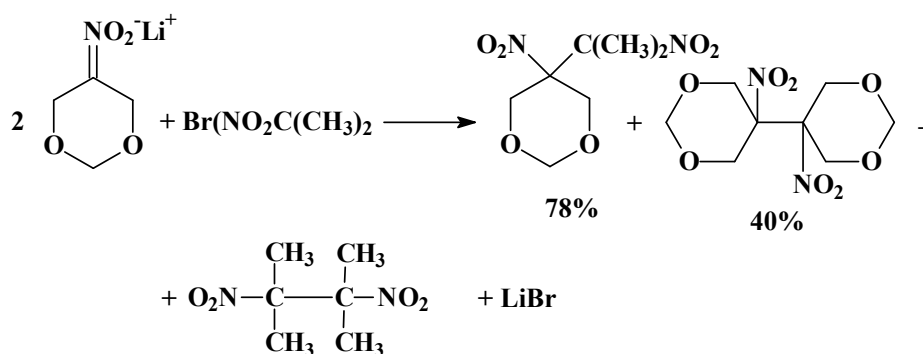
Установлено [188], что в случае литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с заместителями во втором положении реакция протекала стереоселективно и приводила к образованию изомеров только с диэкваториальным расположением 2-*R*- и 5-нитробензильного заместителей. В присутствии 1%-ной азотной кислоты образовывалась смесь изомеров с преобладанием изомера с аксиальной нитрогруппой (Схема 1.51).

Схема 1.51



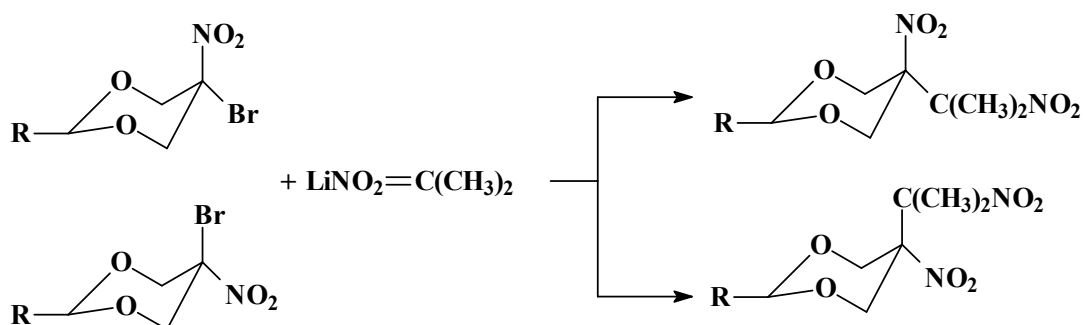
Далее научной группой В.В. Зорина были исследованы другие реакции литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов. Изучена реакция литиевой соли 5-нитро-1,3-диоксана с 2-бром-2-нитропропаном [189]. В результате взаимодействия образовывался соответствующий замещенный диоксан с выходом 78% и бициклический динитродиоксан с выходом 40% (Схема 1.52). Реакция ускорялась в условиях УФ-излучения. Полученные результаты позволили предположить цепной анион-радикальный механизм образования продуктов, включающий стадии образования анион-радикальной соли 2-бром-2-нитропропана, 5-нитро-1,3-диокса-5-циклогексильных и 2-нитропропильных радикалов.

Схема 1.52

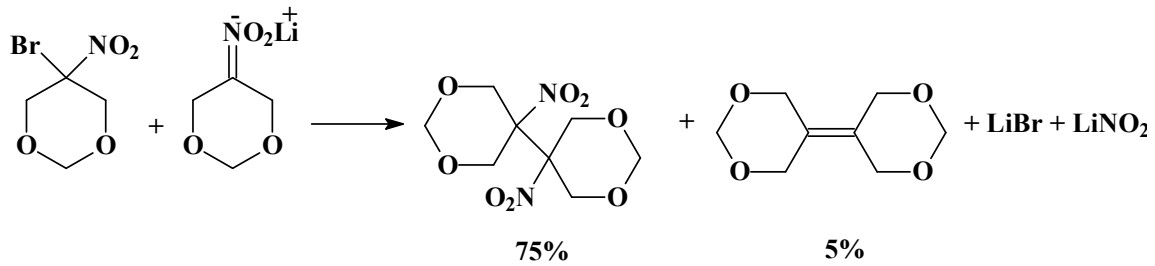


В работе [190] этими авторами показано, что при взаимодействии индивидуальных изомеров 2-R-5-бром-5-нитро-1,3-диоксанов с литиевой солью 2-нитропропана образуются соответствующие смеси изомеров (Схема 1.53).

Схема 1.53

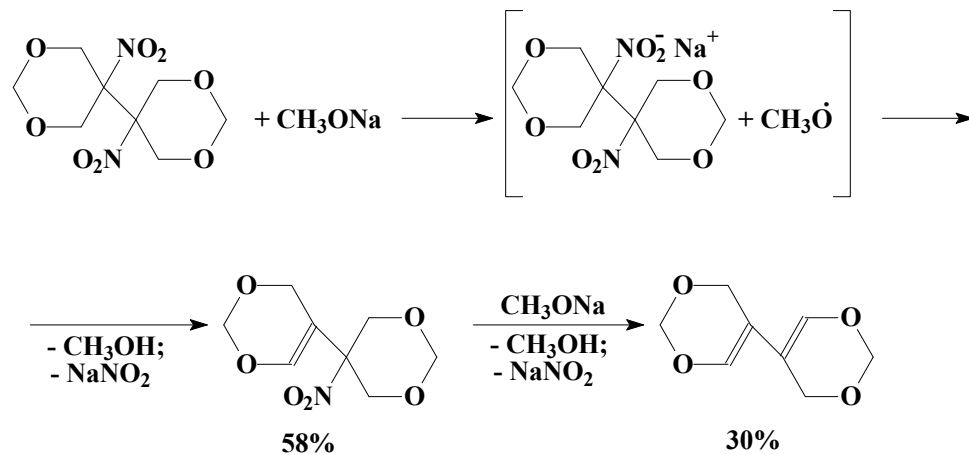


Разработан метод синтеза бициклических динитродиоксанов [190] путем взаимодействия литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с 5-бром-5-нитро-1,3-диоксанами. В результате реакции образовывались 5,5'-бис-(5-нитро-1,3-диоксанил) и в значительно меньших количествах 5,5'-бис-(1,3-диоксанилиден) (Схема 1.54).



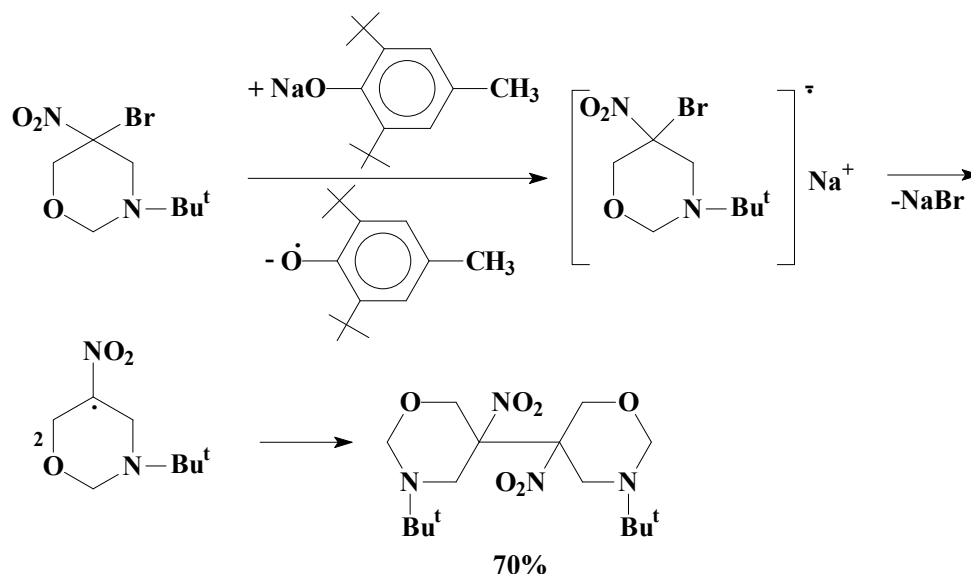
УФ-облучение увеличивало скорость процесса, и способствовало образованию 5,5'-бис-(1,3-диоксанилидена).

В 1985 году этими исследователями разработан эффективный метод получения бициклических диенов на основе реакции бициклического нитродиоксана с метилатом натрия [191]. В результате реакции образуются 5-(5-нитро-1,3-диокса-5-циклогексил)-1,3-диоксациклогекс-4-ен с выходом 58% и 5,5'-бис-(1,3-диоксациклогекс-4-ен) с выходом 30% при полной конверсии бицикла. При большей продолжительности реакции селективно образуется продукт 5,5'-бис-(1,3-диоксациклогекс-4-ен) (выход 87%) (Схема 1.55).



В начале 1990-х гг. В.В. Зориным, А.Г. Галеевой и др. в анион-радикальные реакции были вовлечены замещенные 1,3-тетрагидрооксазины и 1,3-диметилгексагидропиримидины [192].

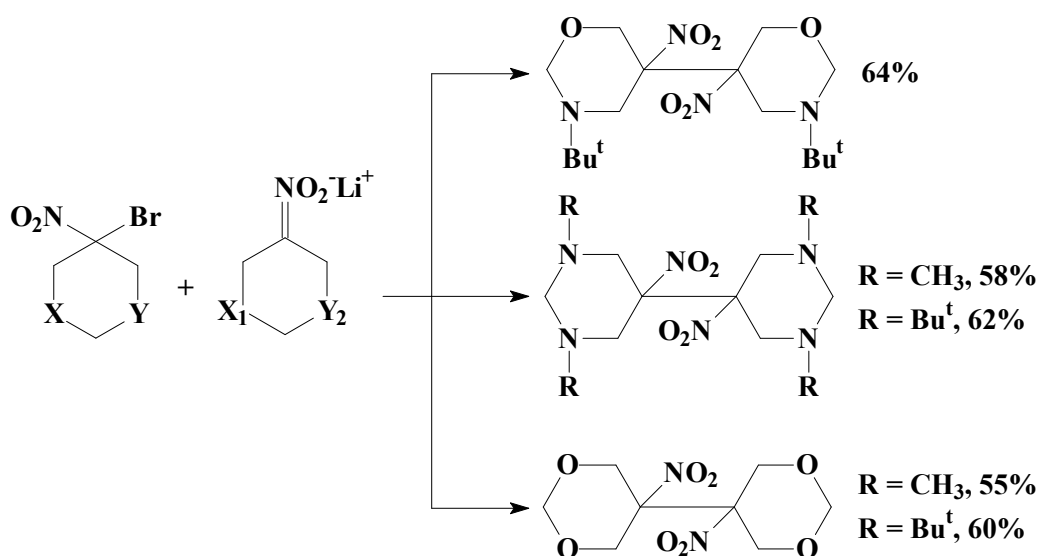
Было установлено [192], что реакция литиевой соли 5-нитро-3-*tert*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с ионолятом натрия приводит к образованию 5,5'-би-(5-нитро-3-*tert*-бутил-1,3-тетрагидрооксазинила) с выходом более 70% (Схема 1.56).



Доказано, что в результате переноса электрона с ионолята натрия на 5-бром-5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазин образуются устойчивый феноксильный радикал и лабильный анион-радикал, который мономолекулярно расщепляется на бромид натрия и гетероциклический радикал. Рекомбинация этих радикалов приводит к конечному продукту [192].

В работе [193] установлено, что при взаимодействии 5-бром-5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов с литиевыми солями 5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов образуются 5,5'-би(5-нитро-1,3-дигетероциклогекс-5-илы) (Схема 1.57).

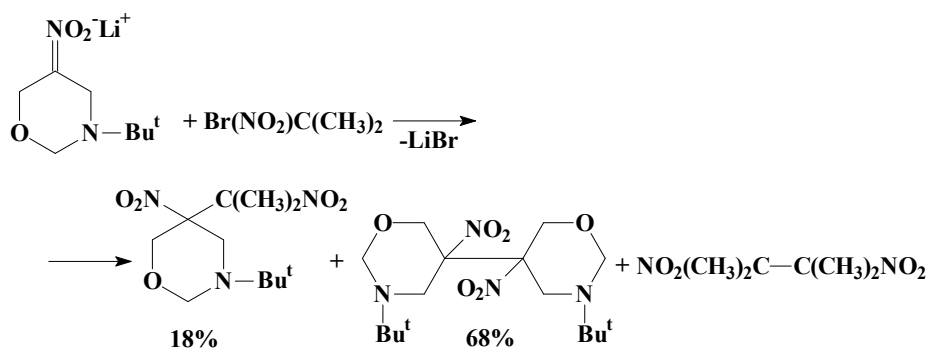
Схема 1.57



X=X<sup>1</sup>=O, Y=Y<sup>1</sup>=NBu<sup>t</sup>; X=X<sup>1</sup>=NCH<sub>3</sub>, Y=Y<sup>1</sup>=NCH<sub>3</sub>; X=X<sup>1</sup>=NBu<sup>t</sup>, Y=Y<sup>1</sup>=NBu<sup>t</sup>;  
X=O Y=NCH<sub>3</sub>X<sup>1</sup>=Y<sup>1</sup>=O; X=O Y=NBu<sup>t</sup> X<sup>1</sup>=Y<sup>1</sup>=O

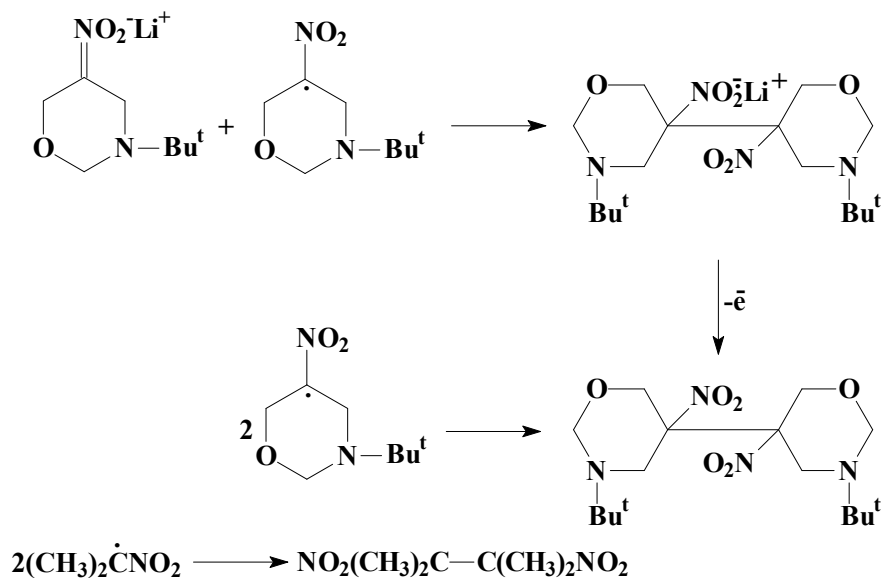
При взаимодействии литиевой соли 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с 2-бром-2-нитропропаном образуются 5-нитро-5-(2-нитропропил-2)-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 18% и 5,5'-би(5-нитро-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазинил) с выходом 68% (смесь диастереомеров) (Схема 1.58) [193].

Схема 1.58



Полученные результаты позволили авторам [192] обосновать схему образования продуктов (Схема 1.59).

Схема 1.59

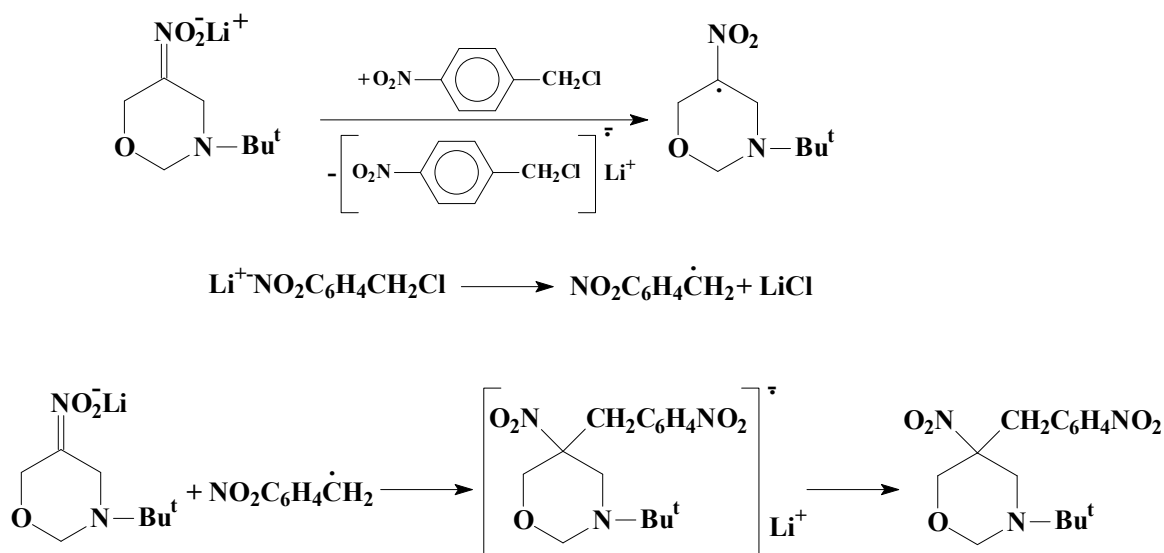


Доказано [193], что 5-нитро-3-алкил-1,3-тетрагидрооксазины аналогично 1,3-диоксанам могут вступать в реакцию с ПНБХ. В результате реакции образуются 5-нитро-5-(*n*-нитробензил)-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 82% и 5,5'-би(5-нитро-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазинил) с выходом 10%. В присутствии ингибиторов радикальных реакций и акцепторов

электронов выход продуктов падал до 40%. УФ-облучение значительно ускоряло взаимодействие, конверсия ПНБХ при этом составляла 95%.

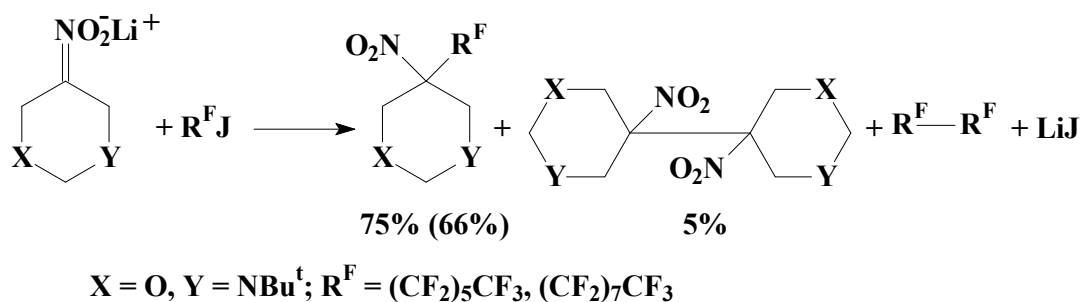
Полученные результаты в совокупности с ранее опубликованными данными [194, 195] позволили предложить схему образования продукта замещения (Схема 1.60) [192].

Схема 1.60

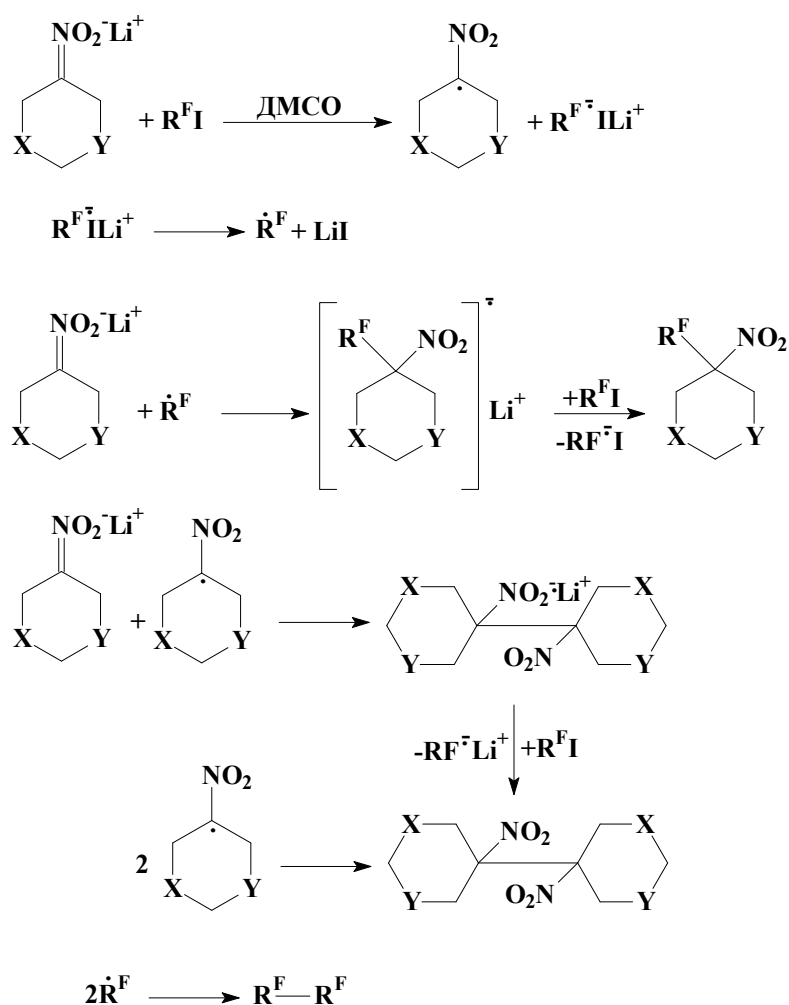


Литиевая соль 5-нитро-N-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина окисляется ПНБХ с образованием 5-нитро-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазин-5-ильных радикалов и анион-радикальной соли ПНБХ, которая неустойчива и быстро расщепляется с образованием LiCl и нитробензильного радикала, последний внедряется по двойной C=NO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> связи исходной литиевой соли и образует анион-радикал конечного продукта [192].

В ходе дальнейших исследований А.Г. Галеева, В.В. Зорин, и др. установили [196], что при взаимодействии литиевой соли 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с перфторгексил- и перфтороктилиодидами образуются 5-нитро-5-перфторгексил-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 75% или 5-нитро-5-перфтороктил-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 66%, а также 5,5'-би(5-нитро-3-*трет*.бутил-1,3-тетрагидрооксазинил) с выходом 5% (Схема 1.61). С ростом концентрации литиевых солей выход целевого продукта увеличивался. Реакция ускорялась при УФ-облучении.

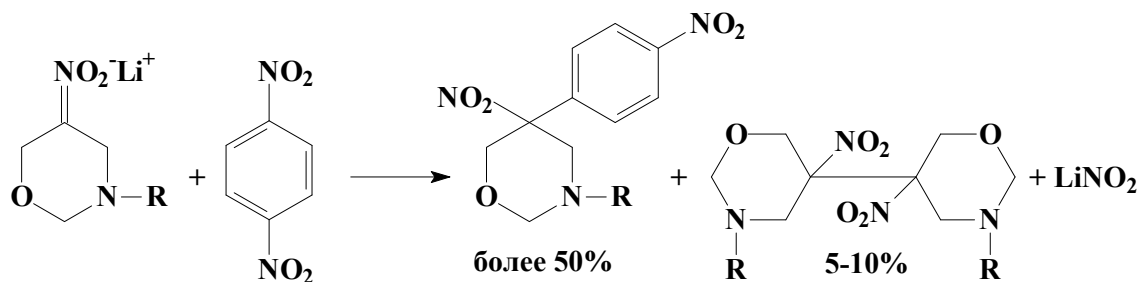


Полученные результаты позволили авторам предложить схему образования продуктов (Схема 1.62) [196].



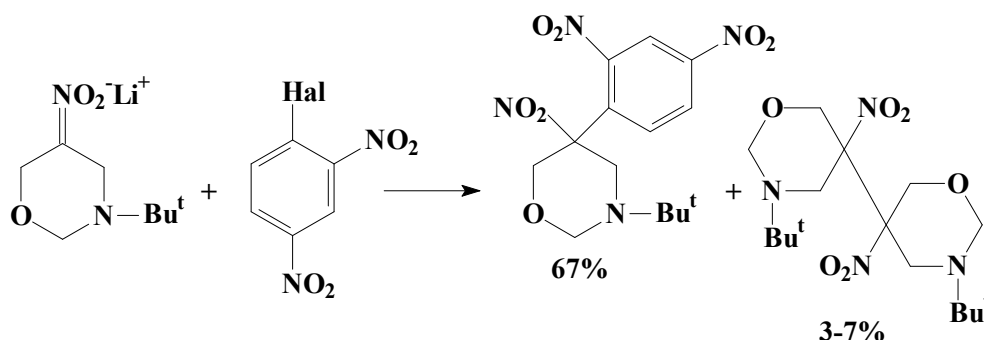
Также ими было установлено, что при взаимодействии литиевых солей 5-нитро-3-алкил-1,3-тетрагидрооксазинов с *n*-динитробензолом образуются 5-нитро-5-(4-нитрофенил)-3-алкил-1,3-тетрагидрооксазины с выходами более 50% (Схема 1.63) [192].



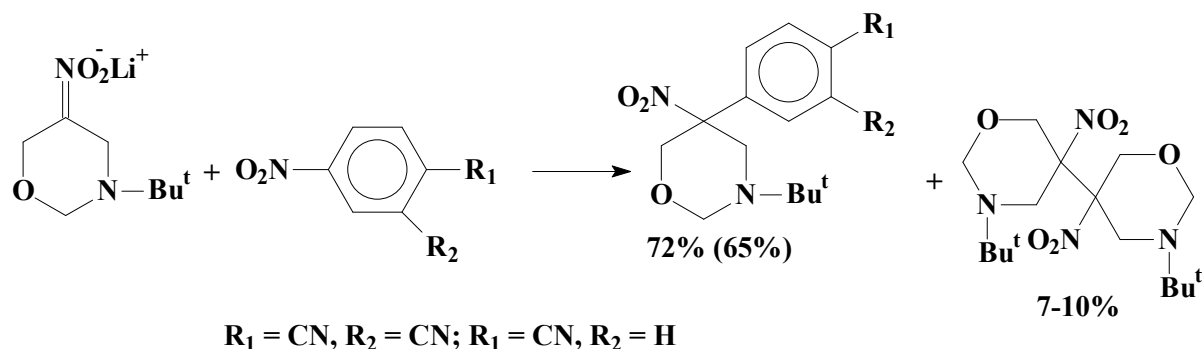


В отличие от *m*-динитробензола в тех же условиях при взаимодействии литиевой соли 5-нитро-1,3-тетрагидрооксазинов с галогензамещенными динитробензолами: 2,4-динитробромбензолом, 2,4-динитрохлорбензолом, 2,4-динитрофторбензолом происходило замещение атома галогена и образовывались 5-нитро-5-(2,4-динитрофенил)-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазин (67%), бициклический продукт с выходом 3–7 % (Схема 1.64) [192].

Схема 1.64

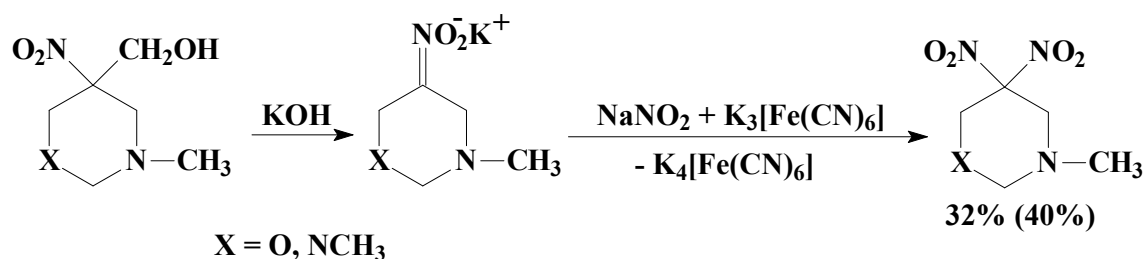


Было показано, что в результате реакции литиевой соли 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с 4-нитрофталонитрилом или *p*-нитробензонитрилом происходит замещение нитрогруппы в ароматическом кольце и образуются 5-нитро-5(3,4-дицианофенил)-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 72% или 5-нитро-5-(4-цианофенил)-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 65%, а также бициклическое соединение с выходом 7–10 % в расчете на литиевую соль (Схема 1.65) [192].



В 1995 г. В.В.Зориным с сотрудниками исследовано взаимодействие 5-нитро-5-гидроксиметил-3-метил-1,3-тетрагидрооксазина, 5-нитро-5-гидроксиметил-1,3-диметил-1,3-гексагидропиримидина с гексацианоферратом (III) калия. В результате были получены 5,5-динитро-3-метил-1,3-тетрагидрооксазин, 5,5-динитро-1,3-диметилгексагидропиримидин с выходами 32 и 40 % [197].

Схема 1.66



Совокупность полученных результатов показывает, что реакции, протекающие через стадии образования и превращения анион-радикалов, могут быть успешно использованы в органическом синтезе функциональных производных ацеталей [195], синтез которых другими методами весьма затруднителен.

### Алкилирование протонированных ароматических оснований замещенными

#### 1,3-дигетероциклоалканами

Региоселективность взаимодействия нуклеофильных углеродцентрированных радикалов с протонированными ароматическими основаниями, с образованием структурных изомеров определяют высокую синтетическую ценность реакций гомолитического алкилирования протонированных ароматических оснований. Это стимулировало В.В. Зорина,

Ю.Б. Зелечонка, А.Г. Галееву и др. изучить основные закономерности гомолитического алкилирования протонированных ароматических оснований 1,3-дигетероциклоалканами [198].

Установлено [199], что под действием системы  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ti}^{3+}$  из 1,3-диоксолана образуются радикалы с неспаренным электроном главным образом во 2-ом положении. Последние быстро реагируют с протонированным хинальдином образуя продукты алкилирования.

Было показано, что выход и соотношение продуктов алкилирования 1,3-диоксоланом определяется типом инициатора (Таблица 1.9) [200]. Для данной реакции была предложена схема образования продуктов (Схема 1.67).

Таблица 1.9 – Влияние типа инициатора на выход продуктов алкилирования

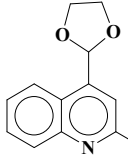
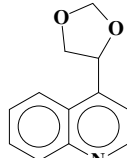
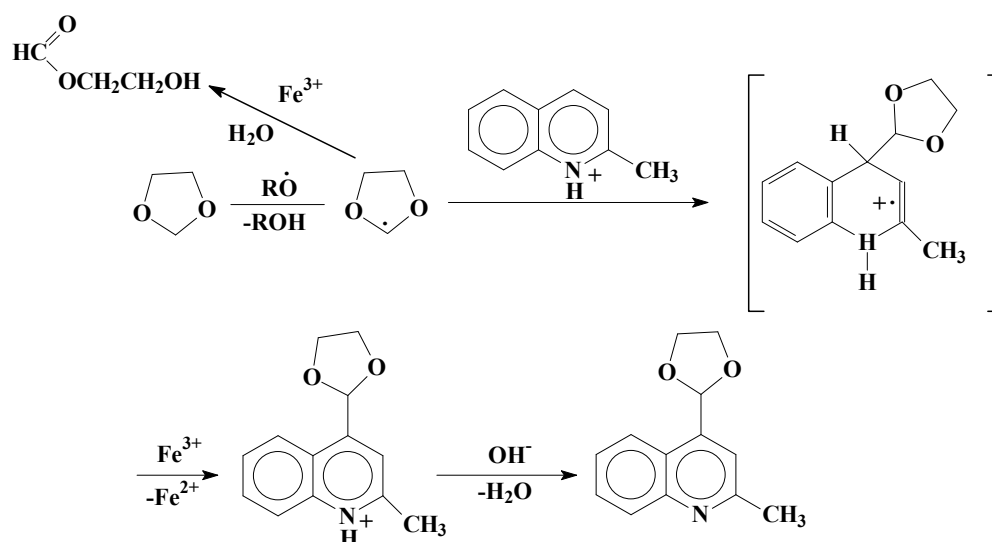
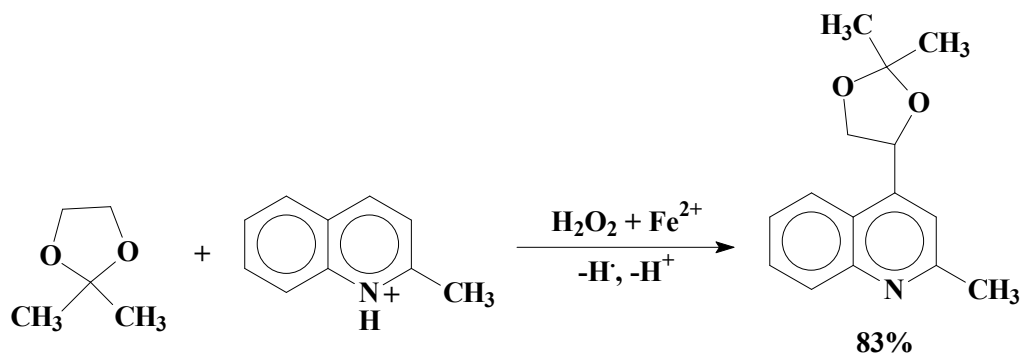
Инициатор, 0,03 моль	Выход продуктов алкилирования на прореагировавший хинальдин, %		Конверсия хинальдина, %
			
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$	35	35	70
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \text{FeSO}_4$	68	18	72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH} + \text{FeSO}_4$	76	14	63

Схема 1.67



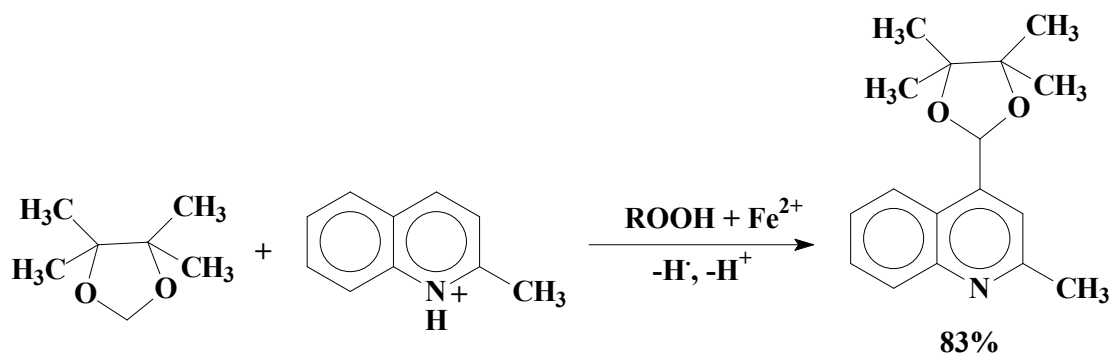
Установлено [201], что наличие заместителей существенно влияет на строение продуктов алкилирования. Так, при использовании 2,2-диметил-1,3-диоксолана образуется только один продукт (Схема 1.68).

Схема 1.68



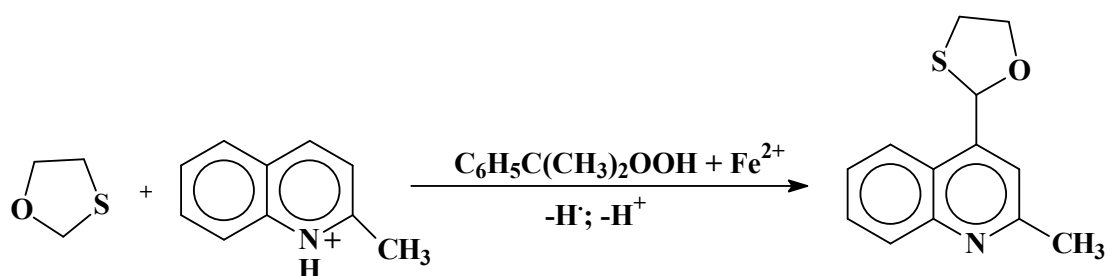
При алкилировании хинальдина 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксоланом также был выделен основной продукт (Схема 1.69) [201].

Схема 1.69



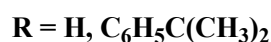
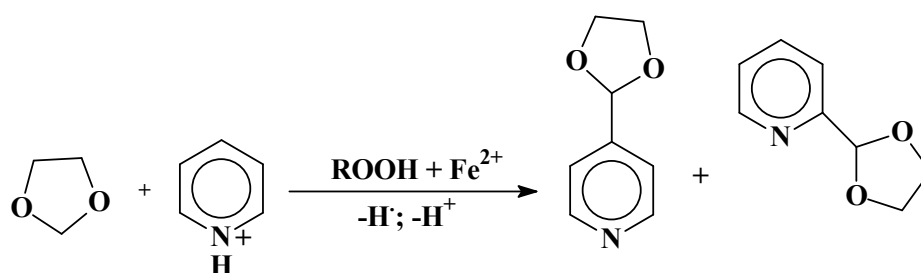
Таким образом, было показано, что отсутствие в диоксоланах активных атомов водорода в 4-ом и 5-ом положении приводит к образованию только одного продукта алкилирования [201]. Было установлено, что при замене 1,3-диоксолана на 1,3-оксатиолан в реакции с хинальдином образуется один продукт алкилирования (Схема 1.70) [202].

Схема 1.70



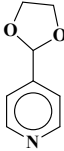
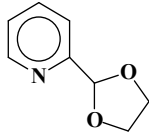
При алкилировании протонированного пиридина 1,3-диоксоланом образуются два изомерных продукта (Схема 1.71) [203].

Схема 1.71



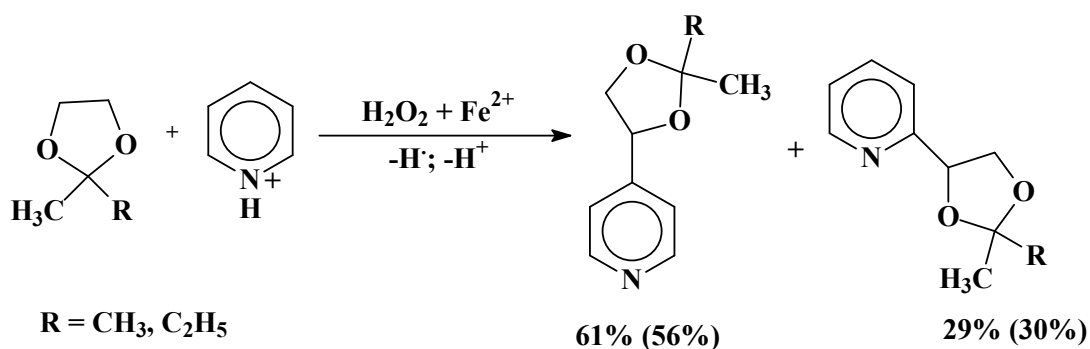
Установлено [203], что их соотношение также зависит от природы инициатора (Таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Зависимость соотношения продуктов от типа инициатора

Инициатор, 0,03 моль	Выход продуктов алкилирования на прореагировавший хинальдин, %		Конверсия пиридина, %
			
$H_2O_2 + FeSO_4$	38	11	33
$C_6H_5C(CH_3)_2COOH + FeSO_4$	65	15	30

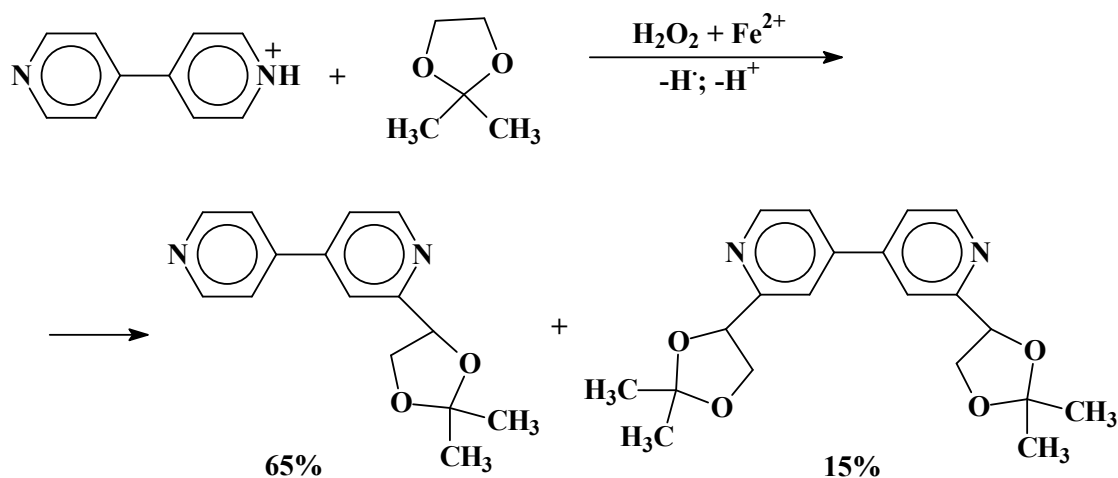
При алкилировании протонированного пиридина кетальми образуется два продукта (Схема 1.72) [201].

Схема 1.72



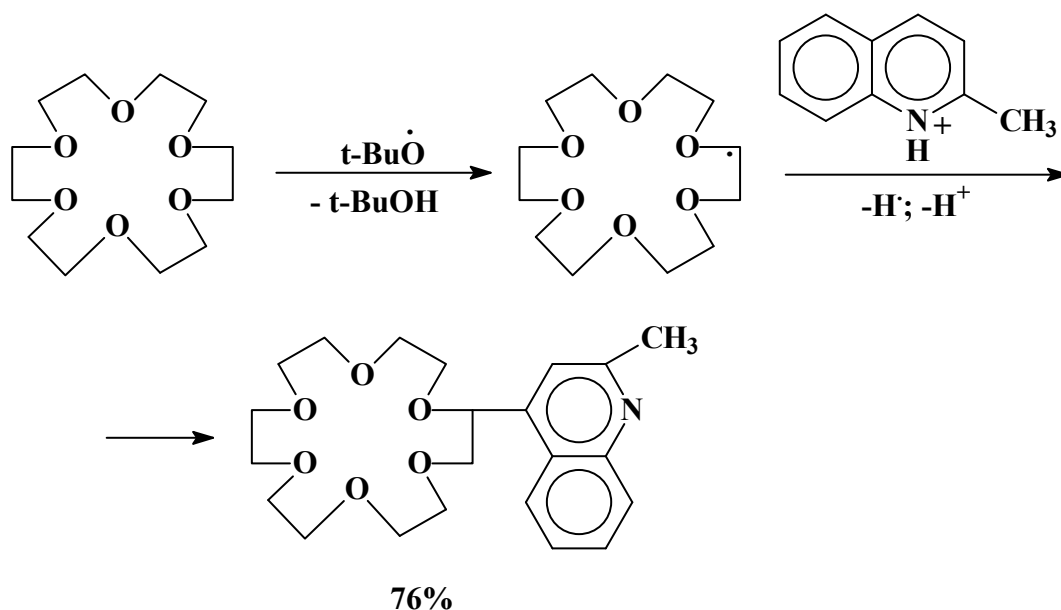
В работе [201] установлено, что при алкилировании 4,4'-дипиридила 2,2-диметил-1,3-диоксоланом образуются моно- и дизамещенные дипиридилы (Схема 1.73).

Схема 1.73



Этот метод был использован авторами [204] для синтеза хинальдин-содержащего краун-эфира (Схема 1.74).

Схема 1.74



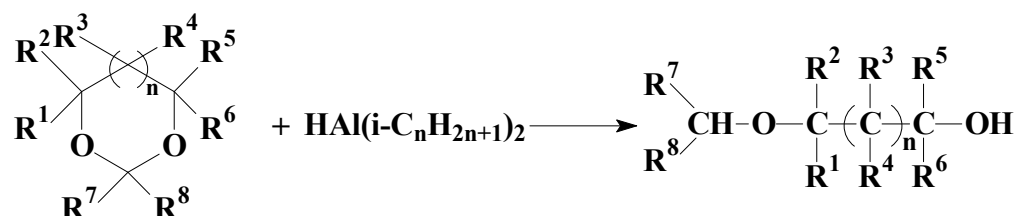
Итогом проведенных исследований по гомолитическому алкилированию протонированных гетероароматических ацеталей явились новые синтетические методы получения замещенных хинальдинов, пиридинов, 1,3-дигетероциклоалканов и др. [195].

## Реакции циклических ацеталей с элементарными соединениями

Научная школа академика Д.Л. Рахманкулова включала в себя исследования в области металлорганической химии циклических ацеталей. Изучение превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов и их гетероаналогов с Al-, Mg-, Si-органическими соединениями проводились Д.Л. Рахманкуловым и его учениками – С.С. Злотским, Е.А. Кантором с сотрудниками в 1985–2005 гг. [205].

В результате исследований было установлено, что диалкилалюминий-гидриды с высоким выходом (70–90 %) восстанавливают циклические ацетали и кетали до соответствующих моноэфиров гликолей (Схема 1.75) [206, 207].

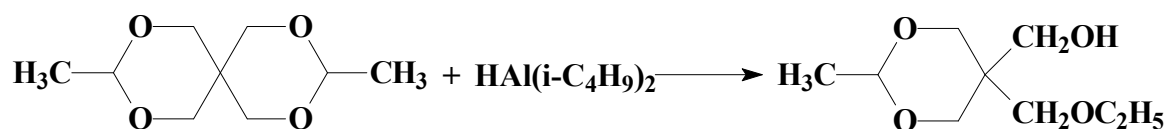
Схема 1.75



Здесь и далее:  $\text{R}^1 - \text{R}^8 = \text{H}$ , алкил, арил;  $n = 0, 1$ .

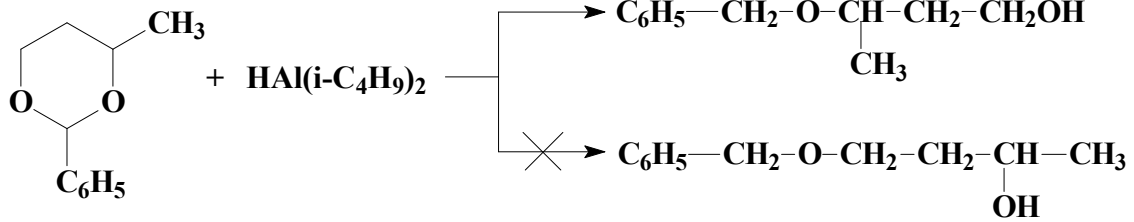
Лучшие результаты были достигнуты при использовании диизобутил- и диэтилпроизводных. А.А. Волковым, Э.Х. Кравцом под руководством С.С. Злотского обнаружено, что в спироацеталахпентозэритрита возможно разрушение одного цикла с образованием важных в практическом отношении 5-оксиметил-1,3-диоксанов (Схема 1.76) [208].

Схема 1.76



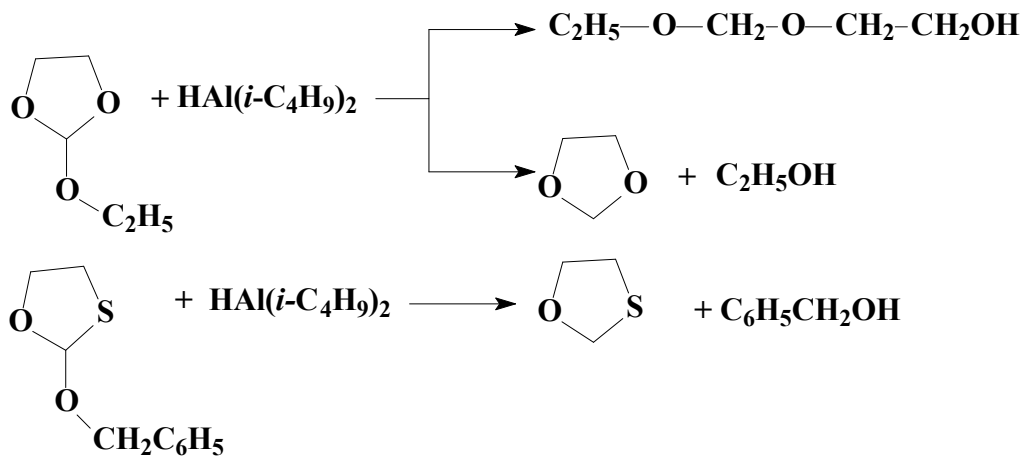
Заместители в 4-ом положении 1,3-диоксанового цикла исключают разрыв  $\text{C}_2\text{--O}_3$ -связи, что приводит к образованию с высокой селективностью соответствующих производных первичных спиртов (Схема 1.77) [209].

Схема 1.77



При сравнении действия диизобутилалюминийгидрида на ортоформиаты и их сернистые аналоги найдено, что алюминийорганические соединения реагируют по связям С–О активнее, чем по связям С–S (Схема 1.78) [210].

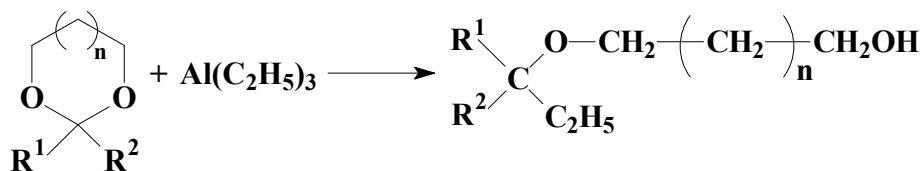
Схема 1.78



Экспериментально доказано, что в 2-этоксидиоксолане эндо- и экзоциклические связи С–О разрываются одновременно, тогда как в молекулах 2-бензилокси-1,3-окситиолана имеет место распад только по экзоциклической С<sub>2</sub>–О связи.

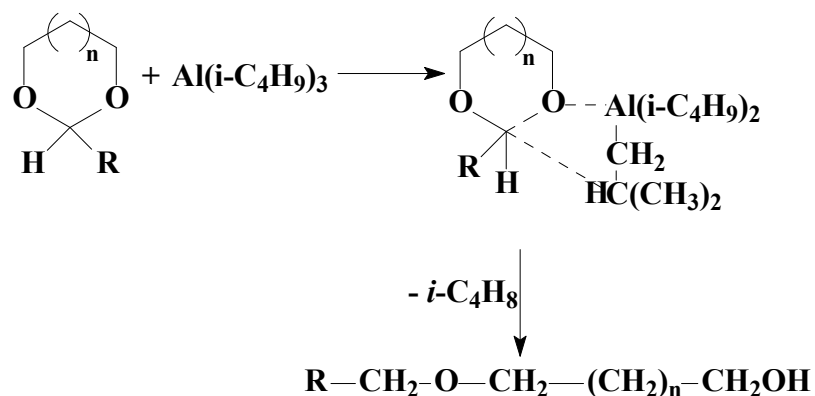
Особый интерес представляли результаты С-алкилирования циклических ацеталей триэтилалюминием. В лучших условиях выход соответствующих моноэфиров достигал 80–90 % (Схема 1.79) [211].

Схема 1.79



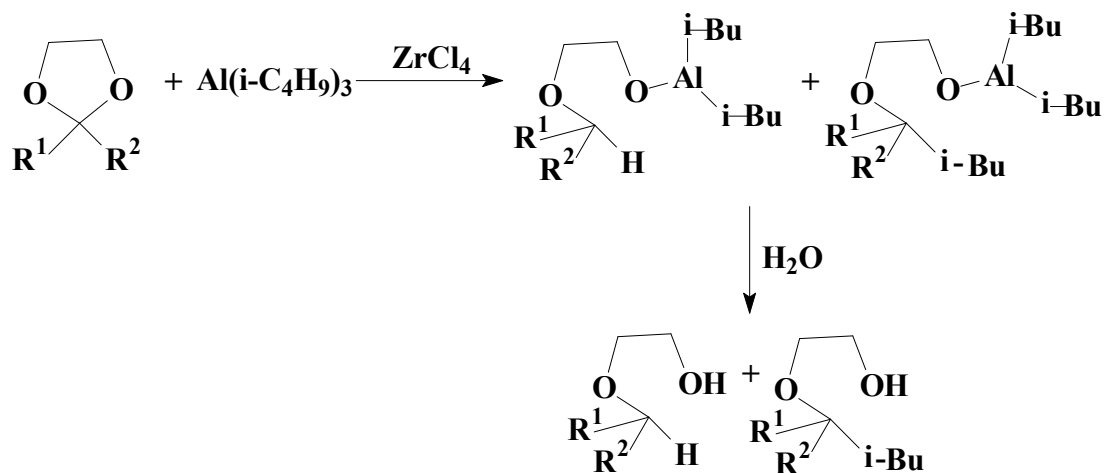
Было установлено, что в изученных условиях триизобутилалюминий выступает не как алкилирующий, а как гидрирующий реагент (Схема 1.80) [212].





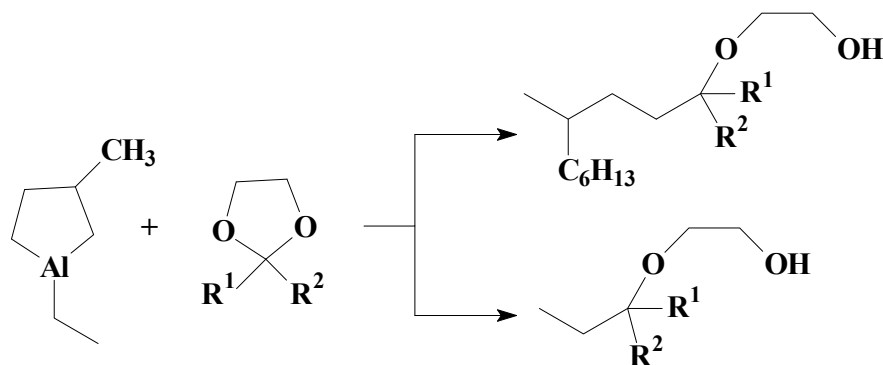
Полученные результаты стимулировали С.С. Злотского и О.С. Вострикову с сотр. подробно изучить реакции циклических ацеталей с триалкилаланами. Было установлено [213], что соединения ряда переходных металлов, в частности соли циркония, успешно катализируют расщепление циклических ацеталей триизобутилалюминием. В зависимости от числа и строения заместителей во втором положении гетероцикла реакция протекает как гидрирование или алкилирование (Схема 1.81).

Схема 1.81



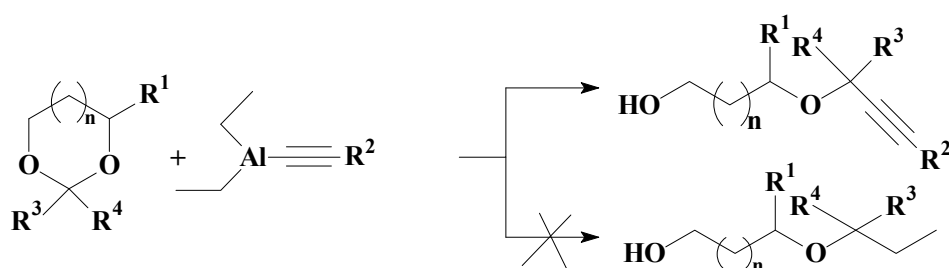
Замена изобутильного заместителя на объемную алкильную группу снижает выход продуктов алкилирования.

При замене триалкилаланов на алюмоциклопентаны С.С. Злотский и О.С. Вострикова с сотр. получили ранее не описанные моноэфиры гликолей с выходами 40–60 % (Схема 1.82) [214].



Алюмоорганическое соединение в этих условиях региоселективно расщепляется по стерически менее затрудненной эндоциклической связи Al–C. В реакциях ацеталей с алкинилдиалкилаланами были с высокой региоселективностью получены важные в практическом отношении ацетиленовые моноэфиры (Схема 1.83) [215].

Схема 1.83

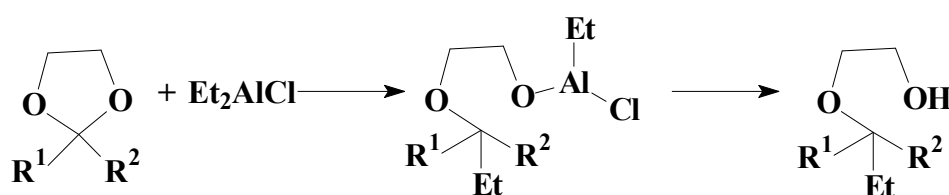


Замена углеводородных растворителей на хлорсодержащие позволила не только увеличить выход продуктов реакции, но также повысить региоселективность процесса [216].

В целом, в реакциях с циклическими ацеталами циклические алюмоорганические реагенты обладают большей активностью, чем 3-алкилаланы [217].

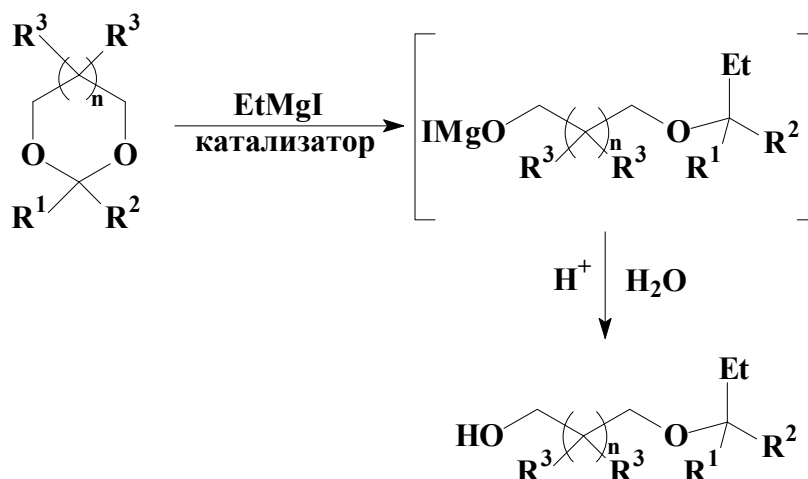
Алкилалюминий хлориды энергично разрушают циклические ацетали с образованием моноэфиров (Схема 1.84) [218–220].

Схема 1.84



Реагенты Гриньяра и триалкилсиланы аналогично ведут себя в реакциях с 1,3-диоксацикланами. Е.А. Кантором с сотр. установлено, что взаимодействие циклических ацеталей с растворами магнийорганических соединений приводит к расщеплению связи С-О и после гидролиза – к соответствующим моноэфирамдиолам (Схема 1.85) [221].

Схема 1.85



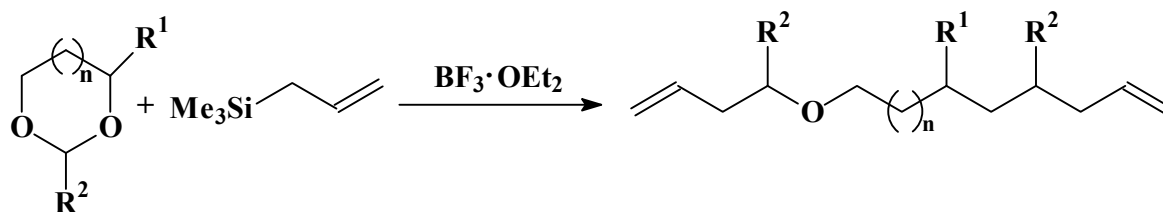
Максимальный выход продуктов восстановительного замещения наблюдался при использовании реактивов Гриньяра с углеводородной группой изостроения. Было установлено, что кислоты Льюиса и комплексные соединения Ti и Zr катализируют процесс и обеспечивают количественный выход соответствующих продуктов восстановления.

В присутствии кислот Льюиса триэтилсиланы разрушают циклические формали с образованием соединений, содержащих  $\text{Et}_3\text{Si}$ -группу (Схема 1.86) [222].

Схема 1.86



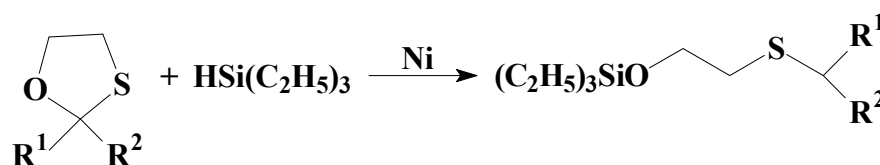
При использовании для расщепления циклических ацеталей неперделельных кремнийсодержащих органических соединений были получены диаллиловые эфиры с выходом 70–85 % [223].



Обнаружено [224], что пяти- и семизвенные цикланы активнее 1,3-диоксана. Алкильные и арильные заместители в 4-6-ом положениях цикла снижают реакционную способность субстратов.

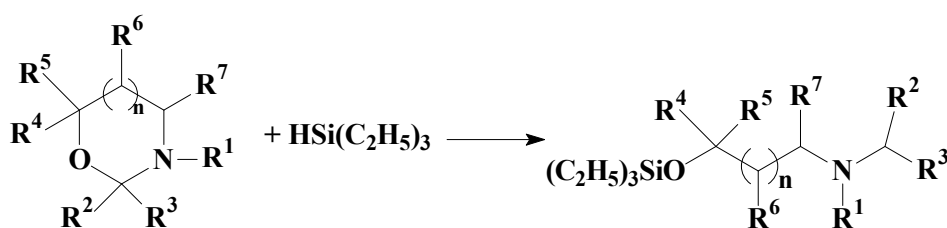
Реакции гидросиланов с серосодержащими соединениями весьма чувствительны к природе катализатора. Установлено [225–227], что лучший выход продуктов наблюдается при использовании восстановленного никеля в качестве катализатора (Схема 1.88).

Схема 1.88



При взаимодействии азотосодержащих гетероаналогов циклических ацеталей с триэтилсиланом основными продуктами являются 1-триэтилсилокси-(n+2)-(N,N-диалкиламино)алканы (Схема 1.89) [228, 229].

Схема 1.89



Гидросилилирование циклических аминоацеталей и соответствующих производных фурфурола в присутствии металлокомплексного катализатора бис(циклопентадиенил)цирконий дихлорида протекает в мягких условиях (70–80 °С) за 3–5 ч с выходом целевых триэтилсиллилпроизводных 75–85 % [230].

В результате изучения реакций циклоалканов с металлоорганическими соединениями были найдены новые способы синтеза синтезмоноэфиров, гликолей и их аналогов.

### **1.3 Основные направления практического применения циклических ацеталей, гетероаналогов и их производных**

#### **Успехи и достижения научной школы в области прикладной и нефтепромысловой химии**

В 70-х годах XX века в отечественном ТЭК остро встала проблема увеличения нефтеотдачи месторождений, эксплуатирующихся более 30-40 лет [231-233]. В первую очередь это касалось нефтяных районов Волго-Уральского региона (Республики Татарстан и Башкортостан, Самарская, Оренбургская, Пермская области и др.) [234-236].

Известные и широко используемые методы увеличения нефтеотдачи (МУН) включали применение многокомпонентных водных составов для обработки (промывки) призабойных зон с целью разрушения гипсо-углеводородных отложений и, как следствие, увеличения проницаемости пластов. В качестве основных компонентов промывочных жидкостей использовались минеральные и органические кислоты, ингибиторы коррозии, ПАВ и др. [237, 238].

В научной школе проф. Д.Л. Рахманкулов совместно с сотрудниками УГНТУ, специалистами в области добычи нефти В.И. Мархасиным, Б.И. Мастобаевым, С.Г. Конесевым и др. изучили и обосновали применение в качестве добавок-присадок к водным составам некоторых циклических ацеталей и их производных [239].

Д.Л. Рахманкулов с сотр. нашли, что растворитель для очистки призабойной зоны терригенных пластов в газовых скважинах, который представлял собой 1-5%-ный водный раствор 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) способен эффективно удалять фильтрат глинистого раствора [240]. Было установлено, что положительный эффект достигался за счет отсутствия у ДМД пенообразующей способности и склонности к образованию стойкой эмульсии. Этим ДМД выгодно отличался от широко применяемых в то время ПАВ – смеси оксиэтилированных алкилфенолов. Лучшие результаты были получены при использовании 3%-ного водного раствора ДМД, который в 2-2,5 раза эффективнее

удалял фильтрат глинистого раствора по сравнению с аналогичным раствором ОП-10.

Для повышения эффективности вытеснения нефти из пласта необходимо разрушать асфальтосмолопарафиновые вещества (АСПО) которые осаждаются на поверхности металла и забивают межтрубное пространство [241].

Д.Л. Рахманкулов с сотр. показали, что водные композиции, содержащие ДМД (концентрация 25-40 об. %) хорошо растворяют и удерживают в объеме в виде микроэмульсий частицы смол и асфальтенов. Это позволило повысить коэффициент извлечения нефти в 1,5-2 раза для терригенных и карбонатных коллекторов [242].

Известно, что АСПО накапливаются в призабойных зонах водонагнетательных скважин, что затрудняет процессы обводнения и приводит к снижению нефтеотдачи [243, 244]. В работах Д.Л. Рахманкулова с сотр. было установлено, что удаление АСПО водным раствором ДМД (концентрация 1-5%) в ряде случаев улучшало приемистость водонагнетательных скважин. Максимальный эффект достигался при последовательной обработке ствола скважины чистым ДМД, с последующим закачиванием 5%-ного водного раствор ДМД [245]. В лабораторных экспериментах было доказано, что ДМД в этих условиях проникал в нефть, и снижал ее вязкость. Под действием ДМД высокомолекулярные парафины и асфальтены растворялись за 2-3 часа, тогда как при использовании керосина для достижения аналогичного эффекта требовалось более 200 ч [246].

Был предложен состав для удаления АСПО, основными компонентами которого являлись диацетат этиленгликоля, диэтилформаль и 1,3-диоксолан. При его применении достигалась степень растворения АСПО более 85%, тогда как в этих условиях смесь керосина и  $CCl_4$  обеспечивала степень растворения АСПО на 50% [247]. Предложенный состав не содержал четыреххлористый углерод, выделяющий свободный хлор и хлористый водород, благодаря чему не происходило интенсивной коррозии технологического оборудования и загрязнения окружающей среды.

Эффективным оказалась замена  $CCl_4$  в известной композиции (керосин 80% :  $CCl_4$  20%) на различные производные 1,3-диоксана [248]. Использование этих реагентов обеспечивало степень растворения АСПО, более 70%, тогда как у прототипа она не превышала 50%.

Д.Л. Рахманкуловым с сотр. была получена на базе дешевого пиперилена смесь алкенил-1,3-диоксанов, которая на 94% разрушала АСПО. Промышленный реагент – смесь керосина и ацетона (65:35) - в этих условиях в 3 раза менее активен. Дополнительным преимуществом алкенил-1,3-диоксанов являлась низкая летучесть и взрывоопасность [249].

С целью расширения ассортимента реагентов, способных эффективно растворять АСПО, Д.Л. Рахманкуловым с сотр. рассматривались и другие классы органических веществ. Так, побочный продукт производства изопрена из ДМД - 4-метил-5,6-дигидро[2Н]пиран также оказался успешным растворителем АСПО. Было показано, что его применение приводит к разрушению АСПО и он имеет ряд преимуществ перед композицией керосин-ацетон [250].

Промышленные бис-амины также оказались способны на 75-85% растворять АСПО. Лучшие результаты были получены при использовании тетраметил- и тетраэтил-бис-аминов [251].

В работах Д.Л. Рахманкулова с сотр., посвященных квалифицированному использованию побочных продуктов нефтехимии отмечалось, что растворители, содержащие полихлоралканы и 1,3-диоксаны способны растворять АСПО на 85-90% за 1 час, однако образование  $HCl$  и увеличение скорости коррозии не позволяют рассматривать их в качестве промышленных реагентов [252, 253].

В процессах бурения для промывки и продувки скважин применяются многокомпонентные растворы и газообразные смеси [254]. Д.Л. Рахманкулов с сотр. предложили в качестве добавок в буровые растворы использовать некоторые циклические ацетали. Для промывки скважин, в условиях сероводородной коррозии, была доказана эффективность использования 4-фенил-1,3-диоксана (ФД) в диапазоне концентраций 0,05–0,1 % мас. Было установлено, что при

использовании ФД по сравнению с известными присадками скорость разрушения стали в условиях сероводородной коррозии, снижалась в 2-2,5 раза [255].

Применение 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана (МФД), усиливало смазочные и противоизносные свойства бурового раствора [256]. При этом антикоррозионные свойства промывочных жидкостей, содержащих МФД (концентрация 0,1-0,4%) на 80-90% выше, чем с добавкой ФД.

Было показано, что при использовании в качестве добавки – ДМД в концентрации 0,8-1,2 об. % улучшались смазочные и противоизносные свойства промывочных жидкостей при одновременном повышении антикоррозионных свойств [257]. Доказано повышение степени защиты металлов и оборудования от сероводородной коррозии на 90% по сравнению с традиционными ПАВ – ОП-10.

Д.Л. Рахманкулов с сотр. нашли, что кубовый остаток промышленного производства ДМД, содержащий оксиметил-1,3-диоксаны, может успешно применяться в качестве стимулятора растворения гипсово-углеводородных отложений [258]. Использование реагента, представляющего собой 8%-ный водный HCl с добавкой 0,25-0,3% кубового остатка повышало скорость растворения гипсово-углеводородных отложений в 3 раза (с 3,2 г/мин до 9,0 г/мин) и обеспечивало защиту от коррозии на 90–95 %.

Из приведенных данных следует, что положительный эффект в нефтепромысловой химии достигается при использовании водных и водно-органических растворов, содержащих циклические ацетали. В этой связи Д.Л. Рахманкуловым было проведено комплексное изучение кислотного гидролиза циклических ацеталей. Наиболее важные результаты в этой области были получены ведущим сотрудником научной школы проф. Е.А. Кантором. Реакции кислотного гидролиза являются ответственными за присутствие в кислых водных растворах циклических ацеталей спиртов и непредельных соединений. Последние способны на поверхности металлов образовывать защитные пленки. Органические гидроксилсодержащие соединения обладают поверхностно-активными свойствами и снижают пенообразование. Этим объясняется эффективность применения циклических ацеталей в нефтепромысловой химии.



В процессах бурения скважин и заводнения нефтяных пластов происходит внесение в пласт микроорганизмов различных физиологических групп, в частности сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ), продуцирующих в результате своей деятельности сероводород [259]. Их наличие вызывает большие проблемы при разработке нефтяных месторождений.

С целью расширения ассортимента реагентов, подавляющих рост сульфатовосстанавливающих бактерий Д.Л. Рахманкулов с сотр. предложили в качестве бактерицида водный раствор пропиламиноэтанола в концентрации 0,05–0,1 % мас. При его использовании происходило 100% подавление роста СВБ, тогда как известный реагент – акролеин в этих же условиях подавлял рост лишь на 63% [260]. Исследования показали, что для подавления жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий было целесообразно использовать ДМД, который при концентрации 0,01% позволял достигать 80% степени подавления роста СВБ [261].

Побочный продукт расщепления ДМД в изопрен – 4-метил-5,6-дигидропиран (МДГП) - также оказался хорошим реагентом для подавления роста СВБ [262]. При минимальной концентрации 0,001 г/л он подавлял рост сульфатовосстанавливающих бактерий на 78%.

Среди аналогов циклических ацеталей Д.Л. Рахманкулов с сотр. нашли вещества класса замещенных 1,3-оксазоциклоалканов, обладающие высокими бактерицидными свойствами [263]. Практически полное подавление роста СВБ достигалось при концентрации замещенных 1,3-оксазоциклоалканов 50–500 мг/л в воде, закачиваемой в пласт.

Кроме того, эти реагенты и МДГП предотвращали сероводородную и микробиологическую коррозию, что позволяло в 2-3 раза сократить частоту аварийных ситуаций при эксплуатации нефтепромыслового оборудования.

3-Циклогексил-5-хлорметил-1,3-оксазолидин показал 100% степень подавления СВБ при концентрации 0,1% мас., тогда как при использовании прототипа – 2,4-дихлорфенола, степень подавления не превышала 56% [264].

Из приведенных данных следует, что замещенные 1,3-дигетероциклоалканы благодаря способности хорошо совмещаться с водно-органическими средами и растворять смолы и нефтеполимеры, представляют значительный интерес в качестве реагентов и компонентов в нефтепромысловой химии. Соединения этого ряда способны подавлять рост СВБ, что дополнительно определяет их преимущества по сравнению с известными материалами.

### **Ингибиторы коррозии металлов**

Разработка способов торможения коррозионных процессов и защиты металлоконструкций и оборудования от окислителей окружающей и технологических сред остается по сей день актуальным направлением исследований. В промышленно развитых странах потери металлов от коррозионного разрушения составляют около десятой части национального дохода [265]. Опыт эксплуатации технологического оборудования и трубопроводов нефтегазовых и нефтехимических объектов показывает, что одним из наиболее эффективных методов повышения их коррозионной стойкости является ингибирование контактирующих с металлом агрессивных сред. Преимуществом ингибиторной защиты является возможность при небольших капитальных затратах значительно замедлять процессы коррозионного разрушения металла. Для долговечной и бесперебойной работы оборудования необходимо обеспечить высокую эффективность ингибитора, в условиях колебания состава технологических сред, температурных условий, ужесточения экологических требований и т.п. Все это требует постоянного обновления ассортимента ингибиторов коррозии. Кроме того, в настоящее время актуальным становится получение многофункциональных ингибиторов, например, ингибиторов-бактерицидов, нейтрализаторов сероводорода и др. [266].

Эффективность ингибитора определяется, в частности, его способностью образовывать на металлической поверхности достаточно сплошные эластичные покровные пленки, устойчивые в условиях воздействия механических нагрузок на узлы оборудования (коррозия под напряжением), а также активно препятствовать

протеканию анодного и катодного процессов саморастворения металла. При правильном выборе ингибитора и технологии его применения удастся на 90 % и более снизить скорость коррозии конструкционных материалов и, тем самым, значительно повысить надежность и долговечность защищаемого оборудования без существенного вмешательства в производственный процесс.

Процессы коррозионного разрушения металлов, соприкасающихся с двумя несмешивающимися жидкостями, исследовал академик В.А. Кистяковский, который показал, что коррозия металла в углеводородной жидкости системы «электролит – бензин (нефть)» вызывается, в конечном счете, действием содержащей ионы соли воды. В присутствии сероводорода на поверхности металла также протекает электрохимическая коррозия. Исследования механизма действия сероводорода на коррозионные процессы были обобщены в работе [267].

В Уфимском нефтяном институте в 1970-е годы под руководством профессора Э.М. Гутмана проводились исследования процессов коррозии металлов под напряжением [268]. Э.М. Гутман стал одним из ведущих специалистов в этой области, в научном мире он получил широкую известность как автор оригинальных работ по теории механохимических явлений и коррозии металлов. Под руководством Э.М. Гутмана на кафедре «Технология металлов» Уфимского нефтяного института сформировалась научная школа, давшая значительный импульс дальнейшим исследованиям разработки способов защиты металлов от коррозии [269].

Результаты исследований, полученные Э.М. Гутманом с сотр., нашли свое развитие и продолжение в научной школе Д.Л. Рахманкулова «Разработка, организация производства и эффективного применения ингибиторов коррозии, систем защитных покрытий, различных реагентов для процессов добычи, транспорта и хранения нефти и газа и других малотоннажных химических продуктов и реактивов» [270]. Целью создания научной школы стала острая необходимость в разработке ингибиторов коррозии нового поколения на основе различных гетероатомных соединений, сырьем для которых являлись побочные продукты и отходы нефтехимических предприятий Республики Башкортостан.

Сотрудники научной школы осуществляли анализ запросов промышленных объектов, проводили научные изыскания, экспериментальные исследования, испытания на ингибиторную активность полученных линейных и циклических гетероатомных соединений, подбирали составы ингибиторов, осуществляли их испытания на нефте- и газопромыслах [271].

Представители научной школы Д.Л. Рахманкулова в области ингибиторов коррозии: Д.Е. Бугай, Л.З. Рольник, Е.А. Кантор, А.И. Габитов, В.Н. Зенцов, Т.Т. Терегулова, А.В. Лаптев, А.В. Тюрин, М.В. Голубев, И.В. Голубева, М.В. Ханченко, Ю.Н. Эйдемиллер Л.Е. Каштанова, И.В. Колобов, Р. Э. Хаердинов и др. впоследствии стали кандидатами и докторами наук, преподавателями вузов Башкирии. Полученный в научной школе организаторский и теоретико-экспериментальный опыт позволил им возглавить собственные научные направления, продолжить развитие исследований по разработке и совершенствованию составов отечественных ингибиторов коррозии.

Одной из первых важных работ в направлении получения ингибиторов на основе производных циклических ацеталей в качестве перспективных целевых компонентов ингибирующих составов стала работа А.И. Габитова. Из множества синтезированных соединений он выделил замещенные ацетали с наиболее высоким защитным эффектом: производные 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана, 4-алкоксиметил-1,3-диоксоланов, ди(4-метиленокси-1,3-1,3-диоксолан)изобутилена, 4-метилен(N-метиламиноэтанол)-1,3-диоксолана, 4-фенилоксиметил-1,3-диоксолана, 4-(4-метилфенокс)метил-1,3-диоксолана и др. В качестве высокоэффективного ингибитора была предложена композиция на основе 4,4-диметил-1,3-диоксана [272]. На основе исследований 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, полученного конденсацией  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в условиях кислотного катализа с дополнительным введением в реакционную массу эмульгатора с целью увеличения выхода целевого продукта до 97%, была разработана технология его получения на опытно-промышленной установке [273].

Оценка защитных свойств синтезированных ацеталей и их аналогов осуществлялась путем коррозионно-механических испытаний, а также по

поляризационным кривым, снятым в неингибированной и ингибированной среде NACE (5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + 3,4 г/л H<sub>2</sub>S). Механизм ингибирования коррозионно-механического разрушения низколегированных сталей определялся высокими адсорбционными свойствами ацеталей и их аналогов, а также эффективным торможением ими катодной реакции водородной деполяризации.

В результате исследований установлено, что синтезированные ацетали и их аналоги являются эффективными ингибиторами механохимической коррозии низколегированных сталей в кислых сероводородсодержащих минерализованных средах за счет адсорбционного блокирования коррозионно-уязвимых участков металла. Опытно-промышленные испытания разработанных ингибиторов показали повышение коррозионно-механической прочности технологического оборудования, в среднем, в 1,5 раза.

Таким образом, замещенные 1,3-диоксаны и 1,3-диоксоланы существенно снижают скорость коррозии в минерализованной воде, эффективны против кислотной коррозии и сульфидного растрескивания трубной стали.

В работе [274] показано, что смесь пяти- и шестичленных циклических ацеталей с нонил-, децил-, аллил- и металилгруппами обладает способностью ингибировать сульфидное растрескивание и коррозионную усталость трубных сталей, поскольку присутствие углеводородного радикала дополнительно гидрофобизирует поверхность металла (Таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Защитный эффект ацеталей (сталь 20, концентрация 100 мг/л)

Класс соединений	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
Диметилдиоксаны (ДМД)	63,3	54,3	26,9
Диметил оксиметилдиоксаны (ДМОД)	51,8	69,7	29,7
Гидроксипропилдиоксаны (ГПД)	65,2	72,3	31,2
Метилбутандиолы (МБД)	76,8	63,8	35,1
Метилтетрагидропираны (МТГП)	40,0	49,2	29,7
Метилдигидропираны (МДГП)	50,8	72,3	31,2

На способность проявлять защитный эффект от коррозии под напряжением исследованы гетероатомные соединения класса замещенных 1,3-диоксоланов, оксазинов и фуранов (Таблица 1.12). Механизм их защитного действия заключается в образовании на поверхности металла эластичных адсорбционных слоев, способных выдерживать действие статических, динамических и циклических нагрузок. На основе проведенных исследований запатентован ингибитор коррозии «Реакор-1».

Таблица 1.12 – Защитный эффект замещенных гетероциклов (сталь 20, концентрация 100 мг/л)

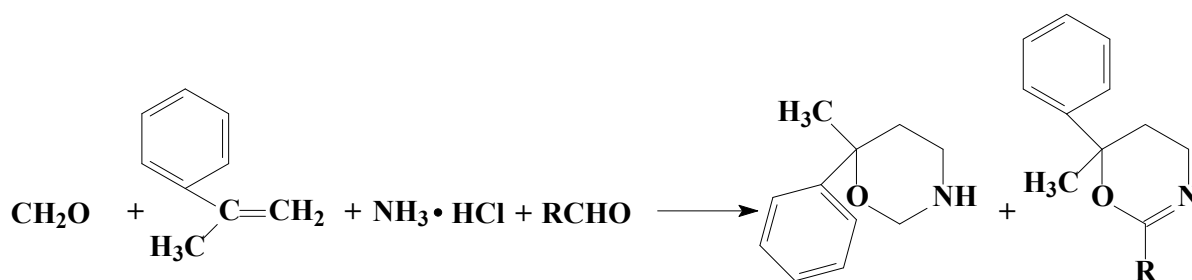
Соединение	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
4-Аллилоксиметил-1,3-диоксолан (АОД)	61,1	96,5	36,2
4-Децилоксиметил-1,3-диоксолан (ДОД)	62,3	97,2	37,1
Ди(4-метиленокси-1,3-диоксоланизобутилен (ДИ))	65,5	95,5	31,0
2-Аллилоксиметилтетрагидрофуран (АОФ)	56,7	96,6	36,2
4-Метилен(N-метиламиноэтенол)-1,3-диоксолан (МД)	64,7	96,3	31,6
<i>o</i> -[(Тetraгидрофурил-2)метил]-N-(3'-изоцианато-4'-метил)фенилкарбомат (КБ)	71,9	97,2	34,7
3,6-Диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (ОА-1)	63,8	93,1	28,3
3,6-Диметил-2-изобутил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (ОА-2)	64,0	97,6	32,8

Кроме изученных замещенных ацеталей и их гетероаналогов, перспективными соединениями, проявляющими ингибирующие свойства, оказались 3-метилбутандиол-1,3; 4-метилтетрагидропиран; 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран и др., многие из которых вошли в состав ингибирующих композиций, защищенных патентами [275]. Изучение кинетики электродных процессов показало, что соединения, относящиеся к диоксанам и пиранам, являются

ингибиторами катодного типа, а 3-метилбутандиол-1,3 – катодно-анодного типа. Механизм защитного действия этих соединений обуславливается хемосорбцией диоксанов на металлической подложке, физической адсорбцией пиранов и специфической адсорбцией 3-метилбутандиола-1,3. Все соединения в большей или меньшей степени приводят к инверсии лимитирующей стадии выделения водорода на поверхности металла, в результате чего превалирует стадия замедленного разряда. Это значительно снижает окклюзию водорода и, как следствие, охрупчивание металла [276].

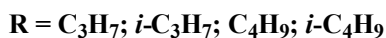
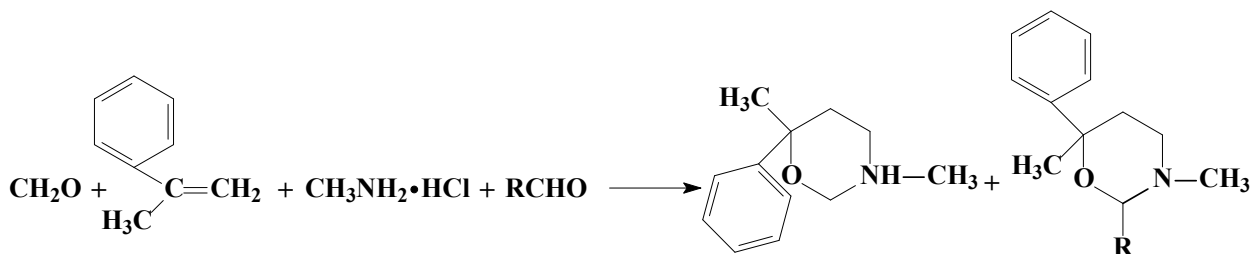
Одним из достаточно простых способов получения перспективных ингибиторов коррозии из доступного нефтехимического сырья является синтез 1,3-оксазинов. Так, синтез 2-алкил-6-метил-5,6-дигидро-1,3-оксазинов осуществляли по Схеме 1.90 [277]:

Схема 1.90



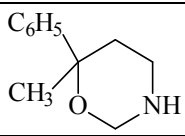
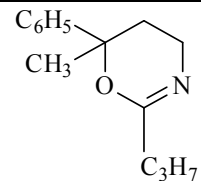
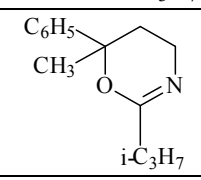
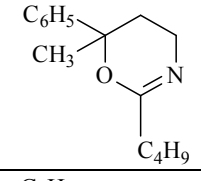
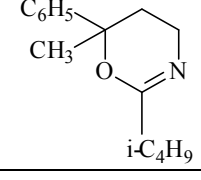
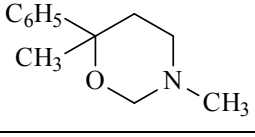
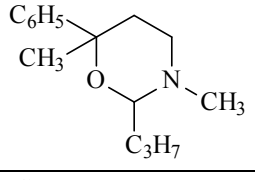
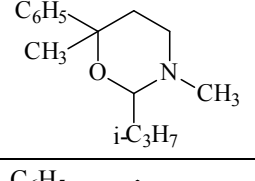
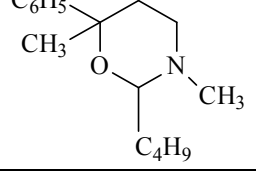
При использовании вместо хлористого аммония метиламингидрохлорида, происходит образование тетрагидро-1,3-оксазинов (Схема 1.91) [278].

Схема 1.91



При проведении испытаний на ингибирующую активность все образцы 1,3-оксазинов показали высокий защитный эффект (Таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Защитный эффект 1,3-оксазинов (0,75% мас.)

Замещенные 1,3-оксазины	Защитный эффект, %	
	Сталь 40	Сплав Д16Т
	96	98
	94	96
	90	94
	89	93
	87	91
	94	96
	92	93
	90	91
	87	90

Разработан технологический регламент получения 6-метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазина, промышленные испытания которого показали защитный эффект около 94–95 %.

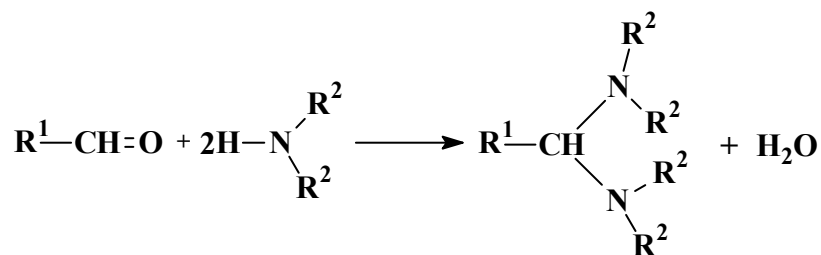


Кроме замещенных 1,3-диоксациклоалканов, в научной школе Д.Л. Рахманкулова исследовались на ингибирующую способность и другие классы органических соединений, такие как силаны [279],  $\beta$ -аминоалканола, производные бензимидазолов, бисдиэтиламинопроизводные, метиловые эфиры замещенных 1,4-диоксан-2-карбоновых кислот [280], синтетические жирные кислоты [281], кетосульфиды [282].

Среди более чем 20 исследованных индивидуальных кетосульфидов, лучшие адсорбционные и защитные свойства проявили: 3-метил-5-тиогексан-2-он (КСФ1), 3-метил-5-тиогептан-2-он (КСФ2), 3,6-диметил-5-тиогептан-2-он (КСФ3), триметил-7-тиобицикло-[2,2,2]-октан-2-он (КСФ4), 3,7-диметил-5,7-диметил-5-тиононан-2,8-дион (КСФ5). В присутствии КСФ1-КСФ5 на поверхности стали формируются защитные пленки, надежно экранирующие ее от негативного воздействия коррозионной среды и стойкие в условиях механического напряжения металла. У соединений КСФ1-КСФ4 и КСФ5 обнаружен различный механизм взаимодействия с поверхностью металла. Так, КСФ1-КСФ4 адсорбируются на углеродистой стали за счет донорно-акцепторного взаимодействия активных центров молекул с катионами железа, а соединение КСФ5 – путем электростатического взаимодействия его молекул с катионами железа на поверхности стали. КСФ1-КСФ4 характеризуются энергетическим эффектом торможения коррозии, а КСФ5 вызывает проявление блокировочного эффекта торможения.

На основе полученных кетосульфидов созданы ингибиторы коррозии «Реакор-6», «Реакор-9», «Реакор-13» (Таблица 1.14), проявляющие в коррозионных средах, имеющих различную минерализацию и содержание сероводорода, более высокую защитную активность по сравнению со многими промышленными ингибиторами [266, 273].

Р.А. Рахимкуловым была изучена реакция аминирования масляного альдегида и 2-этилгексенала алифатическими вторичными аминами (Схема 1.92) [283], которая легла в основу получения серии ингибиторов, таких как ИК-35-90, ИК-36-90, защитный эффект которых в среде НАСЕ составил 88–92 %.



где  $R^1, R^2$  – алкил, алкенил.

Таблица 1.14 – Защитный эффект ингибиторов на основе кетосульфидов

Ингибитор	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
Реакор-6	93,0	91,4	31,2
Реакор-9	99,0	96,7	33,9
Реакор-13	95,3	95,4	30,2

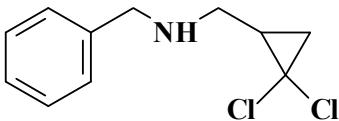
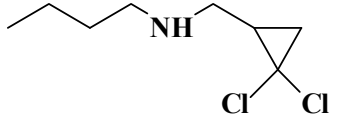
Большой объем экспериментальных исследований, обобщенный в [284], позволил определить рациональные пути синтеза наиболее перспективных ингибиторов коррозии. Найдено, что 2,4,8,10-тетраоксоспиро-5,5-ундекан, 5-метил-5-ацетил-1,3-диоксан, изобутил-(2-триметилсилокси(этил)циклогексан-2-он,1-ил)-метиламин и композиция на основе пиранов и алкилимидозолинов являются высокоэффективными ингибиторами общей коррозии, препятствуя коррозионно-механическому разрушению низколегированных сталей в сероводородсодержащих минеральных средах.

На основе исследований ингибирующей активности высокомолекулярных синтетических жирных кислот и их смесей разработаны новые составы ингибиторов [281]. Перспективным направлением создания новых ингибиторов стала разработка композиций на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов, среди которых наибольшую эффективность проявили: тетраметилметилендиамин (ТММДА), комплекс ТММДА фосфорнокислый +  $ZnCl_2$ , комплексы 1,2,4-бистриазолилметана с  $NiCl_2$  и  $ZnCl_2$  [20].

Проведенные в научной школе Д.Л. Рахманкулова и Д.Е. Бугая масштабные теоретические и экспериментальные исследования легли в основу ряда коллективных монографий [285–288].

В настоящее время в связи с появлением новых требований к ингибиторам коррозии, необходимостью их индивидуального выбора и др., исследования в этой области продолжаются. Так, среди недавних исследований можно отметить работу, в которой на основе карбо- и гетероциклических соединений разработаны ингибиторы коррозии для водооборотных систем нефтехимических предприятий. Наибольшую степень защиты проявили соединения, содержащие 2,2-дихлорциклопропановый фрагмент в комплексе с солью переходного металла (Таблица 1.15).

Таблица 1.15 – Защитный эффект замещенных *гем*-дихлорциклопропанов [289]

Соединение	Степень защиты, %		
	pH = 0	pH = 4	pH = 7
	71	62	52
	79	74	70

Один из полученных ингибиторов (МС-2) рекомендован для защиты оборудования при высокой коррозионной агрессивности оборотной воды, а второй (МС-1), проявивший наряду с достаточно высокой степенью противокоррозионной защиты (87%) высокую биоцидную активность, рекомендован для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов [290]:



## Гербицидная и фунгицидная активность замещенных 1,3-диоксациклоалканов и гем-дихлорциклопропанов

В агропромышленном комплексе широко используются химические средства защиты растений, такие как гербициды и регуляторы роста растений [291]. В этой связи поиск новых биологически активных соединений, способных увеличить урожайность сельскохозяйственных культур, является важной и актуальной задачей органического и нефтехимического синтеза.

В научной школе Д.Л. Рахманкулова испытания на гербицидную активность проводили в лаборатории препаративных форм и биологических испытаний «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений» (НИТИГ) по методике первичного скрининга новых продуктов органического синтеза.

Оценку гербицидной активности препаратов проводили в лабораторных условиях на проростках двудольных и злаковых растений. В качестве эталона использовали известный гербицид Октапон-экстра, который зарегистрирован и включен в список пестицидов, разрешенных для применения на территории Российской Федерации [292-294]. Соединения, проявившую наибольшую гербицидную активность, представлены в Таблице 1.16.

Испытания химических соединений на фунгицидную активность проводили методом культивирования фитопатогенных грибов *Helminthosporium sativum*, *Fusarium culmorum* и *Alternaria alternata* на плотной питательной среде (картофельно-глюкозный агар) в присутствии испытуемого соединения (Таблица 1.17). В качестве эталона выступал известный фунгицид ТМТД (тетраметилтиурамдисульфид).

Подавление роста колонии грибов в посевах, обработанных исследуемыми растворами, определяли по формуле:

$$R = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$$

где  $R$  – подавление прорастания спор, %;  
 $C_0$  – прорастание спор в контроле, мм;  
 $C$  – прорастание спор в опыте, мм.

Таблица 1.16 –Гербицидная активность синтезированных соединений

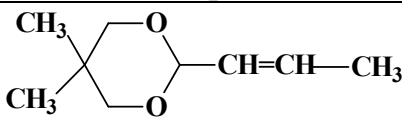
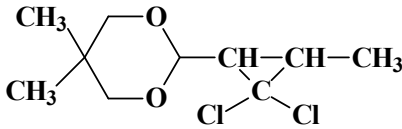
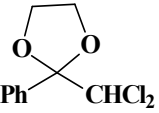
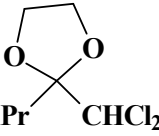
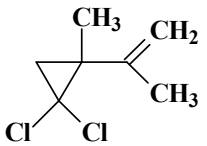
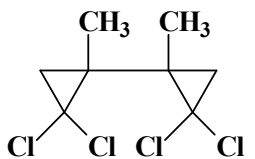
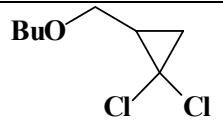
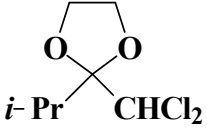
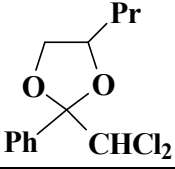
Препарат	Ингибирование длины побега (%)	Ингибирование массы побега (%)
Контроль	-	-
	38	14
	43	29
	89	87
	67	77
	29	8
	32	8
	61	5
Октапон 20% д.в.	55	28

Таблица 1.17 –Фунгицидная активность замещенных 1,3-диоксоланов

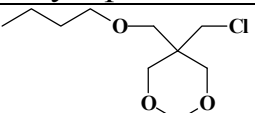
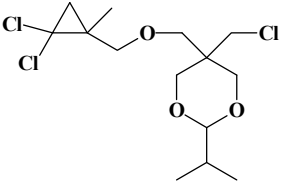
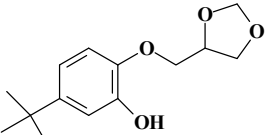
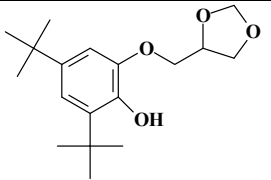
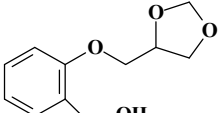
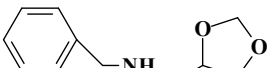
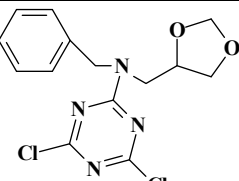
Соединение	Подавление роста, %		
	<i>F.culmorum</i>	<i>H.sativum</i>	<i>A. alternata</i>
	13	38	54
	27	66	49
$(\text{CH}_3)_2\text{NCSSCN}(\text{CH}_3)_2$ S S (ТМТД)	74	100	94

Из Таблицы 1.17 видно, что относительно высокой фунгицидной активностью по отношению к *Helminthosporium sativum* обладает 2-фенил-4 пропил-1,3-диоксолан, подавляя развитие гриба на 66%. По отношению к *Alternaria alternata* исследуемые соединения также проявляют достаточно высокую фунгицидную активность, по сравнению с *Fusarium culmorum*.

### Цитотоксичность замещенных 1,3-диоксациклоалканов

С.С. Злотским с учениками была оценена цитотоксичность ряда циклических ацеталей (Таблица 1.18) [295].

Таблица 1.18 – Цитотоксичность замещенных 1,3-диоксациклоалканов

Соединение	Макс. тестируемая концентрация, мкМ	% цитотоксичности при макс. концентрации	ЦК50, мкМ
Туберцидин	30	86	1,07
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30
	30	нетоксично	> 30

Испытания проводили в ЗАО «Исследовательский институт химического разнообразия» (г. Химки). Для исследований применялись клетки карциномы простаты человека D145. В качестве контроля использовали туберцидин. В качестве количественного параметра использовали величину ЦК50, соответствующая концентрации вещества, при которой погибает 50% клеток:

$$\% \text{ Инг} = [(L_{\text{ноз}} - L_{\text{экс}}) / (L_{\text{ноз}} - L_{\text{отр}})] \cdot 100\%$$

где  $L_{\text{ноз}}$  – положительный контроль, люминесценция в ячейках с клетками без вещества;

$L_{\text{отр}}$  – отрицательный контроль, люминесценция в ячейках со средой без клеток;

$L_{\text{экс}}$  – люминесценция в ячейках с веществом в определенной концентрации.

В ходе эксперимента установлено, что все соединения не проявляют цитотоксичности в указанном диапазоне концентраций. Это доказывает, что 1,3-диоксациклоалканы не представляют угрозы для живых организмов и на их основе могут быть созданы гербицидные препараты и другие биологические средства защиты растений.

Полученные в научной школе Д.Л. Рахманкулова реагенты и композиции для различных отраслей экономики, защищенные авторскими свидетельствами и патентами, представлены в Таблице 1.19.

Таблица 1.19 – Результаты научной школы в 1970–2000 гг.

Область применения	Кол-во авторских свидетельств, патентов
Защита от коррозии	22
Флотация угля и руды	20
Пластификаторы и стабилизаторы	19
Растворители и компоненты ЛКМ	15
Реагенты для увеличения нефтеотдачи	11
Реагенты для удаления АСПО	11
Бактерициды для подавления СВБ	7
Гербициды и регуляторы роста растений	7
Присадки к топливам	5

#### **1.4 Становление и развитие научной школы по истории науки и техники**

Д.Л. Рахманкулов важнейшим делом своей жизни считал необходимым сохранение научного и исторического наследия. В середине 1990-х гг. он создал в УГНТУ научную школу «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела», основной задачей которой стало исследование становления и развития промышленных предприятий, научно-исследовательских организаций, образовательных учреждений России и стран СНГ. Большая часть фундаментальных исследований научной школы была посвящена истории науки, образования и промышленности Республики Башкортостан [296].

Научная школа создавалась в непростой для нашей страны, в том числе и Башкирии, период, когда закрывались научно-исследовательские институты, не работали многие промышленные установки, из-за нехватки ресурсов простаивали предприятия. Созданный в 1950-1960-х гг. мощный нефтеперерабатывающий и нефтехимический промышленный комплекс Башкирии находился в кризисном состоянии. В 1990-е годы падение производства топливно-энергетических ресурсов составило 15–25 %. В этот период Д.Л. Рахманкулов направляет свои организаторские и педагогические способности на то, чтобы не разрушить, не предать забвению, а сохранить и приумножить научно-техническое наследие советского прошлого, чтобы будущие поколения могли представить общую картину современной технической цивилизации, осознать масштабы преобразований в сфере общественных и производственных отношений, оценить вклад предшественников в создание современной науки, техники и технологий.

Широкий кругозор Дилюса Лутфуллича, его энтузиазм и большой педагогический опыт позволили привлечь к исследованиям в области истории естествознания молодых талантливых учеников, впоследствии ставших доцентами и профессорами вузов Башкирии.

Д.Л. Рахманкулов является соавтором 105 монографий, более 30 из которых можно отнести к исследованиям по истории науки и техники. Первыми работами



в этой области стали монографии, посвященные историческим аспектам разработки и производства химических реактивов базового и заказного ассортимента в СССР [297, 298], в которых на основе архивных источников проведен подробный исторический анализ становления промышленных предприятий по производству химических реактивов базового и заказного ассортимента и химической промышленности в целом. В указанных работах изучены предпосылки зарождения химической промышленности, этапы разработки и производства химических реактивов на базе отечественного нефтехимического сырья; проведен анализ динамики развития научных исследований и производства химических реактивов базового и заказного ассортимента. Кроме того, проанализирована эффективность действия Комплексной научно-технической программы (КНТП) «Реактив», утвержденной приказами Минвуза РСФСР и Минхимпрома СССР в 1982 году.

Научно-исследовательская деятельность Д.Л. Рахманкулова получила известность и за пределами нашей страны. К ней проявили интерес ученые из стран бывшего СССР, в частности Таджикистана и Казахстана. Богатое научное наследие ученых Древнего и средневекового Востока нашло свое отражение в монографиях [299-301]. С привлечением переводчиков и специалистов-востоковедов были изучены древние рукописи и первые печатные издания стран Юго-Восточной и Центральной Азии, исследована деятельность выдающихся ученых и научных центров, послужившая основой создания современных химических процессов.

В совместной монографии с учеными Казахстана, вышедшей на русском и казахском языках [302], исследовано развитие науки, техники и технологии нефтегазовой промышленности Атырауской области, проведен анализ развития инновационной деятельности в нефтегазовой отрасли промышленности в рамках стратегического плана развития Казахстана, рассмотрено влияния реструктуризации, технической оснащенности и технического обеспечения на развитие нефтегазовой промышленности, разработаны рекомендации для совершенствования инфраструктуры нефтегазовой отрасли.

Большое значение придавал Дилюс Лутфуллич воссозданию целостной картины становления и развития нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса Республики Башкортостан, привлекая к исследованиям как аспирантов и молодых ученых, так и специалистов промышленных предприятий.

На основе исторических документов государственных архивов Москвы и Уфы были обобщены и проанализированы предпосылки и условия зарождения нефтяного дела в Урало-Поволжье, показано влияние металлургической промышленности на его становление. Впервые систематизированы сведения о жизни и деятельности одного из первых создателей нефтяного дела Надыра Уразметова и исторические материалы об этапах развития технологии добычи и переработки нефти с начала ее добычи вплоть до XIX в., показано влияние социальных, политических и экономических факторов на становление нефтяного дела в Урало-Поволжье [303].

Результатом масштабной работы по исследованию становления и развития нефтехимии стала изданная в 4-х томах монография «История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан» [304-307]. Началом создания мощной нефтехимической и нефтеперерабатывающей базы нашей страны в Башкирской АССР стало открытие в 1932 году Ишимбайского, а в 1944 году – Туймазинского нефтяных месторождений. Другим стимулом развития Башкирии как крупного индустриального центра страны стала эвакуация в Уфу и другие города республики промышленных предприятий в годы Великой Отечественной войны. Таким образом, был заложен прочный фундамент для становления и последующего динамичного развития нефтяной промышленности Урало-Поволжья. Активное строительство в 1950-1960-е годы промышленных предприятий значительно упрочило положение Башкирии как центра нефтепереработки и нефтехимии страны. В указанных монографиях исследованы предпосылки создания предприятий нефтехимического профиля в промышленных центрах Башкирии: Уфе, Стерлитамаке, Салавате; рассмотрены особенности формирования структуры производств; этапы проектирования и

строительства промышленных объектов, развития и совершенствования технологий производства химических продуктов; показана роль государственных решений в размещении предприятий, в ускорении их строительства и пуска в эксплуатацию.

Серия научных работ, выполненных под руководством Д.Л. Рахманкулова, посвящена истории становления и развития в нашей стране высшего нефтяного образования [308-311]. Показано, что с развитием нефтяной промышленности в СССР возникла проблема острой нехватки кадров высшей квалификации, которую правительство страны решало, последовательно создавая и расширяя сеть вузов нефтяного профиля. Для Башкирии важным этапом в решении указанной проблемы стала эвакуация в 1941 году в Уфу Московского нефтяного института (МНИ) имени И.М. Губкина, на базе которого в 1943 году, в связи с реэвакуацией, был основан Уфимский филиал МНИ, а 1948 году – Уфимский нефтяной институт (ныне – Уфимский государственный нефтяной технический университет). История деятельности МНИ в период эвакуации в Уфе, проблемы и трудности, которые пришлось преодолевать руководству института для организации учебного процесса и подготовки кадров высшей квалификации для нефтяной промышленности, рассмотрены в монографии [312].

Рассмотренные научные труды далеко не исчерпывают всей масштабной деятельности Д.Л. Рахманкулова в области истории науки и техники. Результаты его исследований по ряду научных направлений обобщены учениками профессора в работе [313].

### **1.5 Личный вклад соискателя в развитие научной школы Д.Л. Рахманкулова**

Продолжая развивать направление научной школы Д.Л. Рахманкулова в области химии замещенных циклических ацеталей и их гетероаналогов был усовершенствован способ получения 2-этил-1,3-диоксолана путем конденсации двухатомного спирта не с кротоновым альдегидом, а с аллилэтиловым эфиром [314]. В качестве катализатора впервые использовали цеолит H-Beta, который

оказался дешевле применявшихся ранее катионита КУ-2 и эфирата трехфтористого бора. Выход продуктов составил свыше 90%, побочной реакция полимеризации в данном способе отсутствовала (Таблица 1.20).

Таблица 1.20 – Продукты взаимодействия двухатомных спиртов с аллилэтиловым эфиром

Пример	Исходные соединения		Продукты реакции	Время, ч	Выход, %
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$			5	95
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$			5	92
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$			5	90

В кооперации с Э.Г. Теляшевым, А.Р. Давлетшиным было впервые осуществлено получение циклических ацеталей в сверхкритических условиях при температуре 390 °С и давлении 300 атм в течение 20–30 мин [315]. Выход продуктов, по данному способу, достигал более 70%, тогда как в прототипе он был не более 60% (Таблица 1.21). Дополнительным преимуществом предлагаемого способа является осуществление синтеза целевых продуктов в соответствии с принципами зеленой химии (отсутствие в синтезе вредных растворителей, катализаторов, серной кислоты).

На основе работ Сапрыгиной В.А. по карбенированию непредельных ацеталей было проведено дихлоркарбенирование 2-(1'-пропенил)-1,3-диоксолана (Схема 1.93) [316].

Таблица 1.21 – Продукты взаимодействия двухатомных спиртов с альдегидами

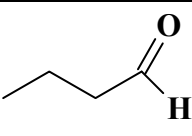
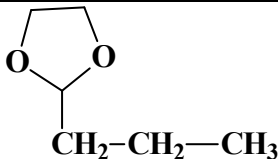
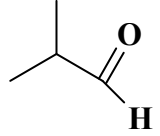
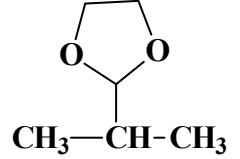
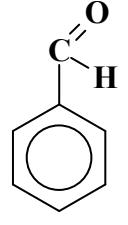
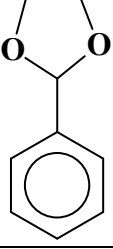
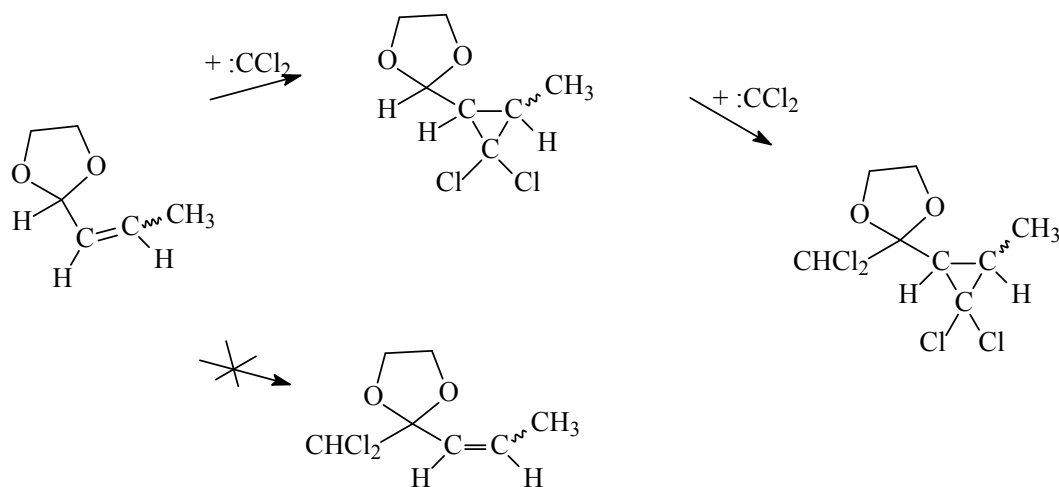
Пример	Исходные соединения	Продукты реакции	Время, ч	Выход, %	
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$			0,33	82
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$			0,42	77
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$			0,5	74

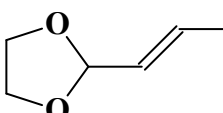
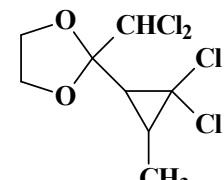
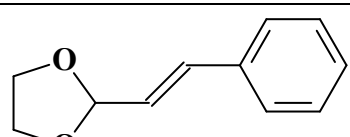
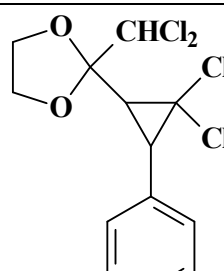
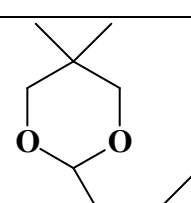
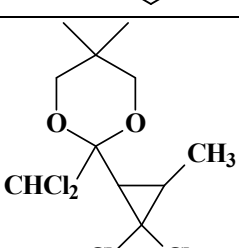
Схема 1.93



Найдено, что на первой стадии образуется соответствующий *гем*-дихлорциклопропан. При дальнейшем дихлоркарбенировании полученный *гем*-дихлорциклопропан переходит в соответствующий продукт исчерпывающего карбенирования. Карбенирование резко ускорилось под действием МВИ, особенно чувствительно к этому воздействию было внедрение  $:\text{CCl}_2$  по  $\text{C}_2\text{-H}$  связи (продолжительность реакции уменьшалась с 18 до 5 ч, а выход продукта возрастал с 34 до 81 %).

В ходе экспериментальной работы был разработан способ последовательного присоединения и внедрения дихлоркарбена в молекулы замещенных диоксациклоалканов, отличающийся от ранее описанных, низким количеством образующихся побочных продуктов, высоким выходом целевого продукта (более 85%) и сокращением времени реакции с 15 до 5–10 ч [317]. В качестве катализатора применялся ТЭБАХ, температура составляла 40–50 °С. Данным способом были получены: 2-дихлорметил-2-(2,2-дихлор-3-метилциклопропил)-1,3-диоксолан, 2-дихлорметил-2-(2,2-дихлор-2-фенилциклопропил)-1,3-диоксолан, 2-дихлорметил-2-(2,2-дихлор-3-метилциклопропил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (Таблица 1.22).

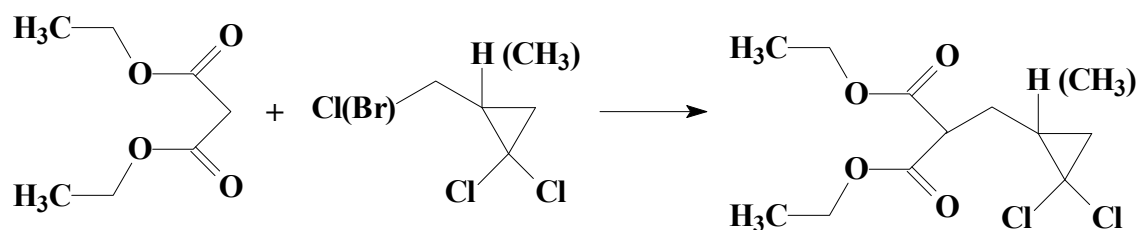
Таблица 1.22 – Продукты карбенирования непредельных 1,3-дигетероциклоалканов

Пример	Исходные соединения	Продукты реакции	Время, ч	Выход, %
1	CHCl <sub>3</sub> 		5	95
2	CHCl <sub>3</sub> 		10	87
3	CHCl <sub>3</sub> 		7	92

Соединения, содержащие циклопропановый фрагмент широко используются в органическом синтезе для получения полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений. В продолжение работ по получению

замещенных *гем*-дихлорциклопропанов было проведено алкилирование СН-кислоты (диэтилмалоната) 2-хлорметил- и 2-метил-2-хлорметил-*гем*-дихлорциклопропанами [318]. Реакцию проводили в условиях межфазного катализа с использованием промышленно доступного катализатора катамина АБ (Схема 1.94).

Схема 1.94



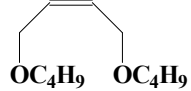
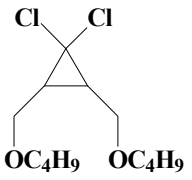
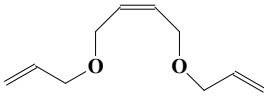
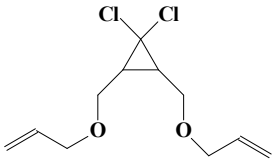
Установлено, что хлориды алкилируют диэтилмалонат с близкой активностью, целевые продукты образовывались с выходами 60–70 %. Использование МВИ сократило время реакции в 1,5 раза. Применение бромидов позволило увеличить выход продуктов и значительно снизить время реакции (Таблица 1.23).

Таблица 1.23 – Продукты алкилирование диэтилмалоната

Реагенты		Продукты реакции	Время, ч	Выход, %
			10	60
			10	70
			3	94

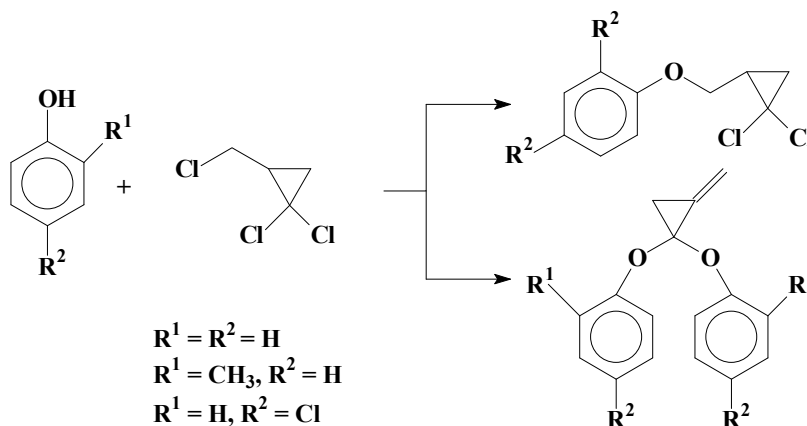
С целью получения *цис*-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов, применяющихся как высокотемпературные растворители и компоненты лакокрасочных материалов, было впервые осуществлено дихлоркарбенирование (2*Z*)-1,4-диалкоксибутена-2 при температуре 30 °С в течение 5 ч (Таблица 1.24) [319]. Ранее данное соединение получали *O*-алкилированием 2,3-бис(хлорметил)-*гем*-дихлорциклопропана в щелочной среде, затрачивая на процесс 12 ч [320].

Таблица 1.24 – Продукты карбенирования (2*Z*)-1,4-диалкоксибутена-2

Пример	Исходные соединения	Продукты реакции	Время, ч	Выход, %	
1		$\text{CHCl}_3$		5	98
2		$\text{CHCl}_3$		5	95

Взаимодействие хлорметил-*гем*-дихлорциклопропана с фенолами привело к соответствующим простым моно- и диэфирам [321]. Экспериментально, было доказано, что взаимодействие идет как по экзо-, так и по эндоциклическим атомам хлора. В реакционной смеси доминировали метиленкетали. Появление атома хлора в *para*-положении ароматического ядра способствовало увеличению выхода простого эфира до 40% (Схема 1.95).

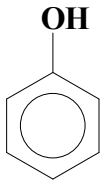
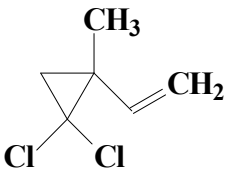
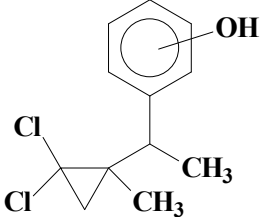
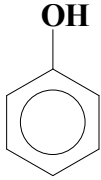
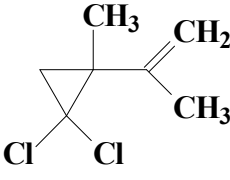
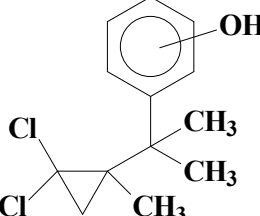
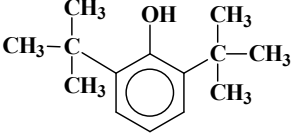
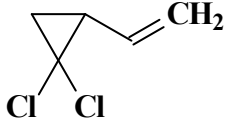
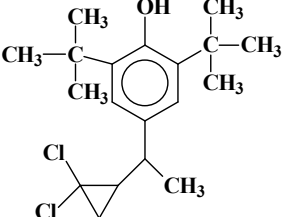
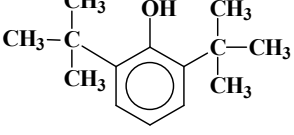
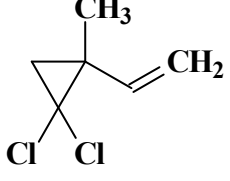
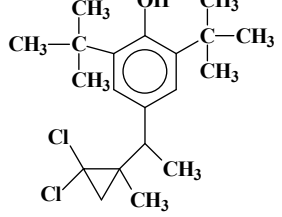
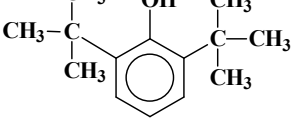
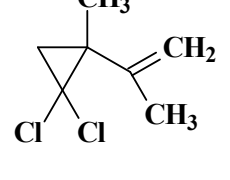
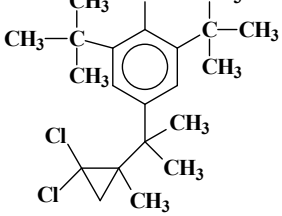
Схема 1.95





Для сокращения побочных соединений и увеличения выхода целевых продуктов было предложено проводить алкилирование в присутствии эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора (ранее использовали катамин АБ и гидроксид натрия) при температуре 50–65 °С [322]. Выход целевых продуктов при этом составил более 95% (Таблица 1.25).

Таблица 1.25 – Продукты взаимодействия хлорметил-гем-дихлорциклопропана с фенолами

№ пп	Исходные соединения		Продукты реакции	Время (ч)	Выход, % ( <i>n</i> -, <i>o</i> -изомеры)
1				15	95
2				10	98
3				11	92
4				9	98
5				6	95

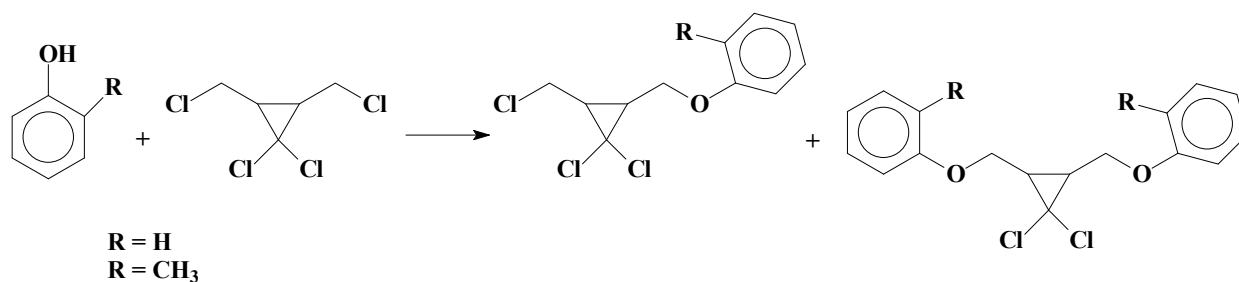
Для получения метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов, исключая образование замещенных фенолов, содержащих в своем составе *гем*-дихлорциклопропильный заместитель, впервые предложено использовать микроволновое излучение (Таблица 1.26). При этом время реакции снижалось с 5 ч до 40 минут, выход продуктов составлял более 96%. О-алкилирование осуществлялось в присутствии межфазного катализатора Катамина АБ [323].

Таблица 1.26 – Получение метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов

№пп.	Метилен- <i>гем</i> -диарилоксициклопропаны	Время, мин	Выход, %
1		40	99
2		40	97
3		40	96

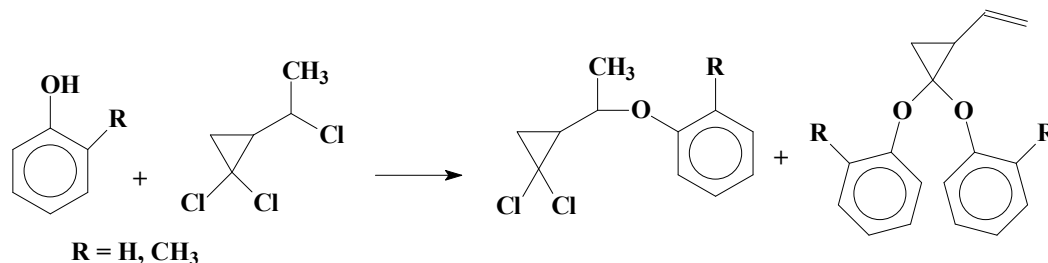
Экспериментально установлено, что бисхлорметил-*гем*-дихлорциклопропан активнее монохлорпроизводного (Схема 1.96) [324].

Схема 1.96



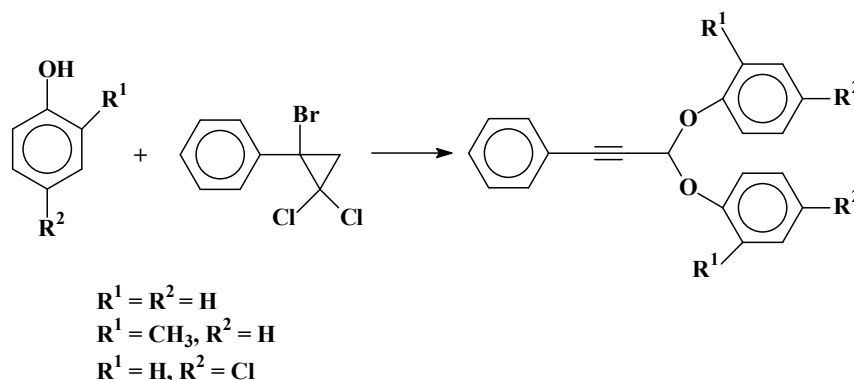
Вторичный этилхлорид реагировал с фенолами значительно сложнее и в продуктах присутствовали как эфиры, так и винилкетали [324]. Причем кетали являлись основными продуктами взаимодействия (60%) (Схема 1.97).

Схема 1.97



При взаимодействии фенолов с 2-фенил-2-бром-гем-дихлорциклопропаном образовывался единственный продукт (выход 80%) – ацеталь фенилпропаргилового альдегида (Схема 1.98).

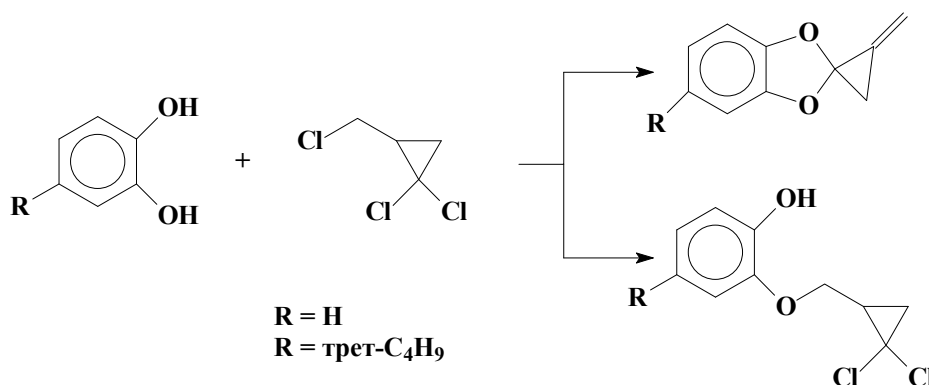
Схема 1.98



Доказано, что расщепление циклопропанового фрагмента обусловлено дегидробромированием промежуточного кетала.

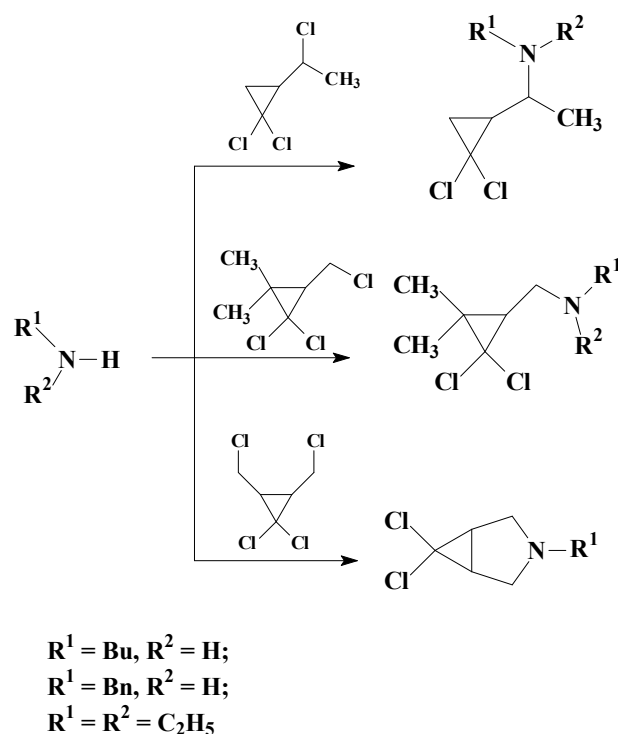
Пирокатехины в данных условиях образовывали бензо-1,3-диоксоланы и моноэфиры (Схема 1.99) [321].

Схема 1.99



Нами было изучено взаимодействие замещенных *гем*-дихлорциклопропанов с первичными и вторичными аминами [325]. Установлено, что при взаимодействии 2-хлорэтил-*гем*-дихлорциклопропана и 2,2-диметил-3-хлорметил-*гем*-дихлорциклопропана с бутиламино с выходом более 90% образуются соответствующие вторичные амины (Схема 1.100).

Схема 1.100



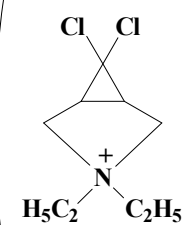
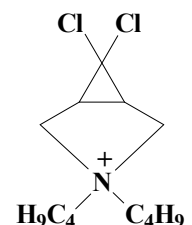
С диэтиламино реакция идет медленнее с образованием соответствующих третичных аминов. Использование микроволнового излучения позволило сократить время реакции с 12 ч до 1 ч.

Сопоставлением методом конкурентной кинетики относительной активности хлорпроизводных в реакциях с первичным амином установлено, что *гем*-диметильные группы в циклопропановом кольце снижают скорость замещения экзоциклического атома хлора в 2,5 раза. Во всех случаях участие эндоциклических атомов хлора в реакции с амином не наблюдалось.

Взаимодействие *цис*-2,3-дихлорметил-*гем*-дихлорциклопропана с вторичными аминами приводит к образованию хлоридов бициклических аминов, которые широко применяются в качестве лекарственных и биологически активных препаратов. Нами проведено N-алкилирование вторичных аминов в

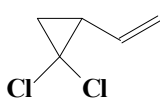
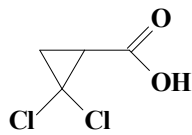
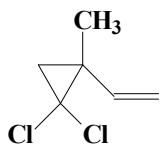
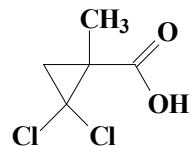
течение 8 ч при температуре 75 °С [326]. В качестве катализатора был использован ТЭБАХ. Данный способ позволил достичь высокого выхода хлоридов бициклических аминов из доступного сырья при понижении температуры синтеза и сокращении времени реакции (Таблица 1.27).

Таблица 1.27 – Получение хлоридов бициклических аминов

№пп.	Хлориды бициклических аминов	Время, ч	Выход, %
1		8	90
2		8	85

Для увеличения выхода замещенных циклопропилкарбоновых кислот впервые предложено использовать окисление олефинов циклопропанового ряда озоном при температуре минус 50 °С (Таблица 1.28) [327].

Таблица 1.28 – Продукты окисления олефинов циклопропанового ряда

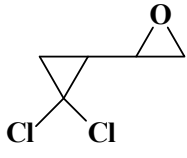
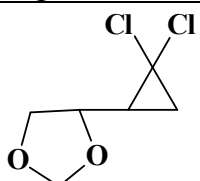
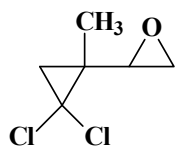
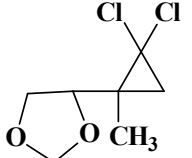
№пп.	Исходное соединение	Продукт реакции	Выход, %
1			95
2			90

Данный способ позволил достигнуть выхода циклопропилкарбоновых кислот 95% по сравнению с прототипом, где выход достигал 78%. Дополнительным преимуществом способа являлось высокая селективность

процесса окисления – 90% по сравнению с прототипом (60%), а также химическая чистота получаемой кислоты и отсутствие побочных продуктов.

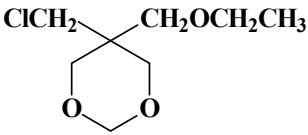
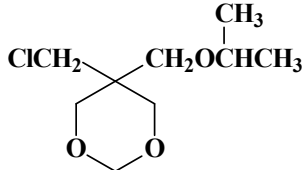
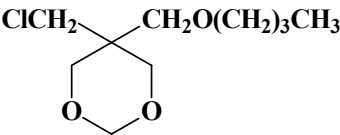
Продолжая работы по получению 1,3-диоксацикланов из оксиранов был предложен способ синтеза замещенных 1,3-диоксоланов из 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов и формальдегида в среде 1,4-диоксана (Таблица 1.29). В качестве катализатора использовалась серная кислота, температура проведения реакции составила 90-100 °С, синтез длился 2 ч [328]. Данный способ отличался от ранее использованного увеличением выхода целевого продукта до 90–95 % и использование более дешевого катализатора по сравнению с катамином АБ. Дополнительным преимуществом данного способа является возможность получения из изопрена 4-(*гем*-дихлор-1-метилциклопропил)-1,3-диоксолана по сравнению с прототипом, где его образование через эпоксицирование изопрена крайне затруднительно.

Таблица 1.29 – Продукты взаимодействия 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов и формальдегида

№ пп	Исходные соединения	Продукты реакции	Время, (ч)	Выход, %
1			2	95
2			2	90

Был усовершенствован процесс получения 5-(хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксанов [329] путем замены катализатора однохлористой меди [330] на катамин АБ. Алкилирование 5,5-бис(хлорметил)-1,3-диоксана алифатическими спиртами проводили в присутствии щелочи, ДМСО в течение 4 ч, при температуре 70 °С (Таблица 1.30). Ранее данный синтез протекал за 18 ч при нагревании до 190 °С.

Таблица 1.30 – Получение 5-(хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксанов

№пп.	5-(Хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксаны	Выход, %
1		91
2		89
3		93

Благодаря данному способу выход продуктов увеличился до 89–93 %, что обеспечило широкое использование этих соединений в качестве ингибиторов коррозии, пластификаторов, ПАВ, лекарственных и биологически активных препаратов.

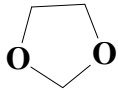
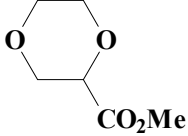
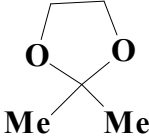
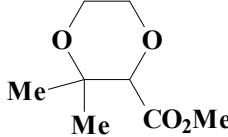
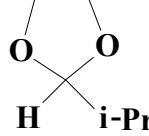
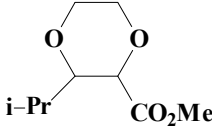
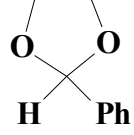
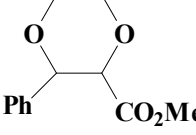
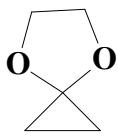
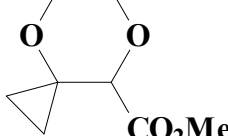
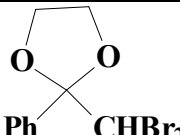
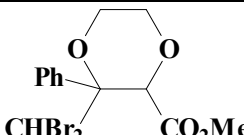
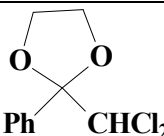
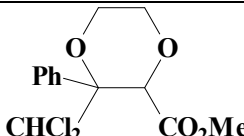
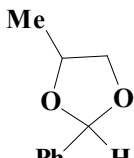
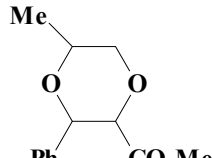
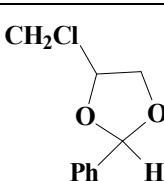
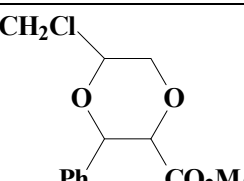
Использование микроволнового излучения (230 Вт) при получении 1,4-диоксанкарбоксилатов позволило значительно сократить время реакции (0,5–1,5 ч.), увеличить выход продуктов (70–95 %) по сравнению с прототипом (45%) и уменьшить количество побочных продуктов (Таблица 1.31) [331].

Большое внимание Д.Л. Рахманкуловым и его сотрудниками уделялось применению синтезированных соединений. Нами был осуществлен синтез фенолсодержащих циклических ацеталей, представляющих интерес в качестве потенциальных антиоксидантов [332]. В результате О-алкилирования пирокатехинов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом были получены соответствующие диэферы (выход 60–80 %) (Схема 1.101). Промежуточные моноэферы получены с выходом 30-60% при эквимольном соотношении реагентов.

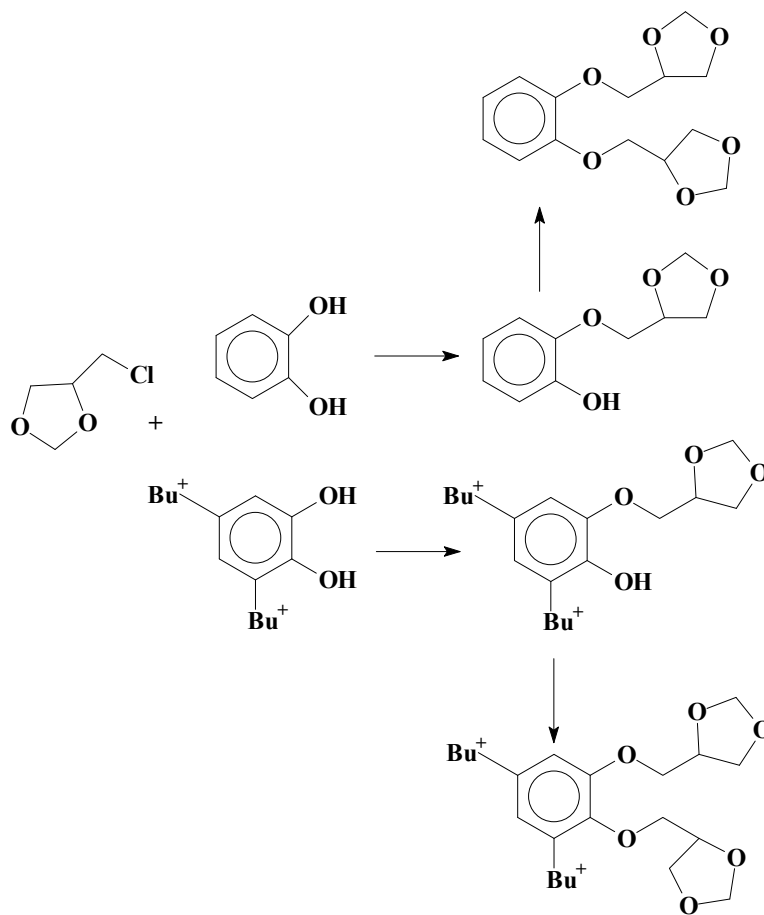
По известной методике [333] была определена зависимость начальной скорости инициирования окисления 1,4-диоксана (стандартный объект) в присутствии различных количеств полученных моноэферов и паракрезола. Полученные результаты показывают, что синтезированные моноэферы обладают антиоксидантной активностью. Так, производное 2,4-ди-*трет*-бутилпирокатехина

при концентрации  $10\text{--}20 \cdot 10^{-4}$  моль/л более чем в 3 раза снижает начальную скорость окисления.

Таблица 1.31 – Получение 1,4-диоксанкарбоксилатов

№пп	Исходный 1,3-диоксолан	Продукты реакции	Время, (ч)	Выход, %
1			0,5	95
2			0,5	92
3			0,8	89
4			1,0	90
5			1,5	70
6			1,0	86
7			1,0	82
8			1,5	78
9			1,5	85





Диэфиры согласно прогнозу фармакологической активности по компьютерной программе PASS с вероятностью 0,6–0,7 обладают противоопухолевой и цитозащитной активностью (Таблица 1.32). Эти данные позволяют рассматривать вещества, содержащие фенольные и циклоацетальные фрагменты как перспективные биологически активные антиоксиданты.

Оценка цитотоксичности ряда циклических ацеталей была осуществлена с помощью реагента Cell Titer-Glo (Promega). Для исследований были использованы клетки карциномы простаты человека Du145. В качестве объектов исследований были взяты, синтезированы нами замещенные 1,3-диоксациклоалканы:

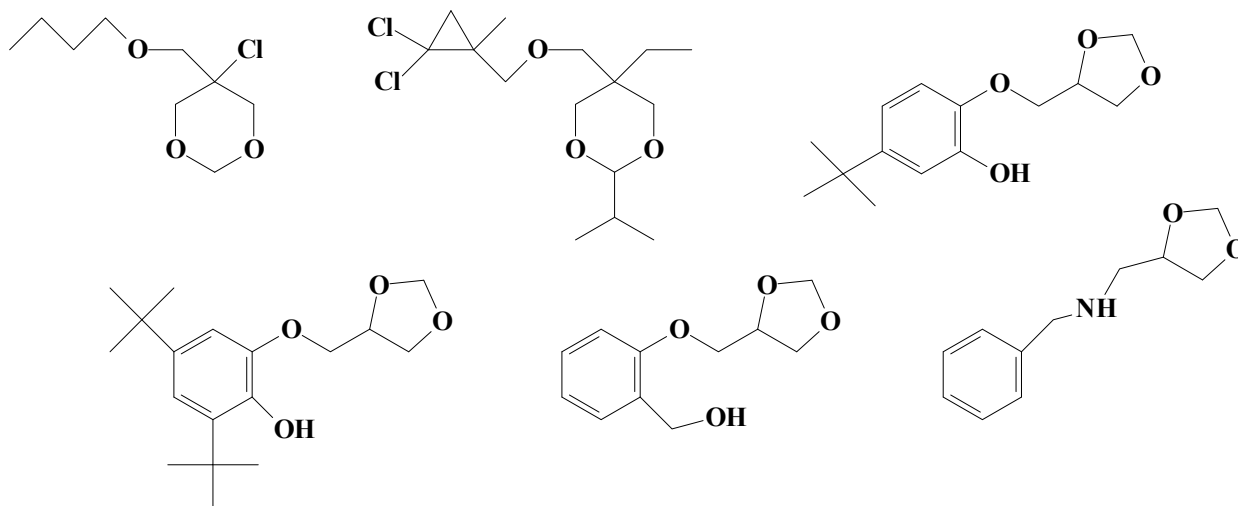
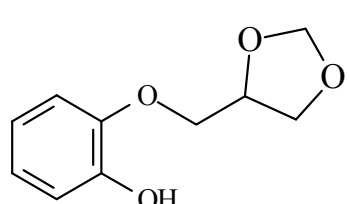
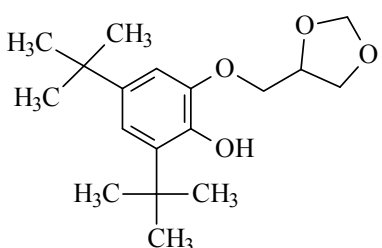


Таблица 1.32 – Зависимость начальной скорости инициированного окисления 1,4-диоксана и параметра ( $F$ ) от концентрации ингибитора

( $W_i = 5.3 \cdot 10^{-8}$  моль  $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$ ,  $[\text{АИБН}] = 6.2 \cdot 10^{-2}$  моль/ $\text{л}^{-1}$ , 333 К)

Ингибитор	$[\text{InH}] \cdot 10^4$ , моль/л	$W_{O_2} \cdot 10^7$ , моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$F$	$fk_7 \cdot 10^{-4}$
	0,0	8,5	0	1,7±0,1
	1,7	6,5	0,7	
	5,0	5,4	1,2	
	10,0	4,2	1,9	
	20,0	2,3	4,6	
	35,0	1,8	6,5	
	50,0	1,1	15,3	
	0,0	8,4	0	3,9±0,2
	1,0	6,9	0,6	
	1,7	6,2	0,8	
	2,5	5,6	1,0	
	4,0	4,2	1,9	
	6,0	3,1	3,3	
	10,0	1,7	7,1	
	20,0	1,1	15,0	

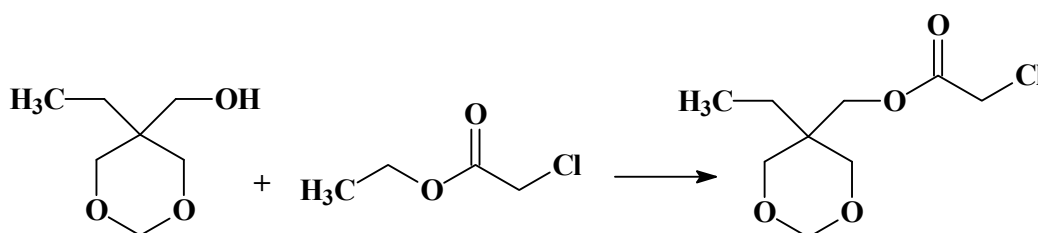
В качестве количественного параметра использовали величину ЦК50, которая соответствует концентрации вещества, при которой погибает 50% клеток. Для расчета эффективности ингибирования ( $\%Инг$ ) использовали известную формулу (стр. 111). Значения ЦК50 затем рассчитывали при помощи программы Graph Pad Prism 5 (Graph-Pad Software, Inc.) по критерию минимизации квадратов отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой.

Полученные экспериментальные данные показали, что замещенные 1,3-диоксациклоалканы не представляют угрозы для живых организмов и на их основе могут быть созданы гербицидные препараты и другие средства защиты растений. Контрольный ингибитор турбецидин оказался на порядок и более токсичнее чем исследуемые соединения [334].

Биологические исследования росторегулирующей активности замещенных 1,3-диоксациклоалканов и *гем*-дигалогенциклопропанов на проростках подсолнечника показали, что они проявляют значительную гербицидную активность (Таблица 1.33) [335, 336].

Для получения сложного эфира монохлоруксусной кислоты, содержащего 1,3-диоксановый заместитель и обладающий высокими фунгицидными свойствами было предложено в качестве катализатора использовать катализатор – катионит Purolite CT 275. Реакция протекала в течение 3–3,5 ч при температуре 90–100 °С, что значительно ниже по сравнению с прототипом (145 °С), выход (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метилхлорацетата составил 98% (Схема 1.102) [337].

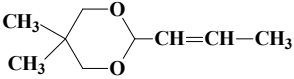
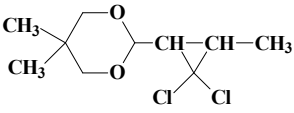
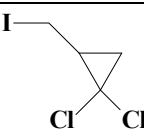
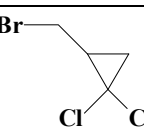
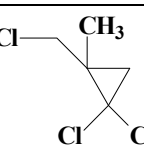
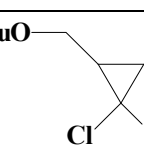
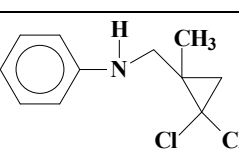
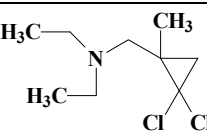
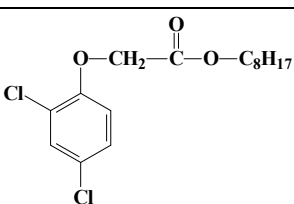
Схема 1.102



Данное соединение, способно практически полностью подавлять рост (99%) мицеллы гриба *Bipolaris sorokiniana* – возбудителя обыкновенной корневой гнили злаковых культур (Таблица 1. 34).

В продолжение поиска новых путей практического использования замещенных 1,3-диоксациклоалканов и *гем*-дигалогенциклопропанов были оценены их термоокислительные свойства [338]. Изучалась термоокислительная стабильность по ASTM D6186-08 базовых основ синтетических масел до и после введения в их состав феноловых эфиров и амидов бензойной кислоты, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагменты (конц. 0,5%) методом сканирующей калориметрии высокого давления (PDSC, 170 °С, 35 атм).

Таблица 1.33 – Росторегулирующая активность замещенных 1,3-диоксацикло-  
алканов и *гем*-дигалогенциклопропанов

Препарат	Конц-я, мг/л	Средняя длина побега, мм	Инг-е длины побега, % к контролю	Средняя масса побега, г	Инг-е массы, % к контролю
Контроль – без хим. веществ	-	53,4	-	0,21	-
	5,0	32,6	38,0	0,18	14,3
	5,0	29,6	43,7	0,15	28,6
	5,0	26,3	14,9	0,552	16,0
	5,0	17,6	43,0	0,489	2,7
	5,0	76,2	13,0	0,24	13,0
	5,0	65,0	26,0	-	-
	5,0	71,3	18,0	0,24	12,0
	5,0	66,4	24,0	0,24	14,0
 Эталон – октапон- экстра, 20%	5,0	25,4	52,4	0,16	21,6

Для сравнения использовалась товарная антиокислительная присадка Агидол-1 (4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол) (Таблица 1.35).

Таблица 1.34 – Подавление роста мицелия гриба *Bipolaris sorokiniana*

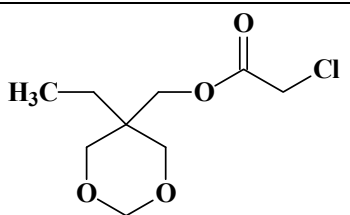
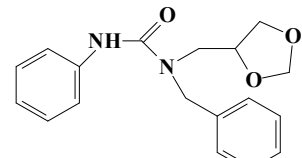
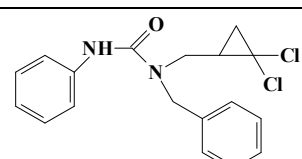
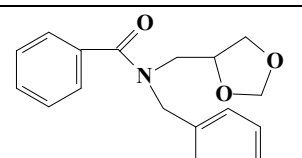
Формула соединения	Конц-я, %	Подавление роста мицелия гриба, %		
		1 сутки	2 сутки	3 сутки
	0,1	100	99	99

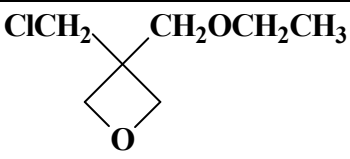
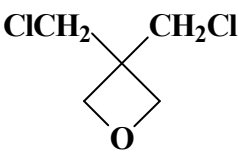
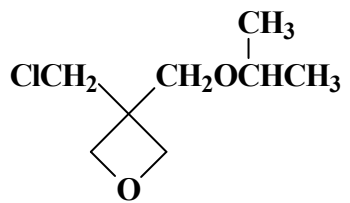
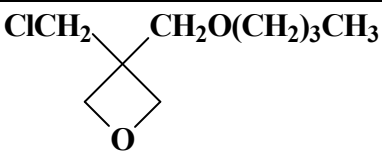
Таблица 1.35 – Термоокислительная стабильность замещенных 1,3-диоксациклоалканов и *гем*-дигалогенциклопропанов

№ пп	Наименование образца	Термоокислительная стабильность, мин
1	Базовая основа А	21,6
2	 Базовая основа А +	22,2
3	 Базовая основа А +	23,4
4	 Базовая основа А +	не определялась ввиду плохой совместимости
5	Образец для сравнения: Базовая основа А + Агидол-1	30,9

Из полученных данных видно, что наиболее высокой термоокислительной стабильностью обладает N-бензил-N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-N-фенилуретан, содержащий циклопропановый фрагмент.

Замещенные оксетаны находят широкое применение в качестве ингибиторов коррозии, пластификаторов, ПАВ и др. Нами осуществлен синтез 3-(хлорметил)-3-(алкоксиметил)оксетанов алкилированием 3,3-бис(хлорметил)оксетана алифатическими спиртами [339]. Процесс осуществляли в присутствии щелочи, ДМСО и катамина АБ в течение 4 ч. Выход продуктов составил более 90% (Таблица 1.36).

Таблица 1.36 – Получение 3-(хлорметил)-3-(алкоксиметил)оксетанов

Пример	Исходные соединения		Продукты реакции	Выход, %
1	$C_2H_5OH$			92
2	<i>изо</i> - $C_3H_7OH$			90
3	$C_4H_9OH$			95

С 2016 г. работа соискателя переместилась в русло Истории науки и техники, однако тесное взаимодействие с химиками-экспериментаторами продолжилось. Так, совместно с д.х.н., проф. Г.З. Раскильдиной, на основе полученного ранее соискателем прототипа, были получены спиро-*гем*-дихлорциклопропилмалонаты, являющиеся основой для получения *гем*-дихлорциклопропанбарбитуратов [340]. Продукты получали дихлоркарбенированием диэтилмалонатов с хлороформом в щелочной среде в присутствии катализатора ТЭБАХ. Синтез протекал в течение 5 ч при температуре 30 °С (Таблица 1.37).

Простые эфиры *гем*-дихлорциклопропилалканолов были получены путем взаимодействия спиртов с галогеналкилами при температуре 150 °С в течение 4 ч в присутствии катализатора цеолита H-Beta. [341] Ранее данный синтез проводили в присутствии соединений трехфтористого бора и алкоголятов натрия (Схема 1.103).

Схема 1.103

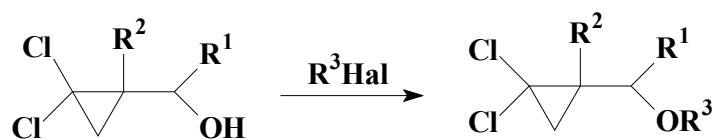
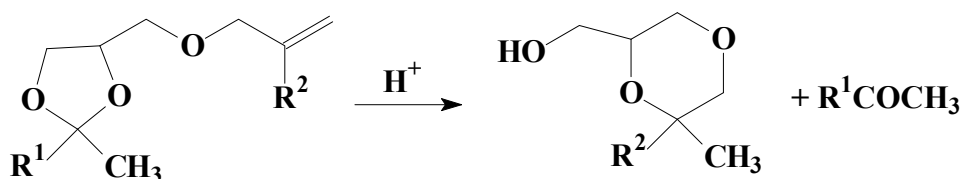


Таблица 1.37 – Получение спиро-гем-дихлорциклопропилмалонатов

№пп	Спиро-гем-дихлорциклопропилмалонаты	Выход, %
1		85
2		74
3		63

На основе анализа ранее полученных методов синтеза замещенных 1,3-диоксациклоалканов был разработан способ получения 2-[(аллилокси)метил]-6-метил-1,4-диоксана [342]. Отличающийся от прототипа увеличением выхода целевого продукта и низкой температурой проведения процесса. Взаимодействие 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолана с серной кислотой вели при температуре 70 °С в течение 6 ч. Выход продукта составил 80% (Схема 1.104).

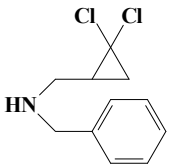
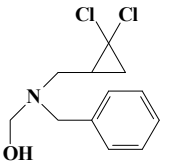
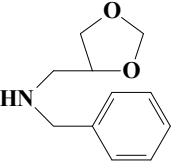
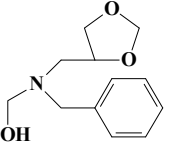
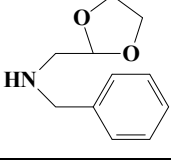
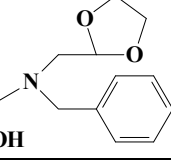
Схема 1.104



Продолжая работы по получению азотсодержащих соединений были синтезированы N-оксиметиламины [343], которые являются промежуточными соединениями в синтезе ингибиторов коррозии металлов [344]. Продукты были получены путем взаимодействия N-бензилметанаминов, содержащих гем-

дихлорциклопропановый или циклоацетальный фрагменты, с формальдегидом в смеси хлороформа и этанола в качестве растворителя в присутствии гексагидрата хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (Таблица 1.38). Ранее применявшиеся методы отличались неселективностью процесса, сложностью выделения целевого продукта из смеси с метиленаминами и низким выходом целевого продукта (не выше 10%).

Таблица 1.38 – Получение N-оксиметиламинов

№пп	Исходные соединения	Продукты реакции	Выход, %
1			75
2			65
3			68

### 1.6 Новые области исследований и достижения учеников профессора Д.Л. Рахманкулова в 2010–2020 гг.

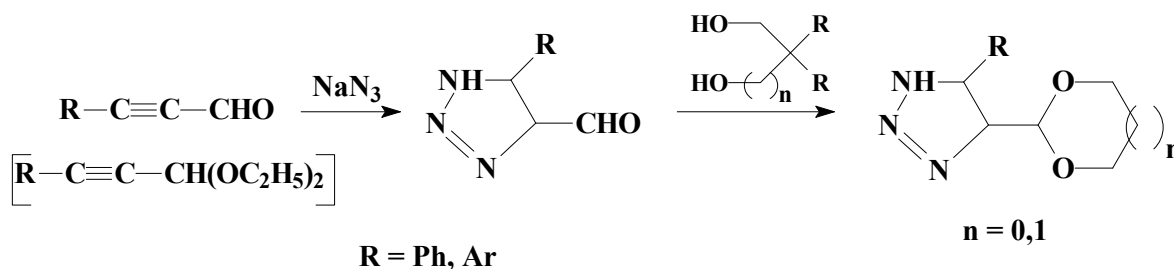
Ряд подготовленных в научной школе проф. Д.Л. Рахманкулова в УНИ-УГНТУ, докторов наук в 2000–2020 гг. успешно выполняли самостоятельные исследования в различных направлениях химии и химической технологии.

Проф. С.С. Злотский совместно с д.х.н. А.А. Головановым (Тольяттинский гос. университет) изучали химию полифункциональных алкинов, диенов, карбо- и гетероциклов.

На базе альдегидов ацетиленового ряда и их линейных ацеталей были получены полифункциональные гетероциклы (Схема 1.105) [345, 346].

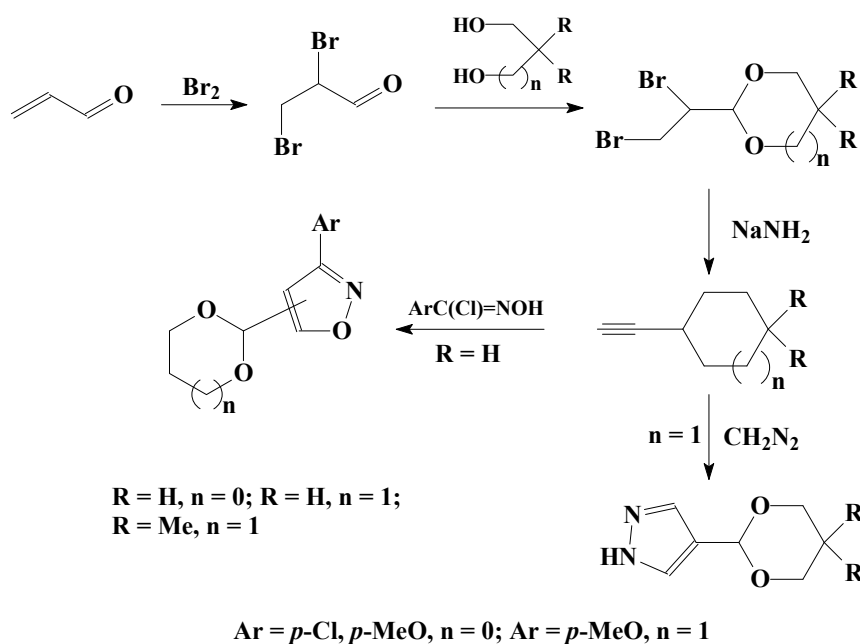


Схема 1.105



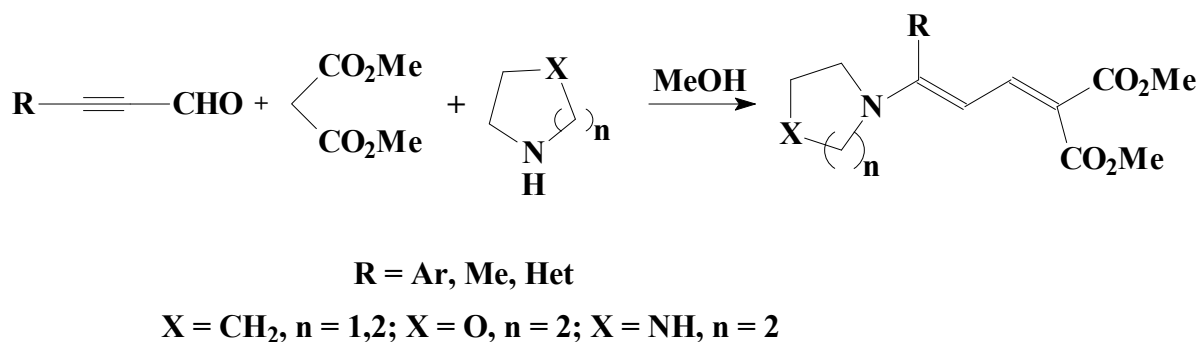
Было разработан метод синтеза производных пропаргилового альдегида из доступного акролеина (Схема 1.106) [347].

Схема 1.106

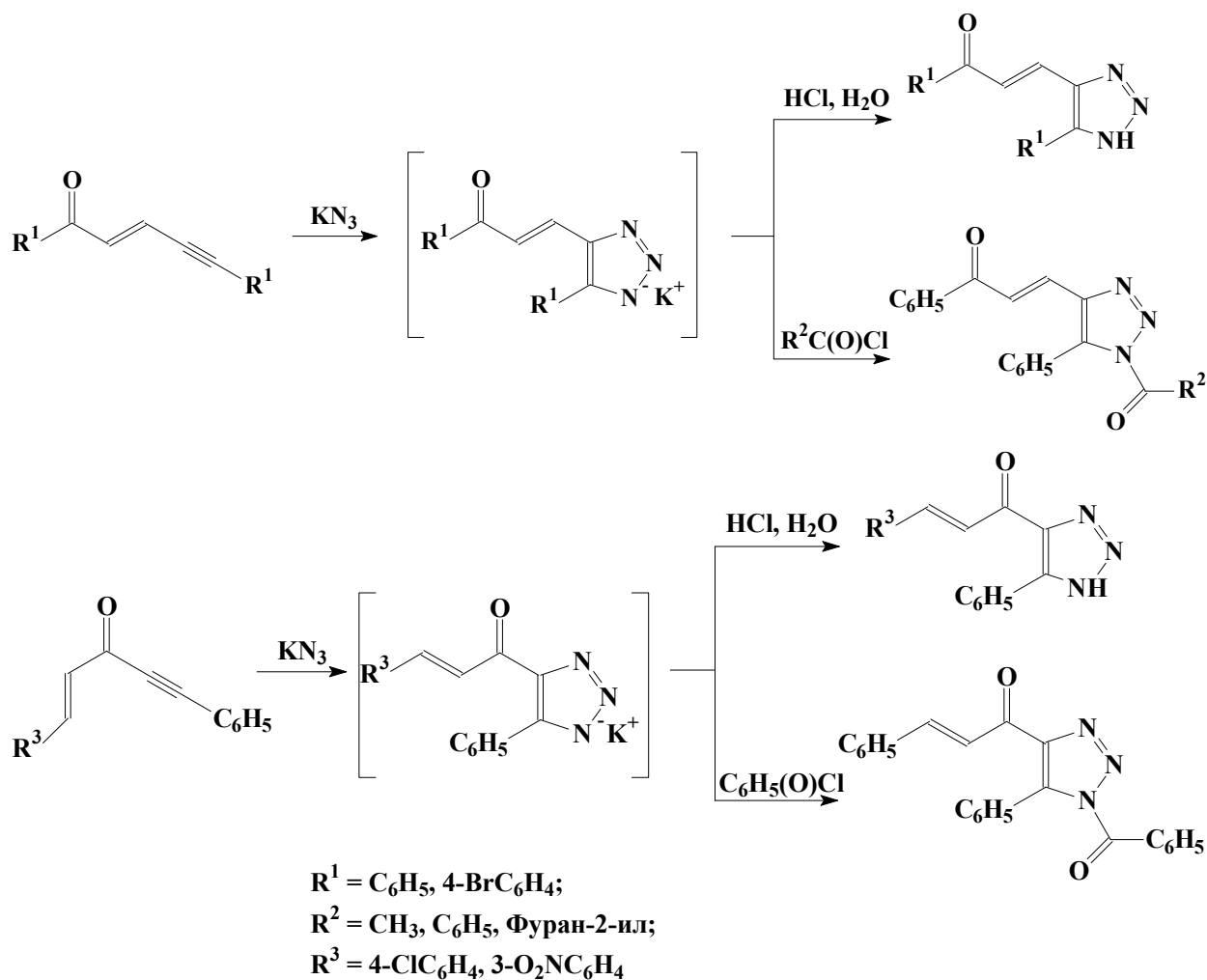


Ацетиленовые альдегиды были успешно использованы в трехкомпонентной реакции с СН-кислотам и вторичными аминами (Схема 1.107) [348].

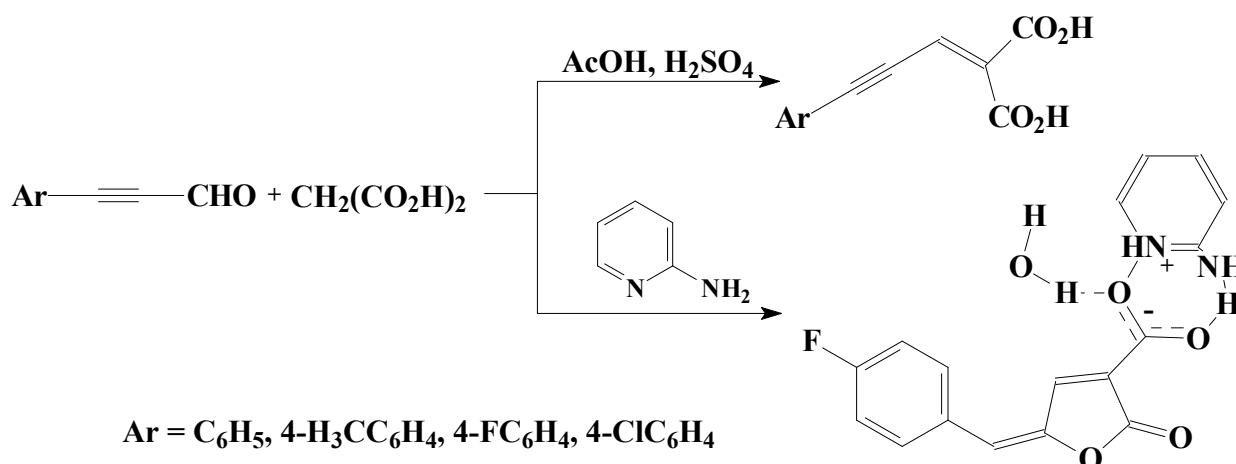
Схема 1.107



Исходя из кетонов ацетиленового ряда, были получены биологически активные замещенные триарилы (Схема 1.108) [349].



Арилпропаргильные альдегиды были использованы в синтезе ениновых кислот. Установлено, что электроотрицательные группы в ароматическом ядре позволяют провести трехкомпонентную конденсацию с образованием соединений фуранового ряда (Схема 1.109) [350].



Полученные результаты и перспективы их использования были рассмотрены в обзоре [351]. Расширение и развитие исследований в этом направлении позволит создать ряд новых отечественных медико-фармацевтических препаратов, успешно заменяющие зарубежные аналоги.

В 2000–2022 гг. коллективом исследователей во главе с член-корр. АН РБ В.В. Зориным предложены методы по созданию низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников; осуществлен синтез стереохимически чистых функционально замещенных винилхлоридов, а также синтез стереохимически чистых  $\gamma$ -непредельных сложных эфиров, кислот, спиртов и кетонов на основе.

Под руководством В.В. Зорина в период с 2000 г. защищен ряд кандидатских диссертаций:

1. Халимова Л.Х. Разработка биокаталитических систем для синтеза оптически активных веществ и утилизации эпихлоргидрина и хлоргидринов глицерина: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2000. – 26 с.
2. Калимуллина Л.Я. Разработка биокаталитических методов получения (r)- и (s)-3-hahthomerob 1-фенилэтанола и эйкозапентаеновой кислоты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2008. – 22 с.
3. Аскин А.Ф. Влияние микроволнового излучения на некоторые реакции внедрения и присоединения с участием карбэтоксинитренов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2008. – 122 с.
4. Чанышева А.Р. Синтез дикарбоновых кислот в реакциях окислительного сочетания и нуклеофильного замещения с участием енолят-анионов ацила-тов лития: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2009. – 24 с.
5. Ишбаева А.У. Cu- и Pd-катализируемое сочетание в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2012. – 24 с.
6. Сунагатуллина А.Ш. Синтез низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников на основе (E)- и (Z)-изомеров 1,3-дихлорпропена: дис. ...канд. хим. наук. – Уфа, 2013. – 150 с.

7. Ленкова А.О. Реакции дианионов карбоновых кислот и оксимов с алкилгалогенидами, алкилгипохлоритами и алкилнитритами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2019. – 24 с.

Основные публикации:

1. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез циннаризина // Журнал органической химии. – 2015. – Т.51, №1. – С. 98-100.
2. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез (4Z)-алкеноатов // Журнал общей химии. – 2017. – Т.87, №3. – С. 513-515.
3. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Альтернативный синтез Альверина // Журнал органической химии. – 2017. – Т.53, №6. – С. 818-820.
4. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Игнатишина М.Г., Юнусова Э.Ю., Зорин В.В. Синтез (2E)-5-фенилпент-2-ен-4-иноата // Журнал органической химии. – 2019. – Т.55, №6. – С. 976-979.
5. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. Взаимодействие  $\alpha$ -карбанионов ацлатов лития с тетрабромметаном // Журнал органической химии. – 2019. – Т.55, №6. – С. 976-979.
6. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Синтез индивидуальных изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексанона // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т.62, вып. 8. – С. 66-70.
7. Шахмаев Р.Н., Игнатишина М.Г., Зорин В.В. Синтез (1E)-1-хлоралк-1-ен-4-инов // Журнал общей химии. – 2020. – Т.90, №7. – С. 1146-1148.
8. Зорин А.В., Чанышева А.Р., Ленкова А.О., Зорин В.В. Взаимодействие  $\alpha$ -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромалканами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2020. – Т.63, вып. 4. – С. 12-16.
9. Шахмаев Р.Н., Игнатишина М.Г., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез сарментина // Журнал органической химии. – 2021. – Т.57, №6. – С. 882-886.
10. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. Реакции алкил-2-(бромцинк)алканоатов с N-хлор- и N-бромэтиламино // Журнал общей химии. – 2021. – Т.91, №4. – С. 517-521.

Одно из направлений исследований в научной школе проф. Д.Л. Рахманкулова, которое развивалось в 2000–2015-х гг. под руководством проф. Е.А. Кантора, было связано с изучением состава органических загрязнений природных вод и разработкой методов их определения с целью улучшения качества подготовки питьевой воды. Основные работы в данной области принадлежат Е.А. Кантору, М.Ю. Вожаевой, И.А. Мельницкому и др.

Особое внимание в данных работах было уделено совершенствованию методов определения в воде ограниченно-летучих органических соединений (ОЛОС), в число которых входят вещества, попадающие в природную воду в результате деятельности промышленных химических и нефтехимических предприятий. Это высокотоксичные соединения следующих классов: жирные кислоты, эфиры, фенолы, алифатические, ароматические и полиароматические углеводороды, пестициды, а также продукты окислительной деструкции высокомолекулярных органических соединений, продукты жизнедеятельности водорослей и др.

В целом, исследования были направлены на создание эффективной системы мониторинга качества питьевой воды и совершенствование методик определения содержания в воде токсикантов и суперэтоксикантов.

Было установлено [352, 353], что метод газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием (ГХ-АЭД) наиболее эффективен для определения элементного состава индивидуальных веществ в сложной смеси ОЛОС разных классов, присутствующих в природных водах. Показано, что для соединений, которые находятся в воде в микроконцентрациях, целесообразно определять количественные отношения некоторых элементов, входящих в состав идентифицируемого соединения, что позволяет ускорить процесс анализа.

Предложен способ определения загрязнения воды ОЛОС до и после очистки по суммарному содержанию в них углерода, без разделения и идентификации отдельных компонентов [354]. Способ отличается высокой чувствительностью и позволяет определить загрязненность воды даже при незначительном количестве примесей техногенного происхождения.

Разработана методика определения эфиров фталевой кислоты в диапазонах концентраций, соответствующих реальному содержанию фталатов в природной воде водоисточников г. Уфы ( $0,0008-0,02$  мг/дм<sup>3</sup>) в присутствии других ОЛОС. Методика включала экстракцию фталатов из пробы воды объемом 1 дм<sup>3</sup> хлористым метиленом, последующее обезвоживание, концентрацию экстракта и хроматографический анализ с масс-селективным детектированием (ГХ-МС). Далее проводят расчет массовой концентрации фталатов по методу внутреннего стандарта. Разработанная методика позволяет определить содержание в воде диметил-, диэтил-, дибутил-, бензилбутил-, ди(2-этилгексил)- и ди-н-октилфталатов [355].

Детальное исследование состава хлорорганических продуктов, образующихся в процессе обработки воды хлорсодержащими реагентами, показало, что концентрация дезинфицирующего вещества и увеличение продолжительности контакта с ним способствуют увеличению числа различных продуктов взаимодействия. Так, хлорирование воды диоксидом хлора в присутствии 1,2,4-триметилбензола, который обнаруживается в регионах с развитой нефтехимической промышленностью, показало, что увеличение концентрации диоксида хлора и времени контакта с 6 до 24 в 2 раза увеличивает число хлорсодержащих продуктов и способствует образованию кислородсодержащих соединений: 2,4-диметилбензальдегида и 2,4-диметилбензойной кислоты [356].

Результаты исследования влияние хлорирования воды на элементный состав и содержание ОЛОС в питьевой воде проанализированы в работе [357], где приведено сравнение элементного состава (С, Н, N, O, Cl, Br, P и S) соединений в пробах из разных водоисточников. Установлено, что содержание примесей в воде р. Уфы в 1,3 раза выше, чем в воде из скважины. В речной воде обнаружено повышенное содержание техногенного углерода и кислорода, отсутствуют хлор и бром. Содержание растворенного органического углерода природного происхождения также в 2 раза выше в речной воде. После хлорирования в питьевой воде отмечено увеличение содержания ОЛОС. При увеличении дозы

хлорирующего агента установлено повышение содержания углерода, хлора, брома и кислорода, что объясняется окислительной деструкцией высокомолекулярных природных соединений (гумусовых) с образованием ОЛОС и хлорированием как исходных, так и вновь образующихся соединений. Увеличение содержания соединений брома в хлорированной воде объясняется как присутствием неорганических бромидов, так и примесью брома в хлорирующем агенте, увеличение концентрации кислородсодержащих соединений связано с распадом высокомолекулярных соединений. Полученные данные говорят о необходимости контроля химических показателей исходной воды для определения необходимой концентрации хлорирующего агента и длительности обеззараживания.

На следующем этапе исследований по влиянию обеззараживания хлорсодержащими агентами на химический состав воды были подробно изучены аспекты образования канцерогенных веществ: галогенуксусных кислот и тригалогенметана, условия декарбоксилирования кислот до тригалогенметана [358]. В результате хлорирования в воде идентифицировано более 500 соединений, содержащих хлор. Галогенуксусные кислоты и тригалогенметан также являются побочными продуктами процесса хлорирования, и проблема образования этих соединений особенно актуальна для регионов с большим содержанием гуминовых веществ в речной воде.

Известные методы исследования качественного и количественного определения углеводов в природных и сточных водах предназначены для фиксирования содержания нефтепродуктов, но не направлены на определение источника их попадания в водный объект. С целью идентификации источников загрязнения природных вод нефтепродуктами предложено использовать показатель времени контакта углеводов с водой [359]. Для исследования были выбраны наиболее распространенные марки бензина и дизельного топлива (ДТ). По представленной в работе [359] методике рассчитывается время пребывания нефтепродукта в воде с учетом скорости течения и удаленности источника загрязнения. Методика основана на определении относительного

содержания в воде реперов: толуола и 1,2,4-триметилбензола для бензинов, тридекана и триметилнафталина – для ДТ. Время контакта нефтепродукта с водой рассчитывается по зависимостям:

$$\tau = (2,27 - y)/0,023,$$

где  $y = S_{\text{толуол}}/S_{\text{1,2,4-триметилбензол}}$ ;  $\tau$  – время контакта бензина с водой, ч.

$$\tau = (0,93 - y)/0,0039,$$

где  $y = \lg S_{\text{тридекан}}/\lg S_{\text{1-метилнафталин}}$ ;  $\tau$  – время контакта ДТ с водой, ч.

По времени контакта возможна идентификация источника загрязнения.

Далее с использованием математических методов обработки данных была получена зависимость определения содержания ароматических углеводородов в природной и питьевой воде [360]:

$$\Sigma C_{\text{ар.}} = 2Ц/ПО + 14,44,$$

где Ц – цветность воды, ПО – перманганатная окисляемость воды.

Кроме того, разработаны способы определения в воде бензина и дизельного топлива, основанные на селективном определении содержания в воде характерных для данных нефтепродуктов ароматических углеводородов (реперов) [361, 362].

Проф. Е.А. Кантор и М.Ю. Вожаева разработали систему экологического мониторинга качества воды, включающую основные направления [363]:

- мониторинг целевых компонентов – обязательных для контроля загрязнителей воды;
- обзорный анализ;
- интегральный подход;
- мониторинг индикаторных соединений и биотестирование;
- исследование донных отложений как источника информации о поступающих в водоисточник загрязнениях;
- онлайн-мониторинг;
- пассивный мониторинг;
- развитие подходов к оценке безопасности питьевой воды;



- наблюдение за состоянием природных органических соединений – предшественников образования многих побочных продуктов хлорирования;
- прогнозирование качества питьевой воды с использованием математических методов обработки данных.

Впервые было показано влияние сезонной динамики и реагентной обработки на состав и концентрацию органических веществ в водных источниках и питьевой воде. Показано, что растворенное органическое вещество р. Уфы содержит алифатические и ароматические углеводороды (56 и 23 % соответственно). В результате процессов водоподготовки содержание алифатических углеводородов снижается на 62%, ароматических – на 70% [364].

В целом, были получены новые данные о составе и строении органических загрязнений техногенного происхождения в водных бассейнах технополисов [365, 366].

Таким образом, цикл выполненных под руководством проф. Е.А. Кантора исследований, направленных на разработку и совершенствование методов определения содержания в воде токсикантов и суперэкоотоксикантов позволил с высокой скоростью и точностью осуществлять мониторинг качества природной и питьевой воды в регионах с развитой нефтехимической промышленностью.

На кафедре «Физической и органической химии» УГНТУ под руководством академика АН РБ, проф. У.Б. Имашева, ученика Д.Л. Рахманкулова, был осуществлен цикл работ, связанный со стабилизацией дизельного топлива (ДТ). Данный цикл включал в себя работы по термоокислительной стабильности дизельных топлив и их окислению [367, 368].

Было показано, что ДТ при 120–140 °С, контактирующее с конструкционными металлами, в частности, с медью и железом, подвергается окислению и смолообразованию на начальной стадии процесса [369]. По активности катализирующих свойств соединения меди на много активнее чем соединения железа.

Учеными доказано [370], что интенсивное окисление ДТ связано с ускоренным распадом образующихся гидропероксидов ROOH на радикалы в присутствии соединений переходных металлов (Схема 1.110).

Схема 1.110



В результате взаимодействия гидропероксидов и соединений металлов образуются комплексы.

Окисляемость заметно снижается при введении в топливо ингибитороврадикально-цепного окисления.

У.Б. Имашевым и Э.М. Курамшиным была дана оценка действия различных антиоксидантов на стабилизацию ДТ (Таблица. 1.39) [371].

Таблица 1.39 – Влияние промышленных ингибиторов на окисляемость ДТ [371]

Промышленные фенольные ингибиторы	Окисляемость ДТ, $b \cdot 10^5$ , моль <sup>1/2</sup> / л <sup>1/2</sup> с
Без ингибитора	10,7
Ионол	5,1
Агидол-2	7,5
Агидол-3	5,6
Агидол-15	7,3
Агидол-70	6,3

Из таблицы 1.39 видно, что наибольшая ингибирующая способность характерна для Инола и Агидола – 3. Доказано, что при повышении температуры более 120 °С активность ингибитора заметно снижается.

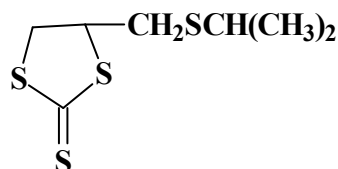
У.Б. Имашевым с сотр. получена перспективная стабилизирующая присадка [371], состоящая из инола : Агидола-3 : 2-метил-2-этилиндолина в соотношении 1:1:1. Данный композиционный ингибитор вызывает длительные индукционные периоды окисления, подавляя окисление и смолоотложение ДТ.

В 1980 – 2000 гг. У.Б. Имашевым, Э.М. Курамшиным, О.Б. Зворыгиной и др. была осуществлена работа по поиску новых катализаторов разложения гидропероксидакумола до ацетона и фенола. Так, было предложено в качестве катализатора использовать О-фенил-S-пропилтиокарбонат:



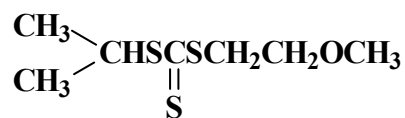
В ходе эксперимента было установлено, что для разложения 1 моль гидропероксида кумола О-фенил-S-пропилтиокарбоната требуется в 1,5 раза меньше, чем известного катализатора диэтилтретиокарбоната.

Дальнейшие исследования новых катализаторов привели У.Б. Имашева и др. к испытаниям 4-изопропилтиометил-1,3-дитиолан-2-тион [372]:



Результаты работы показали, что каталитическая активность данного соединения намного выше чем у О-фенил-S-пропилтиокарбоната. Температура разложения снизилась с 90 до 60°C, период индукции уменьшился с 280 до 10 мин, а скорость выросла с  $8,5 \cdot 10^{-5}$  до  $7,2 \cdot 10^{-4}$ .

Еще большую скорость разложения гидропероксида ( $2,0 \cdot 10^{-3}$ ) показало другое соединение, также предложенное в качестве катализатора – изопропил-2-метоксиэтилтретиокарбонат [373]:



Э.М. Курамшиным, Д.И. Бежан было изучено влияние адсорбционной очистки топлива для его стабилизации [368]. Установлено, что данная очистка с использованием силикагеля вызывает уменьшение количественных характеристик инициированного и автоокисления ДТ: в 3,2-4 раза для ДТ-24 и в 1,6-2 раза для ДТ-2.

При смешении силикагеля с оксидом алюминия стабилизирующий эффект усилился: в 5,3-6,3 раза для ДТ-24 и в 3,4-3,6 раза для ДТ-2.

Исследователями доказано, что такой эффект связан с удалением гидропероксидов и снижением содержания легкоокисляющихся ароматических углеводов.

В ходе работы по стабилизации ДТ У.Б. Имашевым с сотр. было доказано, что параметры окисляемости любой партии ДТ зависят от месторождения нефти, технологии производства, длительности и условий хранения и определяются содержанием природных ингибиторов. При окислении ДТ природные ингибиторы расходуются, а на их место приходят новые, которые значительно влияют на процесс окисления.

### **Выводы по главе 1**

1. Показано, в результате научно-организационной деятельности Д.Л. Рахманкулова в 1970–2000 гг. был создан ряд научных структур и организаций, что способствовало:
  - эффективному развитию фундаментальных научных исследований в области получения соединений класса циклических ацеталей и их гетероаналогов и изучения механизмов их превращений;
  - подъему студенческой науки;
  - расширению международного научного сотрудничества;
  - активному взаимодействию с промышленными предприятиями с целью рационального использования побочных продуктов нефтехимических производств и применению новых химических продуктов в различных отраслях экономики.
2. Обширные исследования в области получения и превращения циклических ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов позволили сформулировать основные закономерности протекания ионных, ион-радикальных и радикальных превращений, гомо- и гетеролитических реакций.
3. В результате фундаментальных исследований в школе проф. Д.Л. Рахманкулова определены рациональные пути получения карбо- и гетероциклических соединений – эффективных ингибиторов кислотной

коррозии металлов, средств защиты растений, интермедиатов и компонентов фармацевтических и лекарственных препаратов.

4. Работы Д.Л. Рахманкулова и его учеников в области истории науки и техники способствовании структуризации научного знания и выявлению тенденций и закономерных связей, которые определяют содержание и направление научно-технического развития.
5. В 2000–2020 гг. учениками школы проф. Д.Л. Рахманкулова:
  - получены важнейшие результаты в области синтеза и превращений *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов с различными заместителями, на основе которых осуществлен синтез карбо- и гетероциклических соединений, представляющих интерес в плане создания новых биологически активных соединений;
  - предложены новые подходы к созданию низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников;
  - получены новые данные о составе и строении органических загрязнений техногенного происхождения в водных бассейнах технополисов, разработаны методы определения содержания в воде токсикантов и суперэкоксикантов;
  - разработаны методы повышения термоокислительной стабильности дизельного топлива.
6. На основе анализа полученных ранее сотрудниками и учениками Д.Л. Рахманкулова экспериментальных и теоретических результатов по химии гетероциклов, разработаны и признаны изобретением ряд новых синтетических методов.

## ГЛАВА 2

### **РЕЗУЛЬТАТЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА КАФЕДРЕ «ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА» В УНИ–УГНТУ В 1970–2020 ГГ.**

Кафедра ТНГ была организована в составе филиала Московского нефтяного институт им. И.М. Губкина г. Уфе в 1947 г., возглавил ее Яков Григорьевич Соркин [374]. В 1948 г. Уфимский нефтяной институт стал самостоятельным учебным заведением [375].

В 1950 г. первым штатным заведующим кафедрой ТНГ УНИ стал Борис Константинович Марушкин, который основал в институте научную школу по теории и практике массообменных процессов, результаты работы которой были внедрены в производство и способствовали повышению выхода и качества целевых фракций нефтепродуктов НПЗ [376]. На кафедре ТНГ в тесной связи с производством проводились активные научные исследования по разработке новых катализаторов и каталитических систем, совершенствованию работы ректификационных колонн, реакторов и аппаратов, предназначенных для переработки углеводородного сырья. Б.К. Марушкин был дальновидным ученым: под его руководством была создана первая в нашей стране программа расчета на ЭВМ фракционирующих колонн. В память об этом талантливом ученом и педагоге в УГНТУ регулярно проводится научно-практическая конференция «Марушкинские чтения», на которой обсуждаются проблемы разработки эффективных технологических процессов и создания новых материалов.

В период руководства кафедрой ТНГ Михаилом Ефимовичем Левинтером (с 1954 г.) продолжились обширные исследования, направленные на повышение эффективности каталитических и термических процессов переработки углеводородного сырья, результаты которых были внедрены на многих НПЗ страны (гг. Уфы, Куйбышева, Новокуйбышевска, Рязани и др.). Внедрение полученных результатов научных исследований позволило провести реконструкцию установок термического и каталитического крекинга,

риформинга, алкилирования бензола, усовершенствовать работу топливных и масляных блоков установок, а также применяемые в технологиях нефтепереработки каталитические системы [377].

Следует отметить одних из первых выпускников кафедры ТНГ, ставших впоследствии выдающимися учеными. Это Жамиль Файзуллович Галимов, разработавший основы производства и применения алюмосиликатфосфатных катализаторов в нефтепереработке [378], и Агдес Закирович Биккулов – специалист в области жидкостной экстракции углеводородов [379]. Одна из его работ посвящена исследованию применения диоксановых спиртов (побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана) для эффективной экстракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций [380].

В 1962 г. кафедру ТНГ возглавил Загидулла Исхакович Сюняев – крупный специалист в области нефтяного кокса. УНИ. В период его работы в вузе были организованы исследования по изучению структуры и процессов получения нефтяного кокса, совершенствованию работы установок замедленного коксования (УЗК), разработке процессов обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем [381]. В русле данных исследований Ю.М. Абызгильдиным было подробно изучено влияние минеральных примесей на процессы обессеривания и облагораживания нефтяного кокса, а также влияние присутствия минеральных примесей на эксплуатационные свойства нефтепродуктов [382, 383].

В 1970 г. З.И. Сюняев стал ректором УНИ, а кафедр ТНГ возглавил Рагиб Насретдинович Гимаев – основатель научной школы по получению новых углеродных материалов на основе углеводородного сырья. Возглавляемые им исследования были направлены на изучение жидкокристаллического состояния высокоароматизированных компонентов нефтепродуктов, и, в целом, с изучением нефтяных дисперсных систем. Под руководством Р.Н. Гимаева разработаны и усовершенствованы процессы получения из нефтяного сырья игольчатого кокса, нефтяных пеков, волокон, сорбентов и других углеродных материалов. В том

числе И.Р. Кузеевым изучены процессы и усовершенствована технология прокаливания нефтяного кокса в псевдоожигенном слое [384, 385].

В 1960-1970-е годы на кафедре ТНГ были открыты новые учебные лаборатории по перегонке нефти, по изучению деструктивных процессов, по исследованию процессов получения минеральных масел. Кроме работ, направленных на совершенствование технологии получения нефтяного кокса, на кафедре ТНГ проводились научные исследования, целью которых было увеличение стабильности работы катализаторов процессов нефтепереработки.

1970–1980-х гг. – это период активизации студенческой научной деятельности, когда каждый студент УНИ был вовлечен в научную работу в лабораториях Студенческого научно-исследовательского института.

Следует подчеркнуть, что осуществляемые на кафедре ТНГ научные исследования всегда были направлены на решение актуальных проблем нефтепереработки и нефтехимии. В связи с постоянным ростом требований к качеству нефтепродуктов большое внимание уделялось увеличению активности и стабильности работы катализаторов нефтепереработки, изучению закономерностей дезактивации катализаторов в результате их закоксовывания. В результате, М.А. Танатаровым были разработаны технологические приемы снижения коксообразования, в том числе, крекинг в пневмоподъемниках, уменьшение содержания нефтяных паров в отпарной зоне реактора, гидрирование высокоароматизированного рециркулята и др.; предложены процессы сульфидирования катализатора для подавления процесса уплотнения и хлорирования катализатора для увеличения стабильности его работы [386].

В 1980 г. кафедру ТНГ возглавил Сафа Ахметович Ахметов [387]. Период его руководства кафедрой совпал с временем экономических и политических преобразований в нашей стране и краха советской науки. Несмотря на значительное сокращение финансирования научных исследований, руководству удалось сохранить научный потенциал кафедры ТНГ и продолжить исследования.

В период 1980-1990-х гг. для увеличения объемов производства низкомолекулярных олефинов стало актуальным исследование каталитического



пиролиза тяжелого углеводородного сырья. В русле данного направления Э.Г. Теляшев обнаружил, что введение присадки 4,4-диметил-1,3-диоксана в исходное сырье приводит к увеличению выхода алкенов  $C_2-C_4$  и снижению образования кокса [388]. На основе изучения зависимости показателей регенерируемости катализатора от технологических параметров (температуры, продолжительности работы, скорости подачи сырья, объема водяного пара и др.) была разработана принципиальная схема установки каталитического пиролиза высокомолекулярного нефтяного сырья.

С 1991 г. кафедру ТНГ возглавляет Арслан Фаритович Ахметов. Под его руководством разработана рациональная комплексная топливно-нефтехимическая технология переработки катализаторов риформинга. Важным отличием разработанной схемы является превращение части ароматических углеводородов в процессе гидроизомеризации риформата в нафтеновые. Изомеризация циклогексановых углеводородов, которые образуются в результате гидрирования ароматических, приводит к увеличению октанового числа бензина. Для повышения эффективности процессов подобраны промышленные катализаторы и оптимальные условия проведения стадии гидроизомеризации. С целью увеличения выхода риформата и легких алканов  $C_5-C_6$  при сохранении октанового числа предложена схема ступенчатого риформинга с постадийным получением ряда фракций, которые могут использоваться в качестве компонентов высокооктанового неэтилированного бензина либо в качестве сырья для получения индивидуальных ароматических углеводородов и растворителей [389].

Дальнейшее развитие исследований по комплексной переработке вторичного нефтяного сырья позволило определить направления интенсификации термокаталитической переработки вакуумного газойля и мазута, повысить выход алкенов и уменьшить количество отложений на катализаторах. Установлено, что гидрооблагораживание газойлевых фракций позволяет значительно увеличить выход продукта, при этом уменьшить содержание серы. Разработаны комплексные схемы переработки нефти, позволяющие увеличить глубину переработки ее до 92% [390].

Кроме того, в период 2000–2020 гг. под руководством А.Ф. Ахметова были разработаны технологии получения высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием бензола и общего содержания ароматических углеводородов [391], эффективные технологии производства судовых топлив [392], экономически эффективные схемы переработки бензиновых фракций в нефтехимические продукты [393]. Масштаб проведенных исследований позволяет охарактеризовать их как научную школу по глубокой переработке нефти и рациональному использованию углеводородного сырья.

В настоящее время исследования в научной школе кафедры ТНГ направлены на решение актуальных проблем:

- модернизации технологии каталитического риформинга [394, 395];
- разработки технологий утилизации нефтяных шламов [396]
- ароматизации попутных нефтяных газов [397];
- производству топлив с улучшенными экологическими характеристиками [398] и др.

Таким образом, изученные на кафедре ТНГ закономерности позволили разработать теоретические основы и определить основные направления совершенствования и интенсификации промышленных процессов термодеструктивной, каталитической и гидрогенизационной переработки нефти и облагораживания нефтепродуктов с целью получения высококачественных моторных топлив и нефтехимического сырья, снижения экологической нагрузки на окружающую среду. В Таблице 2.1 кратко охарактеризованы основные научно-технические направления исследований, выполненных на кафедре ТНГ в период 1950–2020 гг.

Таблица 2.1 – Научные школы кафедры «Технология нефти и газа»

Период	Руководитель	Научно-техническое направление / научная школа
1	2	3
1950–1954	Б.К. Марушкин	Проектирование и реконструкция ректификационных колонн НПЗ
1954–1962	М.Е. Левинтер	Реконструкция установок термического и каталитического крекинга, алкилирования бензола этиленом

1	2	3
1962–1970	З.И. Сюняев	Разработка технологий получения нефтяного кокса
1970–1980	Р.Н. Гимаев	Разработка технологий получения углеродных материалов
1980–1991	С.А. Ахметов	Разработка технологий углубленной переработки нефти
1991–по настоящее время	А.Ф. Ахметов	Разработка: – профилактических средств; – технологий получения автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов; – технологий производству моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками; – технологий получения игольчатого кокса – новых катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии; – промоторов воспламенения и других присадок к дизельным топливам.

В последующих главах подробно рассмотрены основные направления деятельности кафедры ТНГ, приводится анализ работ сотрудников кафедры и выделяются их основные достижения.

## **2.1 Развитие и совершенствование гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии**

В начале 1960-х гг. в Советском Союзе был взят курс на углубление переработки нефти и повышение качества нефтепродуктов, что, в свою очередь, требовало повышенного внимания к процессам каталитической переработки нефти, вовлечения в переработку сильнококующихся видов сырья, разработки новых и совершенствования применяемых катализаторов. В связи с актуальностью проблемы ученые и сотрудники кафедры ТНГ были вовлечены в исследования, целью которых было увеличение активности и стабильности работы катализаторов ряда процессов нефтепереработки [399].

Проблемы дезактивации катализаторов и их регенерации рассмотрены в работах А.А. Баландина, Р.А. Буянова, М.Е. Левинтера, Р.М. Масагутова, Г.М. Панченкова, А.П. Руденко, J.H. Butt, E.E. Peterson, L.A. Voorhisi др. [400 - 409]. На основе этих фундаментальных трудов были определены перспективные направления исследований по разработке новых каталитических систем.

Масштабные исследования по вопросам каталитических превращений углеводородов на кафедре ТНГ выполнены под руководством и непосредственном участии д.х.н., проф. М.А. Танатарова, а также А.Ф. Ахметовым, Н.М. Шаймардановым, М.Н. Ахметшиным, Р.А. Фасхутдиновым и др.

М.А. Танатаров пристальное внимание уделял изучению закономерностей процессов коксообразования в каталитических превращениях углеводородов и вопросам дезактивации катализаторов. В качестве объектов исследований были выбраны промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, отличающиеся по структуре, механизму действия и целевому назначению, в том числе:

- катализаторы крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации, диспропорционирования – аморфные и кристаллические алюмосиликаты, цеолиты, окись алюминия;
- катализаторы дегидрирования, гидрирования и гидрообессеривания – никелевый, алюмоплатиновый, алюмомолибденовый, алюмоникельмолибденовый и алюмокобальтмолибденовый.

Известно, что в процессах переработки углеводородов катализаторы закоксовываются, что является основной причиной снижения стабильности их работы, дезактивации и необходимости регенерации. Поэтому в первую очередь были исследованы продукты уплотнения (кокс и смолистые отложения) на катализаторах. Впервые было установлено, что количество продуктов уплотнения на катализаторе зависит не только от скорости их образования, но также от прочности удерживания поверхностью катализатора [410-412].

М.А. Танатаровым с сотр. изучена взаимосвязь образования целевого продукта и первичных коксовых отложений, которые инициируют увеличение

уплотнения и формируют структуру отложений. На основе обобщения полученных данных были впервые предложены и обоснованы четыре варианта образования коксовых отложений, различающиеся механизмом целевых реакций, которые [413]:

- связаны с образованием кокса неконкурентно;
- связаны с образованием кокса конкурентно;
- приводят к одновременному образованию продуктов и кокса;
- не связаны с образованием кокса, поскольку за его появление отвечают реакционноспособные примеси (Рисунок 2.1).

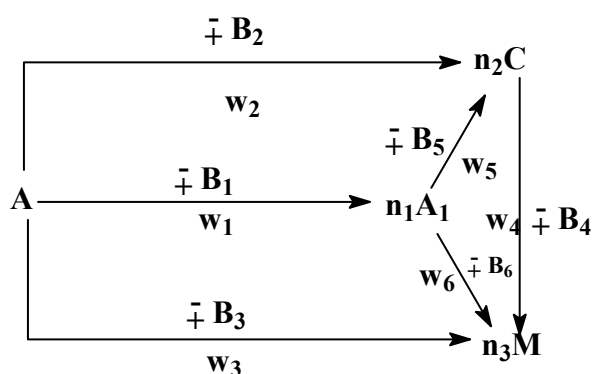


Рисунок 2.1 – Механизм образования коксовых отложений:  $A$  – сырье;  $C$  – целевой продукт;  $M$  – мономер уплотнения;  $A_1$  – промежуточный продукт;  $B_i$  – компоненты, соединяемые или отщепляемые на соответствующих стадиях;  $W_i$  – скорость реакции

Конкурентная связь наблюдается, если  $W_4 \ll W_3$  и  $W_6$ , а при неконкурентной связи существует обратное соотношение величин скоростей. Особенностью процессов с конкурентной связью является образование целевого продукта и мономера уплотнения из одного и того же компонента реакционной смеси, низкая коксогенность целевого продукта, несущественная зависимость избирательности от глубины превращения, возможность снижения коксообразования на несколько порядков путем изменения параметров процессов. Данная связь наблюдается в процессах гидрокрекинга, гидроизомеризации, гидрирования, гидратации, реформинга, алкилирования, сульфирования и хлорирования непредельных углеводородов.

В случае неконкурентной связи кокс образуется из целевого продукта (процессы каталитического крекинга, дегидрирования, дегидратация, дегидрохлорирования и др.).

На основе исследования коксообразования в различных каталитических системах М.А. Танатаровым с сотр. было установлено, что существует два режима образования кокса:

- накопление кокса уменьшается по длине слоя катализатора;
- отложение кокса имеет максимум по длине слоя катализатора.

В том случае, когда уплотнение образуется непосредственно из компонентов исходной смеси, величина отложений кокса уменьшается от начала к концу реакционной зоны. Если же уплотнение образуется из промежуточного продукта, то величина отложения кокса проходит через максимум по длине слоя, и будет зависеть от объемной скорости процесса [414].

В 1960-е гг. М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров совместно с проф. МНИ им. И.М. Губкина Г.М. Панченковым определили два механизма образования кокса на алюмосиликатном катализаторе: перераспределительный и конденсационный, которые связаны с температурой крекинга [415]. При обычной температуре крекинга алифатические углеводороды образуют кокс по перераспределительному механизму, полициклические ароматические углеводороды – по конденсационному механизму. Повышение температуры приводит к преобладанию у алифатических углеводородов конденсационного механизма.

В начале 1970-х гг. М.Е. Левинтером и М.Н. Ахметшиной было показано, что для каждого класса углеводородов существует температурный диапазон, при котором коксообразование можно свести к минимуму [416]. Этот температурный диапазон увеличивается в соответствии с составом нефтяного сырья и увеличивается в ряду: предельные углеводороды → нафтеновые → ароматические. В меньшей мере он связан с молекулярной массой.

Так как для крекинга ароматизированного сырья требовались более высокие температуры и малые периоды контакта с катализатором по сравнению с

крекингом прямогонного сырья, то впервые было предложено [416] проводить каталитический крекинг парафинистого прямогонного и ароматизированного сырья в отдельных ступенях.

Полученные результаты были использованы для разработки на Ново-Уфимском НПЗ быстрого метода оценки склонности углеводородов к коксообразованию. Для определения коксуемости различных образцов нефтепродуктов был сконструирован аппарат УНИ-3 (Рисунок 2.2) [417].

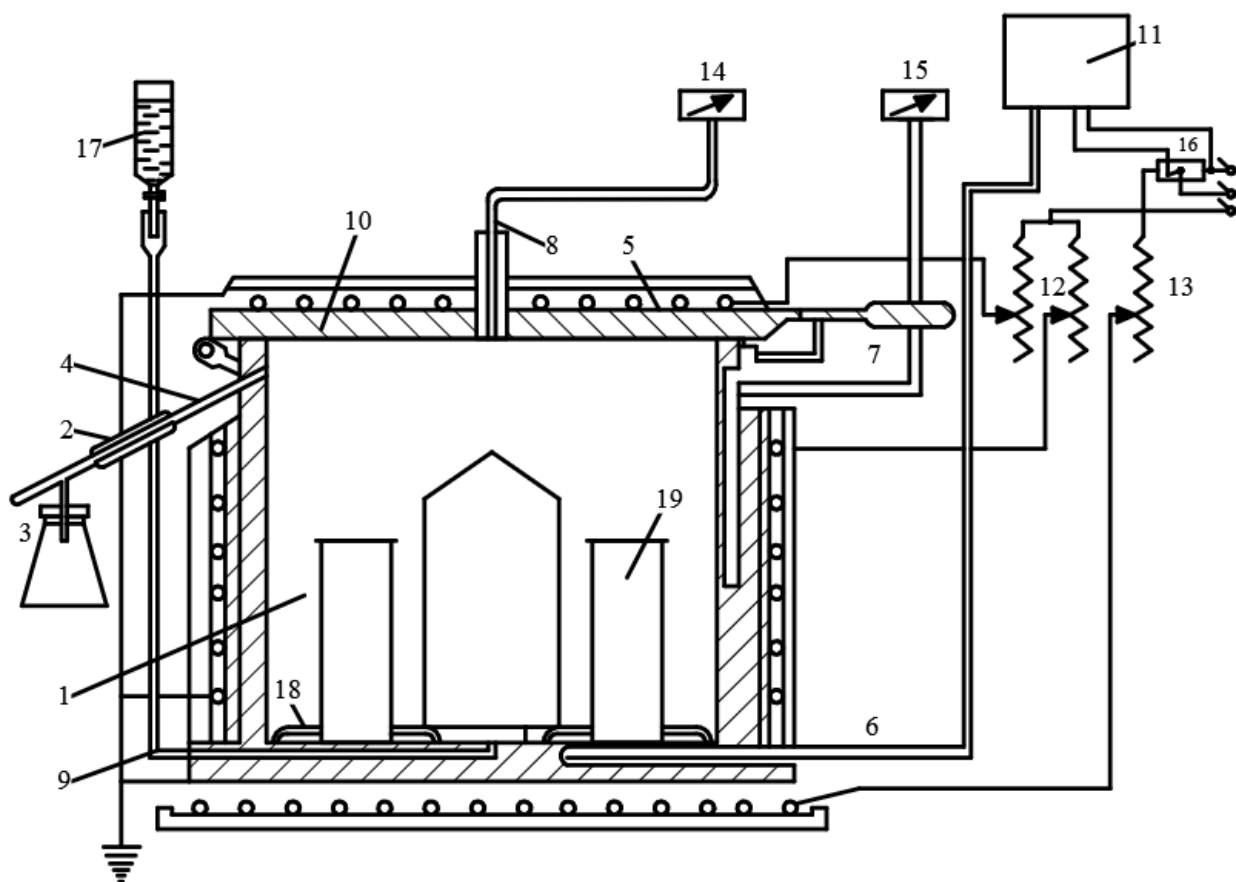


Рисунок 2.2 – Аппарат УНИ-3 для определения коксуемости нефтепродуктов:  
 1 – реактор; 2 – конденсатор-холодильник; 3 – приемник; 4 – трубка для отвода газа в вытяжном шкафу; 5 – крышка с ручкой; 6, 7, 8 – отверстия для термопар; 9 – отверстие для подачи воды; 10 – секционные электрообогреватели; 11 – электронный регулирующий потенциометр; 12, 13 – реостаты; 14, 15 – милливольтметры; 17 – бюретка с дистиллированной водой; 18 – проволочная дужка, 19 – фарфоровые стаканчики (4 шт.) объемом 70 мл

Принцип работы аппарат УНИ-3 состоит в следующем. В разогретой до определенной температуры прибор погружали жестяную тарелку с проволочной дужкой, с фарфоровыми стаканчиками, с шлифованным дном и навесками испытуемых нефтепродуктов и алюмосиликатного катализатора. Продолжительность опыта составляла 20 минут. По завершении опыта тарелка переносилась в эксикатор для охлаждения. Дальнейшие процедуры проводили в соответствии со стандартами.

Коксуемость нефтепродукта определяли по следующей формуле:

$$K = (a-b) + c/g (\% \text{ мас.}),$$

где  $a$  – масса стаканчика с закоксованным катализатором после опыта;

$b$  – масса стаканчика с катализатором до опыта;

$g$  – навеска нефтепродукта, г;

$c$  – количество влаги в навеске катализатора, г.

Так, в результате одного из экспериментов на аппарате УНИ-3 было обнаружено уменьшение образования кокса на катализаторе при увеличении температуры стенок реактора. Полученный эффект был связан с уменьшением адсорбционного коэффициента и продолжительности пребывания нефтепродукта в зоне реакции [417]. Также было обнаружено, что увеличение соотношения катализатор:сырье приводит к росту образования кокса, что связано с увеличением количества активных центров, а также с углублением процесса и ухудшением условий отпарки.

Кроме того, М.А. Танатаровым с сотр. было тщательно изучено химическое изменение поверхности цеолита СаХ и аморфного алюмосиликатного катализатора при закоксовывании [412, 418, 419]. Были обоснованы механизм и химизм коксообразования на алюмосиликатных катализаторах [412]. Установлено, что при закоксовывании катализатора уменьшается его ионнообменная способность, что связано с отложением на каталитически активных центрах кокса. Из-за того, что активные центры закоксовываются неравномерно, активность катализатора падает постепенно. Доказано, что выход



кокса при крекинге насыщенных углеводородов пропорционален квадрату превращения (квадрату числа активных центров). При крекинге в присутствии олефинов выход кокса пропорционален превращению (числу активных центров). Установлено [418], что цеолит более чем в 6 раз активнее аморфного алюмосиликата в реакции крекинга кумола (в расчете на 1 г при 470 °С), что связано с большим числом активных центров у цеолита на 1 г катализатора.

При сравнении активности гранулированного цеолита СаХ и алюмосиликатного катализатора (АСК) с цеолитовым наполнителем выяснено [419], что активность обменных ионов кальция АСК с цеолитовым наполнителем более чем в 4 раза превышает активность цеолитного катализатора. В.Ф. Сабитовой, М.А. Танатаровым и др. установлено, что активными центрами в цеолите являются только обменные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а в смешанном катализаторе это обменные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ . Так, в алюмосиликатном катализаторе с цеолитовым наполнителем в первую очередь закоксовываются обменные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , тогда как на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$  практически не закоксовываются. Это исследование подтвердило тот факт, что в цеолитах коксовая макромолекула, образовавшаяся на одном реакционном центре, подавляет активность большого числа соседних центров, а в катализаторе смешанного типа концентрация обменных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  меньше, значит, их взаимное влияние при закоксовывании уменьшается.

Установлено [420], что в процессе дегидрирования углеводородов на алюмоплатиновых катализаторах участвуют совместно атомы платины и кислотные центры. М.А. Танатаровым с сотр. было исследовано изменение активности алюмоплатинового катализатора при накоплении на его поверхности коксовых отложений. Было установлено [420], что при дегидроциклизации н-гептана на алюмоплатиновом катализаторе кокс откладывался в основном на атомах платины, и дезактивация катализатора при коксообразовании происходила в связи с сокращением числа активных центров, а не за счет снижения их активности.

Для определения места отложения кокса при использовании разных катализаторов в качестве модельной была проведена реакция разложения муравьиной кислоты (Таблица 2.2).

Схема 2.1

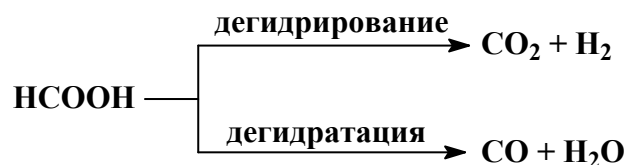


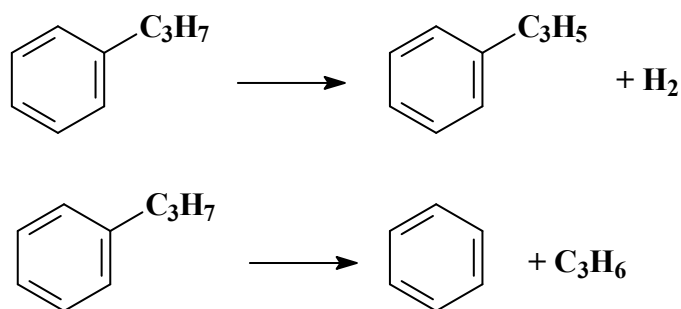
Таблица 2.2 –Разложение муравьиной кислоты на различных контактах  
(температура разложения 300 °С, скорость подачи 4 ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	Выход, г	
	CO <sub>2</sub>	CO
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,28
	0,09	0,26
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (фторированная форма, 0,31% вес. фтора)	0,01	0,38
	0,01	0,32
Катализатор алюмоплатиновый	0,34	0,31
	0,40	0,30

Из данных таблицы видно, что дегидрирование муравьиной кислоты на алюмоплатиновом катализаторе протекало быстрее, чем на окисях алюминия.

Также было исследовано влияние коксообразования на активность алюмокобальтмолибденового катализатора [421]. С целью определения соотношения кислотной и дегидрирующей способности катализатора в качестве модельного углеводорода был выбран изопропилбензол, который подвергался дегидрированию и деалкилированию на разных типах активных центров (Схема 2.2).

Схема 2.2



Дегидрирующая активность оценивалась по выходу водорода, кислотная активность – по выходу пропилена. Результаты исследования показали, что с ростом отложений кокса на катализаторе меняется соотношение образующегося пропилена к водороду: в продуктах начинает преобладать пропилен [422, 423]. Дегидрирующая способность закоксованного катализатора снижалась на 60%, тогда как деалкилирующая способность снижалась только на 40%. Таким образом, было найдено, что закоксовывание дегидрирующих и кислотных центров происходит неравноценно.

Полученные результаты легли в основу разработанного М.А. Танатаровым с сотр. эффективного процесса дегидрирования смеси метилциклопентана и циклогексана до метилциклопентадиена, который является одним из наиболее коксогенных веществ, при сохранении высокой избирательности и стабильности катализатора. В отличие от применяемого ранее 6-стадийного процесса был предложен 3-стадийный процесс получения циклопентадиена из циклогексана и метилциклопентана.

Было исследовано [409] изменение селективности действия катализатора при превращениях углеводородов разных классов: н-гептана, гептена-1, циклогексана, метилциклопентана. Обнаружено наиболее значительное снижение скорости дегидроциклизации н-гептана и гептена, дегидроизомеризации метилциклопентана, что объяснялось тем, что эти реакции требуют участия как кислотных изомеризирующих, так и дегидрирующих центров. В то же время дегидрирование циклогексана, которое требует присутствия только дегидрирующих центров, менее всего подавлялось при закоксовывании катализатора.

Полученные результаты М.А. Танатаров и Н.М. Шаймарданов представили в виде следующей схемы (Рисунок 2.3). В соответствии с данной схемой продукты крекинга образуются как из исходного углеводорода, так и из продуктов его превращения.

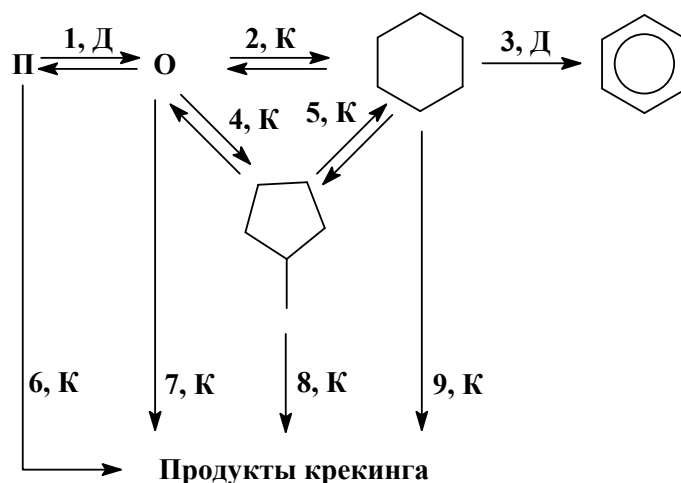


Рисунок 2.3 – Схемой образования продуктов крекинга: Д – дегидрирующий центр; К – кислотный центр; П – парафин; О – олефин

В процессе дегидрирования н-гептана на катализаторе с сильно выраженной дегидрирующей функцией значительная часть продуктов образуется через стадии 1 и 7. При этом гептен-1 легче подвергается крекингу, чем н-гептан, т.к. дегидрирующие центры способствуют увеличению глубины распада углеводорода. В ходе закоксовывания катализатора дегидрирующие центры подавляются избирательно, а продукты распада образуются только по стадии 6. При повышении давления водорода равновесная концентрация олефинов уменьшается, что, в свою очередь, приводит к уменьшению образования продуктов распада через стадии 1-7. При превращении гептена-1 стадии 2 и 3 конкурентно связаны со стадией 7. При превращении циклогексана – стадии 5, 8, 9 конкурируют со стадией 3.

Таким образом, М.А. Танатаровым с сотр. доказано, что в процессе крекинга в зависимости от вида исходного углеводорода (его места в схеме) подавление дегидрирующей функции катализатора при закоксовывании может приводить как к снижению, так и к повышению активности.

На следующем этапе исследований были изучены процессы повышения активности катализаторов и разработаны методы их промотирования и регенерации [424].

Так, совместно с Р.А. Фасхутдиновым был разработан способ повышения механической прочности алюмокобальтмолибденового катализатора путем восстановления его водородом при температуре 450-500 °С с последующей обработкой смесью водорода и сероводорода [425, 426]. Установлено, что обработанные таким способом образцы катализаторов характеризуются более высокой механической прочностью, чем образцы свежего и восстановленного катализаторов.

Усовершенствован способ регенерации алюмоникельвольфрамового катализатора [427], благодаря чему продолжительность окислительной регенерации была сокращена в два раза при повышении механической прочности таблетированного катализатора.

Таким образом, работы М.А. Танатарова с сотр. существенно расширили и углубили известные представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, позволили существенно улучшить эффективность базовых промышленных процессов нефтехимии.

В 1970–2000 гг. на кафедре ТНГ под руководством проф. Ж.Ф. Галимова были проведены исследования, направленные на повышение эффективности применения гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования углеводородов фракций  $C_3-C_5$  [428].

Каталитическая олигомеризация алкенов  $C_3-C_5$  является одним из важных процессов нефтехимии. Продукты олигомеризации представляют собой смесь жидких разветвленных углеводородов  $C_6-C_{15}$ , которую используют в качестве компонентов моторных топлив, для получения поверхностно-активных веществ, присадок к маслам, регуляторов роста полимеров, пластификаторов и в других процессах [429].

Традиционно олигомеризацию олефинов  $C_3-C_5$  проводят на гетерогенном катализаторе, полученном смешением фосфорной кислоты с диатомитом (кизельгур, окиснокремниевый порошок) (ФКД) [430].

Первоначально предполагали, что катализатор является пропиточным, в нем кизельгур выполняет роль инертного носителя, а находящаяся в его порах фосфорная кислота представляет собой активное начало [431]. Однако позднее было установлено [432], что в процессе химического взаимодействия фосфорная кислота и диатомит образуют сложный комплекс силикафосфатов, который обладает каталитической активностью (Схема 2.3).

Схема 2.3



Этот фосфорнокислотный катализатор производился в СССР в 1948–1986 гг. для установок олигомеризации низкомолекулярных олефинов [433].

Проф. Ж.Ф. Галимов с сотр. в результате анализа составных частей силикафосфатного катализатора установили, что катализатор состоит из трех компонентов: свободной кислоты, гидролизуемых и негидролизуемых силикафосфатов, претерпевающие взаимные превращения при гидратации, либо дегидратации в зависимости от внешних условий (температура, давление, влажность и др.) [434]: СК ↔ ГСФ ↔ НГСФ.

Фосфорная кислота в составе катализатора отвечает за его активность, селективность, прочность, термомеханическую стабильность и удельный объем пор гранул. Гидролизуемая и негидролизуемая части силикофосфатов образуют твердый каркас гранул, кроме того, являясь «буфером», восполняющим потери свободной кислоты, часть которой уносится потоком реакционной смеси [435].

Ж.Ф. Галимовым и М.Н. Рахимовым было установлено, что при повышенных температурах механическая прочность катализатора снижается [436]. Причиной этого является несовершенство силикафосфатной основы катализатора в химическом и структурно-механическом отношениях. При расплавлении фосфорной кислоты теряются образованные ею внутрискруктурные фазовые контакты и ослабляются гидролизуемые и негидролизуемые силикафосфаты.

В 1985–1990 гг. Ж.Ф. Галимовым, М.Н. Рахимовым и др. было предложено заменить экструдированный фосфорнокислотный катализатор на

таблетированный (ФКД-Т) с целью повышения механической прочности катализатора. Схема получения ФКД-Т представлена на Рисунке 2.4. Для его получения в шихту вводили 2–3 % графита или талька, и перед сушкой таблетки обрабатывали водяным паром при 150–250 °С в течение 1,5–8 ч [437]. Испытания показали, что таблетированный катализатор значительно превосходил экструдированный по общей конверсии пропилена, которая возросла с 65 до 85 %. Каталитические свойства и механическая прочность ФКД-Т не снижались в течение всего срока службы (50–55 сут.).

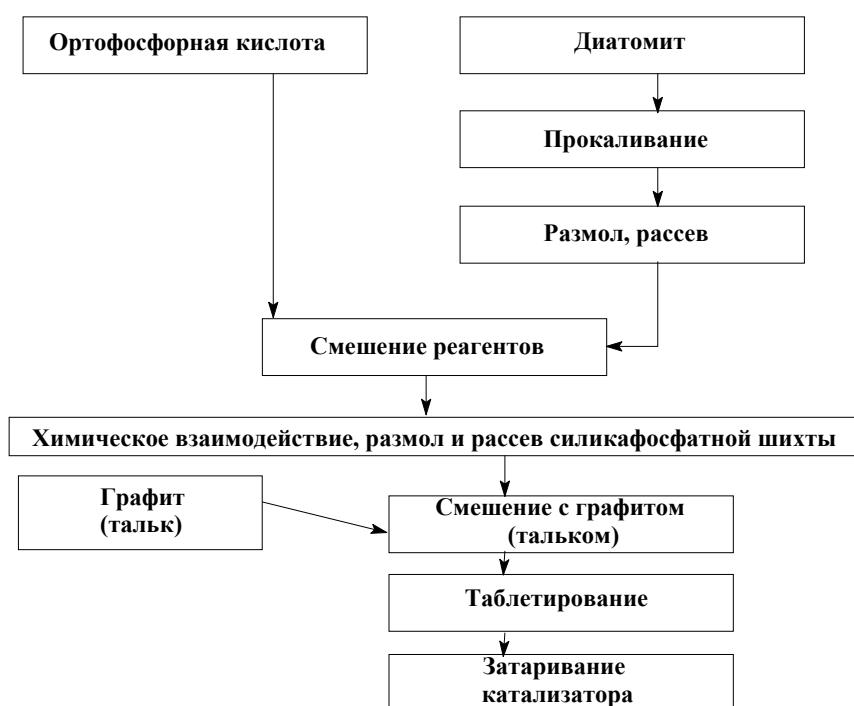


Рисунок 2.4 – Блок-схема непрерывной технологии производства ФКД-Т [432]

Далее были изучены изменения свойств фосфорнокислотного катализатора при его эксплуатации [438]. Найдено, что в процессе эксплуатации на поверхности катализатора образуются кокс и смолы. Последние представляют собой смесь ароматических углеводородов различной степени конденсации и являются промежуточными продуктами коксообразования по консекутивному механизму. Следует отметить, что, несмотря на закоксованность отработанный катализатор сохраняет активность, т. к. расплавившаяся при

высоких температурах свободная фосфорная кислота выступает на поверхности катализатора и образует активный кислотно-смоляной комплекс.

Ранее отработанный в промышленных процессах фосфорнокислотный катализатор не подвергался регенерации и не находил квалифицированного применения [433]. В 1991–1995 гг. М.Н. Рахимовым с сотр. была разработана технология утилизации части отработанного силикафосфатного катализатора при производстве свежего катализатора [439]. Технология включала несколько стадий, на первой из которых отработанный катализатор подвергали высокотемпературному окислению кислородом воздуха при 500 °С в течение 2,5 ч, что обеспечивало удаление содержащихся в нем углеродных отложений. Затем этот материал добавляли в промышленную шихту свежего катализатора. Полученную смесь доводили до содержания влаги 15–16 % мас. и формировали гранулы. Установлено, что гранулированный катализатор, содержащий 15% мас. отработанного материала, и по стабильности работы, и по активности не уступает свежему катализатору.

В целях увеличения выхода легкого полимердистиллята (фракция 90–120 °С) было предложено предварительно промывать фосфорнокислотный катализатор полярными растворителями, например, ацетоном в течение 3–4 ч при комнатной температуре, а процесс олигомеризации проводить при более низкой температуре 120–160 °С вместо 190–200 °С. При этом конверсия изобутилена возросла с 60 до 75 % мас. [440].

В 1996–1998 гг. М.Н. Рахимовым с сотр. были разработаны модифицированные катализаторы с повышенной термомеханической стабильностью (ВТС-1 и ВТС-2) [441]. Повышение эксплуатационных характеристик было достигнуто за счет увеличения доли негидролизующих силикафосфатов, в результате чего формировался жесткий каркас в структуре гранул катализатора, и за счет этого происходило повышение термомеханической прочности и аквамеханической стабильности катализатора (Таблица 2.3) [432]. Из таблицы видно, что катализаторы ВТС проявляют более высокую термомеханическую и аквамеханическую стабильность по сравнению с ФКД.



Таблица 2.3 – Свойства модифицированных фосфорнокислотных катализаторов

Модификация катализатора	Содержание, % мас.			Термомеханическая стабильность, $K_{TMC}$	Аквамеханическая стабильность, $K_{AMC}$	Прочность, Н/гран.	Активность, %
	ОК	СК	ХСВ				
ФКД	55,3	20,3	6,4	0,43	0	173	73,0
ВТС-1	55,2	14,9	6,2	0,60	0,60	356	65,3
ВТС-2	56,2	16,5	6,8	0,65	0,64	273	80,6

Далее М.Н. Рахимовым был улучшен способ получения катализатора – полифосфорной кислоты на силикагеле (ПФК/СФ), который производится еще с 1970-х гг. [433]. Катализатор ПФК/СФ получали на основе упаренной фосфорной кислоты и «готовых» гранул силикагеля или гранул силикафосфата. Данная технология (Рисунок 2.5) отличалась повышенной загазованностью и запыленностью, вследствие выделения паров кислоты на стадии ее упаривания, смешения горячей кислоты с носителем и сушки сырых гранул катализатора.



Рисунок 2.5 – Принципиальная схема производства катализатора ПФК/СФ-2

М.Н. Рахимов разработал схему получения катализатора, исключив стадию упаривания фосфорной кислоты. Весь процесс подготовки катализатора состоял из смешения гранул силикафосфата с кислотой и сушки готовых катализаторов в одном аппарате [431]. Средний срок службы полученного данным способом катализатора увеличивался в 1,5 раза по сравнению с промышленным образцом. В результате опытно-промышленных испытаний полученного катализатора на АО «Нижекамскнефтехим» было установлено, что полученный образец по всем параметрам не уступает промышленному, а по некоторым эксплуатационным свойствам даже превосходит его.

М.Н. Рахимовым с сотр. также была проведена модификация катализатора ПФК/СФ и разработана схема производства катализатора с повышенной стабильностью против вымывания свободной кислоты: полифосфорная кислота на силикагеле по усовершенствованной технологии (ПФК-УТ) (Рисунок 2.6) [441].

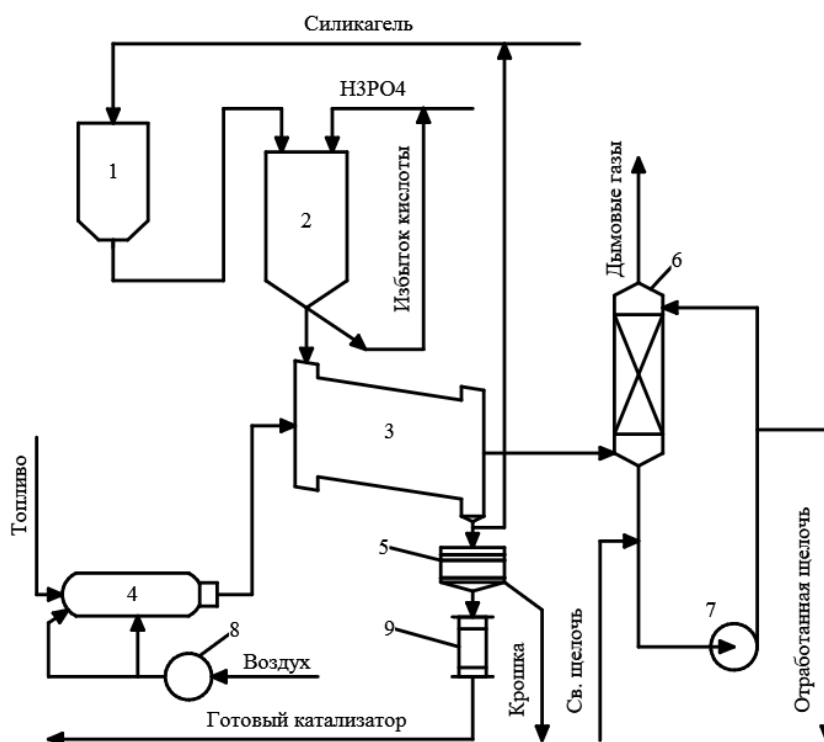


Рисунок 2.6 – Технологическая схема производства катализатора ПФК-УТ:

1 – дозатор силикафосфата; 2 – емкость для пропитки силикафосфата;

3 – комбинированный реактор; 4 – топка под давлением; 5 – вибросито;

6 – абсорбер; 7 – насос; 8 – компрессор; 9 – бочка для готового катализатора

При использовании микроволнового излучения был разработан катализатор, стабилизированный волновым воздействием СВВ [435]. Под действием микроволнового нагрева в катализаторе образовывался каркас из негидролизующей части силикафосфатов за счет перехода в них гидролизующей части. При этом из-за большого количества свободной кислоты активность катализатора не снижалась.

Со временем промышленный процесс олигомеризации потерял свою актуальность и был замещен процессом жидкофазного каталитического C-алкилирования изобутана бутиленами. В качестве катализаторов процесса алкилирования использовались серная и плавиковая кислоты, являющиеся токсичными и опасными веществами.

С начала 2000-х гг. наблюдался повышенный интерес к разработке новых катализаторов, позволяющих устранить недостатки процессов алкилирования и олигомеризации [442].

Р.Р. Шириязданов и др. под руководством М.Н. Рахимова выполнили серию работ по разработке новых катализаторов, на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов типа Y в различных поликатиондекатенированных формах [443]. Полученные катализаторы были использованы в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (Таблица 2.4). Состав продуктов олигомеризации включал димеры (21–25 %), тримеры (71–75 %) и тяжелые олигомеры (2,7–3 %) при конверсии изобутилена 85–90 %.

Таблица 2.4 –Олигомеризация изобутилена

Параметры и показатели процесса	Катализатор HCaUSY + Ni
Температура, °С	50-90
Давление, МПа	0,9-1,1
Конверсия изобутилена, % мас.	85-87
Состав продукта, % мас.:	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	21,7-25,5
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	71,8-75,2
Тяжелые олигомеры и кокс	2,7-3,1

Полученные цеолитные катализаторы показали высокую эффективность в процессах алкилирования (Таблица 2.5) [444]. Р.Р. Шириаздановым было также предложено использовать твердокислотный цеолитный катализатор, модифицированный Ni и Co, конверсия олефинов на котором через 10 ч составляла более 95%.

Таблица 2.5 – Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией [444]

Параметры и показатели процесса	Катализатор HCaRZUSY + Ni(Co)
Температура, °С	70
Давление, МПа	2,0
Продолжительность процесса, ч	10
Степень конверсии бутиленов α, % мас.	100
Состав алкилата, % мас.:	
C <sub>5</sub> –C <sub>7</sub>	12,7
C <sub>8</sub>	80,5
C <sub>9</sub>	6,8

С целью повышения активности и селективности цеолитов было предложено их модифицирование [445], включающее последовательные стадии декантирования, деалюминирования и ионного обмена. Сначала катионы Na<sup>+</sup> обменивались на катионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> с ультрастабилизацией в потоке водяных паров при 600–650 °С в течение 3 ч, затем происходил обмен на катионы Ca<sup>2+</sup> и редкоземельных металлов при 70–180 °С. В результате данных процессов у цеолитов появлялись кислотные свойства – льюисовские и бренстодовские кислотные центры, повышающие активность и стабильность катализатора.

Важное значение для продуктивной работы катализатора имеет качество его связующего, которое влияет и на срок его службы. М.Н. Рахимов и Р.Р. Шириазданов в качестве связующего предложили использовать цирконосиликат [446]. Использование цирконосиликата привело к увеличению селективности образования целевых продуктов – изомеров триметилпентана и снижению выход побочных углеводородов C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>, в срок эксплуатации катализатора увеличивался на 10–15 %.

Далее была исследована эффективность использования цеолитных катализаторов в процессе получения этил-*трет*-бутилового эфира – перспективного оксигената, который применяют для повышения октанового числа бензинов [447, 448]. Использование в качестве катализатора цеолита типа Y привело к увеличению выхода целевого продукта по сравнению с используемым ранее сульфокатионитным катализатором при более низкой температуре процесса.

В 2010 г. Р.Р. Ширияздановым, А.Р. Давлетшиным, М.Н. Рахимовым и др. в качестве катализаторов олигомеризации олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> были использованы нанокompозитные материалы на основе кислотно-активированного монтмориллонита, модифицированного оксинитратом циркония [449]. Монтмориллонит  $m(\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2) \cdot p(\text{Al,Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является основным компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов. Испытания катализаторов проводили на пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях. В результате были получены углеводороды C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, являющиеся компонентами моторных топлив. Было показано, что данная каталитическая система отличается простотой получения из доступного сырья.

В следующем исследовании данные катализаторы смешивали с вольфраматом диоксида циркония и использовали в процессе алкилирования изобутана алифатическими спиртами C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> [450]. Было установлено, что процесс алкилирования три стадии: дегидратации спиртов на кислотных центрах катализатора, алкилирования изобутана, олигомеризация олефинов в разветвленные ненасыщенные углеводороды.

Модифицированные катализаторы на основе монтмориллонита, последовательно обработанные поливалентным катионом циркония и нитратом кобальта и промотированные рутенийцирконофенилсилоксаном были успешно использованы в синтезе изоалканов из CO и H<sub>2</sub> (синтез Фишера-Тропша) [451].

А.Ф. Ахметовым, А.Р. Давлетшиным, Р.Р. Ширияздановым и др. была исследована активность катализаторов в процессе дегидрирования (первая ступень каталитического риформинга) (Таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Катализаторы, используемые в процессе дегидрирования [450]

Катализатор	Состав катализатора
№1	20–30 % MoO <sub>3</sub> + 1–5 % NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№2	25% MoO <sub>3</sub> + 4% CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№3	3% CrO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№4	0,6% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№5	25–38% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /60–72 % SiO <sub>2</sub>
№6	0,35% Pt + 0,35% Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Как видно из Таблицы 2.6, наиболее эффективным оказался катализатор №2, который показал наибольший выход ароматических углеводородов при температуре 350–400 °С и увеличение выхода изоалканов [452].

В 2010–2013 гг. Р.Р. Ширияздановым, А.Р. Давлетшиным, М.У. Имашевой, М.Н. Рахимовым и др. было исследованы возможности применение ионных жидкостей в качестве катализаторов процессов нефтехимии [453, 454]. Ионные жидкости представляют собой низкотемпературные расплавы солей, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. В результате исследования изомеризации н-гексана с использованием хлоралюминатной ионной жидкости MBImCl-AlCl<sub>3</sub> было установлено, что в присутствии ионной жидкости процесс протекал в более мягких условиях, чем при использовании гетерогенных катализаторов. Лучшие результаты процесса были получены при соотношении ионной жидкости и н-гексана 1:1, при скорости перемешивания реакционной смеси 1200 об/мин.

В реакциях изомеризации алканов (пентан-гексановая фракция с добавлением 10% изокомпонента) было установлено, что в присутствии ионных жидкостей [BMIm][AlCl<sub>4</sub>] нет необходимости в предварительном фракционировании сырья, что упрощает технологический процесс и позволяет проводить его при более низкой температуре. [455].

В 2015 г. Ф.Ш. Вильдановым, Р.Р. Ширияздановым и А.Р. Давлетшиным было создан реактор для олигомеризации углеводородов фракции C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> [456].

Новизна устройства заключалась в том, что слои катализаторов в цилиндрическом корпусе аппарата располагались таким образом, что каждый последующий слой проявлял каталитическую активность при более высокой температуре, чем предыдущий, используя выделившееся ранее тепло. По сравнению с известным в новом реакторе не было необходимости использования теплообменных устройств и узлов для промежуточного отвода тепла между слоями катализатора, что значительно упростило конструкцию и снизило энергетические затраты.

Для использования катализаторов на основе монтмориллонита в промышленности А.Р. Давлетшиным с сотр. были разработаны эффективные методы их регенерации [457], наиболее перспективным из которых оказался метод регенерации сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО<sub>2</sub>). В сверхкритическом состоянии вещество способно растворять неполярные твердые соединения. Критические параметры углекислого газа: температура – 31 °С, давление – 7,3 МПа.

## **2.2 Усовершенствование методов и способов производства высокооктановых топлив**

В последней четверти прошлого века перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью СССР стояла задача по освоению крупнотоннажного производства ароматических углеводородов и улучшению качества производимых в стране топлив [458].

### **Автомобильные топлива**

На кафедре ТНГ под руководством М.А. Танатарова и А.Ф. Ахметова была проведена исследования по созданию рациональной технологии переработки продуктов риформинга широких бензиновых фракций с целью получения высокооктановых неэтилированных автомобильных бензинов типа АИ-93 [459, 460].

На первом этапе были определены [461] октановые числа смешения (ОЧС) модельных ароматических и нафтеновых углеводородов с парафинами катализатора риформинга (C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>) и установлено, что замена бензола на метилциклопентан не приводит к снижению детонационной стойкости бензина (Таблица 2.7) [462].

Таблица 2.7 – Октановые числа смешения и индивидуальных углеводородов (исследовательский метод)

Углеводороды	Октановое число индивидуального соединения	Октановое число смешения
Бензол	113	101
Толуол	116	114
Ксилолы	100	116
Ароматические углеводороды C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	100	109
Циклогексан	83	74
Метилциклопентан	91	102

В 2011 г. А.Ф. Ахметовым, А.Р. Гайсиной и др. исследовано влияние содержания ароматических углеводородов на ОЧС в бензине АИ-80 [463]. Для определения истинного октанового числа использовали формулу:

$$\text{ОЧИ} = \text{ОЧИ}_{\text{АИ-80}} \cdot \omega_{\text{АИ-80}} + \text{ОЧС}_{\text{АР}} \cdot \omega_{\text{АР}}$$

где ОЧИ – октановое число бензина после добавления ароматических углеводородов;

ОЧИ<sub>АИ-80</sub> – октановое число бензина АИ-80;

ОЧС<sub>АР</sub> – октановое число смешения ароматических углеводородов в исследуемом бензине;

ω<sub>АИ-80</sub> – содержание бензина АИ-80 в смеси, % об.;

ω<sub>АР</sub> – содержание ароматических углеводородов в смеси, % об.

Было обнаружено, что результаты экспериментов отличались от теоретических расчетов (Таблица 2.8).



Таблица 2.8 – Октановые числа бензина после добавления ароматических углеводородов [463]

Проба и объем	Октановое число		
	Моторный метод	Исследовательский метод	Расчетное значение
АИ-80 (ГОСТ Р 51105-97)	76,0	81,0	
АИ-80 + 5% бензол	77,2	82,2	105
АИ-80 + 15% бензол	79,3	83,5	97,6
АИ-80 + 5% толуол	77,6	83,2	125
АИ-80 + 20% толуол	81,2	87,4	113
АИ-80 + 5% о-ксилол	77,0	82,0	101
АИ-80 + 25% о-ксилол	79,5	86,0	101

Данные исследования доказали теорию А.Ф. Ахметова, что ОЧС ароматических углеводородов значительно отличается от их октанового числа в чистом виде.

Для перевода бензола в нафтенy М.А. Танатаровым, А.Ф. Ахметовым, Т.К. Киладзе и др. был предложен новый комбинированный процесс рифоминг-гидрирование-изомеризация (РИГИЗ) [464, 465]. В соответствии с принципиальной схемой процесса «РИГИЗ» (Рисунок 2.7) каталитический риформинг бензина осуществлялся в две стадии: на первой прямоугольная бензиновая фракция (НК-180 °С) подвергалась реформированию на алюмоплатиновом или полиметаллическом катализаторе в реакторе риформинга (I) с целью превращения алканов в ароматические углеводороды (выход 60–70 %). Затем полученный риформат I ступени поступал на блок разделения (II), где происходило разделение промежуточного катализата на две фракции (головную фракцию нк-85 °С и «хвостовую» 85–180 °С). Затем головная фракция поступала в последний реактор риформинга (III).

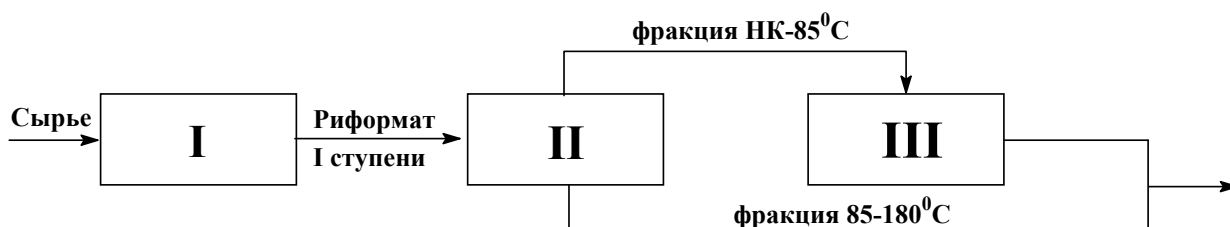


Рисунок 2.7 – Процесс риформинга с межступенчатým разделением риформата:

*I – реактор установки риформинга; II – блок разделения риформата;*

*III – реактор гидроизомеризации*

Головная фракция, содержащая 22–25 % ароматических углеводородов, в т. ч. основную часть (до 85%) бензола, подвергалась гидроизомеризации. В результате процесса бензол полностью гидроизомеризовался в циклопентаны без снижения октанового числа. Смешением гидроизомеризата с остаточной фракцией 85–180 °С получали высокооктановый базовый компонент автомобильных бензинов с улучшенными экологическими показателями.

В данном процессе использовались платиновые катализаторы КР-104А, ИП-62, АП-64м. Установлено, что по дегидрирующей активности АП-64м уступает КР-104А. Экспериментально было доказано [464], что в условиях, далеких от равновесия, эффективнее использовать катализаторы с пониженной кислотной активностью (АП-64м), а при глубоком гидрировании в условиях, близких к равновесию, лучшие результаты показывает ИП-62, с большей кислотной функцией.

А.Ф. Ахметов, Т.К. Киладзе с сотр. объединили процессы РИГИЗ и селектоформинг для уменьшения содержания ароматических углеводородов и удаления парафинов нормального строения [464]. Для этого фракцию н.к.-140°С на двухслойном катализаторе (АП-64м и СГ-1) подвергали одновременно и РИГИЗУ и селектоформингу. К образовавшимся продуктам добавляли негидрированную фракцию 140 °С-к.к. При этом выход бензина составлял 73%, а количество ароматических углеводородов сокращалось до 45% мас.

В конце 1970-х гг. А.Ф. Ахметовым, М.А. Танатаровым, З.И. Сяняевым и др. были получен высокооктановый бензин АИ-93 путем смешения двух потоков

риформинга нефтяного сырья [466]. Риформинг проводили при температуре 480–530 °С в присутствии алюмоплатинового катализатора. Первый поток сначала контактировал с катализатором при температуре 300–400 °С, с целью снижения ароматических углеводородов, а затем смешивался со вторым.

В середине 1980-х гг. этими же учеными были исследованы бензины, полученные путем смешения фракций н.к.-115 °С и 115 °С-к.к. [467]. Причем первая фракция сначала подвергалась гидроизомеризации. В результате гидрирования бензол превращался в циклогексан, который, в свою очередь, путем изомеризации превращался в циклопентан. В качестве катализатора использовался алюмоплатиновый ИП-62, обладающий сильной кислотной функцией. Полученные таким способом бензины по своим антидетонационным свойствам были близки к исходному риформату. Содержание ароматических углеводородов было ниже на 10% (Таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Характеристика риформата и выделенных из него фракций [467]

Показатели	Риформат	Фракция, °С	
		н.к.-115 °С	115 °С-к.к.
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	59,9	39,1	91,5
бензола	3,5	5,2	-
толуола	23,9	33,4	2,7
ксилолов	28,4	0,5	71,4
C <sub>9</sub>	4,1	-	17,4
Выход, % мас.	-	60	40
Октановое число (по моторному методу)	82,9	74,2	96,0

Для повышения выхода продуктов пиролиза и объемов производства неэтилированного бензина А.Ф. Ахметовым и др. [468] было предложено фракционировать прямогонные бензины. Было разработано два варианта переработки бензиновых фракций, в первом из которых бензиновая фракция делилась на легкую часть (40–105 °С), подвергающуюся пиролизу, и тяжелую часть (105–180 °С), направляющуюся на риформинг (Рисунок 2.8).

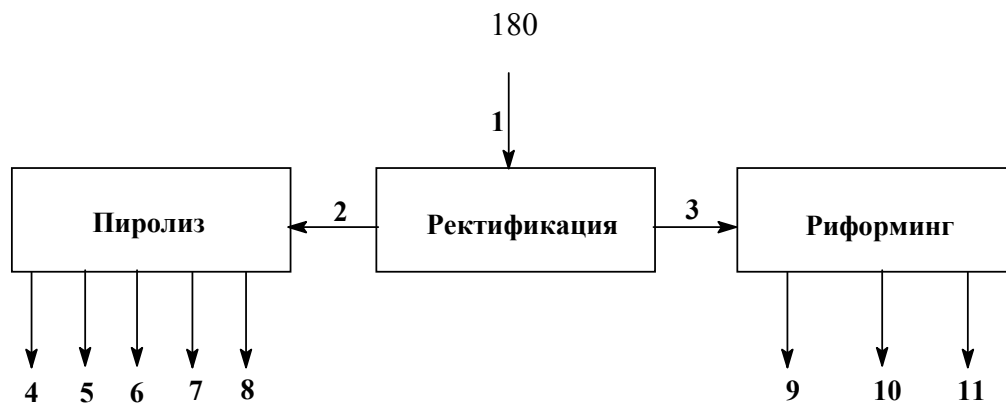


Рисунок 2.8 – Вариант 1 схемы переработки бензиновых фракций [468]:

*1 – прямогонная фракция 40–180 °С (100 %); 2 – прямогонная фракция 40-105 °С (44%); 3 – прямогонная фракция 105–180 °С (56%); 4 – этилен (13,8%); 5 – пропилен (6,6%); 6 – бутилен-дивинильная фракция (3,5%); 7 – прочие газы пиролиза (11,9%); 8 – смолы пиролиза (8,2%); 9 – риформат (49,6%); 10 – водород (1,3%); 11 – газы риформинга (3,1%)*

Преимуществом данного варианта явилось снижение на 6% затрат прямого сырья для получения целевых продуктов. Однако данный процесс требовал привлечения высокооктановых легкокипящих изокомпонентов.

В соответствии со вторым вариантом, легкая фракция (70–130 °С) также предназначалась для использования в качестве сырья пиролиза, а на риформинг направлялась тяжелая фракция (130–180 °С) (Рисунок 2.9).

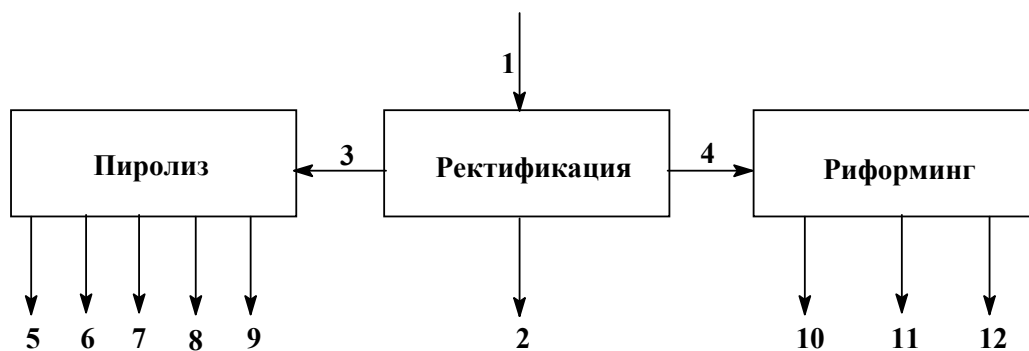


Рисунок 2.9 – Схема переработки бензиновых фракций. Вариант 2 [468]:

*1 – прямогонная фракция 40–180 °С (100%); 2 – прямогонная фракция 40–62 °С (20%); 3 – прямогонная фракция 70-130 °С (47%); 4 - прямогонная фракция 140–180 °С (33%); 5 – этилен (13,8%); 6 – пропилен (6,3%); 7 – бутилен-дивинильная фракция (3,5%); 8 – прочие газы пиролиза (13,5%); 9 – смолы пиролиза (9,9%); 10 – риформат (29,2%); 11 – водород (0,7%); 12 – газы риформинга (3,1%)*

Преимущества данного варианта состояло в том, что селективность пиролиза и риформинга увеличивались на 12–15 %, расход сырья для выпуска этилена уменьшался на 3% по сравнению со стандартным методом, октановое число повышалось на 4 пункта.

В начале 1990-х гг. А.Ф. Ахметовым, А.И. Ворониным, Н.А. Батырбаевым и др. для повышения содержания нефтяных углеводородов в бензиновых фракциях было предложено рециркулировать в исходное сырье процесса гидропереработки часть стабильного платформата [469]. Суть процесс состояла в том, что исходное сырье (80–180 °С) смешивали с рециркулируемыми ароматическими добавками  $C_9$ ,  $C_{10}^+$  (5–25 %), которые снижали газообразование и коксоотложение на поверхности катализатора. Далее смесь подавали на цеолитсодержащий катализатор, на котором парафиновые углеводороды подвергались изомеризации и гидрокрекингу. Полученные газы и легкие углеводороды удалялись из катализата, в котором оставались нефтяные углеводороды. Далее катализат стабилизировали и отгоняли из него легкие высокооктановые компоненты  $C_5$ – $C_6$ , являющиеся балластом каталитического риформинга. Остаток катализата подвергали каталитическому риформингу при 485°С на алюмоплатиновом (АП-64) или полиметаллическом катализаторе с образованием высокооктанового компонента бензина (Рисунок 2.10).

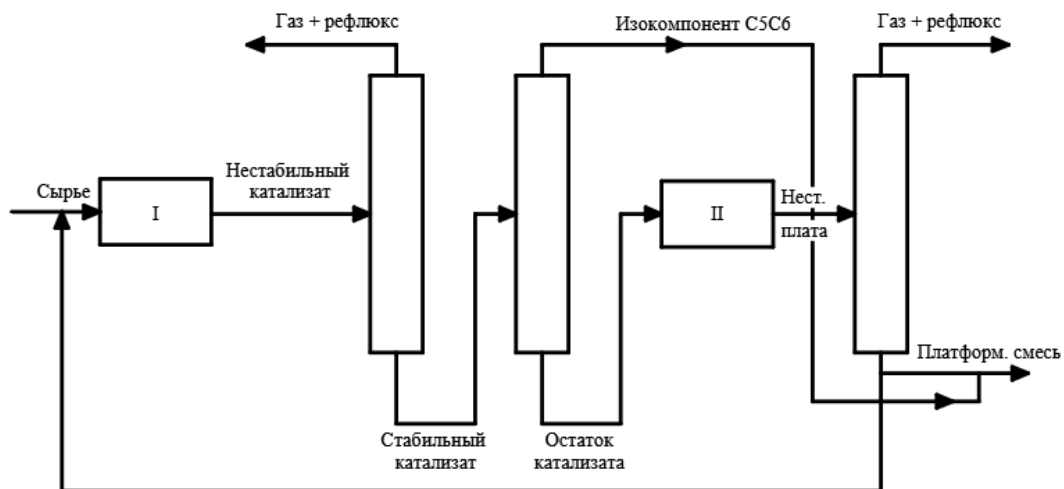


Рисунок 2.10 – Схема рециркуляции в исходное сырье процесса гидропереработки части стабильного платформата

Для сохранения в процессе жесткого риформинга изопарафиновых углеводородов  $C_5$ – $C_6$ , имеющих высокие октановые числа А.Ф. Ахметов с сотр. создали схему 3-стадийного процесса [470, 471]. Первая стадия включала риформирование исходного сырья с получением катализата, содержащего 40–60 % ароматических углеводородов; вторая стадия – ректификация катализата первой стадии с получением головной фракции (80–90 °С), содержащей легкие парафиновые углеводороды  $C_5$ – $C_6$  и остаточной фракции, содержащей низкооктановые парафины  $C_7$ – $C_9$ ; третья стадия – каталитическая переработка остаточной фракции с целью трансформации парафиновых углеводородов  $C_7$ – $C_9$  в ароматические. В результате последний реактор риформинга, работающий в наиболее жестком режиме, исключался, и парафиновые углеводороды  $C_5$ – $C_6$ , являющиеся ценными компонентами бензинов, не подвергались гидрокрекингу.

В начале 2000-х гг. А.А. Касьяновым под руководством А.Ф. Ахметова было разработано несколько схемы повышения эффективности процесса риформинга [472]. Целью данных разработок являлось повышение октанового числа понизить катализата при пониженном содержании ароматических углеводородов.

Один из предложенных вариантов заключался в разделении реакционной смеси на фракции во втором реакторе. Затем головная фракция (н.к.-85 °С) смешивалась с продуктом третьей ступени. Такие изменения схемы позволили увеличить выход продукта на 10% мас., повысить октановое число на 6,5 пунктов.

В соответствии со вторым разработанным вариантом в схеме предусматривалось наличие блока гидрирования (Рисунок 2.11) бензола из головной фракции, что снижало количество бензола в конечном продукте до значения менее 1%.

В третьем варианте схемы конечные продукты риформинга выводились из процесса без смешивания. Они представляли собой высокооктановый катализат третьей ступени и головных фракций с октановым числом по исследовательскому методу равным 70–76 пунктам. Содержание ароматических углеводородов в них составляло более 85% (Таблица 2.10).

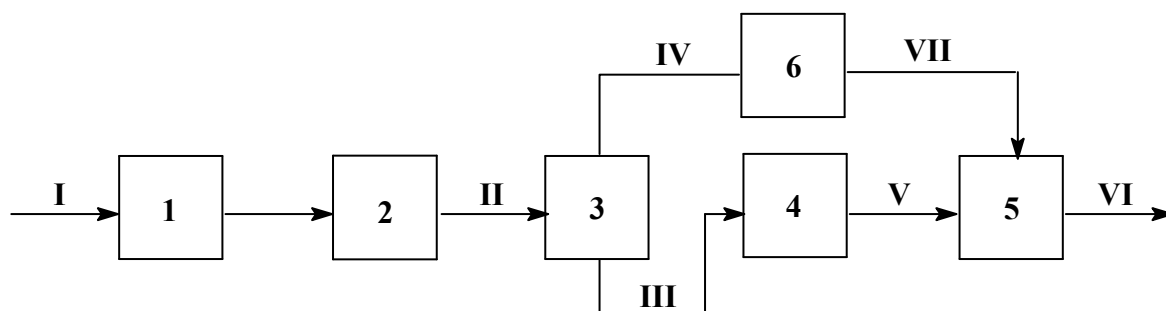


Рисунок 2.11 – Принципиальная схема процесса риформинга [472]: 1 – первый реактор каталитического риформинга; 2 – второй реактор; 3 – блок разделения риформата второй ступени; 4 – третий реактор; 5 – узел смешения бензина; 6 – блок гидрирования головной фракции; Потoki: I – сырье риформинга; II – риформат второй ступени; III – остаточная фракция риформата второй ступени; IV – головная фракция риформата второй ступени; V – катализат третьей ступени; VI – смесь гидрированной головной фракции и катализата третьей ступени; VII – гидрированная головная фракция

Таблица 2.10 – Характеристика продуктов, полученных по первому и второму вариантам [472]

Смесь	Выход на сырье процесса, % мас.	ОЧИМ	Октан-тонны	Содержание бензола, % мас.
Риформат традиционного процесса	76,7	100,1	76,8	3,5
н.к.-85 °С + 85 °С-к.к.	85,5	104,7	89,6	3,0
н.к.-95 °С + 95 °С-к.к.	87,8	99,7	87,6	2,8
н.к.-105 °С + 105 °С-к.к.	88,0	99,4	87,5	2,9
Гидрирование головной фракции на катализаторе RG-482				
н.к.-85 °С + 85 °С-к.к.	85,5	104,3	89,2	0,6
н.к.-95 °С + 95 °С-к.к.	87,8	99,0	87,0	0,2
н.к.-105 °С + 105 °С-к.к.	88,0	97,0	85,6	0,5
Гидрирование головной фракции на катализаторе KW-7				
н.к.-85 °С + 85 °С-к.к.	85,5	104,7	89,6	0,9
н.к.-95 °С + 95 °С-к.к.	87,8	99,6	87,5	0,5
н.к.-105 °С + 105 °С-к.к.	88,0	99,0	87,1	0,7

Предложенные варианты предусматривали добавление к установке риформинга блока разгонки риформата и еще одного реактора.

Для снижения содержания ароматических углеводородов и увеличения октанового числа неароматической части бензина М.А. Танатаровым, Б.А. Энглином, А.Ф. Ахметовым и др. был разработан способ получения товарного бензина из смеси фракций НК-70 °С и 140–199 °С [473]. Полученный бензин АИ-93 содержал в 1,5-2 раза меньше дорогостоящих алкилата и толуола, обладал высокой стабильностью, низкой коррозионной агрессивностью и незначительной склонностью к образованию паровых пробок.

В 1975–1980 гг. М.А. Танатаров с сотр. получал высокооктановый бензин и ароматические углеводороды путем каталитического рифоминга бензиновых фракций (490–530 °С) [474]. Полученный риформат делился на три фракции: 1-я фракция 40–65 °С; 2-я фракция 140–165 °С; 3-я фракция – 165 °С и выше. Остаточную фракцию подвергали термическому, каталитическому гидродеалкилированию или каталитическому деалкилированию в присутствии водяного пара.

Еще в конце 1980-х гг. М.А. Танатаровым, А.Ф. Ахметовым и К.Г. Абдульминовым была создана технология производства ароматических углеводородов и высокооктанового бензина на базе риформатов широких бензиновых фракций [475]. Ароматические углеводороды выделялись из средней фракции риформата (85–140 °С), остальные фракции были использованы для получения неэтилированного бензина АИ-93. При отборе из широких бензиновых фракций 65–75 % ароматических углеводородов был получен концентрат, содержащий в 1,5 раза больше ароматических углеводородов, чем в риформатах узких бензиновых фракций. В целом, технология давала следующие преимущества:

- снижение объема перерабатываемой прямогонной фракции в 1,3 раза, увеличение ресурсов сырья, уменьшение мощности ректификации;
- уменьшение мощности экстракции в результате повышенной концентрации ароматических углеводородов в сырье;
- снижение выхода низкооктановых рафинатов в 2 раза.



Характеристика товарного топлива АИ-93 с выделением фракции 85–140 °С приведена в Таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Состав неэтилированного топлива АИ-93

Компоненты, % мас.	АИ-93	
	Без выделения фракции	С выделением фракции
Риформат, о.ч. 93 м.м.	60	-
Риформат без фракции 85-140 °С, о.ч. 94 и.м.	-	88
Алкилат	20	5
Толуол	15	5
Прямогонная фракция н.к.-85 °С	5	2

Из Таблицы 2.11 видно, что по данной технологии количество алкилата и толуола меньше в 3,5 раза, следствием чего является снижение себестоимости получаемого бензина.

Для упрощения процесса получения ароматических углеводородов из бензиновой фракции А.Ф. Ахметовым с сотр. было предложено [476] не проводить сразу экстракцию ароматических углеводородов из катализата после риформинга широкой фракции прямогонного бензина в соответствии с традиционной технологией [477], а сначала катализат разделить ректификацией на фракции и выделить толуольный или толуолксилольный или ксилольный концентраты, которые содержат в своем составе свыше 70% ароматических углеводородов. Далее их гидродеалкилировать термическим или термокаталитическим способом на алюмокобальтомолибденовом катализаторе. Полученные продукты выделяли из смеси ректификацией. Применение данного способа позволило получить до 25% бензола и 10% толуола. При этом были сокращены затраты на фракционирование и отдельную переработку получаемых узких фракций.

А.Ф. Ахметовым, М.А. Танатаровым, Г.Г. Теляшевым и др. для упрощения процесса переработки бензинов термических процессов было предложено предварительно подвергать фракции термообработке [478]. То есть исходное сырье подвергали термической обработке при 350–420 °С, затем его

ректификацией разделяли на фракции н.к.-180 °С и 180 °С-к.к. Легкую фракцию подвергали гидроочистке при температуре 380–420 °С в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора, а затем риформингу при 480–520 °С в присутствии алюмоплатинового или алюмоплатинорениевого катализатора. В результате содержание непредельных углеводородов в продукте уменьшалось до 8% мас., при этом полностью отсутствовали диены.

### **Авиационное и реактивное топливо**

Важным отличием авиационного бензина от автомобильного является то, что он чаще всего работает в системе принудительного впрыска топлива, поэтому к качеству авиабензинов предъявляются более высокие требования [479]. Базовым компонентом авиационных бензинов являлся катализат двухстадийного каталитического крекинга прямогонных керосино-газойлевых фракций [479]. В связи с его высокой стоимостью и ограниченными ресурсами на некоторых предприятиях, в композицию авиационных топлив включали продукты жесткого риформинга широких бензиновых фракций, содержащие 65–70 % ароматических углеводородов, поэтому их использовали в количестве не более 10%.

Для уменьшения содержания ароматических углеводородов в авиационных топливах до 35% масс. М.А. Танатаровым, А.Ф. Ахметовым и др. была разработана композиция, которая удовлетворяла всем эксплуатационным требованиям [480]. Она состояла из следующих компонентов: 61% мас. – фракция н.к.-140 °С; 30% масс. – алкилат; 9% мас. – фракция н.к.-85 °С. Остаточную фракцию (140 °С-к.к., 98% ароматических углеводородов) А.Ф. Ахметовым было предложено использовать в качестве растворителя для лакокрасочной промышленности.

В 1985–1990 гг. А.Ф. Ахметовым, М.А. Танатаровым и др. была создана двухстадийная технология получения авиационного бензина Б-91/115 на базе катализаторов риформинга жесткого режима [481].

Первая стадия технологии включала выделение фракции нк-150 °С и гидрирование содержащихся в ней ароматических углеводородов. На промышленном алюмоплатиновом катализаторе АП-64.

Вторая стадия представляла собой гидрокрекинг низкооктановых парафиновых углеводородов нормального строения, содержащихся в продуктах гидрирования. При этом использовался разработанный в ВНИИнефтехиме катализатор СГ-3.

Разработанная технология давала возможность получать базовый компонент авиационного бензина без вовлечения в процесс дорогостоящих алкилатов и толуола.

В начале 2000-х гг. важное промышленное значение приобрело получение экологически чистых реактивных топлив для сверхзвуковой авиации [482]. Основные показатели качества реактивных топлив приведены в Таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Основные показатели качества реактивных топлив [483]

Показатели	Марка реактивного топлива				
	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В	Джет А-1
1	2	3	4	5	6
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , не менее: при 20 °С при 15 °С	780	775	840	800	775-840
Фракционный состав: Т <sub>н.п.</sub> , °С: не ниже не выше отгоняется при температуре, °С, не выше:					
10%	165	175	220	185	205
50%	195	225	255	-	-
90%	230	270	290	-	-
98%	250	280	315	280	300
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с: при 20 °С, не менее при 20 °С, не более при 40 °С, не более	1,3- - 8	1,25 - 16	≤ 4,5 - 60	≥ 1,5 - 16	1,05 8 -
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	42900	42900	42800

1	2	3	4	5	6
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20	25
Содержание, не более:					
ароматических углеводородов:					
% мас.	22,0	22,0	10,0	22,0	-
% об.	20,0	20,0	8,0	20,0	25,0
общей серы, % об.	0,20	0,10	0,05	0,10	0,25
меркаптановой серы, % об.	0,003	0,003	отсутст.	0,001	0,003
нафталиновых углеводородов, % об.	-	1,5	0,5	2,0	-

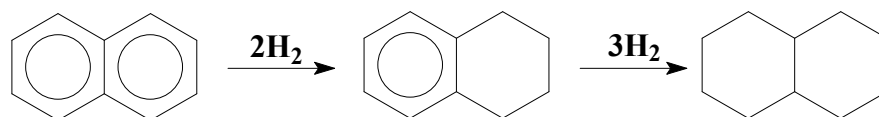
Данный вид топлива получали двумя путями:

- гидрокрекингом керосиновых фракций при высоких давлениях;
- химический синтезом индивидуальных углеводородов – компонентов реактивных топлив.

Оба пути характеризовались большим расходом дорогостоящего сырья, применением токсичных катализаторов и значительным количеством промежуточных стадий.

В 2010–2014 гг. А.В. Ахметовым под руководством проф. А.Ф. Ахметова была разработана технология получения реактивных топлив путем гидрирования бессернистых концентратов бициклических ароматических углеводородов до нафтеновых углеводородов (декалин, тетралин, дициклогексилметан и др.) (Схема 2.4), обладающих высокой плотностью, высокой теплотой сгорания и низкой температурой кристаллизации [484].

Схема 2.4



В качестве катализатора процесса гидрирования использовали платину (0,6% мас.), нанесенную на оксид алюминия [485]. 100%-ная конверсия происходила при температуре 275 °С, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции водорода 1500 [486].

Было установлено [483], что при появлении заместителей у декалина его плотность составляет 885–870 кг/м<sup>3</sup>. Замещенные декалины сгорают без образования нагара, обладают химической стабильностью и имеют низкую температуру кристаллизации (-30 – - 40 °С).

В работах по созданию компонентов реактивных топлив А.Ф. Ахметов с сотр. использовали в качестве исходного сырья концентрат ароматических углеводородов C<sub>10+</sub>, который представлял собой остаток процессов производства индивидуальных ароматических углеводородов [487, 488]. Фракцию C<sub>10+</sub> подвергали гидрированию на алюмоплатиновом катализаторе при 250–400 °С и давлении 4 МПа. В результате был получен гидрогенизат, который мог использоваться в качестве компонента реактивного топлива марки Т-8В (Таблица 2.13).

Таблица 2.13 – Свойства гидрогенизата при полном гидрировании [487]

Показатель	Гидрогенизат	Топливо Т-8В
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	823	>800
Фракционный состав:	165	>165
- температура начала перегонки, °С		
- отгоняется при температуре, °С, не выше:		
10%	168	<185
50%	175	-
90%	260	-
98%	278	<280
Массовая доля, %, не более:		
- ароматических углеводородов	0,1	<22
- общей серы	0	<0,1
- меркаптановой серы	0	<0,001
- нафталиновых углеводородов	0	<2

Для получения компонента топлива Т-6 из основной фракции сначала отбиралась более узкая (220–300 °С), которая подвергалась гидрированию при давлении 6 МПа (Таблица 2.14) [487, 488].

Полученные продукты могут использоваться в качестве компонентов реактивных топлив при доведении их низкотемпературных свойств до требуемого значения путем добавления специальных присадок.

Таблица 2.14 – Свойства гидрогенизата, полученного из фракции 220–300 °С [487]

Показатель	Гидрогенизат	Топливо Т-8В
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	860	>840
Фракционный состав:	198	>195
– температура начала перегонки, °С		
– отгоняется при температуре, °С, не выше:		
10%	210	< 220
50%	247	< 255
90%	273	< 290
98%	284	< 315
Массовая доля, %, не более:		
- ароматических углеводородов	0,4	< 10
- общей серы	0	< 0,05
- меркаптановой серы	0	отсутствие
- нафталиновых углеводородов	0,1	< 0,5

Конечным результатом работ по реактивному топливу Т-6 стало создание технологической схемы его получения (Рисунок 2.12) [489].

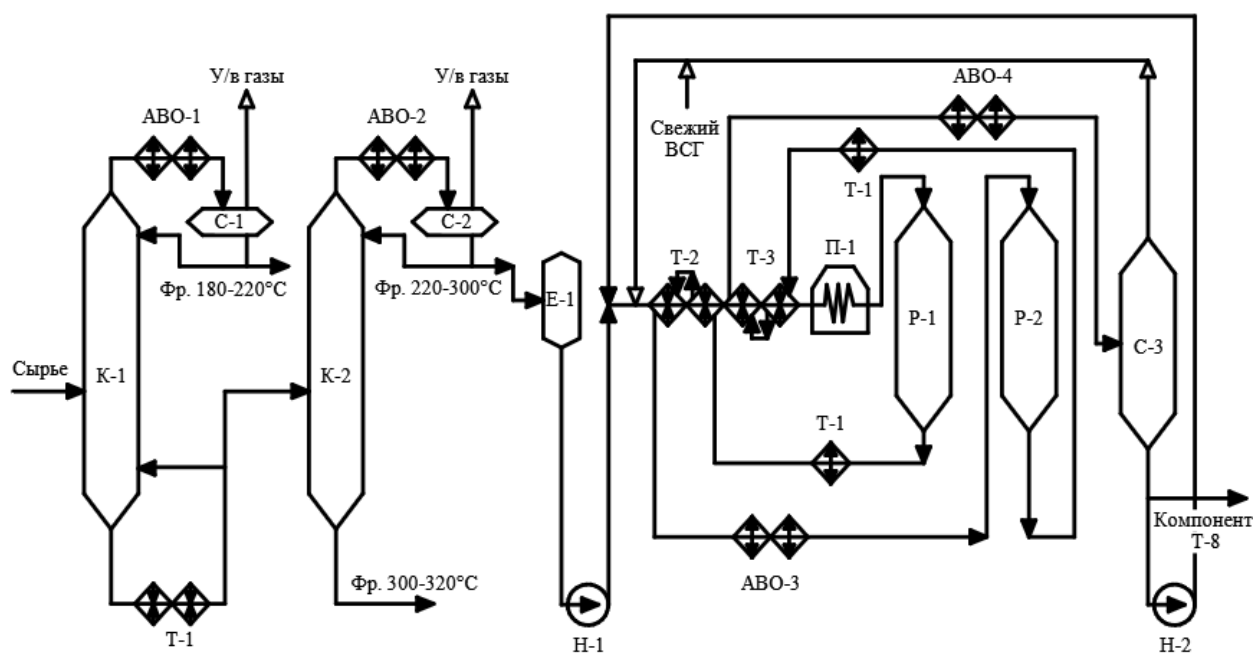
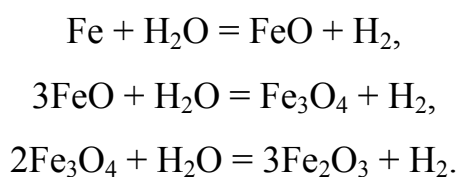


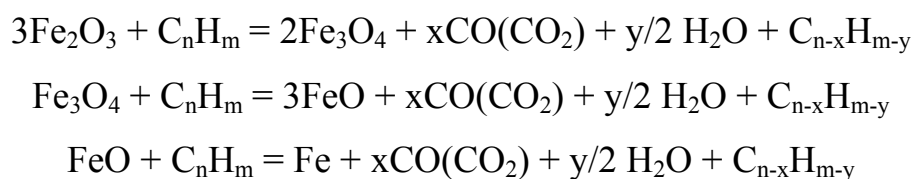
Рисунок 2.12 – Технологическая схема гидрирования концентрата ароматических углеводородов.

В 1990-х гг. в работах Э.Г. Теляшева по комплексной термokatалитической переработке высокомолекулярного нефтяного сырья были предложены новые направления рационального и эффективного использования нефтяного сырья. В частности, было обосновано вовлечение высокомолекулярного нефтяного сырья (ВМНС) в термokatалитическую переработку (ТКП) [388]. При термokatалитической переработке ВМНС железooкисный катализатор, который показал лучший результат, находится сразу и в среде окислителя (водяной пар) и в среде восстановителя (углеводороды).

Водяной пар окисляет железо с образованием водорода:



Углеводороды восстанавливают железо до следующих продуктов:



Состояние катализатора зависит, прежде всего, от соотношения скоростей реакций окисления и восстановления. Однако в ходе процесса поверхность катализатора закрывается углеродными отложениями, которые перекрывают доступ к нему водяному пару, в связи, с чем реакция восстановления идет гораздо активнее, чем окисление. При окислении происходит генерирование радикалов с поверхности катализатора в паровую фазу. Далее происходит разложение парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов и образование низкомолекулярных олефинов и углеводородов изомерного строения.

Возможны три варианта данной схемы:

- 1 – в стационарном слое гранулированного катализатора с периодической регенерацией или заменой;
- 2 – в движущемся слое катализатора с непрерывной регенерацией;
- 3 – в псевдооживленном слое пылевидного катализатора с непрерывной регенерацией, возможно с лифт-реактором.

Наиболее рациональным является третий вариант, т.к. использование пылевидного катализатора повышает глубину конверсии ВМНС и увеличивает количество олефинсодержащего газа и низкомолекулярных продуктов при достаточно низких температурах.

Недостатком схемы является то, что полученные жидкие углеводороды содержали в своем составе большое количество серы. Поэтому далее они подвергались гидрооблагораживанию при 530–600°C в присутствии алюмоникельмолибденового (АНМ) или алюмокобальтмолибденового (АКМ) катализатора.

В последнее десятилетие в России значительно выросло производство сжиженных углеводородных газов и нефти [490]. Нефтя в основном используется в процессе каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина и низших олефинов (этилен, пропилен, бутилены). Большая часть нефти экспортируется в зарубежные страны. М.У. Имашевой, А.Р. Каримовой, А.Р. Давлетшиным, Ю.А. Хамзиным было предложено перерабатывать нефть в высокооктановые бензины в процессах цеоформинга и гидроконверсии [491] при использовании цеолитных катализаторов, характеристика которых приведена в Таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Характеристика модифицированных цеолитных катализатора [491]

Показатель	Катализатор-1	Катализатор-2
Структурная формула	цеолит типа ZSM-5	цеолит типа ZSM-5
Диаметр гранул, мм	3,0-4,3	3,0-4,3
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,6-0,86	0,6-0,68
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	не менее 300	не менее 300
Механическая прочность на раздавливание по образующей, МПа	не менее 5,0	не менее 4,2
Массовая доля цеолита, %	не менее 80	не менее 80
Массовые доли в порошке цеолита, %	SiO <sub>2</sub> 95,0-97,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,0-2,7 Na <sub>2</sub> O не более 0,5 оксид железа 0,5-1,0	SiO <sub>2</sub> 90,0-97,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,4-2,7 Na <sub>2</sub> O не более 0,1 оксид железа 0,35-1,25 вольфрамвисмут кобальта 2%



Исследования показали, что катализатор №2 показал лучшие результаты гидроконверсии при 360 °С по сравнению с первым. Выход бензиновой фракции на нем увеличился на 5%, возросло количество ароматических углеводородов, что значительно повысило октановое число.

### **2.3 Разработка улучшенных технологий получения нефтяного кокса**

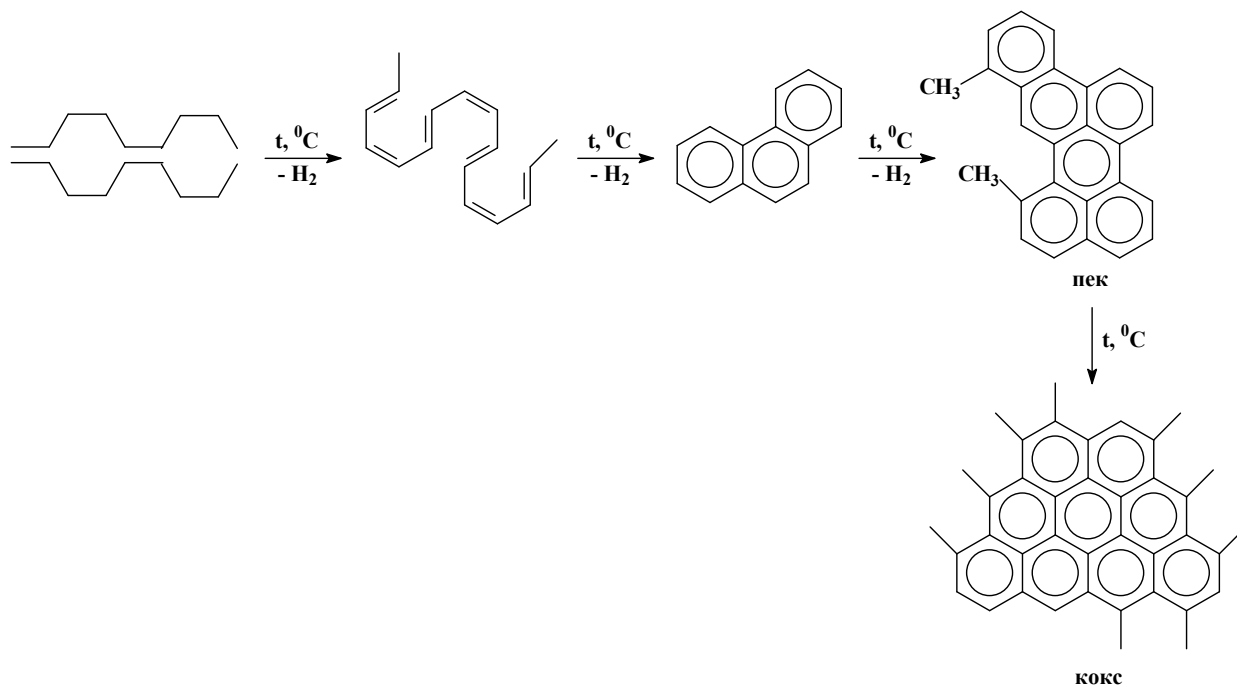
В данной главе рассмотрены основные достижения преподавателей и сотрудников кафедры ТНГ в области разработки теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса [492].

На кафедре ТНГ «коксовое направление» развивали М.Е. Левинтер [493], З.И. Сюняев [494], Р.Н. Гимаев [495], С.А. Ахметов [496], М.М. Ахметов [497], Ю.М. Абызгильдин [498], И.Р. Кузеев [499], Г.Г. Валявин [500], В.П. Запорин [501], их ученики и сотрудники. Объем и значение полученных результатов исследований позволяют сделать заключение о сложившейся научной школе, которая продолжает развиваться в настоящее время, решая актуальные для нашей страны задачи в области углубленной переработке нефти и создания импортозамещающей продукции.

Нефтяной кокс – продукт коксования твердых нефтяных остатков (ТНО) – дистиллятных остатков термического крекинга, тяжелого газойля каталитического крекинга, смолы пиролиза углеводородов, остаточных экстрактов очистки масел и т.п.

Нефтяной кокс на 90% и более состоит из карбоидов. Под действием высокой температуры многоядерные ароматические углеводороды уплотняются, образуя еще более высокомолекулярные соединения, составляющие смолы, асфальтены и, наконец, карбоиды. В целом, превращения нефтяных углеводородов в кокс представлены на Схеме 2.5.

Кокс является сырьем для производства электродов, поэтому основным его потребителем являются сталелитейная и алюминиевая отрасли промышленности.



Кроме того, кокс применяется в производстве литий-ионных аккумуляторных батарей, конструкционных материалов, в энергетике, атомной, космической отраслях. Сфера применения этого продукта во многом определяется содержанием в нем соединений серы: малосернистый кокс (до 1,5% серы) используется для производства электродов и графитовых материалов, сернистый (до 3% серы) и высокосернистый (более 3%) [502] находят ограниченное применение и используются в основном при производстве карбидов, ферросплавов, а также как восстанавливающий и сульфидирующий агенты. Кроме серы, при производстве анодов и графитированных электродов строго нормируется содержание в коксе ванадия. Повышенное содержание серы приводит к растрескиванию электродов в процессе графитации и отрицательно сказывается на экологии при выплавке алюминия, а присутствие в них ванадия повышает электросопротивление алюминия. Содержание соединений серы и ванадия в коксе определяется качеством исходного нефтяного сырья. Для повышения качества кокса его подвергают обессериванию путем прокаливанию или гидродесульфуризации. Также актуальным является исследование возможностей применения высокосернистого кокса, поскольку большая часть перерабатываемых нефтей являются сернистыми и высокосернистыми [503].

Потребности мировой промышленности, в том числе российской, в нефтяном коксе непрерывно возрастают. Наиболее ценный кокс игольчатой структуры, который также называют анизотропным, является востребованным для производства крупногабаритных графитированных электродов высшей марки. Использование игольчатого кокса позволяет в разы сократить расход электродов в сталеплавильном производстве. В настоящее время разработка технологии производства кокса игольчатой структуры отнесена к одному из приоритетных направлений научно-технического прогресса, производство отечественного нефтяного кокса признано стратегически важным условием развития экономики страны, поскольку в настоящее время это импортируемый продукт [504].

Первая отечественная установка замедленного коксования производительностью 300 тыс. т/год по сырью была введена в эксплуатацию на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе в 1956 г. Выявленные при запуске и эксплуатации этой установки несовершенства технологии и технического оснащения позволили учесть их при строительстве других установок замедленного коксования (УЗК) в нашей стране [505].

Первая в СССР технология получения игольчатого кокса из малосернистой нефти была внедрена в 1969 г. на Красноводском НПЗ (ныне г. Туркменбаши). Мощность установки составляла 600 тыс. т/год по сырью. После модернизации производительность установки возросла до 900 тыс. т/год, выработка кокса – с 126 до 171 тыс. т/год (Таблица 2.16). В схему УЗК была включена выносная секция ректификационной колонны К-0, в которой происходило разделение продуктов рециркуляции, легкокипящие фракции возвращались в основную колонну, остаток смешивался с исходным сырьем (Рисунок 2.13).

Первичное сырье последовательно прокачивалось через теплообменники, змеевики печей П-1,4, нагревалось до 350 °С и подавалось в сырьевую емкость К-0, куда также поступал рециркулят. Использование выносной секции К-0 позволило регулировать количество рециркулята, а также работать без него.

Таблица 2.16 – Выход продуктов установки до и после модернизации

Продукт	До модернизации	После модернизации
Газ по С <sub>4</sub>	58,2	79,0
Бензин (н.к.–180 °С)	79,8	108,0
Легкий газойль (180–350 °С)	139,2	186,0
Тяжелый газойль (350 °С–к.к.)	184,8	347,0
Кокс	126,0	171,0

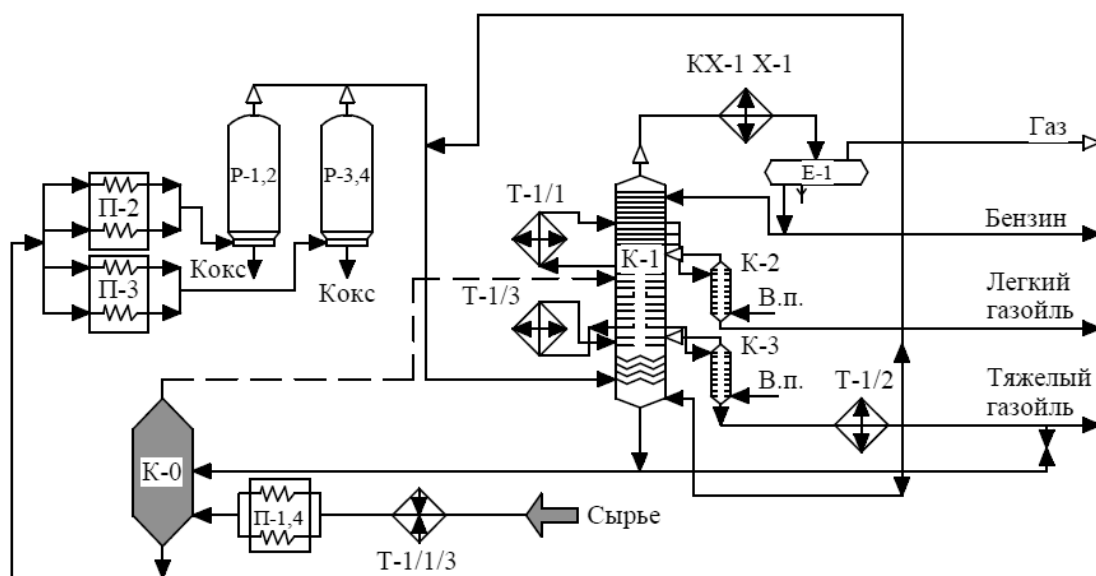


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема УЗК после модернизации (г. Туркменбаши, Туркменистан)

Данная технология позволила получать анизотропный кокс из конкретных видов сырья, т.е. контролировать микроструктуру продукта. Сырье для его получения – малосернистые дистилляты, подвергали термическому крекингу, а полученный остаток направляли на УЗК. Содержание серы в коксе составляло 0,5–0,6 %. Полученные из данного кокса крупногабаритные графитированные электроды по физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствовали аналогам, производимым из импортного сырья.

Начиная с 1960-х гг. отечественными учеными исследовались механизм, химизм и термодинамика формирования структуры игольчатого кокса,

создавались технологии и технологические схемы его производства из различных видов нефтяного сырья.

Результатом проведенных на кафедре ТНГ в 1960–1980-е гг. исследований явилось создание теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса, оптимизации работы и интенсификации процесса замедленного коксования, разработка технологий обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем. Полученные данные о влиянии на качество кокса содержащихся в исходном сырье асфальтенов, сернистых соединений и зольных компонентов позволили решить задачу замены в промышленных процессах высокотоксичного каменноугольного пека менее токсичным нефтяным [506].

Создана общая теория образования кокса при термических превращениях нефтяного сырья в жидкой фазе, на основе которой предложены методы повышения агрегативной устойчивости нефтяных остатков в жидкофазных процессах, заключающиеся в удалении труднорастворимых асфальтенов и увеличении содержания в маточном растворе ароматических углеводородов. Разработаны технологии получения кокса игольчатой структуры на базе высокоароматизированного дистиллятного крекинг-остатка, а также других технических углеродистых продуктов: нефтяных пеков, углеродистых волокон, сорбентов и др.

Разработаны методики исследования реакционной способности углеродных веществ: нефтяных коксов, пековых коксов, технического углерода, углеродных волокон по отношению к кислороду, диоксиду углерода, водяному пару. Предложены кинетические уравнения для математической обработки результатов. Установлена возможность регулирования реакционной способности нефтяных коксов путем подбора и подготовки сырья коксования введением различных активирующих или пассивирующих добавок и термообработкой. Исследованы условия получения коксов с упорядоченной структурой и низкой реакционной способностью путем коксования высокоароматизированных малосернистых

дистиллятов или прямогонных остатков, предварительно деасфальтизированных, с последующей гидродесульфуризацией и термоконденсацией [507].

Поскольку кокс является не единственным производимым на УЗК продуктом, т.к. в процессе образуются газообразные и жидкие продукты, которые могут быть переработаны в моторные топлива, то была решена задача практически полного обессеривания газа и получения не содержащих сернистых соединений бензинов при коксовании нефтяных остатков с окислами железа [508].

Разработан способ получения высококачественных электродных и анодных коксов из нефтяного сернистого сырья, который включал, нагрев исходного сырья, разделение его на легкие фракции и тяжелый остаток, нагрев последнего и последующее его коксование с отводом парожидкостных продуктов коксования и получением кокса. Разделение сырья на легкие фракции и тяжелый остаток осуществляли в испарителе, при этом легкие фракции подвергали фракционированию в ректификационной колонне совместно с парожидкостными продуктами коксования. При необходимости после разделения сырье смешивали с кубовым остатком, полученным при фракционировании. Данный процесс позволил получить кокс с заданным содержанием серы, кроме того, повысить выход кокса, уменьшить энергозатраты, увеличить межремонтный пробег установки [509].

Изучены гидродинамика и вопросы совершенствования технологии прокаливании нефтяного кокса в псевдоожиженном слое. Установлено, что при термолизе нефтяных остатков (мазут, гудрон) происходит ступенчатое структурирование в жидкой фазе с образованием твердого углеродистого продукта; усовершенствованы технологии и конструкции аппаратов для получения нефтяного кокса [510].

Одним из направлений применения сернистого нефтяного кокса является использование его в качестве коксующей добавки при получении металлургического кокса для доменного производства. В настоящее время в коксохимической промышленности актуальной проблемой является получение доменного кокса с повышенным содержанием слабоспекающихся углей. Для

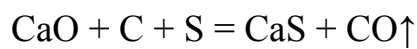
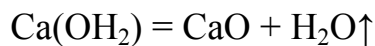
решения этой задачи разработана и внедрена в производство технология производства нефтяного кокса с содержанием летучих веществ 15–25 %, введение которого в шихту позволило существенно повысить качество металлургического кокса [511]. Г.Г. Валявиным, В.П. Запориным и др. для повышения количества летучих веществ было предложено уменьшить температуру на входе в камеру коксования до 460°C, по сравнению с ГОСТом где температура достигала 470–480 °C [512]. Разработан способ получения нефтяной спекающей добавки (НСД), которая в смеси с угольной шихтой при нагревании без доступа воздуха повышала спекаемость угольной шихты и, соответственно, качество металлургического кокса. Спекающую добавку получали путем тонкослойной вакуумной перегонки остатков нефтепереработки с помощью роторного пленочного испарителя при температуре 250–480 °C и давлении 0,2–80,0 мбар [513].

В 2000–2020 гг. сотрудниками кафедры ТНГ разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс коксования и получать высококачественный игольчатый кокс [514, 515]. Технология получения этого востребованного продукта внедрена на Омском НПЗ.

Так, в 2017 г. В.П. Запориным с сотр. усовершенствован способ получения игольчатого кокса замедленным коксованием [516]. Нововведение заключалось в предварительном смешивании исходного сырья (тяжелый газойль каталитического крекинга) с рециркулятом. Полученное сырье нагревали до температуры коксования и заполняли им камеры коксования с образованием игольчатого кокса. При этом процессе равномерно увеличивали коэффициент рециркуляции от 1,3 при введении вторичного сырья в камеру коксования до 2,2 до заполнения камеры сырьем, по сравнению с известными методами, где коэффициент оставался постоянным. Равномерное увеличение коэффициента рециркуляции позволило снизить содержание летучих веществ, повысить механическую прочность кокса, а также улучшить его микроструктурную организацию.

Для снижения или полного устранения негативного влияния серы в коксе сотрудниками кафедры ТНГ было предложено вводить в сырье оксид или

гидроксид щелочного металла или его карбонат, являющиеся ингибиторами серы, нагревать углеродсодержащее сырье до 150–500 °С, затем проводить коксование (420–500 °С). Доля введенного реагента составляла 0,1–1,7 % на каждый процент содержания серы в остатках нефтепереработки [517]. В результате такого взаимодействия происходит образование CaS, т.е. сера из органического состояния переходит в минеральное:



В 2008 г. УЗК на Ново-Уфимском НПЗ была реконструирована и полностью автоматизирована. Проект был разработан институтом «Башгипронефтехим» по лицензии УГНТУ. В технологическую схему установки была включена четвертая камера коксования, а также система продувки и улавливания продуктов прогрева и охлаждения коксовых камер. Производительность УЗК после модернизации (Рисунок 2.14) была увеличена до 1,2 млн т/год [518].

Сырье коксования (ВБО) подается после нагрева в сырьевых теплообменниках в колонну формования вторичного сырья К-100. В колонну К-100 на верхнюю тарелку подается рециркулят – тяжелый газойль из колонны К-101. Первичное сырье смешивается с рециркулятом, образуя вторичное сырье коксования. Вторичное сырье из куба колонны К-100 забирается насосами и прокачивается через змеевики реакционно-нагревательных печей П-101, 102, где нагревается до 490–500 °С. Нагретое сырье подается в камеры коксования. На каждый поток вторичного сырья установлено по две камеры коксования. С целью снижения и подавления пенообразования коксующегося сырья в верхнюю зону камер вводится антипенная присадка. Кокс аккумулируется в камерах, а пары направляются в колонну К-101 на ректификацию. С верха колонны К-101 газ, пары бензина и водяной пар охлаждаются в конденсаторах-холодильниках Х-101, 102 и разделяются в газосепараторе Е-103. Газ используется в качестве топлива, избыток выводится с установки. Бензин из газосепаратора подается в К-101 в



качестве острого орошения, а балансовое количество выводится на стабилизацию. Легкий газойль из аккумулятора легкого газойля колонны К-101 поступает в отпарную колонну легкого газойля, прокачивается через холодильник и после охлаждения выводится с установки.

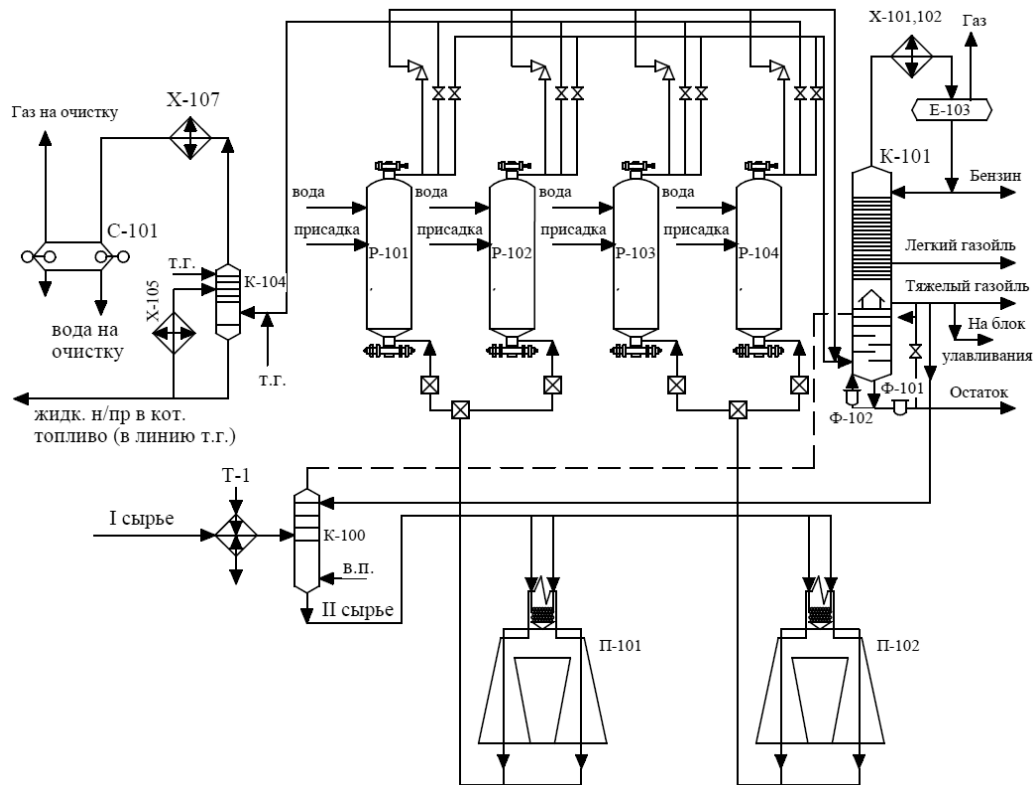


Рисунок 2.14 – Принципиальная схема модернизированной УЗК ОАО «Уфанефтехим»

Тяжелый газойль накапливается в аккумуляторе К-101, откуда поступает в отпарную колонну тяжелого газойля, где разделяется на три потока. Первый поток подается под нижний аккумулятор колонны К-101 в качестве горячего орошения, второй направляется в К-100 в качестве рециркулята. Третий поток после охлаждения делится на два: один направляется в узел улавливания продуктов прогрева камер коксования, пропарки и охлаждения кокса, а балансовое количество выводится с установки. Остаток с низа колонны К-101 прокачивается через фильтр Ф-101 и после охлаждения откачивается с установки.

Часть кубового остатка из К-101 через фильтр Ф-102 возвращается в колонну для предотвращения засорения куба колонны коксовыми частицами. Тепловой баланс колонны и качество получаемых продуктов регулируется за счет двух циркуляционных орошений. Образовавшийся в камере кокс пропаривается водяным паром и охлаждается водой. Продукты пропарки и охлаждения улавливаются на блоке улавливания, который состоит из абсорбера К-104, конденсатора-холодильника Х-107, сепаратора С-101.

Преимущество данной технологии состоит в возможности производить на одной установке различные виды кокса, в том числе игольчатый.

В 2013 г. Г.Г. Валявиным, В.П. Запориным и др. был предложен новый способ получения металлургического кокса [519]. Для этого способа использовали шихту, содержащую 50–100 % мас. нефтяного полукокса, выход летучих веществ составлял 14–25 % мас. Технология включала нагрев углеродсодержащей шихты в присутствии кислорода (200–500 °С), затем ее спекание и прокалку (600–1500 °С). На стадии прокалки полученный продукт подвергался обессериванию, за счет разрыва теофеновых связей при температуре 1320–1360 °С, при этом содержание серы снижалось с 4 до 0,7 %. Полученный после прокалки кокс охлаждали и распределяли на металлургический кокс и карбюризатор (Таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Химический состав продуктов коксования [519]

Химические продукты	Выход, %
Пирогенетическая влага	0,73
Смола	1,93
Бензол	0,20
Аммиак	0,33
Кокс	85,80
Газ + потери	11,01
Итого	100

Большой вклад в разработку коксового направления внесли специалисты БашНИИ НП (с 1993 г. ГУП ИНХП РБ) [520].

В 2003 г. И.Р. Хайрутдиновым, Ф.М. Султановым, Э.Г. Теляшевым и др. был предложен способ получения кокса из каменноугольной смолы [521]. В данном методе предварительно отделяли перегонкой фракцию 80–230 °С, затем остаток (температура кипения выше 230 °С) подвергали экстракции смесью уайт-спирита и сольвента (смесь растворителей, температура кипения 130–185 °С). Полученные рафинат использовали в качестве каменноугольного пека, а растворители возвращали обратно в цикл. Данный способ обеспечил четкое разделение растворителя и экстракта, чем соответственно увеличил чистоту и выход продукта.

В 2012 г. Э.Г. Теляшевым с сотр. совместно со специалистами ООО «Лукойл Пермнефтеоргсинтез» и ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» была увеличена мощность действующих УЗК в 1,5 раза от заданной, содержание серы уменьшено до 3%. Данные результаты были достигнуты путем сокращения цикла коксования (время процесса снизилось с 24 до 18 ч, температура на входе в реактор увеличилась на 5–7 °С) [522].

ГУП ИНХП РБ совместно с УГНТУ разработали технологию получения НСД из гудрона (Рисунок 2.15) плотностью 990 кг/м<sup>3</sup>, коксуюмостью 14%, содержание летучих веществ составило 25–26 % [523].

Усовершенствованная технология включала в себя нагрев нефтяного сырья, затем его поликонденсацию с образованием целевого остаточного и дистиллятного продуктов с последующим его разделением на ректификационной колонне.

Благодаря исследованиям и разработкам ученых БашНИИ НП были построены и модернизированы установки прокаливания нефтяного кокса на предприятиях России и стран бывшего СССР (Таблица 2.18) [525].

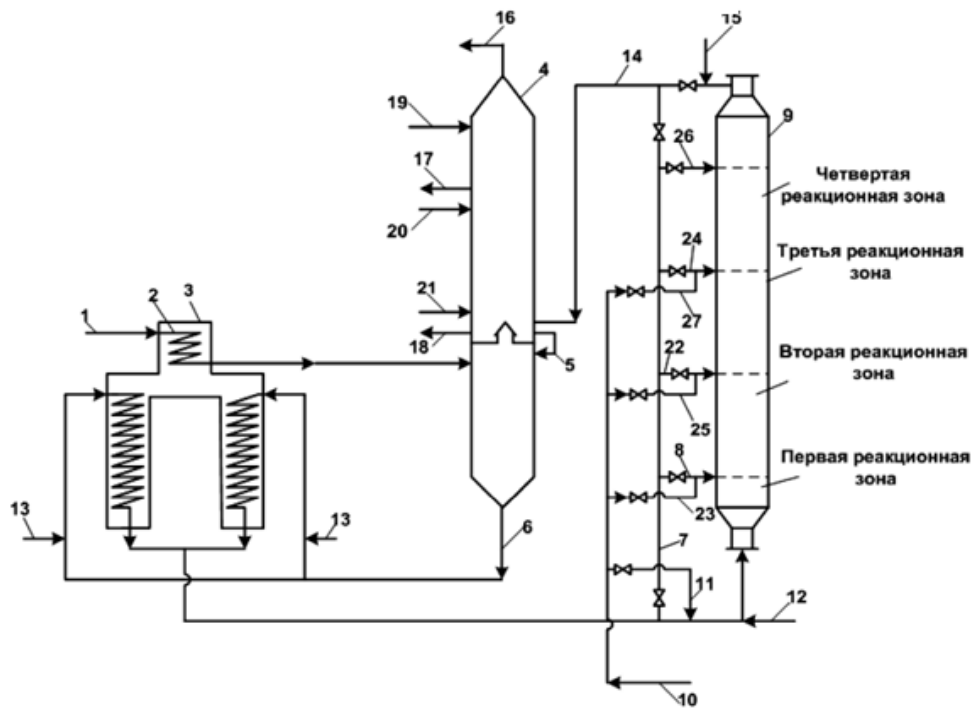


Рисунок 2.15 – Модернизированная УЗК для получения НСД [524]:  
 2 – конвекционный змеевик, 3 – печь, 4 – ректификационная колонна, 9 – реактор.  
 Потoki: 1 – первичное сырье, 5 – тяжелый газойль коксования – рециркулят,  
 6 – вторичное сырье, 7,8,22,24,26 – термообработанное вторичное сырье,  
 10,11,12,13,23,25,27 – водяной пар, 14 – парогазовые продукты  
 термополиконденсации, 15 – холодная струя (кулинг), 16 – газ, пары бензина и  
 водного конденсата, 17,20 – легкий газойль, 18,21 – тяжелый газойль, 19 – бензин

Таблица 2.18 – Установки прокаливания нефтяного кокса

Год, предприятие, местонахождение	Установка
1977 г. Красноводский НПЗ, Туркменистан	Установка с подовой печью по технологии «Маротон Вайз»
1987 г., Ферганский НПЗ, Узбекистан	Установка с барабанной печью по технологии «Кенеди Ван Саун»
1988 г., Красноводский НПЗ, Туркменистан	Установка с барабанной печью по технологии «Кенеди Ван Саун»
1989 г., Гурьевский НПЗ, Казахстан	Установка с барабанной печью по технологии «Кенеди Ван Саун»
1988 г., Павлодарский НПЗ, Казахстан	Установка с барабанной печью по технологии БашНИИ НП
1972–1990 гг., Сланцеперерабатывающий завод, г. Сланцы, Россия	Установка с камерными печами
1990 г., Омский НПЗ, г. Омск, Россия	Установка с барабанной печью по технологии БашНИИ НП
2005 г., Волгоградский НПЗ, г. Волгоград, Россия	Двухпечная установка по технологии ГУП ИНХП РБ

С вводом на Российских НПЗ установок современных каталитического крекинга для производства моторных топлив появились возможности для производства игольчатого кокса в необходимом количестве для полного исключения импорта.

Таким образом, наша страна располагает надежной теоретической и экспериментальной базой и современной технологией производства отечественного игольчатого кокса.

#### **2.4 Создание нефтяных композиций и материалов, повышающих эффективность транспортировки горных пород**

В 1970–2000-х гг. проф. З.И. Сюняевым, проф. П.Л. Ольковым и их учениками на кафедре «Технология нефти и газа» были созданы профилактические средства на основе низкозастывающих нефтепродуктов, предназначенные для пылеподавления при добыче угля и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке [526, 527].

В горнодобывающей промышленности высокий уровень запыленности воздуха влияет на скорость автомобилей при движении по карьерам и отвалам, приводит к быстрому износу двигателей и является причиной увеличения аварийности на дорогах. Перевозка сыпучих материалов с повышенной влажностью, примерзающих к поверхности транспортного оборудования, также значительно снижает производительность и увеличивает себестоимость транспортировки на 20–25 % [528].

Наиболее эффективным способом решения этих проблем является обработка поверхностей транспортного оборудования и самого насыпного материала профилактическими средствами.

В результате комплексного исследования процессов взаимодействия углеводородных смесей с металлическими поверхностями и дисперсными материалами были разработаны и созданы эффективные профилактические средства [529-531]:

- смазки против смерзания влажных дисперсных материалов: «Ниогрин», «Северин»;
  - составы для пылеподавления на карьерах горнодобывающих предприятий серии «Универсин»;
  - вспучивающие агенты для производства керамзитового гравия серии «Керамзин».
- Вспучивающие добавки предназначены для снижения объемной массы керамзита. Разработаны составы вспучивающих добавок на основе нефтепродуктов для разных видов глинистого сырья [532-534].

В результате анализа опыта борьбы со смерзаемостью дисперсных материалов были определены основные требования, которым должны удовлетворять профилактические средства:

- температура застывания ниже минус 35 °С – для применения без подогрева на большей части территории РФ;
- достаточно низкая вязкость – в пределах 1–6,2 мм<sup>2</sup>/с – для нанесения средств через форсуночные устройства;
- смазывающие и антикоррозионные свойства – для образования углеводородной пленки на поверхностях транспортного оборудования и насыпного материала;
- соответствие пожароопасным требованиям (температура вспышки не ниже 75 °С) – для безопасного хранения, транспортировки и нанесения;
- соответствие санитарно-гигиеническим требованиям – для снижения отрицательного воздействия на здоровье работников предприятий.

Анализ химического состава и свойств нефтепродуктов показал, что данным требованиям соответствуют высокоароматизированные дистилляты процессов каталитического крекинга и замедленного коксования, а также остаточные компоненты с установок вакуумной перегонки нефти и термического крекинга, содержащие большое количество смолисто-асфальтеновых соединений [535].

На основе керосино-газойлевых фракций Ново-Уфимском НПЗ с добавлением крекинг-остатка (2–5 % мас.), содержащего не менее 18% асфальтенов, производилось профилактическое средство «Ниогрин», снижающее

прилипание сыпучих материалов к металлическим поверхностям транспортных средств. Установлено, что в обработанных средством «Ниогрин» вагонах и самосвалах после их разгрузки внутри оставалось в 15–20 раз меньше материала, чем внутри не обработанного транспорта [536].

Для снижения уровня пылеобразования на дорогах при добыче руды и угля открытым способом, а также борьбы с прилипанием сыпучих материалов и выдуванием их при транспортировке получено средство «Универсин» [537], содержащее 70–90 % экстракта селективной очистки масляных фракций с добавками крекинг-остатка, гудрона и асфальта сернистых нефтей (10–30 %). В Таблице 2.19 дана сравнительная характеристика «Универсина» и «Ниогрина».

Таблица 2.19 – Сравнительная характеристика «Универсина» и «Ниогрина» [537]

Показатели	«Ниогрин»	«Универсин»
Температура вспышки, °С	75	165
Вязкость условная в градусах Энглера при 50 °С	1,7	4,1
Фракция с температурой (°С) – начало кипения – конец кипения	180 360	280 460
Количество циклов загрузки, предотвращающее прилипание пород (лабораторные данные)	2	6
Продукт для предотвращения пылеобразования	мазут	«Универсин»
Температура вспышки, °С	90	165
Температура застывания, °С	(+20)–(+40)	(-8)–(-20)

Для снижения температуры застывания (с -10 до -35 °С) и повышения вяжущих свойств по отношению к пыли (количество фракции пыли 1 мм снижается с 18 до 14 %) П.Л. Ольковым, З.И. Сюняевым и др. в 1975 г. было предложено смешивать экстракт селективной очистки масляных фракций с остатком термического крекинга тяжелых дистиллятных фракций ( $t_{\text{кум}}$  350–500 °С) [538].

С целью увеличения периода пылеподавления до 30 суток были разработаны новые средства этой серии, которые также оказались эффективны

для предотвращения примерзания и прилипания горных пород к металлическим поверхностям и полостям автомобильного и железнодорожного транспорта [539, 540]. «Универсин-У», на основе крекинг-остатка сернистых нефтей (40–60 %) и фракций сернистых нефтей с интервалом кипения 270–410 °С (60–40 %) характеризуется низкотемпературными, адгезионными и вяжущими свойствами и может наноситься на объекты без подогрева [539]. В состав «Универсин-С» помимо основных компонентов средства добавляли также легкий газойль каталитического крекинга (фракция 190–320 °С). Это позволило понизить температуру застывания до -62°С и увеличить скорость смачивания пыли с 7 раз по сравнению с «Универсином» [540].

Для обработки углей в суровых климатических условиях с целью предотвращения их смерзания перед коксованием было разработано средство «Универсин-3» с температурой застывания минус 58 °С следующего состава, % масс.: легкий газойль каталитического крекинга (90 – 98) и тяжелые нефтяные остатки (2 – 10) [541].

Установлено, что использование Универсинов на дорогах угольных и карьеров предприятий «Башкируголь», «Кемеровоуголь» и «Экибазтууголь» значительно уменьшало запыленность воздуха [542].

В 1982 г. П.Л. Ольковым и др. было предложено улучшить профилактическое средство «Универсин-3» путем смешения легкого газойля каталитического крекинга в количестве 80–90 % (180–360 °С) и гудрона высокосернистых нефтей (10–20 %) [543]. Полученное средство усиливало защиту кожи и слизистых оболочек глаз от раздражения, за счет содержания большего количества асфальто-смолистых веществ по сравнению с «Универсином-3». Температура застывания данного состава ниже (-60 °С) по сравнению с ранее используемым.

Замена ингредиентов крекинг-остатка и гудрона в «Универсине» на асфальт очистки остаточных масел и экстракт очистки масел фурфуролом с температурой кипения 280–410 °С (количество смол 28% мас.) улучшает пылесвязывающие свойства композиции при высоких температурах эксплуатации [544]. Данное



средство обладает прочной и водостойкой структурой, что очень важно при высоких температурах эксплуатации (Таблица 2.20).

Таблица 2.20 – Сравнительная характеристика «Универсина» и нового профилактического средства [544].

Показатели	Универсин	Предлагаемое средство
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	967	980
Температура вспышки, °С	165	166
Вязкая условная, в градусах Энглера при 50 °С	4,1	7,3
Температура застывания, °С	-8	-5
Фракция с температурой (°С)		
- начало кипения	280	288
- конец кипения	460	478
Скорость смачивания пыли, мм/ч (фракция пыли 0,015–0,08)	4,0	3,0
Укрупнение фракций пыли при температуре 40°С	48	95,1
Содержание растворителя, % мас.	0,01	отсутствует

П.Л. Ольковым, А.П. Зиновьевым и др. было создано профилактическое средство для борьбы с пылеобразованием «Нефтяное высоковяжущее» [545]. В отличие от «Универсина» в данное средство добавлен вакуумированный остаток перегонки крекированного нефтяного остатка и высокоароматизированная газойлевая фракция вторичных процессов ( $t_{кип.}=230–500$  °С). Данную композицию получают компаундированием ингредиентов в две стадии: на первой вакуумированный остаток перегонки крекинг-остатка перемешивают при 100–110 °С с высокоароматизированной газойлевой фракцией; на второй полученный состав смешивают при температуре 100–110 °С с гудроном сернистых нефтей.

Полученное средство обладает хорошими пылесвязывающими свойствами, не содержит в своем составе фенол, предел прочности грунта при сжатии составляет 1,78 МПа (Универсин – 0,88 МПа). При использовании данного средства запыленность воздуха на автодорогах снижается на 40–60 суток.

На основе «Универсина» Л.В. Долматовым, А.Ф. Ахметовым и др. в 2017 г. был создан антисептик для пропитки древесины с низкой температурой застывания и необходимым уровнем вязкости (менее 5 мм<sup>2</sup>/с при 80 °С) [546].

Для горнотранспортных предприятий, работающих в северных районах, было разработано средство «Северин-2» с температурой застывания минус 50 °С, на базе легкого газойля каталитического крекинга 180 – 350 °С (90–95%), остатков термкрекинга гудронов (не более 5%) и тяжелых ароматизированных дистиллятов (5–10%) [547].

Для условий крайнего севера возникла необходимость создания нового смазочного состава с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами и температурой застывания ниже минус 60 °С [548]. В качестве базовой фракции такого состава использовали остаток разгонки олигомеров, в качестве адгезионного компонента – экстракты селективной очистки масляных дистиллятов N-метилпирролидоном. Основой профилактической смазки послужили олигомеры с молекулярной массой 180–220, которые образуются при полимеризации изобутилена или низкомолекулярные олигоалкилсилоксаны [549, 550].

Из-за ограниченности ресурсов легких газойлей каталитического крекинга проф. Н.К. Кодрашевой с сотрудниками были разработаны новые составы профилактических смазок и средств пылеподавления [551, 552]; предложен смазочный материал [553], состоящий из базовой ( $\geq 70\%$ ) низкозастывающей основы – нефтяного растворителя нефрас (температура застывания минус 75 °С) и остатка термического крекинга ( $\leq 30\%$  мас.).

К.Е. Станкевич под руководством проф. Н.К. Кодрашевой была разработана технологическая схема получения новых композиционных составов профилактических средств с высокими эксплуатационными характеристиками [554] (Рисунок 2.16). КОРЭ и нефрас смешиваются в емкости Е-4, затем смесь поступает в резервуар Е-5. Добавка III помещается сначала в емкость Е-8, где нагревается до 80 °С. Подготовленные компоненты по обогреваемым водяным паром трубопроводам перекачиваются в резервуар Е-6, сначала смесь КОРЭ с

нефрасом поступает в резервуар, затем добавка III. Далее осуществляется циркуляция полученной смеси, до получения однородного состава.

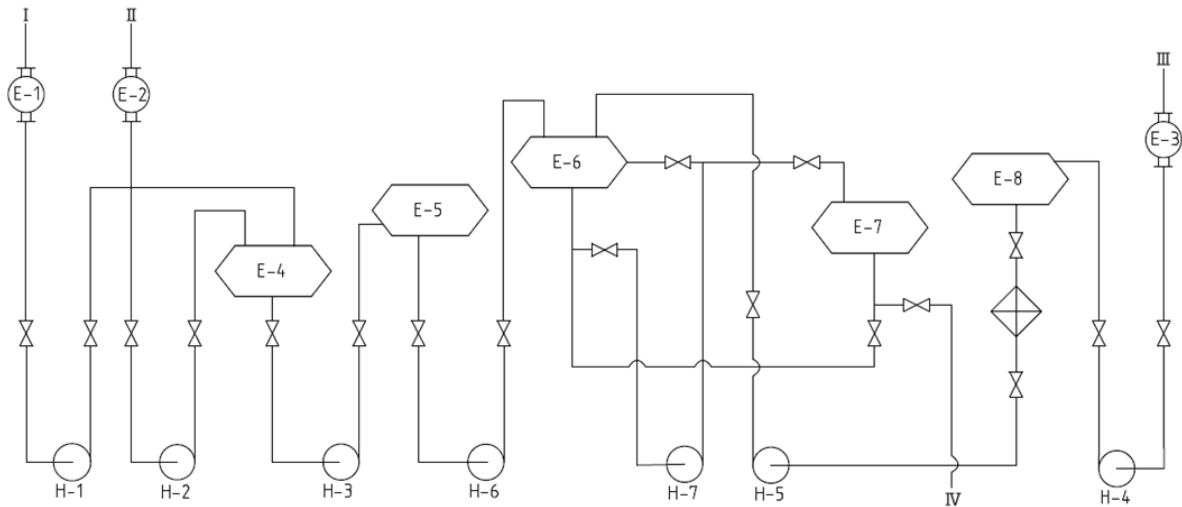


Рисунок 2.16 – Технологическая схема получения профилактических средств: *H-1-7* – насосы; *E-1, E-2, E-3* – цистерны № 1,2,3; *E-4* – смесительная емкость; *E-5, 6, 7* – резервуары; *E-8* – емкость, имеющая паровой обогрев; *I* – КОРЭ; *II* – нефрас; *III* – мазут, ТГКК, битум, крекинг остаток; *IV* – профилактическое средство

Полученные профилактические составы позволили повысить эффективность промышленного транспорта, сэкономить трудовые ресурсы, расширить сырьевую базу для производства смазочных масел, получить ощутимый экономический эффект, решить проблемы транспортировки и хранения сыпучих материалов в природно-климатических условиях северных и восточных регионов РФ.

## 2.5 Разработка методов улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив

Улучшение эксплуатационных характеристик дизельных топлив основано на применении присадок различного функционального назначения: противоизносных, антистатических, депрессорно-диспергирующих и др., а также промоторов воспламенения.

До 1990-х гг. СССР полностью обеспечивал потребности в присадках к топливам. Появление новой техники и принятие Россией европейских требований

к экологическим характеристикам топлив привело к вытеснению отечественных реагентов зарубежными и сокращению сырьевой базы для их производства [555].

Таким образом, в настоящее время одной из актуальных проблем нефтехимии является расширение сырьевой базы для производства отечественных присадок с целью улучшения эксплуатационных характеристик отечественных дизельных топлив (ДТ).

Сведения о современных дизельных топливах и присадках к ним обобщены в работах [556-559].

Результаты исследования совместимости присадок при составлении оптимальных композиций («пакетов») представлены в работах [560-562].

Многофункциональная присадка к ДТ должна одновременно обеспечивать [563]:

- противоизносные свойства (значение скорректированного диаметра пятна износа – СДПИ не должно превышать 460 мкм);
- седиментационную устойчивость (препятствовать расслоению при низких температурах);
- свойства промотора воспламенения (цетановое число не менее 51);
- свойства депрессора;
- противодымные свойства.

Авторами [564] разработана полифункциональная присадка, которая вводится в ДТ в концентрации 0,02–0,05 % и обеспечивает все указанные выше требования. В состав присадки входят (%): депрессор – низкомолекулярный сополимер этилена с пропиленом (10), диспергирующий агент – сукцинимид (5), противодымный компонент – алкилсульфонат кальция (15), промотор воспламенения – 2-этилгексилнитрат (10), компонент для улучшения противоизносных свойств – алкиламида синтетических жирных кислот (10), разбавитель (смесь ДТ с бензином – 50). Оптимальные условия получения: температура 40–42 °С, время 1-1,5 ч. Данная присадка позволяет получить соответствующее стандартам ДТ как летних, так и зимних сортов.

В работе [565] на основании исследования ряда индивидуальных соединений алкилнитратов и алкилпероксидов, а также их композиций, получена комплексная присадка, увеличивающая цетановое число ДТ до 52 единиц и проявляющая стабильность при хранении. В состав присадки в равном соотношении входят: дикумилпероксид, дитретбутилпероксид, 2-этилгексилнитрат.

Для получения активного компонента противоизносных присадок исследуются соединения классов карбоновых кислот, эфиров и амидов, полиаминов, таловые и прочие масла [566].

В работе [567] показана возможность применения для получения противоизносной присадки технических алкилсалициловых кислот (АСК), которые производятся на ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Разработанная на основе очищенных АСК присадка обеспечивала снижение величины СДПИ до 245 мкм.

В 2000–2020 гг. в УГНТУ под руководством проф. М.Н. Рахимова и доц. О.А. Баулина были проведены работы по созданию противоизносных присадок к ДТ и промоторов воспламенения, полученным на основе продуктов нефтехимических производств [568, 569].

Смазывающая способность топливных композиций оценивалась по значению СДПИ в соответствии с действующим стандартом [570]. На первом этапе исследований О.А. Баулиным с сотр. было установлено, что при добавлении в ДТ моноциклических ароматических углеводородов (0,5% мас.) наблюдалось уменьшение СДПИ с 0,9 до 0,8 мм. При увеличении концентрации аренов до 5% мас. СДПИ составляет 0,65 мм, до 11% мас. – 0,5 мм. При добавлении в ДТ n-алканов с числом атомов углерода 11-21 (0,5–1 % об.) отмечен эффект снижения СДПИ до 0,7–0,8 мм. Введение в топливные композиции бициклических аренов, алкенов и алканов изостроения не оказало существенного влияния на величину СДПИ [571].

В результате изучения влияния на СДПИ добавок индивидуальных кислородсодержащих соединений О.А. Баулиным с сотр. было установлено, что их эффективность снижается в ряду: карбоновые кислоты > альдегиды > простые

эфир. Среди исследованных индивидуальных веществ и технических смесей наибольший положительный эффект показали олеиновая и энантовая кислоты, а также анисовый альдегид (0,1–1,5 % об.). К снижению величины СДПИ на 20% приводило введение в топливо энантовой кислоты (1% об.), на 30% – олеиновой кислоты (1,5% об.) [572].

Впервые было установлено, что добавка высокомолекулярных побочных продуктов (фракция 180–320 °С) процесса гидроформилирования пропилена (ППГП), осуществляемого на предприятии «Газпром нефтехим Салават», повышает смазывающую способность ДТ. Лучшие результаты были получены при использовании ППГП, содержащих в основном алифатические спирты с числом атомов углерода  $\geq 8$  ( $\geq 70\%$ ) и карбоновые кислоты ( $\geq 20\%$ ). Эти данные легли в основу промышленного производства противоизносной присадки ПС-1. ДТ, содержащая присадку ПС-1 в количестве 0,5 % об., полностью соответствовало требованиям стандарта качества [573].

В дальнейшем для повышения противоизносных характеристик ДТ была установлена возможность использовать в качестве добавок побочные продукты промышленного производства бутиловых спиртов (ППБС). Было установлено, что основными компонентами ППБС ( $> 55\%$ ), являются вторичные спирты изостроения, содержащие 8-12 атомов углерода [574].

Было предложено разделить ППБС на две фракции: низкокипящую (нк–195 °С и высококипящую (195 °С–кк), которая обогащена спиртами изостроения. При введении в ДТ данной фракции в количестве 0,1–0,5 % мас. СДПИ уменьшался на 25–30 % [575].

Важнейшим показателем ДТ является цетановое число, которое определяет способность к самовоспламенению. Применение промоторов воспламенения позволяет улучшить пусковые характеристики двигателя, увеличить полноту сгорания топлива, снизить нагарообразование в камере сгорания [576].

О.А. Баулиным с сотр. установлено, что продукты нитрования спиртовых компонентов низкокипящей фракции ППБС (нк–195 °С) обладают цетаноповышающими свойствами. Лучшие результаты нитрования ППБС

получены при использовании смеси азотной и серной кислот (температура 5–10 °С и продолжительность реакции 1–1,5 ч) [577]. Введение в гидроочищенное ДТ синтезированной на основе ППБС присадки в количестве 0,2–0,5 % мас. обеспечивало увеличение цетанового числа на 6–9 пунктов [578].

Таким образом, на основе побочных продуктов нефтехимических производств разработаны присадки и добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики ДТ.

Для улучшения вязкостно-температурных характеристик ДТ широко используются процессы трансформации содержащихся в нем нормальных парафинов в углеводороды изостроения. На примере гидроизомеризации н-гексадекана О.А. Баулин с сотр. показали, что для этой цели в качестве гетерогенных катализаторов могут быть успешно использованы цеолитные материалы с кислотными свойствами и содержанием платины 0,3–0,5 %. В результате изучения механизма каталитических превращений было установлено, что за изомеризацию отвечают слабые кислотные центры, а присутствие платины обеспечивает практически полное гидрирование промежуточных алкенов изостроения. В лучших условиях гидроизомеризации (температура 360–400 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>) конверсия составляет не менее 85 % при селективности по изогексадекану 80–90 % [579].

Также на основе побочных продуктов нефтехимических производств: ППБС и отхода производства полиэтилена высокого давления получена присадка для улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Полученная присадка в концентрации 0,2 % масс. увеличивает депрессорный эффект на 20 °С [580].

Приведенные результаты исследований демонстрируют возможности решения проблемы импортозамещения эффективных присадок к дизельным топливам и одновременно рационального применения побочных продуктов нефтехимических производств.

## Выводы по главе 2

1. Выполненные на кафедре ТНГ исследования существенно расширили и углубили известные представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов, способствовали созданию новых катализаторов для повышения эффективности базовых промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии.
2. С целью повышения октанового числа катализата разработаны несколько схем повышения эффективности процесса риформинга; технологии получения авиационного и реактивного топлив, удовлетворяющих всем эксплуатационным требованиям.
3. На основе результатов исследований образования кокса при термических превращениях нефтяного сырья в жидкой фазе разработаны технологии получения нефтяного кокса, проведен цикл работ по интенсификации процесса замедленного коксования, разработан современный способ получения высококачественного игольчатого кокса.
4. Низкозастывающие нефтепродукты использованы для создания профилактических средств, предназначенных для пылеподавления при добыче угля и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке, вспучивающих агентов для производства керамзитового гравия.
5. На основе побочных продуктов нефтехимических производств разработаны присадки и добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики дизельного топлива.
6. Объем и значение полученных результатов исследований позволяют сделать заключение о сложившейся научной школе, которая продолжает развиваться в настоящее время, решая актуальные для нашей страны задачи в области углубленной переработки нефти и создания импортозамещающей продукции.



### ГЛАВА 3

## НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА КАФЕДРЕ «НЕФТЕХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

В 1970-2020 ГГ.

Кафедра нефтехимии и химической технологии (НХТ) была организована в 1946 году, в период, когда УНИ находился еще в статусе филиала Московского нефтяного институт им. И.М. Губкина. В тот период она называлась кафедрой органической химии.

Первым заведующим кафедрой был Павел Афанасьевич Сенцов, который совмещал заведование кафедрой с работой декана Технологического факультета (ТФ). На кафедре в это время работали такие преподаватели как К.Х. Банчук, В.А. Марушкина, лаборанты Е.Е. Чернова, Е.Ф. Курамшина, Т.В. Григорьева. Основное внимание кафедры было сосредоточено на создании лабораторий, совершенствовании курса лекций по органической химии и химии нефти, на улучшении лабораторного практикума.

Постепенно кафедра расширялась, за счет наиболее способных выпускников кафедры (М.А. Танатаров, Р.Н. Хлесткин, М.Г. Сафаров, В.Х. Хамаев, Л.Г. Шакиров, Г.Ф. Юхно и др.).

В 1961 году кафедра была реформирована в кафедру «Органическая химия, химия нефти и нефтехимический синтез». В этом же году при кафедре была открыта очная аспирантура.

В последующие годы на кафедре создается и расширяется лабораторный практикум по нефтехимическому синтезу, совершенствуется практикум по органической химии и химии нефти. Расширяется тематика научно-исследовательской работы, в том числе и по хозяйственным договорам с предприятиями. Большая часть преподавателей приступает к выполнению научных исследований. К этим работам привлекаются студенты всех курсов. Значительное развитие получают кружки студенческого научного общества.

В 1963 г. решением Министерства высшего и среднего специального образования СССР на кафедре была открыта специальность «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза». В этом же году заведующим кафедрой был назначен доцент Адгес Закирович Биккулов.

В 1964–1970 гг. на кафедре были открыты новые учебные и учебно-исследовательские лаборатории, за счет строительства нового химического корпуса УНИ. Объем научно-исследовательских работ значительно возрос, что способствовало выполнению и защите в короткие сроки кандидатских диссертаций М.Г. Сафаровым, Р.Н. Хлесткиным, В.Х. Хамаевым, Л.Г. Шакировым, В.М. Трюпиной, В.И. Рязанцевым. В 1968 году защитил докторскую диссертацию А.З. Биккулов. В этот период по инициативе кафедры в учебный план вносятся изменения, направленные на выделение учебного времени (1-2 дня в неделю) для привлечения студентов старших курсов к научно-исследовательской работе, которая в последствие становится дипломным проектом.

В 1973 году по инициативе декана ТФ Р.Н. Хлесткина и зав. кафедрой А.З. Биккулова на кафедре была открыта новая специальность «Технология микробиологических и витаминных производств». В этом же году кафедрой была организована специализация в области микробиосинтеза. В 1976 г. образована новая кафедра биохимии и технологии микробиологических производств.

В начале 1970-х гг. на кафедре велись научные разработки по нескольким направлениям:

- разработка технологии получения новых сложноэфирных соединений и их испытание в качестве синтетических масел и пластификаторов;
- разработка технологии получения нефтяного сырья для синтеза дешевых, эффективных пестицидов;
- разработка основ процесса жидкостной экстракции углеводородных систем, создания новых эффективных промышленных экстрагенов, совершенствование существующих процессов экстракции.

По данным направлениями сотрудниками кафедры опубликовано свыше 300 статей и получено более 40 авторских свидетельств.

В 1974 г. кафедра органической химии, химии нефти и нефтехимического синтеза была разделена на две кафедры:

- кафедра органической химии (зав. каф., проф. Р.Б. Валитов);
- кафедра химии нефти и нефтехимического синтеза (зав. каф., проф. А.З. Биккулов).

В 1987 году на основании приказа №94-1 от 06.11.1987г. ректора УНИ А.И. Спивака кафедра химии нефти и нефтехимического синтеза была объединена с кафедрой процессов и аппаратов и получила новое название – «Нефтехимия и химическая технология» (НХТ).

С 1993 по 2011 годы кафедру НХТ возглавлял д.т.н, профессор, член-корреспондент Инженерной академии РБ Рудольф Николаевич Хлесткин.

С 1994 года на кафедре начала функционировать хозрасчетная научно-исследовательская лаборатория (ХНИЛ «СИНТАП»). Госбюджетные и хоздоговорные научные исследования велись в следующих направлениях:

- теория и практика тепло- и массообменных процессов (проф. К.Ф. Богатых, А.А. Кондратьев, доц. Н.А. Самойлов, Г.К. Зиганшин, А.В. Соколовский);
- разработка систем и методов, снижающих экологическую опасность действующих производств (проф. А.З. Биккулов, Р.Н. Хлесткин, доценты Н.А. Самойлов, В.М. Трюпина);
- синтез и исследование новых соединений (доц. Л.Г. Шакиров, Г.Ф. Юхно);
- совершенствование окислительных процессов получения битумов (проф. И.Б. Грудников).

В этот период кафедра активно работала над совершенствованием учебного процесса. Так, в 1994 г. кафедра приступила к подготовке бакалавров. В 1998 году состоялся первый выпуск 16 студентов с присвоением степени бакалавра техники и технологии по направлению «Химическая технология и биотехнология».

В 2005 году на кафедре открылся прием студентов в магистратуру.

В 2008 году образовательные программы по подготовке бакалавров «Химическая технология и биотехнология» прошли международную общественную аккредитацию «Европейской ассоциацией по аккредитации инженерных программ».

В 2010 году для совершенствования исследовательской подготовки выпускников, в составе кафедры НХТ на базе ГУП «Институт нефтехимии и катализа» Академии наук РФ (ИНК РАН) создана базовая кафедра «Нефтехимия и химическая технология». Заместителем заведующего кафедрой по базовой кафедре назначен д.х.н, проф. Равил Исмагилович Хуснутдинов.

В 2011–2015 гг. кафедру возглавлял декан ТФ, д.т.н., проф. Марат Наврузович Рахимов.

В 2012 г на кафедре совместно с ООО «Бухен Индастриал Сервисез» (BuchenIS) – официальным представителем немецкой компании «Бухен Умвельт Сервис ГМБХ» (BUCHEN UmweltServisGmbH г. Кельн, ФРГ) организована учебно-производственная лаборатория «Нефтехимические технологии».

С 2015 г. и по настоящее время кафедру возглавляет д.х.н., проф. Татьяна Рудольфовна Просочкина.

В 2015 г. на базе ГУП ИНХП РБ организована базовая кафедра «Газонефтехимия». Заместителем заведующего кафедрой на базовой кафедре назначен д.т.н., Ришат Рифкатович Шириязданов.

Все студенты, обучающиеся по специальности «Химия и технология органического синтеза» в обязательном порядке по учебному плану в течение семестра, занимаются учебно-исследовательской работой и защищают свои работы на студенческой научной конференции. Наиболее значимые работы представляются на республиканские, российские и международные конференции и конкурсы.

Студенты проходят учебную, производственную и преддипломную практику на предприятиях, базами практики являются: ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Уфанефтехим», ОАО «Полиэф» и другие крупные предприятия Республики Башкортостан и регионов страны.

Далее подробно рассмотрены основные направления деятельности кафедры НХТ, приводится анализ работ сотрудников кафедры и выделяются их основные достижения.

### **3.1 Совершенствование методов получения ароматических дикарбоновых кислот термолизом солей**

Более 50 лет ароматические моно- и дикарбоновые кислоты используются для получения термостойких полимерных материалов – волокон, пленок, лаков и др. [581, 582].

В 1950–1960-е гг. отечественными учеными была обоснована и доказана перспективность и эффективность использования термолиза солей моноароматических кислот для производства соответствующих ди- и поликарбоновых кислот [583-586].

В УНИ с 1966 г. на кафедре НХТ Р.Н. Хлесткиным в сотрудничестве с А. З. Биккуловым, Л.Г. Шакировым, В.Х. Хамаевым, Ф.К. Асмандияровым, Г.Ф. Юхно, Т.Г. Давлетбаевым, Д.М. Ториковым, Ю.М. Толстовым, Н.В. Кислицыным, Л.Г. Цыпышевой, А.В. Ераносьяном, В.М. Трюпиной, проводилось комплексное изучение синтеза ароматических дикарбоновых кислот термическим диспропорционированием солей, соответствующих моноокислот [587-590].

Р.Н. Хлесткин с сотр. определил термоустойчивость солей карбоновых кислот (бензойной кислоты и ее аналогов) и впервые установил, что этот параметр линейно зависит от термодинамических характеристик окислов металлов и значений констант диссоциации [591].

При выборе типа исходных соединений было установлено, что лучшие выходы достигаются при использовании солей щелочных металлов [591]. Было показано, что основными продуктами термораспада солей алифатических кислот, содержащие одновалентные катионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ), являются кетоны (Схема 3.1) [592].

Схема 3.1



При этом из формиатов щелочных металлов образуются в основном оксалаты (Схема 3.2).

Схема 3.2



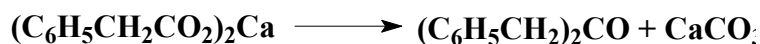
При термоллизе солей ароматических кислот протекает реакция диспропорционирования, которая приводит к соответствующим целевым дикарбоксилатам (Схема 3.3).

Схема 3.3



Если ароматическое ядро и карбоксилатная группа разделена членом (-CH<sub>2</sub>), то основным продуктом термоллиза будет кетон (Схема 3.4) [590].

Схема 3.4

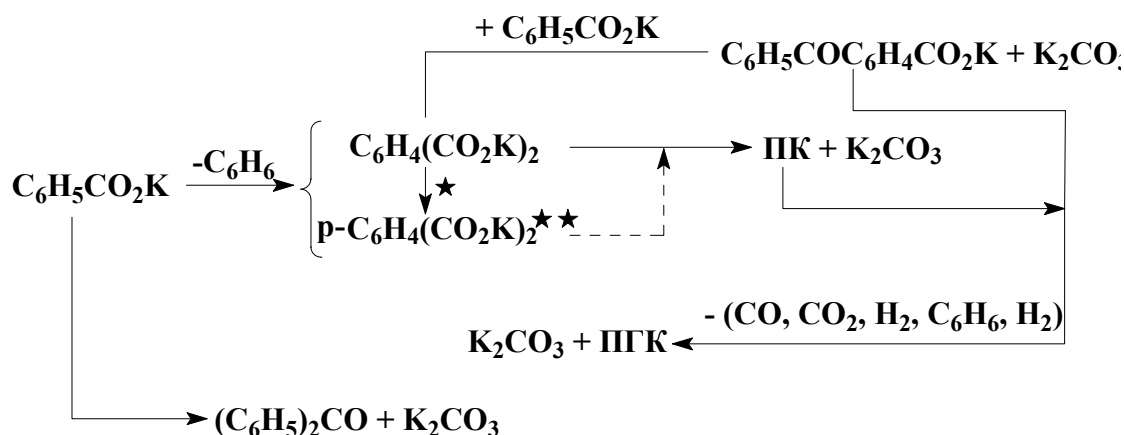


В реакционной массе присутствует ряд изомерных ди- и поликислот. Было установлено, что в ряду солей бензолдикарбоновых кислот максимальной термоустойчивостью обладают терефталаты (460–480 °С), а минимальной соответствующие ортофталаты (375–385 °С), метафталаты по термостабильности занимают промежуточное положение (400–420 °С). Это определило возможный интервал температур (400–460 °С) для проведения термоллиза бензоатов. При этом с повышением температуры и продолжительности реакции (0,2–1,0 ч) основными продуктами являются наиболее термодинамически стабильные и устойчивые дикарбоновые кислоты (терефталевая, нафталин-2,6-дикарбоновая и др.) [592].

Доказано, что термическая устойчивость соли снижается с ростом константы диссоциации. У солей симметрично замещенных дикарбоновых кислот температура разрушения на 80–100 °С выше, чем у несимметричных изомеров [592].

В середине 1970-х гг. Р.Н. Хлесткиным, А.З. Биккуловым, Л.Г. Шакировым и др. было определено, что термическое превращение солей щелочных металлов может развиваться в нескольких направлениях: по пути обмена карбоксилатными группами, кетонного распада, термодеструкции и поликонденсации (Схема 3.5).

Схема 3.5



ПК - первичные продукты поликонденсации  
 ПГК - продукты глубокой конденсации  
 ★ - реакции карбоксилатного обмена  
 ★★ - наиболее термически устойчивый изомер

Направления термораспада солей дикарбоновых кислот зависят от природы металла и аниона кислоты.

Р.Н. Хлесткиным с сотр. были выявлены три группы металлов, распад солей которых имеет много общего и протекает преимущественно в одном направлении:

- первая группа – соли щелочных металлов (калия, рубидия, цезия, франция);
- вторая группа – объединила элементы с электроотрицательностью по Полингу в интервале 0,9–1,8 (литий, магний, кальций, стронций, барий, радий, торий, титан, скандий, алюминий, цирконий, гафний, марганец, железо, олово, свинец, кадмий, цинк);
- третья группа – серебро, золото и медь.

Термические превращения солей ртути в ряде случаев напоминали реакции, свойственные солям третьей группы металлов; натриевые карбоксилаты превращались одновременно в двух направлениях, характерных для солей первой и второй групп металлов.

В ходе экспериментов установлено [590], что для солей алифатических и нафтеновых моно- и дикарбоновых кислот (насыщенных и ненасыщенных нормального и изостроения, жирноароматических, алкокси-(фенокси)замещенных), содержащих металлы первой группы, характерно протекание реакций термодеструкции с образованием предельных и непредельных углеводородов, водорода, окиси и двуокиси углерода. Доказано, что образование углеводородов связано с гомолитическим разрывом С–С связи в молекуле, нагреваемой до высокой температуры (Схема 3.6).

Схема 3.6



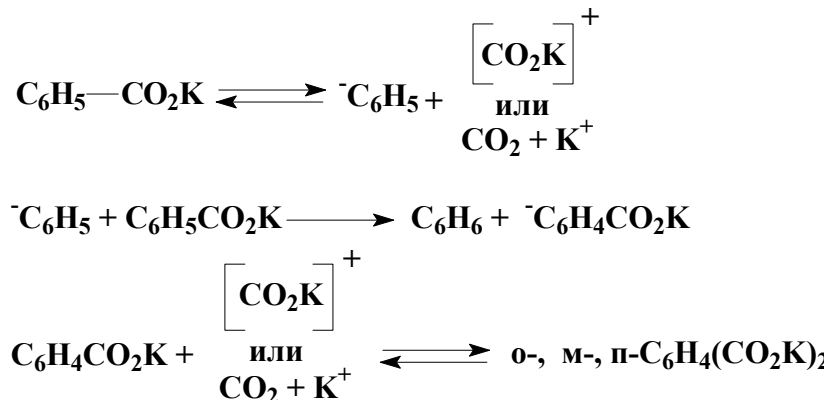
Опираясь на данную схему, экспериментально подтверждено выделение многих летучих продуктов термолитического разложения, образование которых вытекает из радикального пути распада щелочных солей.

В отличие от солей алифатических и нафтеновых карбоновых кислот щелочные соли ароматических и гетероциклических карбоновых кислот склонны к реакциям обмена карбоксилатными группами. Для объяснения этого феномена было высказано две гипотезы. В соответствии с первой превращение описывают ионным механизмом, а со второй – автор придерживается концепции гомогенного разрыва связи С–СО<sub>2</sub> в молекуле соли. После проведенных исследований



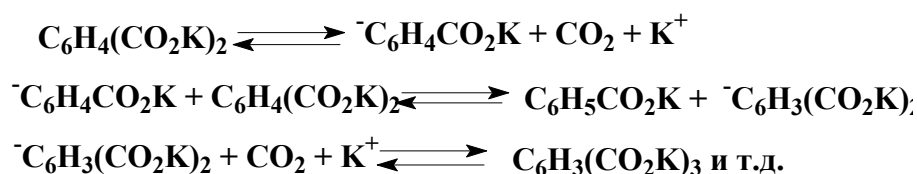
выяснилось, что предпочтительной является гипотеза о термораспаде щелочных солей ароматических карбоновых кислот с промежуточным образованием ионов (Схема 3.7) [593].

Схема 3.7



Терефталат, как наиболее термически устойчивый продукт, накапливается в зоне нагрева, остальные соли продолжают обмениваться карбоксилатными группами (Схема 3.8).

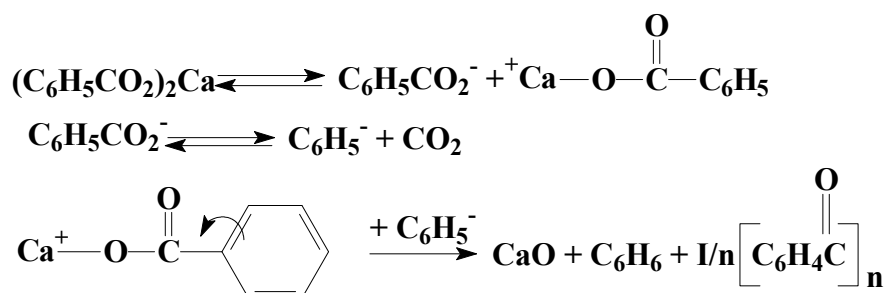
Схема 3.8



Соли алифатических и нафтеновых кислот, образованные металлами второй группы при термическом воздействии распадаются с образованием кетонов или поликетонов (линейных или циклических).

Для объяснения хода реакции в направлении образования углеводорода из соли ароматических монокарбоновых кислот металлов, отнесенных ко второй группе, была предложена следующая схема (Схема 3.9).

Схема 3.9



В соответствии с представленной схемой, смещение электронной плотности в катионе, после диссоциации бензоата, предполагает активацию атомов водорода в *o*- и *n*-положениях бензольного ядра, следовательно, и атаку на указанные атомы. В результате этого в реакционной смеси накапливаются поликетоны с ориентированными на *o*- и *p*-положение карбонильными группами.

Соли карбоновых кислот третьей группы металлов при нагревании превращаются главным образом в ангидриды кислот или кислоты. Что касается механизма реакций, то превращение, скорее всего, протекает по радикальному пути, однако в отличие от щелочных солей алифатических карбоновых кислот здесь первичный распад приходится на связь Me-O, полярность которой невысока [593].

В начале 2000 гг. Р.Н. Хлесткиным, Я.Х. Валеевым и др. рассмотрена классификация солей по положению катиона в Периодической системе Д.И. Менделеева. Было экспериментально доказано, что формиаты щелочных металлов разлагаются в два этапа [594]. Активнее разложение идет на первом этапе, где температура не превышает 460 °С. Формиаты главной подгруппы второй группы распадаются за один этап при температуре 455–490 °С. Для солей первой группы характерны реакции с образованием оксида углерода и водорода, а также синтез оксалата с постепенным его разложением до оксида углерода и карбоната щелочного металла. При этом часть оксида углерода превращается в диоксид и темный углеродсодержащий продукт, который остается в кювете совместно с карбонатом.

Р.Н. Хлесткиным с сотр. был рассмотрен термораспад солей, имеющих в своем составе конкретные катионы [594]. Так, было установлено, что соли, содержащие в своем составе цинк и кадмий, обладают низкой термоустойчивостью, активное разложение солей идет до 320 °С. Формиаты калия и натрия активизируются при 430–440 °С. Формиат кальция деструктирует с двумя экзотермическим эффектами при 430 и 490 °С. Соли бария активно разлагаются при 380 °С.

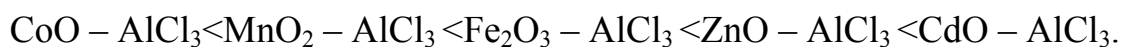
Важное место при разработке процесса получения дикарбоновых кислот термокаталитическим превращением щелочных солей занимает подбор активного

и доступного катализатора. В результате выполненных Р.Н. Хлесткиным с сотр. исследований установлено, катализатор способен ускорять перегруппировку при температурах ниже температуры плавления исходной соли [595]. Впервые [596] было показано, что каталитическая активность известного окисно-кадмиевого катализатора может быть значительно повышена, если создать его композицию с хлористым алюминием (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Влияние температуры и катализаторов на термоллиз бензоата калия (время реакции – 1 ч)

Катализатор	Температура, °С	Конверсия $C_6H_5COOK$ , % мас.	Селективность образования $n-C_6H_4(COOK)_2$ , % мас.
Катализатор отсутствует	420	$\leq 5$	-
	460	52	16
Окись кадмия (2,5% мол.)	440	79	88
	460	86	87
Хлористый алюминий (2,0% мол.) + окись кадмия (2,5% мол.)	400	80	92
	420	92	90

Природа окисной составляющей «смешанного» катализатора играет существенную роль в формировании его каталитических свойств [582]. Установлено, что активность каталитических свойств возрастает в ряду:



Обнаружено, что лучшие показатели перегруппировки достигаются при соотношении окиси кадмия и хлористого алюминия близком к эквимольному. Также активность «смешанного» катализатора зависит от степени контакта с реагирующей солью.

Без катализатора целевой дикалийтерефталат образуется с низкой селективностью (16%) только при 460 °С. Катализатор CdO при 440–460 °С обеспечивает конверсию бензоата калия 60–70 % и селективность по дикалийтерефталату более 85%. Снизить температуру до 400–420 °С и довести селективность до 90% удалось

за счет использования в качестве катализаторов смеси CdO и AlCl<sub>3</sub> (2,5 и 2 % соответственно). Эти результаты достигнуты при диспропорционировании гранулированного C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOK в тонком слое в течение 1 ч [597].

Для сокращения продолжительности процесса получения ароматических дикарбоновых кислот А.З. Биккуловым, Р.Н. Хлесткиным, Л.Г. Шакировым было предложено в качестве катализатора процесса использовать смесь оксида кадмия и хлорида алюминия в соотношении 2:1, температуру установить на 420 °С [598]. Выход продуктов при этом увеличился до 90% по сравнению с известным методом, где выход не превышал 50–80 %, время реакции сократилось в 6–8 раз.

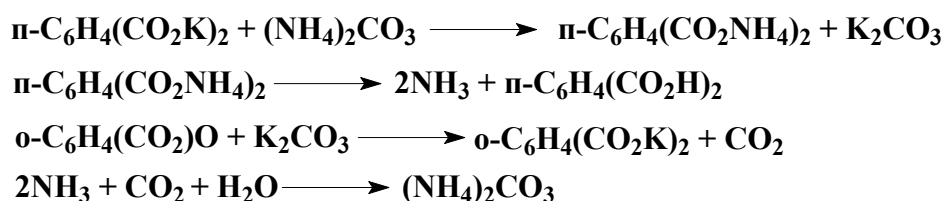
Показано, что техническая смесь *o*-, *m*-, и *p*-дикарбоксилатов может быть использована для селективного получения целевого дикалийтерефталата (ДКТФ). Лучшие результаты (селективность более 90%) достигались за 1,5–2 ч при 440–450 °С при добавлении в реакционную смесь бензоата калия (10–30 %) и катализатора CdO (2,0–2,5 %) (Таблица 3.2) [599]. Присутствие в системе апротонных кислот TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> и др. позволило понизить температуру диспропорционирования до 400 °С [600].

Таблица 3.2 – Увеличение выхода ДКТФ при добавлении бензоата калия [601]

Исходная соль бензолкарбоновой кислоты		Соотношение компонентов, моль:моль	Выход ДКТФ, мол.%		Увеличение выхода против ожидаемого
			Фактический на исходное сырье	Ожидаемый при условии отсутствия взаимного влияния компонентов	
Процесс ведут с индивид. солями	Ортофталат калия	-	38	38	-
	Изофталат калия	-	следы	нет	-
	Бензоат калия	-	20	20	-
Процесс ведут в присутствии бензоата калия	Ортофталат + бензоат калия	1:1	40	29	Более, чем в 1,3 раза
	Изофталат + бензоат калия	1:1	42	10	Более, чем в 4,1 раза
	Бензоат + ортофталат + изофталат калия	1:1	44	19	Более, чем в 2,8 раз

Высокочистый продукт – терефталевую кислоту, предложено получать из дикалийтерефталата, путем перевода его в диаммониевую соль, которую затем обрабатывают водным раствором ацетона (соотношение ацетон:вода 5:1). В результате диаммониевая соль выпадает в осадок, т.к. имеет меньшую растворимость по сравнению с примесями (Схема 3.10). При этом достигается степень выделения целевых продуктов 80–90 % с чистотой не менее 98%, что соответствует требованиям, предъявляемым к поликонденсационным полимерам [602].

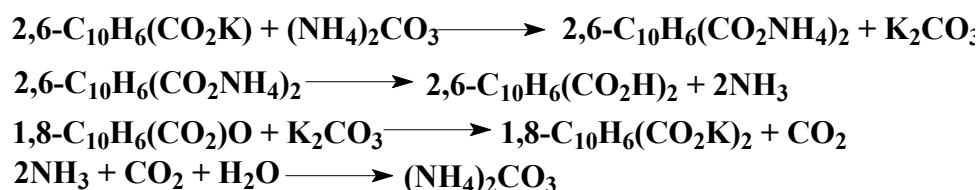
Схема 3.10



Позже А.З. Биккуловым, Л.К. Шакировым, Р.Н. Хлесткиным и др. было получено авторское свидетельство по получению терефталевой кислоты из продуктов термokatалитической перегруппировки калиевых солей бензолкарбоновых кислот [603]. В данном способе взаимодействие дикалийтерефталата, полученного перегруппировкой солей бензолкарбоновых кислот, с исходной бензолкарбоновой кислотой, осуществляют в присутствии растворителя, хорошо растворяющего исходную кислоту и хорошо растворимого в воде (низкомолекулярные кетоны, спирты и др.).

Каталитическая система CdO-апротонная кислота была успешно использована в синтезе солей 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты диспропорционированием соответствующих производных нафталиновых кислот (Схема 3.11). Выход целевого продукта составил 85–90 % при температуре 430–460 °С [604].

Схема 3.11



Бифункциональный катализатор CdO–TiCl<sub>4</sub> оказался эффективным при диспропорционировании калиевой соли тиофенкарбоновой кислоты. Целевая

тиофен-2,5-дикарбоновая кислота была получена с селективностью 85–90 % при температуре 410 °С за 0,5 ч.

Р.Н. Хлесткиным, Д.М. Ториковым, А.З. Биккуловым был предложен способ получения тиофендикарбоновой-2,5 кислоты из 2-метилтиофена, который является весьма доступным соединением по сравнению с ранее используемой тетрагидротиофендикарбоновой кислоты [605]. В качестве катализатора используют хлорид олова.

Для получения щелочных солей симметричных гетероциклических дикарбоновых кислот Р.Н. Хлесткиным, А.З. Биккуловым, Л.Г. Шакировым и др. также предложено проводить перегруппировку щелочной соли гетероциклической карбоновой кислоты в присутствии оксида кадмия, содержащего добавку в виде хлорида алюминия [606]. Температура процесса достигала 400 °С, давление углекислого газа 10 атм. Выход тиофен-2,5-дикарбоксилата калия по данной методике составил 92%.

В начале 1980-х г. В.Л. Хлесткиной, Р.Н. Хлесткиным и др. разработаны реакционные аппараты с бесконечной жаропрочной лентой и шахтные аппараты с механической мешалкой для непрерывного осуществления процесса перегруппировки в условиях плавления исходной соли во всем объеме и локального плавления в зоне контакта катализатора с реагентом. Одновременно с разработкой аппаратов ленточного типа изучалась возможность осуществления перегруппировки с применением твердых и жидких разбавителей. Была рассмотрена возможность применения жидких диспергаторов (дифенила и его смеси с дифенилоксидом), однако при этом не удалось достичь показателей перегруппировки сопоставимых с ранее полученными результатами. Причиной низких результатов явилось частичное вовлечение диспергатора в процесс образования продуктов уплотнения, а также отсутствие механического разрушающего воздействия на частицу соли в процессе ее каталитического превращения [607]. Р.Н. Хлесткиным с сотр. обнаружено, что для освобождения водного раствора продуктов термокаталитического превращения от катализаторного шлама и темных углеродистых частичек не целесообразно

использовать фильтрацию, поскольку даже в присутствии коагуляторов скорость прохождения всего раствора через мелкодисперсный хлопьевидный осадок очень мала. Более рационально основную массу осадка отделять методом отстаивания.

Суммируя результаты проведенных исследований, Р.Н. Хлесткин определил оптимальные условия диспропорционирования калиевых солей: катализатор -  $\text{CdO-TiCl}_4$  (2–5 % мол.), температура – 400–420 °С, продолжительность 0,3–0,5 ч, давление углекислого газа 1,5МПа. При этом конверсия исходных солей составляла 80–90%, а выход целевых солей дикислот 75–85 % [608].

### **3.2 Развитие исследований по получению и применению сложноэфирных масел и пластификаторов**

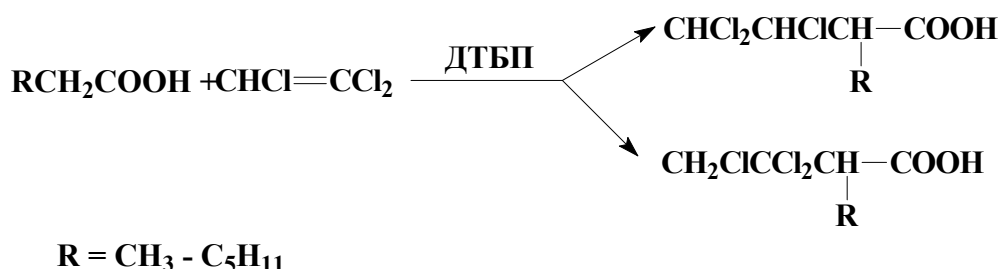
На рубеже XX–XXI веков рост производства сложных эфиров и расширение их использования в качестве синтетических масел и пластификаторов определили повышенный интерес к источникам сырья и методам их получения [609, 610]. Наиболее глубоко и систематично вопросы синтеза, исследования и практического использования пластификаторов и синтетических смазочных масел сложноэфирного типа изложены в работах советских ученых, таких как А.И. Куценко, Л.М. Болотиной, Р.С. Барштейна, Б.К. Зейналова, Д.Ф. Варфоломеева, А.В. Виленкина, И.Б. Рапопорта, а также зарубежных исследователей: А.В. Гундерсона, В.А. Зисмана, У.Х. Миллет, Г. Коэна.

Эти обстоятельства обусловили важность и актуальность работ по получению широкой гаммы сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и органических моно-, ди- и поликарбоновых кислот, которые были выполнены проф. В.Х. Хамаевым с сотрудниками на кафедрах «Органическая химия, химия нефти и нефтехимический синтез» и «Прикладная физика и химия» в УНИ-УГНТУ в 1970–2020 гг. [611-618].

На первом этапе были разработаны методы получения индивидуальных кислот и спиртов. В частности, были получены хлоркарбоновые кислоты путем теломеризации хлоролефинов – трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлористого

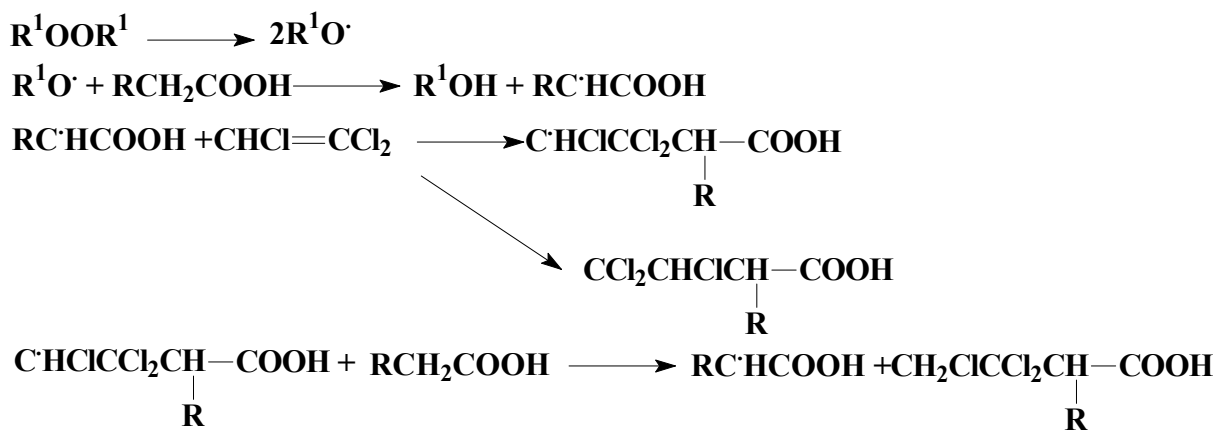
аллила низкомолекулярными кислотами в присутствии *дипрет*бутилпероксида (ДТБП)\* (Схема 3.12) [612].

Схема 3.12



В.Х. Хамаевым предложен механизм проведения данной реакции (Схема 3.13).

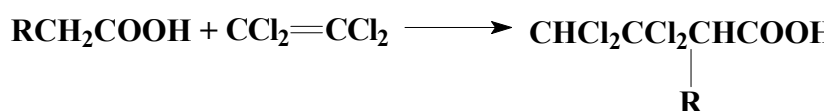
Схема 3.13



Реакцию проводили при температуре 140–150 °С в течение 8 ч. В лучших условиях выход соответствующих 2-разветвленных полихлоркарбоновых кислот составил 60–75 %.

При взаимодействии тетрахлорэтилена с низкомолекулярными жирными кислотами в присутствии ДТБП образовывались 2-алкил-3,3,4,4-тетрахлорбутановые кислоты (130–150 °С, 6–10 ч) (Схема 3.14).

Схема 3.14



\* Промышленный инициатор свободнорадикальных реакций (полимеризации, теломеризации, окисления и др.)



Низкомолекулярные нафтеновые кислоты были получены действием муравьиной кислоты на циклогексен, источником которого служил промышленный циклогексанол (Схема 3.15).

Схема 3.15

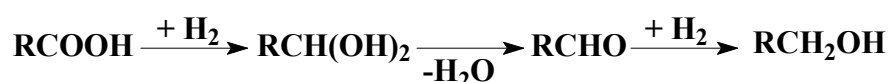


Суммарный выход циклических карбоновых кислот достигал 85–90 % [619].

В ходе экспериментальной работы установлено, что выход кислот сильно зависит от соотношения  $C_6H_{11}OH : H_2SO_4$  и концентрации серной кислоты. Повышенное количество серной кислоты стимулирует процесс сужения шестичленного цикла в пятичленный и изомеризации, протекающий с образованием нового карбоний-иона.

Одним из методов получения спиртов было выбрано гидрирование нафтеновых кислот в присутствии хромита меди (Схема 3.16) [612].

Схема 3.16



Оптимальными условиями гидрирования явились: температура 320 °С, давление 30 мПа, продолжительность реакции 5 ч. Выход продуктов составил 85–90 %.

Присоединением формальдегида к циклогексану в присутствии ДТБП был получен циклогексилкарбинол с выходом 50–60 % (Схема 3.17) [620]:

Схема 3.17



Было установлено, что при взаимодействии алкилароматических углеводородов с формальдегидом в присутствии пероксидов преимущественно

метилольная группа входит в боковую цепь (температура 120–160 °С, время реакции 4–10 ч) (Схема 3.18).

Схема 3.18

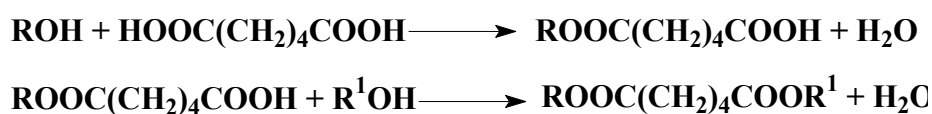


На основе этих кислот и линейных, циклических спиртов и гликолей были синтезированы сотни сложных эфиров [614-618], исследованы их физико-химические свойства и возможности применения в составе композиций синтетических масел и пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ).

В.Х. Хамаевым с сотр. были синтезированы симметричные и несимметричные сложные эфиры низкомолекулярных нафтеновых спиртов (циклогексилкарбинола) и адипиновой кислоты [621].

Синтез несимметричных эфиров осуществляли в две стадии (Схема 3.19).

Схема 3.19



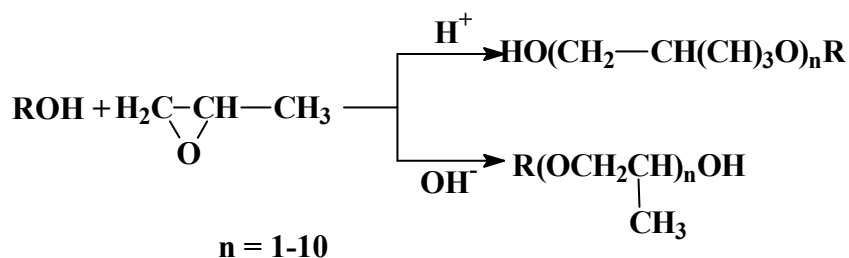
**R** - радикал жирного спирта

**R<sup>1</sup>** - радикал нафтенового спирта

На первой стадии мольное соотношение кислоты и спирта составило 1:1, на второй стадии реакцию ввели с избыточным количеством нафтенового спирта.

Обнаружено, что при одинаковой молекулярной массе эфиров гликолей нарушение симметрии молекулы приводит к понижению температуры застывания и повышению индекса вязкости [622].

Были получены простые эфиры полиоксипропиленгликолей, изучены закономерности изменения их физико-химических свойств [615]. Преимущественное образование первичных спиртоэфиров происходит при взаимодействии спиртов с оксидом пропилена в присутствии кислот, тогда как в присутствии щелочей доминируют вторичные спиртоэфиры (Схема 3.20).



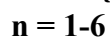
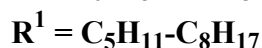
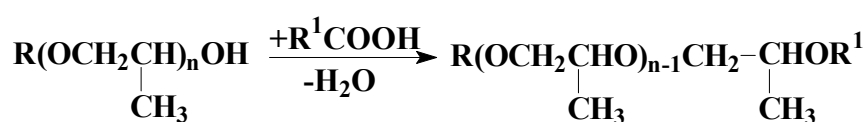
В избытке оксида пропилена реакция протекает с образованием смеси олигомерных оксиэфиров, у которых степень оксипропилирования находится в интервале 1–10 [623].

Экспериментально установлено, что при повышении температуры от 80 до 160 °С время реакции сокращается с 360 до 90 мин. Состав продуктов оксипропилирования при изменении температуры остается прежним.

В.Х. Хамаевым, А.З. Биккуловым, А.К. Мазитовой и др. было получено авторское свидетельство по получению синтетического масла путем этерификации оксипропилированных спиртов нафтеновыми кислотами в присутствии кислых катализаторов (п-толуолсульфокислота, серная кислота и др.) в среде инертного растворителя – толуола или без него. В качестве окиси алкилена использовали окись пропилена [624]. Благодаря данному способу удалось повысить вязкость масла при 100 °С с 3,13 до 4,19 сСт, увеличить температуру вспышки масла со 190 до 20 °С, снизить температуру застывания масла до -65 °С.

При этерификации простых моноэфиров полиоксипропиленгликолей карбоновыми кислотами образуются эфиры, содержащие как простую эфирную, так и сложноэфирную группы (Схема 3.21).

Схема 3.21



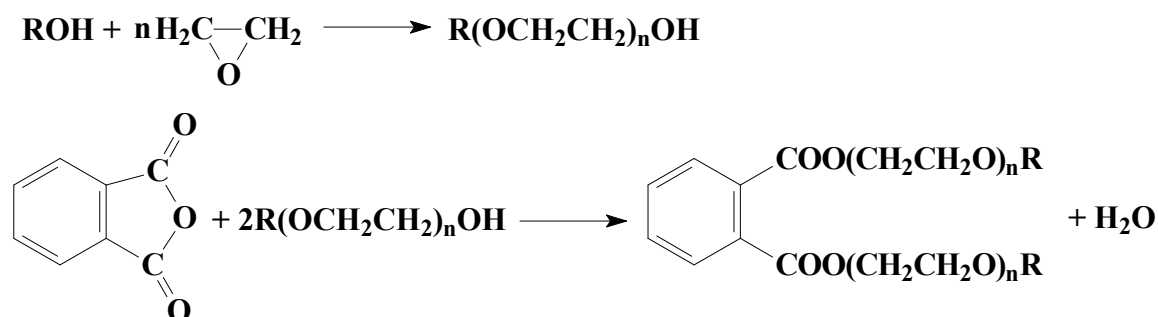
Установлено, что оксиэтилированные и оксипропилированные эфиры СЖК  $C_5-C_9$ , а также нафтеновых кислот, характеризуются температурой застывания ниже  $-60^\circ\text{C}$  и индексом вязкости выше 150. Как простые моноэфиры, так и смешанные эфиры полиоксипропиленгликолей независимо от молекулярной массы имели высокую температуру вспышки  $190-200^\circ\text{C}$ , а при введении в состав эфира антиокислительных присадок в количестве  $0,1-1\%$  температура вспышки повышалась до  $250^\circ\text{C}$  [625].

Разработаны методы получения симметричных и несимметричных фталатов оксиэтилированных и оксипропилированных спиртов и фенолов [626, 627].

Получение симметричных фталатов осуществляли в две стадии:

1. оксиэтилирование бутанола или СЖС фракции  $C_5-C_6$ ;
2. этерификация фталевого ангидрида оксиэтилированными спиртами (Схема 3.22).

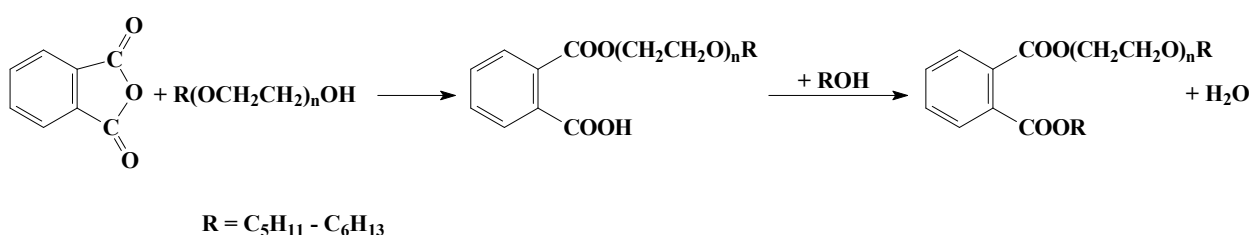
Схема 3.22



Несимметричные фталаты синтезировали в три стадии (Схема 3.23):

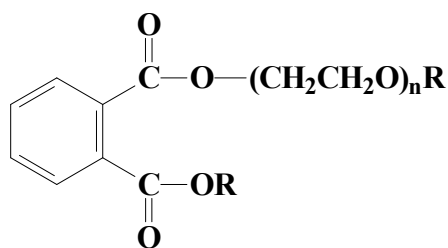
- получение оксиэтилированных спиртов;
- этерификация фталевого ангидрида оксиэтилированными спиртами с получением моноэфиров;
- этерификация моноэфиров избыточным количеством бутанола или СЖС фракции  $C_5-C_6$ .

Схема 3.23



Установлено, что несимметричные фталаты по показателям летучести, температуре вспышки превосходили ДБФ и ДАФ-56, а по температуре застывания превосходили ДБФ и находились примерно на уровне ДАФ-56.

Х.В. Хамаевым, А.З. Биккуловым, А.К. Мазитовой и др. был создан новый метод получения пластификатора поливинилхлорида [628]. Способ заключался в том, что алифатический спирт  $C_4-C_6$  или смесь спиртов взаимодействовали с окисью этилена в атмосфере азота при температуре 110–140 °С. Полученные оксиэтилированные спирты помещали во второй реактор и смешивали с фталевым ангидридом в присутствии кислотного катализатора при 125–140 °С для получения моноэфира фталевой кислоты, затем в реакционную массу добавляли еще алифатического спирта  $C_4-C_6$  или его смесь и процесс вели до выделения расчетного количества реакционной воды. Далее этерификат обрабатывали раствором щелочи и фильтровали, остаток промывали водой. Целевые продукты соответствовали формуле:



**R = алкил  $C_4-C_6$  или их смесь**  
**n = 1, 7-4, 9**

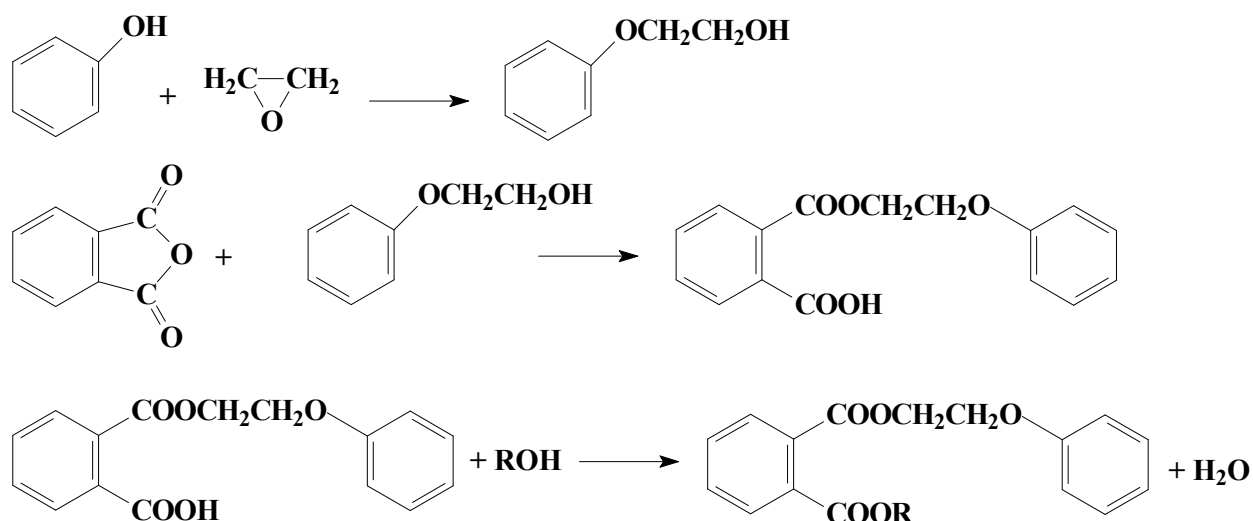
Результаты испытаний, полученных соединений, показали, что они улучшают физико-механические свойства ПВХ-пластиков по сравнению с известными ДАФ и ОЭДАФ: увеличивают устойчивость к разрушающему напряжению при растяжении, возрастает относительное удлинение при разрыве, повышают сопротивление к раздиру, уменьшают экстрагируемость бензином и др. (Таблица 3.3).

В.Х. Хамаевым с сотр. разработан метод получения новых пластификаторов ПВХ с использованием фенола. Данный синтез включал три стадии (Схема 3.24). Этот метод также был применен для получения *o*-, *m*- и *n*-крезолов.

Таблица 3.3 – Физико-механические свойства ПВХ-пластиков [628]

Свойства пленок	Требования ГОСТ 5960-72	Пластики с добавками						
		ДАФ	ЭДАФ	3,5-ААОЭФ	4,4-ААОЭФ	4,9-ААОЭФ	2,4-ББОЭФ	2,8-ББОЭФ
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	> 14,0	17,0	15,6	16,9	18,3	18,5	18,6	18,4
Морозостойкость, °С	> 280	300	322	320	330	326	322	322
Температура размягчения, °С	170	170	171	176	174	173	177	177
Сопротивление к раздиру при 20°С, МПа	> 4,5	4,5	5,3	6,1	6,5	6,5	6,2	6,3
Бензостойкость, % (4 ч, 25 °С)	18	18	1,97	1,37	1,02	1,02	1,85	1,74
Горючесть, с	< 60	10	1	1	1	1	1	1
Твердость, МПа, при 20 °С	< 1,5	1,5	0,71	0,70	0,68	0,69	0,71	0,70
при 70 °С	< 1,0	1,0	0,58	0,56	0,58	0,58	0,59	0,59

Схема 3.24

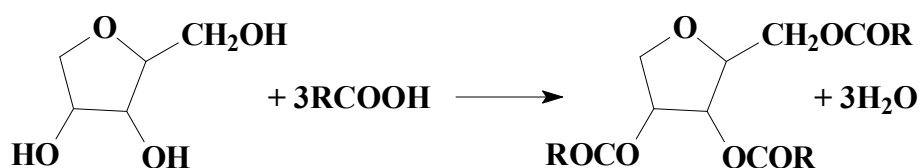


Введение карбоциклических групп в структуру сложных эфиров повышало их термостабильность и понижало температуру застывания. Эфиры адипиновой кислоты: 2-этилгексил-циклогексилметиленадипинат и 2-этилгексил-циклопентилметиленадипинат имели температуру застывания ниже -60 °С, что позволяло использовать их в качестве компонентов синтетических масел [629].

Доказано, что смеси пентаэритритовых и диэтиленгликолевых эфиров СЖК  $C_5-C_9$  и  $\alpha$ -разветвленных кислот  $C_5-C_9$  с полиэтиленгликолевыми и полиоксиэтиленгликолевыми эфирами также могут быть использованы как основа термостабильных синтетических масел с температурой застывания ниже  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  [630].

Ксилитановые эфиры индивидуальных кислот  $C_4-C_9$ , и фракции СЖК  $C_5-C_9$  были получены с выходом 70–90 % (Схема 3.25) [631].

Схема 3.25



Для этих соединений характерны высокие температуры кипения, низкие температуры застывания, хорошая совместимость с ПВХ и повышение вязкости с увеличением молекулярной массы. Все это позволило рекомендовать их в качестве базовых компонентов синтетических масел и пластификаторов [624, 631, 632]. Для получения ксилитанового эфира с хорошими диэлектрическими свойствами предлагалось после щелочной очистки обрабатывать его еще анионитом АВ-17 и катионитом КУ-2. Испытания пластификата, содержащего ксилитановые сложные эфиры СЖК  $C_5-C_9$  для получения оболочек кабелей показали, что физико-химические и электрические характеристики изоляционного слоя по прочности, относительному удлинению, сопротивлению раздиру, диэлектрическим показателям превосходят серийный образец [633]. По результатам исследований был разработан технологический регламент на получение опытно-промышленной партии пластификатора К-59. Данная партия была использована для получения кабельного пластиката на СПО «Каустик» и на заводе «Уфимкабель» при производстве силовых кабелей.

Были разработаны методы очистки сложных эфиров полиспиртов от избытка кислот с использованием анионита АВ-17, которые легли в основу промышленной установки производства сложноэфирных пластификаторов и синтетических масел на УНПЗ им. XXII съезда КПСС [634]. Для заметного результата влажность анионита должна быть не более 20–30 %, т.к. большое

количество воды оказывает тормозящее действие на ионообмен. Температура также заметно влияла на глубину очистки эфиров. Так, при повышении температуры от 25 до 60 °С кислотное число готового эфира уменьшалось в 3–3,5 раза.

Процессы получения полигликолевых эфиров  $C_5-C_9$  (РЭГ-59), диэтиленовых эфиров  $\alpha$ -разветвленных жирных кислот (Альфа-ДЭГ), ксилитановых эфиров СЖК  $C_5-C_9$  (К-59), диэтаноламидовых эфиров СЖК  $C_5-C_9$  (Д-59), триэтаноламиновых эфиров СЖК  $C_5-C_9$  одинаковы и представляют собой этерификацию многоатомных спиртов в присутствии катализаторов и без них. Данный процесс включает следующие стадии:

- подготовка сырья;
- этерификация;
- удаление катализатора из этерификата;
- отгонка избыточных кислот;
- нейтрализация эфира-сырца;
- отгонка летучих веществ и осушка;
- осветление и фильтрация.

Если катализатор отсутствует, то некоторые стадии опускаются.

По результатам исследований составлены технологические регламенты на получение следующих веществ: оксиэтилированные спирты  $C_4-C_6$ , симметричные фталаты оксиэтилированных спиртов  $C_4-C_6$  (пластификаторы ОЭДФ и ОЭДФ-56), несимметричные фталаты оксиэтилированных спиртов  $C_5-C_6$  (ААОЭФ-56), бутилфеноксипропилфталат.

Добавка бутилфеноксипропилфталата в составе пластификатора поливинилхлорида позволила получить материал для шланговых оболочек кабелей и липких лент [635].

Испытания полигликолевых эфиров СЖК  $C_5-C_9$ , диэтиленгликолевых эфиров циклокарбоновых кислот в качестве пластификаторов при получении искусственных кож показали, что по физико-механическим характеристикам полученная искусственная кожа соответствует требованиям, предъявляемым к

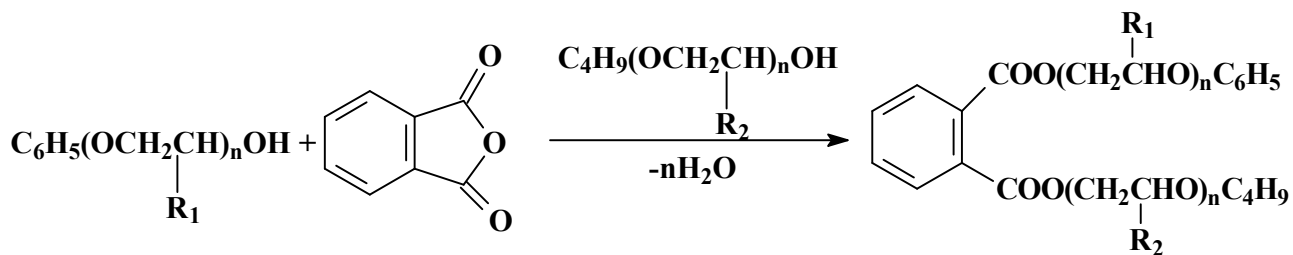


обивочной искусственной коже, а пластификатор, содержащий триэтаноламиновый сложный эфир, позволяет получать продукт с высокой морозостойкостью. Пленка, в рецептуре которой содержится этот компонент соответствовала всем требованиям стандартов, а по показателям относительного удлинения и разрывной нагрузке превосходила серийный образец обивочной искусственной кожи, что дало основания рекомендовать испытанные соединения к производству в промышленном масштабе [636, 637]. Полученные диэтиленгликолевые эфиры  $\alpha$ -разветвленных СЖК фракции  $C_5$ – $C_9$  были использованы в производстве ПВХ пластиков для изоляционных оболочек проводов и кабелей [638].

В ходе исследований определена возможность применения полигликолевых эфиров СЖК  $C_5$ – $C_9$  диэтиленгликолевых эфиров низкомолекулярных нафтеновых кислот и  $\alpha$ -разветвленных жирных кислот  $C_5$ – $C_9$ , пентаэритритовых и полигликолевых эфиров природных нафтеновых кислот в качестве компонентов синтетических масел. При этом установлено:

- все испытуемые эфиры, кроме полигликолевых и пентаэритритовых эфиров природных высокомолекулярных нафтеновых кислот имели низкие температуры застывания и удовлетворительную термоокислительную стабильность и поэтому были рекомендованы в качестве базовых компонентов синтетических масел;
- среди эфиров низкомолекулярных нафтеновых кислот большей термоокислительной стабильностью обладают эфиры, содержащие в структуре циклопентановые кольца.

Продолжая исследования В.Х. Хамаева А.К. Мазитовой с сотрудниками был создан эффективный пластификатор на основе бутоксиалкилфеноксилалкилфталатов, улучшающих бензо- и маслостойкость поливинилхлоридных композиций. Бутоксиалкилфеноксилалкилфталаты с количественным выходом были получены методом последовательной этерификации фталевого ангидрида (Схема 3.26) [639].



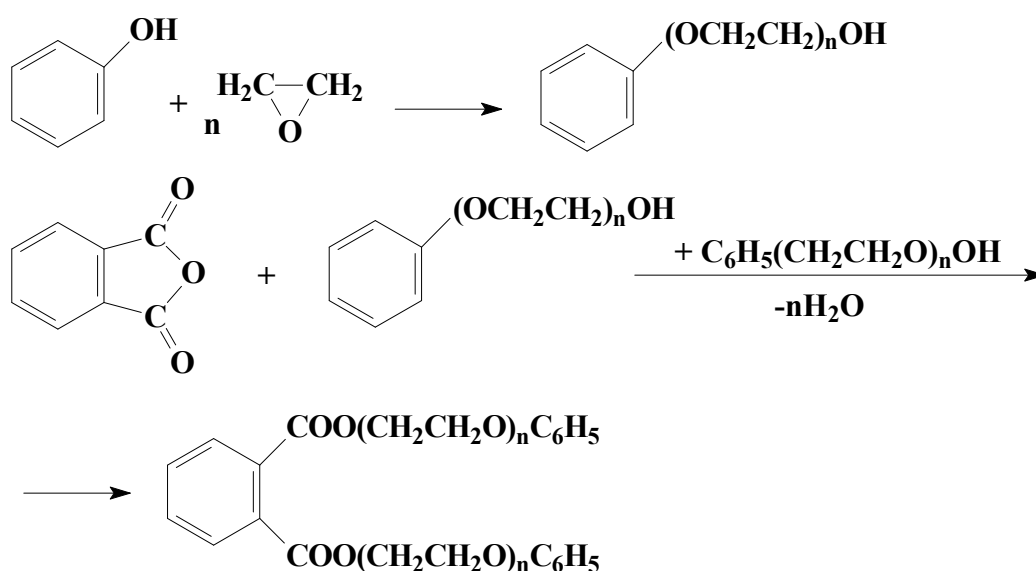
Синтез вели в две стадии [640]. Сначала в колбу загружали фталевый ангидрид с оксиэтилированным фенолкарбинолом. Реакцию проводили в присутствии кислотного катализатора и растворителя – ксилола и температуре 110–140 °С. Затем в реакционную массу добавляли избыток оксиэтилированного бутанола и синтез проводили в течение 5–7 ч до выделения всей воды. Выход целевого продукта составил 86%.

Испытания полученных соединений в ПВХ рецептурах для получения верхних и нижних слоев линолеума показали, что по всем показателям полученные композиции соответствуют требованиям стандартов, а по таким показателям, как экстрагируемость бензином и экстрагируемость маслами, превосходят стандартные образцы. Установлено, что при использовании разработанных соединений в ПВХ рецептурах ленты липкой и линолеума улучшаются их физико-механические и эксплуатационные показатели: прочность и относительное удлинение при разрыве, температура хрупкости, термостабильность, снижаются истираемость, изменение линейных размеров и абсолютная остаточная деформация.

Бутоксипропиленкрезоэтилфталаты получали в несколько стадий [641]. Сначала из крезоло и окиси этилена получали оксиэтилированные крезолы, которые затем взаимодействовали с фталевым ангидридом. Затем полученный продукт подвергали этерификации промышленным пластификатором бутилцеллозольвом при температуре 120–170 °С. Выход бутоксипропиленкрезоэтилфталатов составил 93%.

Для улучшения физико-механических свойств пластификатора ПВХ, уменьшения экстрагируемости бензином и маслами А.К. Мазитовой, Р.Ф. Нафиковой, Г.К. Аминовой и др. предложено в качестве основного компонента использовать дифеноксиэтилфталаты (Схема 3.27) [642, 643].

Схема 3.27



Синтез проводили при температуре 120–180 °С в течение 2 ч. Выход продукта составил 87%.

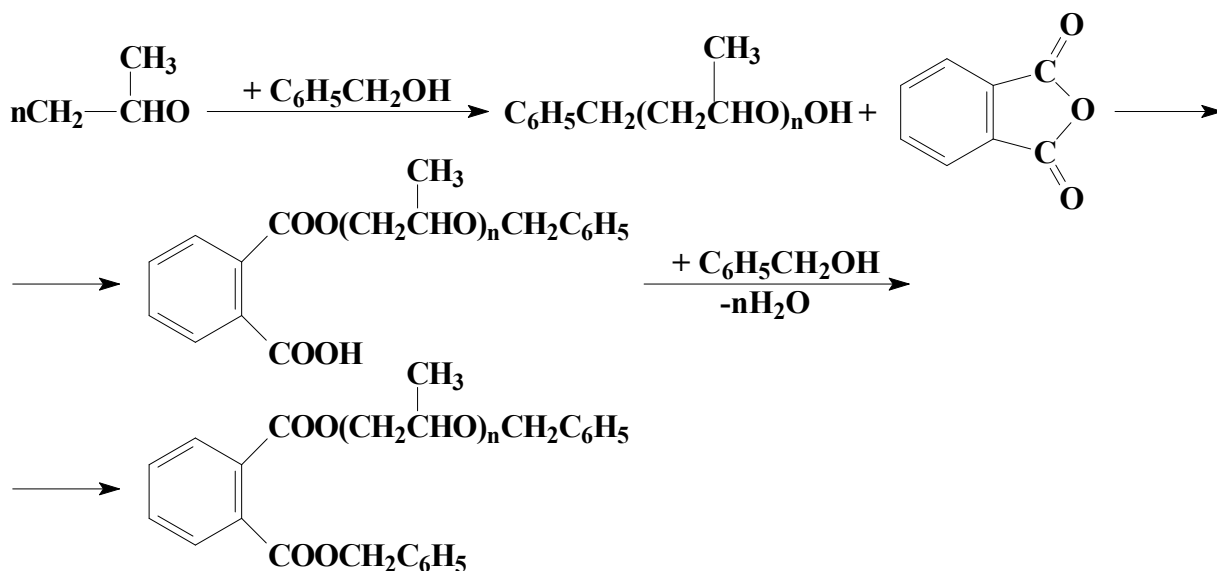
Полученными веществами было предложено заменить применяемый ранее пластификатор – диоктилфталат (ДОФ), т.к. они по всем параметрам удовлетворяют ГОСТу, а по таким показателям, как экстрагируемость бензином и маслами, превосходят стандартные образцы.

Для снижения водопоглощения и уменьшения экстрагируемости маслами и водой пластификатора ПВХ А.К. Мазитовой с сотр. было предложено использовать бензилоксипропилбензилфталаты (Схема 3.28) [644]. Реакцию вели при температуре 110–140 °С, в качестве катализатора использовали ПТСК.

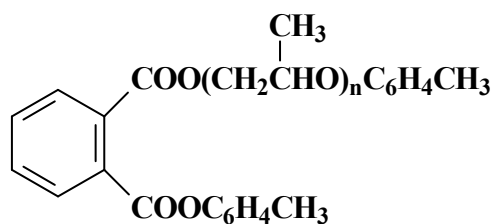
Установлено, что при введении фталатов оксиалкилированных бутанола и 2-этилгексанола в рецептуры пластификаторов при получении линолеума и ленты липкой на основе ПВХ существенно улучшаются физико-механические и эксплуатационные показатели отделочных и изоляционных ПВХ материалов, а именно: прочность при разрыве, относительное удлинение, температура

хрупкости, термостабильность, истираемость, изменение линейных размеров и абсолютная остаточная деформация [645, 646]. Самую низкую температуру застывания ( $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) имеет симметричный фталат оксиэтилированного 2-этилгексанола, а самую высокую ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – симметричный фталат оксипропилированного бутанола [647].

Схема 3.28



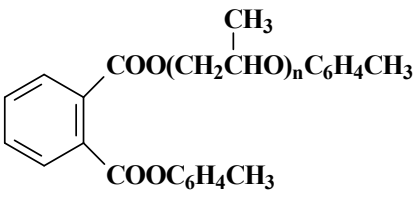
Также в качестве основы пластификатора ПВХ предлагалось использовать крезилкрезоксипропилфталаты, полученные на основе крезола и фталевого ангидрида [648, 649].



Физико-химические свойства полученных соединений представлены в Таблице 3.4.

Было экспериментально доказано, что ПВХ-пленки, содержащие данные пластификаторы не уступают по своим показателям ГОСТу, а по некоторым параметрам, например, напряжение при удлинении, разрушающее напряжение, летучесть в блоке, бензостойкость даже превосходят стандартные.

Таблица 3.4 – Физико-химические свойства крезилкрезоксипропилфталатов [646]

Показатели				Бутил-бензил-фталат (ББзФ)
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -	
Молекулярная масса, найдено	408	410	407	-
Молекулярная масса, вычислено	404	404	407	312
Массовая доля летучих веществ (100 °С, 6 ч), %	0,34	0,12	0,09	0,20
Температура вспышки, °С	200	200	200	190
Температура застывания, °С	-32	-36	-30	-34
Температура стеклования, °С	-55	-58	-54	-
Поглощение воды, %	0,56	0,57	0,55	0,50

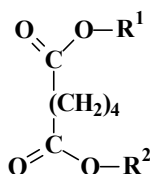
Г.К. Аминовой, А.Р. Масковой, А.К. Мазитовой и др. был осуществлен синтез фталатов оксиэтилированного 2-этилгексанола в присутствии некислотного катализатора – тетрабутоксититаната [650]. Применение некислотных катализаторов снижает количество побочных реакций, ускоряющиеся кислотными. Оптимальными условиями процесса явились: температура 170–180 °С, время реакции 3–3,5 ч, количество катализатора 6%. Выход целевого продукта составил 97%. Полученные пластификаторы прошли испытания на ЗАО «Каустик» и показали хорошие результаты.

Серная кислота, в качестве катализатора, приводит к протеканию большого количества побочных реакций, которые приводят к образованию окрашенных сульфокислот [651]. Л.К. Абдрахмановой, Д.У. Рысаевым и А.К. Мазитовой был предложен метод очистки сложных эфиров с помощью водного раствора гипохлорита натрия. Очистку проводили при температуре 90 °С, количестве водного раствора гипохлорита 1,09–1,96 % об. Такая очистка позволила уменьшить цветность пластификатора от 500 до 80 ед. Хазена.

А.К. Мазитовой с сотр. были проведены исследования по устойчивости сложных эфиров к воздействию кислорода [652]. Установлено, что при комнатной температуре сложноэфирные группы устойчивы к действию кислорода воздуха.

При повышении температуры их стабильность падает, начинается процесс термоокислительного распада. Из-за этого свойства ПВХ-пластификаторов ухудшаются, и они становятся непригодными для эксплуатации. Был составлен ряд фталатов по их стабильности к кислороду: бутоксипропилфеноксипропилфталат < бутоксипропилфеноксипропилфталат < бутоксиэтилфеноксипропилфталат < бутоксиэтилфеноксипропилфталат < бутоксиэтилбензоксиэтилфталат < бутилбензилфталат (ББзФ). Стабильность фталатов повышается в присутствии фенольного антиоксиданта – Агидола-1 (производится на ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод») на 20–30 %.

В начале 2000-х гг. было обнаружено, что пластификаторы ПВХ из фталатов отрицательно влияют на здоровье человека, и поэтому многие изделия из данных пластификаторов стали запрещать. И.Н. Вихаревой под руководством А.К. Мазитовой были созданы методы получения новых нетоксичных пластификаторов на основе сложных эфиров адипиновой кислоты [653, 654].



В случае симметричных адипинатов:  $\text{R}^1=\text{R}^2=[\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{Ar}$ , где  $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $n = 1,0...4,0$

В случае несимметричных адипинатов:  $\text{R}^1=[\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{Ar}$ , где  $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ;

$\text{R}^2 = \text{алкил, арил, } [\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}]_x-\text{R}^3$ , где  $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{алкил, арил}$ ,  $x = 1,0 ...4,0$

Обнаружено, что адипины оксиэтилированных или оксипропиллированных спиртов  $\text{C}_6-\text{C}_{13}$  со степенью оксиалкилирования  $n=1-4$ , а также их смеси с алифатическими спиртами  $\text{C}_4-\text{C}_{10}$  являются перспективными пластификаторами поливинилхлорида. Пластикаты на их основе сохраняют термостабильность при  $175\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 65–70 мин, цветостабильность при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  – 50 мин [655, 656]. Было найдено, что благодаря включению адипинатных эфиров в ПВХ-композиции увеличивается текучесть полимерного расплава.

И.Н. Вихаревой, А.К. Мазитовой и др. был разработан состав ПВХ-композиций для гибкой ПВХ-мембраны [657]. Характеристики, полученных композиций представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Характеристики, полученных ПВХ-мембран [657]

Характеристики	Пластификатор		
	ДИНФ (стандарт)	Бутилбутоксидипинат	Децилбутоксидипинат
Твердость по Шору А	75	68	69
Толщина, мм	1,58	1,56	1,56
Удлинение при максимальной нагрузке, %, вдоль рулона / поперек рулона	225,0 / 289,0	277,0 / 326,0	275,0 / 321,0
Полная складываемость при отрицательной температуре, не должно быть трещин, °С	-30	-40	-40
Сопротивление динамическому продавливанию при отрицательных температурах, °С	-30	-35	-35
Гибкость на брусе радиусом 5 мм при пониженной температуре, °С, не более	-45	-55	-55

Из Таблицы 3.5 видно, что полученные сложные эфиры увеличивают морозостойкость пластиков, остальные характеристики полностью соответствуют ГОСТу.

Были оценены полученные пластификаторы также при получении новых рецептур ленты липкой ПВХ-Л [658]. В ходе испытаний установлено, что все испытанные образцы: бутилбутоксидипинат, децилбутоксидипинат, бутоксиэтилфеноксидипинат и дифеноксидипинат обеспечивают соответствие ленты ПВХ-Л техническим требованиям и значит могут быть использованы в промышленности.

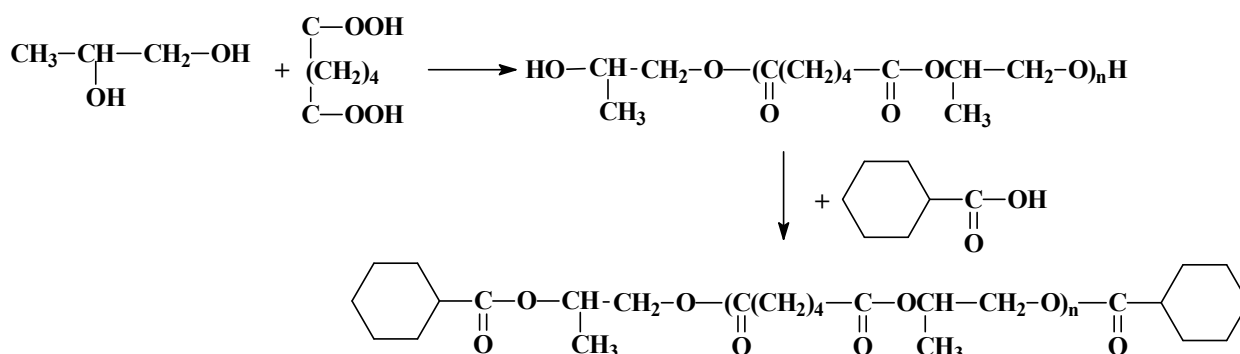
И.Н. Вихаревой, А.К. Мазитовой и др. была исследована верхняя часть линолеума на истираемость, основой которого являлись сложные эфиры ряда бутоксиэтилдипината [658]. В результате эксперимента установлено, что ПВХ-композиции с новыми пластификаторами по показателям стираемости соответствуют промышленным пластикам с ДОФ, а по показателям цветостабильности значительно их превышают.

Большое внимание уделяется горючести полимерных материалов. Для ее уменьшения А.К. Мазитовой, И.Н. Вихаревой и др. на основании литературных данных [659] предложено использовать триарилфосфаты. Были исследованы смешанные пластификаторы на основе адипиновой кислоты с добавлением небольших количеств арилсодержащих фосфатов [659]. В ходе экспериментов установлено, что для максимального снижения значений горючести необходимо использование малых количеств феноксипропилированного фосфата (менее 4%).

При исследовании биоразлагаемости полимеров экспериментально установлено [655, 660], что наиболее биоразлагаемой композицией является смесь дибутоксиэтилфталата (ДБОЭФ) (75%) с дибутоксиэтиладипинатом (25%).

В 2020 г. был получен новый сложный эфир на основе адипиновой кислоты – пропиленгликольадипинат [661]. Соединение было получено в две стадии, для увеличения выход целевого продукта в реакционную массу добавляли нанокочество адипината кальция (Схема 3.29).

Схема 3.29



Синтезированный продукт обладает низкой экстрагируемостью и миграцией из полимера в другие контактирующие с ним материалы, что обеспечивает стойкость пластика и постоянство эксплуатационных характеристик.

А.К. Мазитовой, С.Р. Файзуллиной, А.Ф. Аминовой и др. были получены сложные эфиры жирных кислот и сорбитана, которые было предложено использовать в качестве поверхностно-активных веществ в народном хозяйстве [662]. В данном методе сорбит непосредственно взаимодействовал с жирными



кислотами гидрированного пальмового или подсолнечного масла. В качестве катализатора использовалась смесь фосфористой кислоты и NaOH. Синтез проводили при температуре 220 °С и вакууме 600 мбар.

В работе [663] описан двухстадийный метод получения моноэфиров сорбитана пальмитиновой и стеариновой кислот. На первой стадии использовали кислотный катализатор, температура достигала 160 °С, вторую стадию проводили при температуре 230 °С и щелочном катализаторе (Схема 3.30). Характеристика полученных веществ приведена в Таблице 3.6.

Схема 3.30

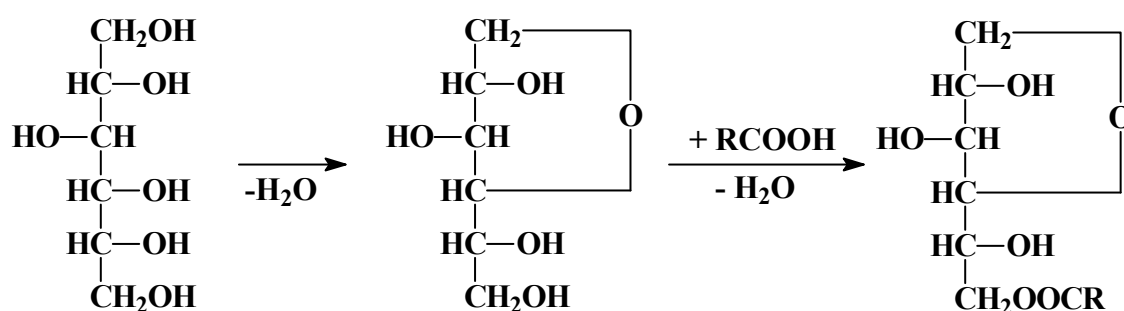


Таблица 3.6 – Характеристика моноэфиров сорбитана пальмитиновой и стеариновой кислот [665]

R	Температура плавления, °С	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Гидроксильное число, мг КОН/г
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	45,3	4	140	266
C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	52,0	5	142	246

В целом, научно-технические результаты, содержащиеся в научных статьях, патентах и диссертации В.Х. Хамаева и его учеников, стали основой создания отечественных синтетических пленок, изоляционных материалов и покрытий.

### **3.3 Разработка эффективных методов экстракционного выделения ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов**

Жидкостная экстракция ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов селективными растворителями традиционно является важной и актуальной задачей нефтепереработки и нефтехимии [664].

На кафедре НХТ УГНТУ более 50-ти лет разрабатывалась технология процессов селективного разделения углеводородов. В этой области доцентом Н.Н. Красногорской и др. в 1975–1990 гг. проводились систематические исследования по созданию и применению селективных растворителей для экстракции ароматических углеводородов [665]. Выводы и заключения, сделанные Н.Н. Красногорской, на основе полученных экспериментальных результатов легли в основу новых высокоэффективных технологических процессов получения ароматических углеводородов [666].

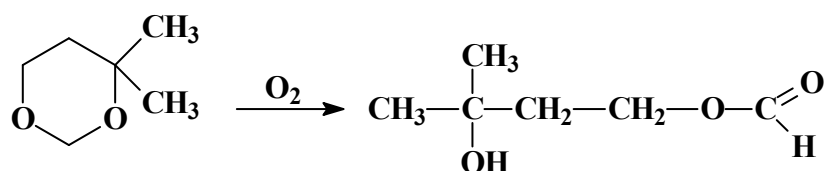
Н.Н. Красногорской с сотр. впервые было дано математическое описание процесса экстракции керосино-газойлевых фракций Северо-Кавказских нефтей алифатическими спиртами и их 85–96 %-ными водными растворами. Установлено, что селективность экстракции снижается с увеличением молекулярной массы спиртов, поскольку усиливается растворимость неароматических углеводородов. Таким образом, метиловый спирт оказался наиболее подходящим с теоретической точки зрения. Однако, учитывая его токсикологические характеристики и потенциальную угрозу жизни и здоровью персонала, было принято решение для дальнейших исследований выбрать этиловый спирт, который также отвечал основным техническим критериям. Для повышения селективности было предложено использовать экстракторы, обладающие высокой разделяющей способностью. В процессе эксперимента в систему добавлялась вода (10% об.) и трихлорэтилен (1,5% об.), что увеличивало скорость разделения фаз. Градиентным методом был найден оптимальный технологический режим работы экстракционного аппарата, обеспечивающий максимальный выход рафината (68% об.). Кратность растворителя к сырью –

380% об., температура экстракции – 50 °С, число ступеней контакта – 10. В результате была разработана новая технология получения топлива Т-6, соответствовавшего ГОСТ 12308-66, из керосино-газойлевой фракции Краснодарской нефти, впоследствии данная технология была принята ГрозНИИ к внедрению на опытно-промышленной установке, построенной и запущенной в 1987–1979 гг. [666].

Выполненные Н.Н. Красногорской с сотр. расчеты процессов экстракции позволили оценить и предсказать эффективность использования сложных эфиров, ацетонитрила, диметилсульфоксида, фурфурола, диметилформаида, *N*-метилпирролидона и композиций на их основе в процессах экстракции ароматических углеводородов.

В частности, 3-окси-3-метилбутилформиат оказался эффективным экстрагентом для выделения ароматических углеводородов из продуктов каталитического крекинга [667]. Этот моноэфир был получен жидкофазным окислением промышленного 4,4-диметил-1,3-диоксана (Схема 3.31).

Схема 3.31



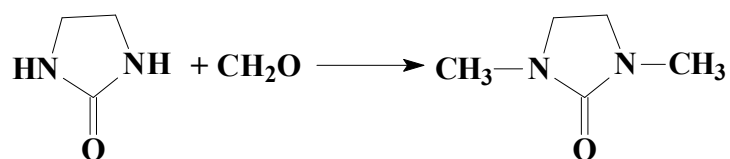
Использование данного экстрагента позволило повысить эффективность процесса экстракции за счет повышения степени извлечения ароматических углеводородов, снижения кратности растворителя к сырью, повышения растворяющей способности растворителя по отношению к ароматическим углеводородам [668]. Из модельной смеси бензол (20%) и *n*-гептан (80%) ароматические углеводороды извлекались с селективностью более 92%. Эти данные легли в основу создания принципиально новых конструкций роторных экстракторов с объемом переработки сырья до 300 тыс. т/г. [669, 670].

В результате проведенных исследований Ю.Ф. Соковым, Н.Н. Красногорской, И.Ю. Логутовым и А.Г. Ликумовичем было получено авторское свидетельство на экстрактор, который содержал вертикальный корпус, валы с

перемешивающими устройствами и отражательные перегородки, отличался тем, что, с целью устранения циркуляции жидкостей вдоль стенок корпуса и исключения застойных зон корпус выполнен в виде треугольника, в вершинах которого размещены валы, а отражательные перегородки выполнены в виде треугольных сегментов, закрепленных на корпусе коаксиально валам [671].

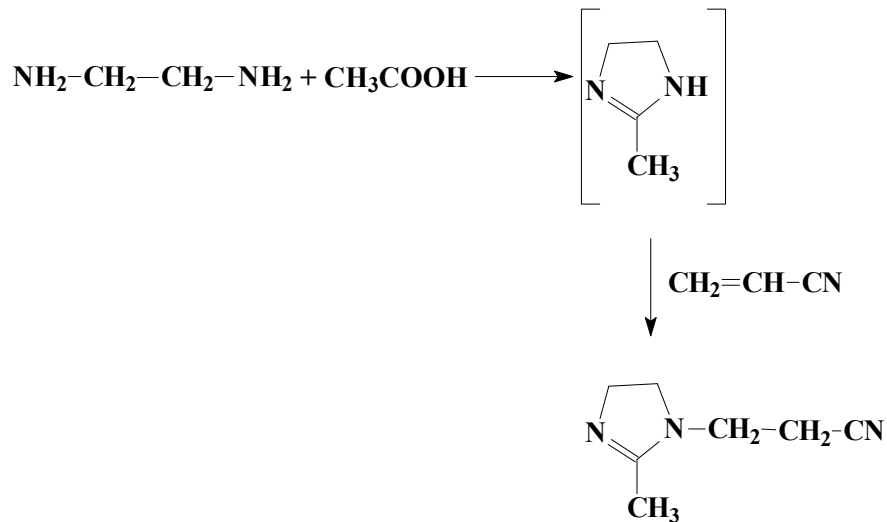
В период 1985–1995 гг. Н.Н. Красногорской с сотр. были разработаны способы выделения из углеводородных фракций моно-, би- и полициклических углеводородов [672]. Для этой цели были синтезированы органические гетероатомные соединения, среди которых наибольший интерес представляли амиды и сульфонамиды [673]. В частности, для выделения ароматических углеводородов из жидких продуктов платформинга было предложено использовать N,N'-диметилимидазолидон. Это соединение получали конденсацией этиленмочевины с формальдегидом (Схема 3.32).

Схема 3.32



Преимуществом данного экстрагента является высокая плотность ( $d_{20}^4 > 1,0$ ) и селективность (коэффициент селективности по отношению к N-метилпирролидону при 60 °С равен 9,25). Было установлено, что в результате многоступенчатой экстракции катализата платформинга N,N'-диметилимидазолидон при 40 °С бензол и толуол извлекаются из углеводородных смесей более, чем на 99% [674].

Н.Н. Красногорской с сотр. было установлено, что аналогичной селективностью обладает N-β-цианэтил-2-метилимидазолин. Это соединение было получено конденсацией этилендиамина с уксусной кислотой и акрилонитрилом (Схема 3.33). Его преимуществами являются высокая плотность ( $d_{20}^4 > 1,1$ ) и высокая температура кипения ( $\geq 100$  °С при 2–3 мм рт. ст.). Данный экстрагент практически не совместим с парафиновыми углеводородами, что снижает его потери в процессе экстракции [675].



Выделение ароматических углеводородов с *N*- $\beta$ -цианэтил-2-метилимидазолином происходит по упрощенной схеме, исключается стадия экстрактивной ректификации экстракта (Рисунок 3.1).

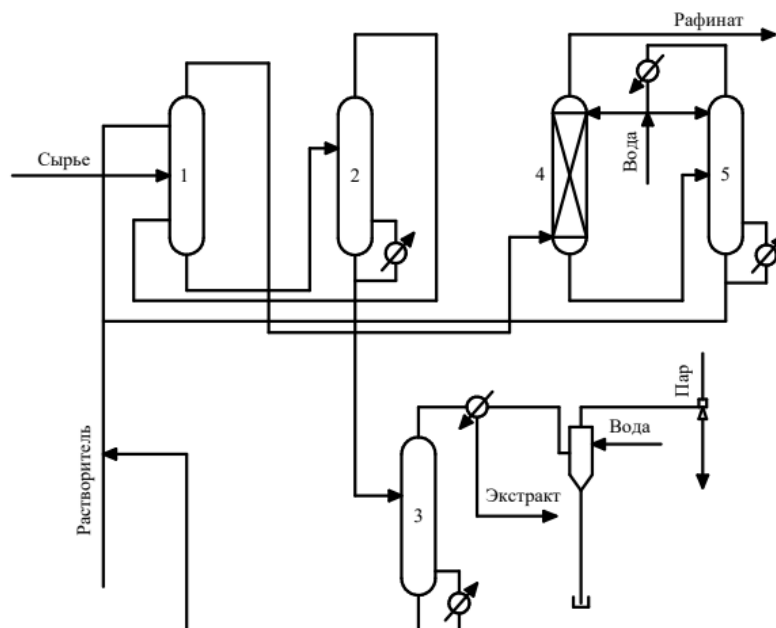


Рисунок 3.1 – Схема выделения ароматических углеводородов с *N*- $\beta$ -цианэтил-2-метилимидазолином

Углеводородное сырье подают вниз экстракционного аппарата 1, на верх аппарата подают растворитель – *N*- $\beta$ -цианэтил-2-метилимидазолин. Экстрактный раствор дальше попадает в колонну 2, в которой осуществляют отгонку головной

фракции экстракта. Далее экстрактивный раствор попадает в колонну 3, где происходит отгонка экстракта от растворителя. Растворитель затем опять попадает в колонну 1. В колонне 4 идет отмывка экстракта от растворителя, а затем в колонне 5 эту воду отгоняют от экстрагируемого растворителя.

Для разделения антраценфенантроновой смеси Н.Н. Красногорская и Г.Д. Харлампович и др. успешно использовали N-изопропилбензолсульфамид. Его использовали в смеси с парафиновыми углеводородами  $C_{10}$ – $C_{14}$  при 80–85 °С в соотношении 4:1. В результате из фракций каменноугольной смолы и других продуктов коксохимии были выделены 95%-ный фенанатрен и 98%-ный антрацен [676].

Экстракцией гидроочищенных газойлей каталитического крекинга сульфонидами были получены высокоароматизированные концентраты, представляющие интерес для получения высокоэнергетических топлив и углеродных материалов [676].

Н.Н. Красногорской были подобраны оптимальные условия реакций для получения 27 сульфонидами, на 10 из которых была разработана научно-техническая документация (лабораторные методики и технические условия), утвержденная в Минхимпроме [677]. Была разработана технология промышленного синтеза сульфонидами. От создания методов получения, разработки научно-технической документации и внедрения использования сульфонидами был получен экономический эффект 370,1 тыс. руб. в ценах 1990 г.

Были установлены закономерности образования комплексов экстрагент–полиароматический углеводород, определены условия избирательной экстракции и коэффициенты активности.

Методом квантовой химии были рассчитаны энергии граничных орбиталей моно- и диалкилзамещенных алкилсульфонидами, арилсульфонидами. Доказано, что эти параметры хорошо коррелируют с экстрагирующей способностью, что дополнительно свидетельствует в пользу межмолекулярного взаимодействия молекул экстрагента с ароматическими ядрами углеводородов [678].

При экстракционном выделении полиароматических углеводородов из тяжелого газойля сульфоланом Н.Н. Красногорская установила, что число

парамагнитных частиц в экстракте в 1,5–2 раза больше, а в рафинате – до 100 раз меньше, чем в исходном сырье. Данный результат был интерпретирован как доказательство преимущественного экстрагирования полиядерных ароматических углеводородов и гетероатомных соединений нефти [679, 680].

Н.Н. Красногорской выполнен расчет более 200 соединений различных классов, используемых в качестве экстрагентов. Установлено, что сопоставлением реакционной способности экстрагентов различных гомологических рядов можно качественно предсказать парамагнитные свойства концентратов ароматических углеводородов, а также наличие алкилароматических углеводородов с различным положением алкильного фрагмента [677]. Анализ математических зависимостей числа парамагнитных центров от структурного состава ароматических углеводородов исследуемых нефтепродуктов (легкий и тяжелый газойли, гидроочищенный тяжелый газойль, мазуты), полученных в работе Н.Н. Красногорской показал, что парамагнетизм легкого газойля определяется наличием голоядерных ароматических соединений и алкилароматических соединений с заместителями в  $\alpha$ -положении алкильного фрагмента. Вероятно, поэтому экстрагенты, обладающие меньшей величиной статического индекса реакционной способности и извлекающие в экстракт больше парамагнитных частиц, предпочтительней извлекают голоядерные ароматические соединения и алкилароматические соединения с заместителями в  $\alpha$ -положении алкильного фрагмента. Экстракты с большой величиной индекса реакционной способности – меньшее число парамагнитных частиц и соответственно алкилароматических углеводородов с заместителями в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях алкильного фрагмента.

В 1995 г. Н.Н. Красногорской, И.Р. Кузеевым, Г.Х. Самигуллиным и С.Н. Хаджиевым был получен растворитель, способствующий экстракции легкого газойля каталитического крекинга и выделения из него деароматизированного продукта, использующийся как компонент дизельного топлива [681]. Предложен следующий состав растворителя:

- Ацетон 50% мас.
- Изопропиловый спирт 40% мас.

– Стабильный нитроксильный радикал 0,02–1,0 % мас.

– Вода до 100% мас.

Установлено [682], что нитроксильный радикал увеличивает выход рафината на 15–45 %.

В целом, исследования, выполненные Н.Н. Красногорской с сотр. в период с 1975 по 1995 гг. в лабораториях кафедры НХТ УГНТУ существенно расширили круг селективных растворителей для процессов экстракции ароматических углеводородов и позволили создать улучшенные технологии производства высокоароматизированных концентратов и индивидуальных ароматических соединений.

### **Выводы по главе 3**

1. Проведено комплексное изучение получения ароматических дикарбоновых кислот термическим диспропорционированием солей соответствующих монокислот.
2. Разработаны реакционные аппараты с бесконечной жаропрочной лентой и шахтные аппараты с механической мешалкой для непрерывного осуществления процесса перегруппировки в условиях плавления исходной соли во всем объеме и локального плавления в зоне контакта катализатора с реагентом.
3. Разработанные методы получения широкой гаммы сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и органических моно-, ди- и поликарбоновых кислот легли в основу получения новых пластификаторов поливинилхлорида, синтетических пленок, изоляционных материалов и покрытий.
4. На основе комплексного исследования, направленного на поиск и эффективное применение селективных растворителей для экстракции моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов из керосино-газойлевых нефтяных фракций, разработан экстрактор для выделения ароматических углеводородов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы, обобщены и систематизированы научно-технические результаты становления и развития исследований в области нефтехимии, выполненных в УНИ–УГНТУ в 1970–2020 гг. Основное внимание уделено развитию малотоннажной химии, созданию новых катализаторов и гетерогенно-каталитических процессов, высококачественных топлив, продуктов и материалов, способных успешно заменить импортные аналоги и обеспечить прогресс отечественной экономики.
2. Воссоздана целостная историческая картина зарождения, становления и развития научной школы академика Академии наук Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова по химии и технологии линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов на кафедре общей и аналитической химии УНИ–УГНТУ. Показано, что благодаря деятельности Д.Л. Рахманкулова и его учеников произошли значительные преобразования как в научно-исследовательской работе вуза, так и во всем нефтехимическом комплексе Республики Башкортостан:
  - улучшены методы получения на основе отечественного нефтехимического сырья гетероаналогов алканов и циклоалканов, организовано их широкое использование в нефтяной промышленности Республики Башкортостан;
  - установлен механизм важнейших гетеро- и гомолитических превращений циклических ацеталей и их аналогов, что позволило разработать и осуществить высокоселективный синтез ряда новых практически важных органических соединений – мономеров, полупродуктов, реактивов и реагентов;
  - ряд научно-организационных мероприятий, осуществленных в рамках деятельности научной школы Д.Л. Рахманкулова, обеспечил расширение и повышение уровня нефтехимических исследований в УНИ–УГНТУ и в целом в Республике Башкортостан: организована всесоюзная комплексная научно-техническая программа «Реактив» (КНТП «Реактив»), объединившая научные центры России и ближнего зарубежья; создан диссертационный

совет по нефтехимии, органической химии и истории науки и техники, действующий по настоящее время; осуществлен выпуск Башкирского химического журнала, организовано издательство научно-технической литературы «Реактив».

3. Показана роль ученых и специалистов кафедры «Технологии нефти и газа» УГНТУ (М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов), внесших значительный вклад в развитие и совершенствование гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии. Подробно проанализирована их деятельность по разработке эффективных гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации и алклилирования углеводородов:

- создан таблетированный фосфорнокислотный катализатор с повышенной механической прочностью;
- разработана технология повторного применения части отработанного силикафосфатного катализатора при производстве свежего;
- получены модифицированные катализаторы с повышенной термомеханической стабильностью (ВТС-1 и ВТС-2).

4. Проанализированы и установлены преимущества усовершенствованных учеными УНИ–УГНТУ (М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов) способов производства высокооктановых топлив по сравнению с применявшимися ранее на производстве:

- предложен новый комбинированный процесс рифоминг-гидрирование-изомеризация (РИГИЗ) с межступенчатым разделением риформата;
- создана двухстадийная технология получения авиационного бензина Б-91/115;
- разработана технология получения реактивных топлив.

5. Показано совершенствование учеными УНИ–УГНТУ (М.Е. Левинтер, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов) технологий получения нефтяного кокса и других нефтяных композиций и материалов:

- усовершенствована технология обессеривания и прокаливания нефтяных коксов;

- разработан способ получения высококачественных электродных и анодных коксов;
- оптимизирован процесс получения игольчатого кокса;
- созданы профилактические средства, предназначенные для пылеподавления и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке.

6. Обобщены значимые результаты, полученные ведущими учеными кафедры «Нефтехимия и химическая технология» УНИ–УГНТУ за 50 лет (Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, В.Х. Хамаев). Рассмотрены преимущества новых путей получения ароматических карбоновых кислот термолизом солей и технологии синтеза синтетических сложноэфирных масел и пластификаторов. Определены высокоэффективные экстрагенты для выделения ароматических углеводородов.

7. На основе анализа полученных ранее сотрудниками и учениками Д.Л. Рахманкулова экспериментальных и теоретических результатов по химии гетероциклов, разработаны и признаны изобретением ряд новых синтетических методов:

- способ получения 2-этил-1,3-диоксоланов, в котором в качестве катализатора впервые использовали цеолит H-Beta;
- способ получения циклических ацеталей в сверхкритических условиях;
- способ получения цис-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов путем дихлоркарбенирования (2Z)-1,4-диалкоксибутена-2;
- способ получения метилен-гем-диарилоксициклопропанов в условиях микроволнового излучения;
- способ получения хлоридов бициклических аминов;
- способ получения 1,3-диоксоланов, содержащих гем-дихлорциклопропильный заместитель из 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов.

**СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

УНИ – Уфимский нефтяной институт

УГНТУ – Уфимский государственный нефтяной технический университет

Кафедра ТНГ – кафедра «Технология нефти и газа»

Кафедра НХТ – кафедра «Нефтехимия и химическая технология»

ТФ – Технологический факультет

СНИИ – студенческий научно-исследовательский институт

НИТИГ – Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений

МНИ – Московский нефтяной институт

ВУНПК – вузовский учебно-научно-производственный комплекс

ТСК – толуолсульфокислота

АСПО – асфальтосмолопарафиновые вещества

МУН – методы увеличения нефтеотдачи

ДМД – 4,4-диметил-1,3-диоксан

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ФД – 4-фенил-1,3-диоксан

МФД – 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан

СВБ – сульфатвосстанавливающие бактерии

МДГП – 4-метил-5,6-дигидропиран

ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид

ДТ – дизельное топливо

ОЧС – октановые числа смешения

РИГИЗ – процесс рифоминг-гидрирование-изомеризация

ВМНС – высокомолекулярное нефтяное сырье

ТКП – термokatалитическая переработка

АСК – алкилсалициловые кислоты

ДТБП – *дитрет*бутилпероксид

ПВХ – поливинилхлорид

ДОФ – диоктилфталат

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазитов, Р. М. К 70-летию академика Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова. Руководство учебной и научной деятельностью кафедры общей и аналитической химии Уфимского нефтяного института в 1971–1977 гг. / Р. М. Мазитов, Ф. Н. Латыпова, Е. А. Удалова, С. Ю. Шавшукова, Ф. Ш. Вильданов // Башкирский химический журнал.– 2009.– Т.16, №2.– С. 12-20.
2. Приказ Минвуза РСФСР от 16.11.82 №330 «Об организации работ по Комплексной научно-технической программе Минвуза РСФСР «Реактив».– Технический архив КНТП «Реактив», оп. 1, д. 27, лл. 5-6.
3. Приказ Минвуза РСФСР от 13.01.83 №23 «Об организации экспериментально-опытного завода малотоннажных химических продуктов и реактивов при Уфимском нефтяном институте».– Технический архив КНТП «Реактив», оп. 1, д. 599, лл. 74-75.
4. Приказ Минвуза РСФСР от 17.01.89 №18 «Об организации инженерного центра «Реактив» при Уфимском нефтяном институте».– Технический архив УГНТУ, арх. №3621, лл. 6-7.
5. Рахманкулов, Д.Л. Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов Кн. 2: Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов заказного ассортимента / Д.Л. Рахманкулов, Р.Р. Чанышев, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Удалова, Е.А. Рябенко.– М.: Химия, 2001.– 136 с.
6. Постановление №239/1 от 14.11.91 г. Госкомитета РСФСР по делам науки и высшей школы и Президиума Академии наук Башкирской АССР об организации Научно-исследовательского института тонкого органического синтеза (НИИ ТОС).– Технический архив НИИ ТОС, оп. 1, д. 01-01, лл. 1-3.
7. Штатное расписание научно–производственного персонала научно-исследовательских подразделений НИИ ТОС от 1 января 1992 г.– Технический архив НИИ ТОС, оп. 1, д. 03-26, лл. 1-3.
8. Приказ №2 от 12.02.1992 г. о создании Ученого Совета НИИ ТОС.– Технический архив НИИ ТОС, оп. 1, д. 01-02, лл. 3-4.
9. Приказ №4 от 07.04.1992 г. по составу Ученого Совета НИИ ТОС.– Технический архив НИИ ТОС, оп. 1, д. 01-02, л. 8.
10. Приказ №23-к от 02.03.1992.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.28.
11. Приказ №41-к от 08.04.92.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.47.
12. Договор от 25.03.92.– Технический архив НИИ ТОС, оп.5 (доп.), д.6, лл.1-2.
13. Договор от 6.04.92.– Технический архив НИИ ТОС, оп.5 (доп.), д. 6, лл.5-6.
14. Договор от 02.01.92.– Технический архив НИИ ТОС, оп.5 (доп.), д.6, лл.3-4.
15. Приказ №55-к от 04.05.1992.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.61.
16. Приказ №56-к от 04.05.1992.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.62.
17. Приказ №34-к от 27.03.1992.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.39.
18. Приказ №96-к от 06.07.1992.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.106.
19. Договор от 01.01.93.– Технический архив НИИ ТОС, оп.5 (доп.), д.6, лл.10-11.

20. Тематический план научно-исследовательских работ НИИ ТОС на 1993 г.– Технический архив НИИ ТОС, оп.1, д. 8, лл.1-37.
21. Тематические планы научно-исследовательских работ НИИ ТОС на 1994 г., 1995 г., 1996 г.– Технический архив НИИ ТОС, оп.1: д.13, лл.1–24; д.16, лл. 1-22; д. 19, лл. 1-9.
22. Приказ №15-к от 26.01.94.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, лл.18-19.
23. Приказ №70-к от 2.03.94.– Технический архив ГИЦ «Реактив», оп.3, д.1, лл.85-86.
24. Приказ №227-к от 15.08.94.– Технический архив ГИЦ «Реактив», оп. 3, д. 1, лл. 248-249.
25. Приказ №12-к от 1.03.96.– Технический архив НИИ ТОС, оп.3, д.1, л.21.
26. Материалы по издательской деятельности журнала «РИОР».– Технический архив КНТП «Реактив», оп. 1, д. 99, л. 13-15.
27. Письмо от 12.12.92 г. №12-65 академика АН РБ Рахманкулова Д.Л. в Президиум АН РБ.– Технический архив КНТП «Реактив», оп. 1, д. 97, л. 8.
28. Договор №1 от 20.04.93 между Госкомитетом РФ по высшему образованию, Президиумом АН РБ, Союзом химиков РБ, ГИЦ «Реактив» и НИИ ТОС об учреждении «БХЖ».– Технический архив КНТП «Реактив», оп. 1, д. 98, лл. 36-46.
29. Договор №3 от 30.07.93 г. между Институтом нефтехимии и катализа АН РБ и ГИЦ «Реактив» о размещении и обеспечении деятельности «БХЖ».– Технический архив КНТП «Реактив», оп.1, д. 98, л. 40-48.
30. Мамлиева, А.В. Становление научной школы академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова по синтезу и применению циклических ацеталей, полученных из нефтехимического сырья: дис. ... канд. техн. наук: 1.4.12 / Мамлиева Альбина Вилевна.– Уфа, 2022.– 139 с.
31. Богомазова, А.А. Современная химия циклических ацеталей. Получение. Реакции. Свойства / А.А.Богомазова, Н.Н.Михайлова, С.С. Злотский.– Германия: LAP LAMBERT, 2012.– 87 с.
32. Кимсанов, Б.Х. Химия гидроксилсодержащих соединений / Б.Х.Кимсанов.– Душанбе: ТГУ, 1982.– Ч.1.– 143с.
33. Мамлиева, А.В. Из истории реакции Принса. Работы Д.Л. Рахманкулова в области конденсации олефинов с формальдегидом / А.В.Мамлиева, Н.Н.Михайлова, Ф.Н. Латыпова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №1.– С. 42-44.
34. Вильданов, Ф.Ш. Химия ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова / Ф.Ш.Вильданов, Р.Р.Чанышев, Ф.Н.Латыпова, С.С.Злотский.– Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015.– 272 с.
35. Немцов, М.С. Кислотный катализ. I. Кинетика и механизм реакций формальдегида в кислых водных растворах / М.С. Немцов, К.М. Тренке // Журнал органической химии.– 1952.– Т. 22.– С. 415-429.
36. Фарберов, М.И.Взаимодействие простейших олефинов с водным раствором формальдегида и ацетальгида / М.И. Фарберов, Я.И. Ротштейн, А.И. Кутьин, И.К. Шемякина // Журнал общей химии.– 1957.– №10.– С. 2806-2817.

37. Исагулянц, В.И. Применение КУ-2 в качестве катализатора реакции Принса / В.И. Исагулянц, М.Г. Сафаров // Журнал органической химии.– 1965.– №1.– С. 971-974.
38. Салдадзе, К.М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов.– М.: Госхимиздат, 1960.– 356 с.
39. Рахманкулов, Д.Л. Исследования в области получения 2-фенилбутадиена-1,3 по реакции Принса: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– М., 1968.– 26с.
40. Исагулянц, В.И. Конденсация  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в присутствии катионита КУ-2 / В.И.Исагулянц, М.Г.Сафаров, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1967.– Т. 40, вып. 5.– С. 1160-1163.
41. Сафаров, М.Г. Каталитическая активность КУ-2 в процессе получения 4,4-диметилдиоксана-1,3 / М.Г.Сафаров, Д.Л.Рахманкулов, В.И.Исагулянц, Г.И.Рутман, А.Г.Лиакумович, И.М.Белгородский, А.Ф.Артемьев, Е.М. Сире // Журнал прикладной химии.– 1974.– Т. 47, вып. 1.– С. 195-198.
42. Тюрин, А.В. Конденсация  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в присутствии эмульгаторов / А.В.Тюрин, Н.А.Романов, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1987.– Т. 60, вып. 11.– С. 2591-2593.
43. Исагулянц, В.И. О составе продуктов реакции  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом / В.И.Исагулянц, Д.Л.Рахманкулов, М.Г. Сафаров // Журнал прикладной химии.– 1968.– Т. 41, вып. 5.– С. 2703-2708.
44. Зорин, В.В. Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева / В.В.Зорин, С.И.Масленников, С.Ю.Шавшукова, Ф.А.Шахова, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1998.– Т.34, вып. 5.– С. 768-769.
45. Исагулянц, В.И.Синтез бромзамещенных 1,3-диоксанов / В.И. Исагулянц, В.Р. Меликян // Сборник статей «Ионный обмен и иониты».– Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1970 – 336 с.
46. Меликян, В.Р. Некоторые исследования в области синтеза и превращений 1,3-диоксанов, полученных на основе галогензамещенных олефинов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– М., 1967.– 37 с.
47. Сафаров, М.Г. Реакция Принса с изоамиленами в присутствии кислотных катализаторов / М.Г.Сафаров, В.И.Исагулянц, Д.Л.Рахманкулов, Е.А. Кантор // Журнал прикладной химии.– 1970.– Т. 43, №8.– С. 1867.
48. Кантор, Е.А. Исследование в области синтеза и кислотно-катализируемых превращений диоксанов-1,3, полученных на основе изоамиленов и формальдегида: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: БГУ, 1973.– 24 с.
49. Волынский, Н.П. Циклоолефины в реакции Принса / Н.П.Волынский.– М.: Наука, 1975.– 123 с.
50. Хейфец, В.И. Исследование кислотно-катализируемого взаимодействия 3-метилбутен-3-ола-1 с формальдегидом / В.И. Хейфец, В.З. Шарф, Г.К. Опарина и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1968.–№5.– С.1120-1122.
51. Талипов, Р.Ф. Дигидро- и алкенилтетрагидропираны в реакции Принса : дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1984.– 142 с.

52. Талипов, Р.Ф. Реакция Принса с участием 4-винилциклогексена-1 / Р.Ф. Талипов, М.М. Мустафин, М.Г. Сафаров // Журнал органической химии.– 1993.– Т. 29, вып. 1.– С. 127-129.
53. Талипов, Р.Ф. Реакция Принса с участием аллилацетата / Р.Ф. Талипов, И.С. Файзрахманов, Э.Д. Рахманкулов, В.Г. Сафаров // Журнал органической химии. - 1989.– Т. 25, №3.– С. 488.
54. Шепелевич, И.С. Квантовохимическое исследование влияния строения альдегидов на образование 1,3-диоксанов по реакции Принса / И.С. Шепелевич, Д.И. Гадзовский, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Башкирский химический журнал.– 2007.– Т. 14, №1.– С. 132-133.
55. Мамлиева, А.В. Развитие методов получения циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Удалова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №4.– С. 25-27.
56. Богатский, А.В. Успехи химии 1,3-диоксанов / А.В. Богатский, Н.Л. Гарковик // Успехи химии.– 1968.– Т. 37, вып. 4.– С. 581-607.
57. Эльдерфилд, Р. Гетероциклические соединения Т. 6.– М.: Изд-во иностранной литературы, 1960.– 612 с.
58. Богатский, А.В. Стереохимия гетероциклов / А.В. Богатский, Ю.Ю. Самитов, А.И. Грень, С.Г. Соболева // Химия гетероциклических соединений.– 1971.– №7.– С. 893-904.
59. Богатский, А.В. Исследование строения и синтез замещенных 1,3-диоксанов / А.В. Богатский, Н.Л. Гарковик // Проблемы органического синтеза.– 1965.– Т. 14, №1.– С. 42-45.
60. Uzikova, V.N. Free-radical addition of aliphatic alcohols to unsaturated cyclic acetals / V.N. Uzikova, S.S. Zlotskii, D.L. Rakhmankulov // Chemistry of Heterocyclic Compounds.–1975.– Vol. 11, №11.– P. 1346.
61. Рахманкулов, Д.Л. Циклические ацетали на основе галоидзамещенных диолов-1,3 / Д.Л. Рахманкулов, В.Р. Меликян, С.С. Злотский // Докл. Нефтехим. секции Башкир. Респ. Правл. ВХО им. Д.И. Менделеева.– 1973.– Вып. 9.– С. 134.
62. Рахманкулов, Д.Л. Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов / Д.Л. Рахманкулов, Я. Ковач, А. Крутошикова, Д. Иловский, С.С. Злотский, Л.З. Рольник, Л.Г. Кулак.– М.: Химия, 1992.– 160с.
63. Рахманкулов, Д.Л. Механизмы реакций ацеталей / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, Е.А. Кантор, М.Г. Сафаров, Г.Е. Заиков, В.В. Зорин, Р.А. Караханов.– М.: Химия, 1987.– 292 с.
64. Рахманкулов, Д.Л. Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Ф.Н. Латыпова, Р.С. Мусавилов, И.Н. Сираева.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1998.– 254 с.
65. Чалова, О.Б. Синтез и некоторые превращения 2-алкокси-1,3-диоксациклов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УНИ, 1980.– 23 с.
66. Лесникова, Е.Т. Синтез, реакции и свойства 5-ацил-1,3-диоксанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УНИ, 1993.– 19 с.
67. Гвоздик, С.В. Некоторые вопросы синтеза и стереохимии замещенных 1,3-диокса-2-силациклогексанов. VI. Стереохимия замещенных 2-метил-2-



- фенил-1,3-диокса-2-силациклогексанов / С.В. Гвоздик, Л.В. Спирихин, Е.П. Гальченко, Р.Ф. Иштеев, Р.С. Мусавиров, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии.– 1997.– Т. 67, №8.– С.1233.
68. Рахманкулов, Д.Л. Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Ф.Н. Латыпова и др.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1998.– 254 с.
69. Мамлиева, А.В. Этапы развития гомолитических реакций циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2019.– №1.– С. 39-43.
70. Зорин, В.В. Строение и некоторые реакции радикалов, генерируемых из 1,3-дигетероциклоалканов: дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1977.– 169 с.
71. Elad, D. The photochemical conversion of acetals to carboxylic esters / D. Elad, R.D. Youssefyeh // Tetrahedron Letters.– 1963.– Vol.4, Is.30.– Pp.2189-2191.
72. Злотский, С.С. Некоторые реакции и свойства 1,3-диоксанов: дисс. ... канд. хим. наук.– М., 1973.– 149 с.
73. Huysen, E.S. Peroxide-Induced Conversions of Cyclic Acetals of Benzaldehyde to Benzoate Esters / E.S. Huysen, Z. Garcia // J. Org. Chem.– 1962.– Vol. 27.– P. 2716-2720.
74. Huysen, E.S. Free-Radical chain reactions.– New York – London: John Wiley and Sons Ltd., 1970.– 387 p.
75. Злотский, С.С. Некоторые реакции и свойства 1,3-диоксанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– М., 1973.– 24 с.
76. Зорин, В.В. Строение и некоторые реакции радикалов, генерируемых из 1,3-дигетероциклоалканов: автореф. дис.... канд. хим. наук.– Уфа, 1977.– 27 с.
77. Агишева, С.А. Кинетика и механизм жидкофазного окисления 1,3-диоксацикланов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1975.– 24 с.
78. Пастушенко, Е.В. Радикальные реакции 2-алкоксиоксацикланов в растворе: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1978.– 24 с.
79. Наянов, В.П. Радикальная теломеризация этилена 1,3-диоксацикланами: автореф. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1975.– 24 с.
80. Самирханов, Ш.М. Гомолитическое замещение и изомеризация 1,3-диоксациклоалканов в растворе: автореф. дис.... канд. хим. наук.– Уфа, 1979.– 29 с.
81. Кравец, Э.Х. Свободнорадикальная изомеризация и перегруппировка 1,3-диоксацикланов в жидкой фазе: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Иркутск, 1975.– 28 с.
82. Узикова, В.Н. Реакции гомолитического присоединения и замещения в ряду 1,3-диоксацикланов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1975.– 26 с.
83. Рахманкулов, Д.Л. Радикально-цепные превращения ацеталей в растворе / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.В. Зорин // Успехи химии.– 1981.– Т. 50, №8.– С. 1463-1490.
84. Рахманкулов, Д.Л. Об относительной стабильности радикалов 1,3-диоксацикланов / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, А.И. Наймушин и др. // Доклады АН СССР.– 1975.– Т. 225, №2.– С. 381-383.
85. Злотский, С.С. Новая перегруппировка с внутримолекулярной миграцией водорода при радикальной изомеризации циклических формалей / С.С.

- Злотский, Э.Х. Кравец, В.С. Мартемьянов, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1975.– Т. 11, №9.– С. 1982-1986.
86. Кравец, Э.Х. Относительная активность 1,3-диоксанов в реакции с *трет*-бутоксильными радикалами/ Э.Х. Кравец, С.С. Злотский, В.С. Мартемьянов, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1976.– Т.49, №1.– С. 185-189.
87. Рахманкулов, Д.Л. Радикальная изомеризация циклических ацеталей пентаэритрита / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.Н. Узикова, В.И. Исагулянц // Журнал органической химии.– 1973.– Т. 9, №6.– С. 1309-1312.
88. Рахманкулов, Д.Л. Радикальные превращения бис-1,3-диоксацикланов / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.Н. Узикова // Журнал органической химии.– 1974.– Т. 10, №12.– С. 2625-2628.
89. Серебряков, Е.П. Фотоиндуцированное присоединение ацетона к ацетальной группе / Е.П. Серебряков, Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Узикова, С.С. Злотский // Журнал органической химии – 1974.– Т. 10, №3.– С. 666-669.
90. Злотский, С.С. Успехи химии 1,3-диоксолана / С.С. Злотский, И.А. Султанбекова // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология.– 2008.– Т. 5, вып. 11.– С. 3-6.
91. Фрейдлина, Р.Х. Радикальная теломеризация / Р.Х. Фрейдлина, Ф.К. Величко, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, А.Б. Терентьев.– М.: Химия, 1988.– 288 с.
92. Рахманкулов, Д.Л. Частные константы передачи цепи в теломеризации этилена 2-метилдиоксоланом-1,3 / Д.Л. Рахманкулов, А.Б. Терентьев, В.П. Наянов, С.С. Злотский // Труды Уфимского нефтяного института.– 1974.– Вып. 16.– С. 267.
93. Рахманкулов, Д.Л. Радиационная изомеризация циклических ацеталей / Д.Л. Рахманкулов, Д.А. Каушанский, С.С. Злотский, В.П. Наянов, В.И. Исагулянц // Журнал органической химии.– 1973.– Т. 9, №3.– С. 631-634.
94. Наянов, В.П. Теломеризация этилена 2-метилдиоксоланом-1,3 / В.П. Наянов, Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, А.Б. Терентьев // Изв. АН СССР. Серия химия.– 1975.– №3.– С. 594-596.
95. Наянов, В.П. Радикальная теломеризация этилена 1,3-диоксоланом / В.П. Наянов, В.В. Зорин, С.С. Злотский, А.Б. Терентьев, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1975.– Т 48, №12.– С. 2773-2775.
96. Агишева, С.А. Константы скорости продолжения и обрыва цепей при окислении 1,3-диоксацикланов / С.А. Агишева, А.Л. Александров, В.С. Мартемьянов, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Нефтехимия.– 1975.– Т. 15, №5.– С.742-746.
97. Агишева, С.А. Реакции 1,3-диоксацикланов с молекулярным кислородом в жидкой фазе / С.А. Агишева, Д.Л. Рахманкулов // Нефтехимический синтез и технический прогресс.– 1976. - №4 – С.19.
98. Агишева, С.А. Иницированное окисление 2-алкокситетрагидропиранов / С.А. Агишева, Е.В. Пастушенко, М.С. Клявлин и др. // Журнал прикладной химии.– 1977.– Т. 50, №12.– С. 2732-2737.
99. Самирханов, Ш.М. Жидкофазная изомеризация циклических ацеталей 1,1,1-триоксиметилэтина / Ш.М. Самирханов, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1977.– Т. 50, №5.– С. 1171-1176.

100. Самирханов, Ш.М. Радиальная изомеризация 5-оксиалкил- и 5-алкоксиалкил-1,3-диоксанов / Ш.М. Самирханов, Э.Х. Кравец, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1977.– Т. 50, №1.– С. 217-220.
101. Самирханов, Ш.М. Гомолитические превращения циклических ацеталей в растворе 1,1,1-трихлоралканов / Ш.М. Самирханов, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Докл. АН СССР.– 1977.– Т. 236, №4.– С. 935-939.
102. Самирханов, Ш.М. Кинетика и механизм гомолитической изомеризации 1,3-диоксанов в хлороформе / Ш.М. Самирханов, С.С. Злотский, В.С. Мартемьянов, Д.Л. Рахманкулов // Докл. АН СССР.– 1977.– Т. 233, №1.– С. 168-171.
103. Брудник, Б.М. Реакции ацеталей и их производных с озоном в жидкой фазе: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УНИ, 1979.– 24 с.
104. Брудник, Б.М. Влияние строения на реакционную способность циклических ацеталей в реакции с озоном / Б.М. Брудник, С.С. Злотский, У.Б. Имашев, Д.Л. Рахманкулов // Доклады Академии наук.– 1978.– Т.241, №1.– С. 129-132.
105. Кулак, Л.Г. Озонолиз линейных и циклических полиоксаалканов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УНИ, 1986.– 24 с.
106. Кулак, Л.Г. Реакции замещенных 1,3-диоксацикланов с озоном / Л.Г. Кулак // IV Научно-техническая конференция «Химия и технология ацеталей и их гетероаналогов».– Уфа, УНИ, 1982.– С. 105-106.
107. Курамшин, Э.М. Реакционная способность полиметил-1,3-диоксацикланов в реакции с озоном / Э.М. Курамшин, Л.Г. Кулак, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, М. Барток // Actaphysicaetchemical. Seged – 1983.– Т.29, №1-2.– С. 65-71.
108. Мамлиева, А.В. Вклад научной школы академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова в химию гетеролитических превращений 1,3-диоксациклоалканов / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // История и педагогика естествознания.– 2020.– №2.– С. 45-49.
109. Фарберов, М.И. Взаимодействие простейших олефинов с водными растворами формальдегида и ацетальдегида / М.И. Фарберов, Я.И. Ротштейн, М.И. Кутын, Н.К. Шемякина // Журнал общей химии.– 1957.– Т. 27, №10.– С. 2806-2817.
110. Фарберов, М.И. Два метода технического синтеза метилпентадиена / М.И. Фарберов, К.А. Мачтина, С.И. Крюков // Доклады АН СССР.– 1957.– Т.114, №4.– С. 807-810.
111. Исагулянц, В.И. Взаимодействие изобутилена и пентенов с формальдегидом в присутствии КУ-2 / В.И. Исагулянц, М.Г. Сафаров // Нефтехимия.– 1965.– №4.– С. 545-548.
112. Патент №573484SU. Замещенный 1,3-диоксаны, как промежуточные продукты для синтеза диеновых углеводородов / М.Г. Сафаров, С.Р. Рафиков, Н.Г. Нигматуллин, У.Г. Ибатуллин, А.П. Троицкий, А.И. Лукашев // Опубл. 25.09.1977.
113. Сафаров, М.Г. Исследование в области синтеза и превращений 1,3-диоксанов: автореф. дис. ... докт. хим. наук.– Москва, 1978.– 48 с.
114. Иванова, Н.Г. Каталитическая активность алюмофосфатов при получении изопрена из 4,4-диметил-1,3-диоксана / Н.Г. Иванова, Л.Е. Китаев, Л.А.

- Новикова, А.А. Кубасов, В.З. Шарф, В.В. Ющенко, З.В. Грязнова, В.Я. Данюшевский // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24, №5.– С. 650-656.
115. Гончакова, Е.Н. Каталитическая активность борофосфатных катализаторов в процессе получения изопрена из 4,4-диметил-1,3-диоксана / Е.Н. Гончакова, Н.Г. Иванова, Л.Е. Китаев, Л.А. Новикова, А.А. Кубасов, В.З. Шарф, К.В. Топчиева // Нефтехимия.– 1981.– Т. 21, №4.– С. 567-575.
116. Волынский, Н.П. Циклоолефины в реакции Принса.– М.: Наука, 1975.– 123 с.
117. Апыок, Й. Химические свойства 1,3-диоксанов / Й. Апыок, М. Барток, Р.А. Караханов, Н.И. Шуйкин // Успехи химии.– 1969.– Т. 38, вып. 1.– С. 72-92.
118. Огородников, С.К. Производство изопрена / С.К. Огородников, Е.С. Идлис.– Ленинград: Химия, 1973.– 296 с.
119. Мельницкий, И.А. Расщепление ацеталей формальдегида реактивами Гриньяра / И.А. Мельницкий, О.Ф. Глухова, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов, Я.М. Паушкин // Доклады Академии наук СССР.– 1987.– Т. 292, №6.– С. 1390-1392.
120. Рахманкулов, Д.Л. Реакция оксиранов и оксетанов с карбонильными соединениями. Синтез 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, О.Б. Чалова, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор // Химия гетероциклических соединений.– 1984.– №3.– С. 291-306.
121. Мусавиров, Р.С. Расщепление углерод-кислородной связи ацеталей хлорметилбутиловым эфиром / Р.С. Мусавиров, З.Ф. Муллахметова, Е.П. Недогрей, Л.Л. Габдуллина, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1987.– Т.23, №1.– С. 35–37.
122. Рахманкулов, Д.Л. Кинетика взаимодействия 2,4-диметил-1,3-диоксана с 1,3-диоксоланом / Д.Л. Рахманкулов, Р.С. Мусавиров, Е.А. Кантор, В.С. Мартемьянов // Reaction kinetics and catalysis letters.– 1978.– Т. 9, №4.– С. 371-376.
123. Ключарева, Е.В. Возможные переходные формы при 1,3-гидридном сдвиге в метоксикарбениевом ионе / Е.В. Ключарева, Д.В. Шорников, Е.А. Кантор // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.– 1998.– Т.1.– С. 140.
124. Рахманкулов, Д.Л. Кисотно-катализируемые превращения 1,3-диоксациклов в жидкой фазе. Алкоголиз. Тиолиз. Эфирилиз / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Р.А. Караханов // Основной органический синтез и нефтехимия.– 1979.– №11.– С. 3.
125. Рахманкулов, И.Л. Эфирилиз циклических ацеталей – влияние структурных факторов, природы катализатора и режимных параметров / И.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1978.– Т.51, №10.– С. 2321.
126. Костюкевич, Л.Л. Тиолиз циклических ацеталей / Л.Л. Костюкевич, Н.Е. Максимова, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Тез. докл. конф.: Нефтехимический синтез и технический прогресс.– Уфа, НИИНФТЕХИМ, 1976.– С. 34-37.
127. Рахманкулов, Д.Л. Кисотно-катализируемые реакции 1,3-диоксациклов. Реакции переацетализации, обмена, перерециклизации. Аминолиз и фенолиз / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Р.А. Караханов // Основной органический синтез и нефтехимия.– 1979.– №12.– С. 3.

128. Рахманкулов, Д.Л. Взаимодействие 1,3-диоксанов с альдегидами / Д.Л. Рахманкулов, В.П. Наянов, С.С. Злотский, Р.С. Мусавилов, М.С. Клявлин // Журнал прикладной химии.– 1974.– Т.47, №5.– С. 1171.
129. Рахманкулов, Д.Л. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский, Е.А. Кантор, У.Б. Имашев, А.М. Сыркин // Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. Т. 5.– М.: ВИНТИ, 1979.– 287с.
130. Мусавилов, Р.С. Получение 1,3-диоксациклов, содержащих углеводородные заместители в 2,4,5-положениях цикла, обменным взаимодействием с линейными ацетальными / Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор, У.Б. Имашев, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1977.– Т.50, №7.– С. 1609-1612.
131. Мусавилов, Р.С. Кислотно-катализируемая трансацетализация циклических ацеталей / Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Тез. докл. конф.: Нефтехимический синтез и технический прогресс.– Уфа, НИИНФТЕХИМ. 1976.– С. 32.
132. Рахманкулов, Д.Л. Взаимодействие 1,3-диоксанов с альдегидами / Д.Л. Рахманкулов, В.П. Наянов, С.С. Злотский, Р.С. Мусавилов, М.С. Клявлин // Журнал прикладной химии.– 1974.– Т.47, №5.– С. 1171.
133. Мусавилов, Р.С. Синтез и исследования биологической активности соединений / Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор.– Рига: Зинатне, 1976.– 167 с.
134. Рахманкулов, Д.Л. Синтез некоторых кислород- и серосодержащих гетероаналогов циклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Р.С. Мусавилов // Журнал прикладной химии – 1977.– Т.50, №9.– С. 2130.
135. Лесникова, Е.Т. Синтез, реакции и свойства 5-ацил-1,3-диоксанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1993.– 19 с.
136. Лесникова, Е.Т. Синтез некоторых 5-ацетил-1,3-диоксанов / Е.Т. Лесникова, С.С. Злотский, В.А. Балусов // Тез. III Всесоюзного совещания по хим. реактивам.– Ашхабад, 1989.– С. 191.
137. Рахманкулов, Д.Л. Синтезы на основе 5-ацил-1,3-диоксанов / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, Е.Т. Лесникова // Известия ВУЗов. Серия химия и хим. технология.– 1992.– Т. 35, №6.– С. 34-37.
138. Лесникова, Е.Т. Синтез 5-алкенил-1,3-диоксанов / Е.Т. Лесникова, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Химия гетероциклических соединений – 1991.– С. 37-39.
139. Zlotskij, S.S. Synthese von 5-Hydroxyalkyl- und 5-Alkenyl-1,3-dioxanen /S.S. Zlotskij, E.T. Lesnikova, D.L. Rachmankulov, H.-J. Timpe // Z. Chem.– 1990.– Vol. 30, №8.– С. 281-282.
140. Лесникова, Е.Т. Синтезы на основе 5-ацил-1,3-диоксанов / Е.Т. Лесникова, С.С. Злотский // Тез. I Съезда химиков Башкортостана. РИОР.– 1992.– Вып. 8.– С. 24.
141. Мусавилов, Р.С. Реакции ацеталей, ортоэфиров и их аналогов с галогенсиланами / Р.С. Мусавилов, Е.П. Недогрей, И.Н. Сираева, Е.А. Кантор, З.Ф. Муллахметова, Д.Л. Рахманкулов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.– 1986.– Т.29, №12.– С. 3-19.

142. Макаева, Р.М. Радиальные реакции винилтриметилсилана с метиловыми эфирами хлоруксусных кислот / Р.М. Макаева, Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор // Журнал общей химии – 1988.– №1. - С. 62-64.
143. Недогрей, Е.П. Реакция 1,3-диокса-2-силациклогексанов с карбонильными соединениями / Е.П. Недогрей, М.А. Хусаинов, Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 1987.– Т.30, №1.– С. 42–47.
144. Гвоздик, С.В. Замещенные 1,3-диокса-2-силациклогексаны: методы синтеза и особенности конформационного строения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. / Гвоздик Светлана Васильевна – Уфа, 1997.– 23 с.
145. Недогрей, Е.П. Некоторые химические свойства 1,3-дигетеро-2-силациклоалканов / Е.П. Недогрей, Р.С. Мусавилов // Новые реактивы на основе ацеталей, ортоэфиров, их аналогов и производных.– М., 1986.– С. 114-123.
146. Сираева, И.Н. Гидросилирование и иодсилирование ацеталей: дисс. ... канд. хим. наук.– 2006.– 131 с.
147. Сираева, И.Н. Роль галогенидов цинка в гидросилировании циклических ацеталей / И.Н. Сираева, Т.К. Киладзе, Г.Г. Чиракадзе, О.Ф. Чегодаева, И.В. Миронов, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Известия АН ГССР. Сер. Хим.– 1985.– Т. 11, №2.– С. 113.
148. Мельницкий, И.А. Два направления гидросилирования циклических ортоэфиров / И.А. Мельницкий, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Доклады АН СССР.– 1985.– Т.280, №5.– С. 1152-1154.
149. Сираева, И.Н. Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений / И.Н. Сираева, Т.К. Киладзе // Тез. докл. III Всесоюз. симп. Иркутск: Восточно-Сибирская правда.– 1985.– С. 94.
150. Муллахметова, З.Ф. Реакции кеталей этиленгликоля с хлорсиланами / З.Ф. Муллахметова, Е.П. Недогрей, Р.С. Мусавилов, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии – 1986.– Т.56, №1.– С. 229.
151. Мусавилов, Р.С. Реакция 2-метил-2-фенил-1,3-диоксолана с триметилхлорсиланом / Р.С. Мусавилов, З.Ф. Муллахметова, Е.П. Недогрей, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Химия гетероциклических соединений – 1985.– №11.– С. 1571.
152. Makosza, M. Catalytic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium / M. Makosza, M. Wawrzyniewicz // Tetrahedron Lett.– 1969.– №53.– P. 4659.
153. Михайлова, Н.Н. Превращения циклических ацеталей под действием карбенов различного строения / Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, С.Ю. Шавшукова, А.А. Богомазова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2021. - №3-4.– С. 21-26.
154. Сапрыгина, В.А. Внедрение дигалогенкарбенов по углерод-водородным связям в условиях межфазного катализа / В.А. Сапрыгина, М.С. Клявлин, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 1994.– Т.1, №.2.– С.21-26.
155. Злотский, С.С. Активность 1,3-диоксациклоалканов в реакции с дигалогенкарбенами / С.С. Злотский, Т.К. Ткаченко, М.С. Клявлин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1992.– Т.28, №6.– С.1301-1304.

156. Сафиев, О.Г. Взаимодействие 4-фенил-1,3-диоксана с дихлоркарбеном / О.Г. Сафиев, Д.В. Назаров, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1987.– Т. 23, №9.– С. 2022-2024.
157. Клявлин, М.С. Взаимодействие 4-монозамещенных 1,3-диоксанов с дихлоркарбеном / М.С. Клявлин, Т.К. Ткаченко, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1990.– Т.26, №4.– С. 886-889.
158. Клявлин, М.С. Взаимодействие 4-моно- и 4,4-диалкил-1,3-диоксацикланов с дихлоркарбеном / М.С. Клявлин, Т.К. Ткаченко, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 1990.– Т. 33, №3.– С. 23-25.
159. Сапрыгина, В.А. Взаимодействие 2-( $\alpha$ -этил)-винил-1,3-диоксолана с дигалогенкарбенами / В.А. Сапрыгина, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, М. Дан // Башкирский химический журнал.– 1995.– Т. 2, №. 3-4.– С. 20-22.
160. Сафиев, О.Г. Генерирование моногалогенкарбенов в ультразвуковом поле / О.Г. Сафиев, Д.В. Назаров, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал физической химии.– 1988.– Т. 62, №11.– С. 3137-3139.
161. Шавшукова, С.Ю. Успехи и перспективные направления химии циклических ацеталей / С.Ю. Шавшукова, И.Н. Вихарева, Е.А. Удалова // Башкирский химический журнал.– 2009.– Т. 16, №2.– С. 123-131.
162. Сафиев, О.Г. Взаимодействие моногалогенкарбенов с 2-фенил-1,3-диоксоланом и 4-фенил-1,3-диоксаном / О.Г. Сафиев, Д.В. Назаров, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Доклады АН СССР.– 1988.– Т. 302.– С. 61-62.
163. Злотский, С.С. Применение микроволнового излучения в реакциях конденсации органических соединений / С.С. Злотский, С.Ю. Шавшукова // Вестник Академии наук Республики Башкортостан.– 2012.– Т.17, №2.– С.5-8.
164. Сафиев, О.Г. Реакция дихлоркарбена с 2-фенил-1,3-оксатиоланом / О.Г. Сафиев, Д.В. Назаров, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1987.– Т.23, №5.– С. 1118-1119.
165. Зорина, Л.Н. Новые подходы к синтезу арил-1,3-оксазолидинов и арил-1,3-тетрагидрооксалинов /Л.Н. Зорина, О.Г. Сафиев, Д.Л. Рахманкулов, Я.М. Паушкин // Доклады АН СССР.– 1989.– №5.– С. 1150-1154.
166. Doyle, M.P. Catalytic Methods for Metal Carbene Transformations / M.P. Doyle // Chem. Rev.– 1986.– Vol. 86.– P. 919-939.
167. Шапиро, Е.А. Карбеновые реакции диазоэфиров с  $\delta$ -связями как эффективный метод алкоксикарбонилметилирования органических соединений / Е.А. Шапиро, А.Б. Дяткин, О.М. Нефедов // Успехи химии.– 1993.– Т. 62, №5.–С. 485-509.
168. Doyle, M.P. Catalytic Role of Cooper Triflate in Lewis Acid Promoted Reactions of DiazoCompounds / M.P. Doyle, M.L. Trudell // J. Org. Chem.– 1984.– Vol. 49.– P. 1196-1199.
169. Doyle, M.P. Homologation of Acetals  $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds with Diazo Esters. Synthesis of Acetals of  $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds / M.P. Doyle, M.L. Trudell, J.W. Terpstra // J. Org. Chem.– 1983.– Vol. 48.– P. 5146-5148.

170. Злотский, С.С. Реакции циклических ацеталей с алкоксикарбонилкарбенами / С.С. Злотский, А.И. Рахманкулов, Р.М. Султанова, В.А. Докичев // Башкирский химический журнал.– 2000.– Т. 7, №1.– С. 3-7.
171. Рахманкулов, А.И. Каталитическое расширение цикла в замещенных 1,3-диоксоланах / А.И. Рахманкулов Р.М. Султанова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Доклады АН СССР.– 1997.– Т. 357.– С. 368-369.
172. Рахманкулов, А.И. Взаимодействие циклических ацеталей с метиловым эфиром диазоуксусной кислоты / А.И. Рахманкулов, Р.М. Султанова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Башкирский химический журнал.– 1997.– Т. 4, №1.– С. 78-79.
173. Злотский, С.С. Реакции циклических кеталей с диазоуксусным эфиром / С.С. Злотский, В.А. Докичев, Р.М. Султанова, А.И. Рахманкулов // Журнал общей химии.– 1998.– Т. 68, №8.– С. 1303-1304.
174. Султанова, Р.М. Катализируемое  $Rh_2(OAc)_4$  взаимодействие 1,3-диоксанов с метилдиазаацетатом / Р.М. Султанова, В.Р. Каташова, Д.А. Петров и др. // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2001.– №5.– С. 828-831.
175. Zlotsky, S.S. Experimental and calculated results of examination of diazocarbonyl compounds catalytic reactions with cyclic acetals and orthoesters – Chemistry and Computational Simulation / S.S. Zlotsky, V.A. Dokichev, R.M. Sultanova, D.A. Petrov, R. Rovito, R. Pellicciari // Butlerov Communications.– 2001.– №4.– С. 16.
176. Петров, Д.А. Реакция 2-фенил-1,3-оксатиолана с метилдиазаацетатом / Д.А. Петров, Р.М. Султанова, С.С. Злотский и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2001.– Т. 44, №3.– С. 142-143.
177. Иванова, Л.Н. Влияние имидазолиевых солей на каталитическое взаимодействие 1,3-диоксоланов с метилдиазаацетатом / Л.Н. Иванова, Р.М. Султанова, С.С. Злотский // Журнал общей химии.– 2011.– Т.81, №1.– С.110-112.
178. Ханова, М.Д. Катализируемое  $Rh_2(OAc)_4$  взаимодействие метилдиазаацетата с непредельными гетероциклическими производными карбонильных соединений / М.Д. Ханова, Р.М. Султанова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Доклады Академии наук.– 2007.– Т.414, №1.– С. 106-108.
179. Раскильдина, Г.З. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии / Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский // Известия Уфимского научного центра РАН.– 2019.– №3.– С. 5-18.
180. Шайхуллина, Г.Н. Циклические ацетали в синтезе полиоксамакроциклов / Г.Н. Шайхуллина, Р.М. Султанова, И.П. Байкова и др. // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2017.– №1.– С. 164-167.
181. Шайхуллина, Г.Н. Синтез полифункциональных O- и S-содержащих гетероциклов на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов / Г.Н. Шайхуллина, Л.И. Бородин, Р.М. Султанова // Башкирский химический журнал.– 2016.– Т. 23, №4.– С. 3-7.
182. Сахабутдинова, Г.Н. Антиоксидантная и цитотоксическая активность ряда O- и S-содержащих макроциклов / Г.Н. Сахабутдинова, Г.З. Раскильдина, С.А. Мещерякова и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2020.– Т. 63, №3.– С. 82-87.



183. Михайлова, Н.Н. Этапы исследований ион-радикальных реакций замещенных 1,3-дигетероциклоалканов / Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, В.В. Зорин // История и педагогика естествознания.– 2022. - №2-3.– С. 80-86.
184. Куковицкий, Д.М. Анион-радикалы, генерируемые из циклических ацеталей нитробензальдегида, 2-нитро-1,3-пропандиола и их гетероаналогов / Д.М. Куковицкий, В.В. Зорин, Ю.Б. Зелечонок, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, З.В. Тодрес // Журнал органической химии.– 1983.– Т.19, №1.– С. 145.
185. Тодрес, З.В. 1,3-Диоксациклоалкильные группы как заместители в ароматических молекулах и ион-радикалах / З.В. Тодрес, Д.М. Куковицкий, В.В. Зорин, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Известия АН СССР. Серия химия.– 1981.– №7.– С. 1577.
186. Куковицкий, Д.М. Восстановление 5-алкил-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов в присутствии алкоголятов натрия / Д.М. Куковицкий, В.В. Зорин, Ю.Б. Зелечонок // Химия и технология ацеталей и их гетероаналогов: тезисы докладов.– Уфа: УНИ, 1981.– С.102.
187. Рахманкулов, Д.Л. Ион-радикальные и окислительно-восстановительные реакции ацеталей в синтезе органических реактивов / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий, А.А. Касаткина.– М.: НИИТЭХИМ, 1988.– 60 с.
188. Зорин, В.В. Взаимодействие литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с п-нитробензилхлоридом / В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий, С.С. Злотский, З.В. Тодрес, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1983.– Т.19, №2.– С. 426.
189. Зорин, В.В. Взаимодействие литиевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с 2-бром-2-нитропропанолом и литиевой соли 2-нитропропана с 5-бром-5-нитродиоксаном / В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий, З.В. Тодрес // Журнал общей химии.– 1984.– Т.54, №. 4.– С. 828-833.
190. Зорин, В.В. Взаимодействие 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с литиевыми солями 5-нитро-1,3-диоксана и 2-нитропропана / В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий, С.С. Злотский // Журнал органической химии.– 1984.– Т.20, №4.– С. 864-868.
191. Зорин, В.В. Взаимодействие 5,5'-би(5-нитро-1,3-диоксанила) с метилатом натрия / В.В. Зорин, Д.М. Куковицкий, З.В. Тодрес, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1985.– Т. 21, №2.– С. 463.
192. Галеева, А.Г. Синтез 5-нитро-5-(4-нитрофенил)-1,3-тетрагидрооксазинов и 5-нитро-5-(1-арилоксиметил)-1,3-тетрагидрооксазинов и гексагидропиримидинов в реакции нуклеофильного ароматического замещения / А.Г. Галеева, В.Н. Трифонова, А.А. Касаткина, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1993.– Т. 29, №6.– С. 1228.
193. Галеева, А.Г. Синтез замещенных нитро-1,3-тетрагидрооксазинов / А.Г. Галеева, В.В. Зорин, В.Н. Трифонова, А.А. Касаткина, Л.Н. Зорина, Д.Л. Рахманкулов // Башкирский химический журнал.– 1994.– Т. 1, №4.– С. 17.
194. Рахманкулов, Д.Л. Ион-радикальные и окислительно-восстановительные превращения циклических ацеталей / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, С.С. Злотский // Химия гетероциклических соединений.– 1986.– №7.– С. 867.

195. Рахманкулов, Д.Л. Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Ф.Н. Латыпова, Р.С. Мусавиров, И.Н. Сираева.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1998.– 254 с.
196. Галеева, А.Г. Реакция перфторалкилиодидов с литиевой солью 5-нитро-3-*трет*-бутил-1,3-тетрагидрооксазина / А.Г. Галеева, Р.М. Макаева, В.В. Зорин, В.Н. Трифонова, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии.– 1998.– Т. 68, №2.– С. 280.
197. Трифонова, В.Н. Синтез 5,5-динитро-3-метилтетрагидро-1,3-оксазина и 5,5-динитро-1,3-диметилгексагидропиримидина / В.Н. Трифонова, А.Г. Галеева, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1995.– Т. 31, №11.– С. 1728.
198. Zelechonok, Y.B. Alkylation of heteroaromatic bases by  $\alpha$ -hydroxyalkyl-radicals(review) / Y.B. Zelechonok, S.S. Zlotskii, V.V. Zorin, D.L. Rakhmankulov // Chemistry of heterocyclic compounds.– 1990.– Vol. 26, №5.– С. 487-494.
199. Зорин, В.В. Гомолитическое замещение атома водорода в 2-метилхинолине на 1,3-диоксаланильный остаток / В.В. Зорин, Ю.Б. Зелечонок, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Химия гетероциклических соединений.– 1984. №1.– С. 25-28.
200. А. с. 1439101 А1 SU Способ получения 4-(1,3-диоксан-2-ил)хинальдина / Д.М. Куковицкий, Ю.Б. Зелечонок, А.Г. Галеева, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов.– Заявл. 13.04.1987; опублик. 23.11.1988.
201. Зорин, В.В. Гомолитическое алкилирование гетероароматических оснований циклическими ацетальми / В.В. Зорин, Ю.Б. Зелечонок, Д.Л. Рахманкулов // Доклады АН СССР.– 1984.– Т. 279, №2.– С. 386-389.
202. Зорин, В.В. Гомолитическое замещение атома водорода в 2-метилхинолине на 1,3-оксатиоланильный остаток / В.В. Зорин, Ю.Б. Зелечонок, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1983.– Т. 19, №3.– С. 1785-1786.
203. Rakhmankulov, D.L. Ion-radical and redox transformations of cyclic acetals (review) / D.L. Rakhmankulov, V.V. Zorin, S.S. Zlotskii // Chemistry of heterocyclic compounds.– 1986.– Т. 22, №7.– С. 685-695.
204. Zelechonok, Y.B. Homolytic alkylation of 2-methylquinoline with 18-crown-6/ Y.B. Zelechonok, V.V. Zorin, S.S. Zlotskii, D.L. Rakhmankulov // Chemistry of heterocyclic compounds.– 1985.– Vol. 21, №9.– С. 1056.
205. Михайлова, Н.Н. Реакции циклических ацеталей с элементарными соединениями / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Э.И. Гасан-заде, С.С. Злотский // Российский химический журнал.– 2022.– Т. 66, №4.– С. 49-54.
206. Волков, А.А. Превращение 1,3-диоксациклоалканов под действием диэтилалюминийгидрида и триэтилалюминия / А.А. Волков, Э.Х. Кравец, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии – 1985.– Т.58, №7.– С. 1547-1549.
207. Киладзе, Т.К. Расщепление ацеталей формальдегида алюминийорганическими соединениями / Т.К. Киладзе, И.А. Мельницкий, О.Ф. Глухова, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов, Я.М. Паушкин // Доклады Академии наук СССР.– 1987.– Т. 293, №5.– С. 1133-1137.

208. Волков, А.А. Взаимодействие ацеталей и ортоэфиров с триизобутилалюминием / А.А. Волков, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии – 1986.– Т. 22, №8.– С. 1787-1789.
209. Волков, А.А. Реакции несимметричных ортоэфиров с алюминийорганическими соединениями / А.А. Волков, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева.– 1987.– Т. 32, №3.– С. 345-346.
210. Волков, А.А. Действие алюминийорганических соединений на ортоформиаты / А.А. Волков, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии.– 1986.– Т. 56, №12.– С. 2711-2714.
211. Волков, А.А. Синтез моноэфиров гликолей / А.А. Волков, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Доклады Академии наук СССР.– 1985.– Т. 283, №5.– С. 1194-1196.
212. Волков, А.А. Относительная активность алюминийорганических соединений в реакциях с циклическими ацетальями / А.А. Волков, С.С. Злотский, Э.Х. Кравец, Д.Л. Рахманкулов // Известия ВУЗов. Серия: химия и химическая технология.– 1987.– Т. 30, №6.– С. 110-111.
213. Гафарова, Ю.Т. Катализируемое  $ZrCl_4$  расщепление этиленацеталей алюминийорганическими соединениями / Ю.Т. Гафарова, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Известия Академии наук СССР. Отделение Химия.– 1999.– №8.– С. 1550-1556.
214. Дехтярь, Т.Ф. Взаимодействие 2-монозамещенных 1,3-диоксоланов с алюминачиклопентанами / Т.Ф. Дехтярь, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, А.А. Богомазова, Н.Н. Михайлова // Нефтехимия.– 2019.– Т. 59, №6, вып. 2.– С. 825–830.
215. Дехтярь, Т.Ф. Региоселективное расщепление 2,2,4-триметил-1,3-диоксана 1-гептинилдиэтилалюминием / Т.Ф. Дехтярь, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, // Башкирский химический журнал.– 2003.– Т. 10, №3.– С. 28-29.
216. Гафарова, Ю.Т. Взаимодействие триалкилаланов с циклическими ацетальями и ортоформиатами в среде  $CH_2Cl_2$  и  $ClCH_2CH_2Cl$  / Ю.Т. Гафарова, Е.Ф. Дехтярь, Т.Ф. Дехтярь, А.А. Фатыхов, Л.В. Спирихин, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Известия Академии наук. Серия химическая – 2003.– №4 – С. 951-956.
217. Дехтярь, Т.Ф. Взаимодействие циклических ацеталей и кеталей с высшими алюминийорганическими соединениями: автореф. дисс. ... канд. хим. наук.– Уфа, 2003.– 23 с.
218. Гафарова, Ю.Т. Необычное расщепление этиленацеталей диэтилалюминийхлоридом / Ю.Т. Гафарова, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Доклады Академии наук СССР.– 1999.– Т. 368, №2.– С. 201-203.
219. Гафарова, Ю.Т. Расщепление 1,3-диоксацикланов алюминийорганическими соединениями / Ю.Т. Гафарова, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, В.А. Докичев // Башкирский химический журнал.– 2000.– Т. 7, №6 – С. 3-6.
220. Гафарова, Ю.Т. Реакции расщепления циклических ацеталей под действием алюминийорганических соединений и высокотемпературного газофазного пиролиза: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 2001.– 23 с.

221. Сунагатов, М.Ф. Реакция циклических ацеталей с этилмагниййодидом в присутствии каталитических добавок / М.Ф. Сунагатов, И.А. Мельницкий, Е.А. Кантор // Журнал общей химии.– 1997.– Т. 67, вып. 2.– С. 288-290.
222. Миронов, И.В. Взаимодействие 4-*R*-1,3-диоксациклоалканов с триэтилсиланом / И.В. Миронов, И.А. Мельницкий, И.Н. Сираева, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии.– 1982.– Т.52, №10.– С.2284-2288.
223. Михайлова, И.Ю. Реакция 1,3-диоксациклоалканов с триметилпропенилсиланом / И.Ю. Михайлова, И.А. Мельницкий, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор // Журнал органической химии.– 1991.– Т. 27, вып. 4.– С. 827-830.
224. Миронов, И.В. Гидроксиллирование 4-фенил-1,3-диоксана / И.В. Миронов, И.А. Мельницкий, И.Н. Сираева, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал прикладной химии.– 1982.– Т.55, №11.– С.2538-2542.
225. Кирилук, Б.А. Взаимодействие тиоацеталей с триэтилсиланом в присутствии кислот Льюиса и восстановленного никеля / Б.А. Кирилук, И.А. Мельницкий, Н.М. Голуб, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1987.– №9.– С. 1981-1985.
226. Мельницкий, И.А. Реакция тиолов и дитиоацеталей с триэтилсиланом / И.А. Мельницкий, Б.А. Кирилук, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Журнал общей химии.–1983.– Т. 53, №9.– С. 2144-2245.
227. Киладзе, Т.К. Расщепление 1,3-оксатиолонов диизобутилалюминийгидридом / Т.К. Киладзе, И.А. Мельницкий, Б.А. Кирилук, В.В. Дворянчиков, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов // Химия гетероциклических соединений.– 1987.– №4.– С. 563-567.
228. Хлебникова, Т.Д. Взаимодействие азотсодержащих гетероаналогов ацеталей с триэтилсиланом / Т.Д. Хлебникова, И.А. Мельницкий, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Ю.Н. Попов, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1990.– Т. 26, вып. 8.– С. 1769-1775.
229. Киладзе, Т.К. Региоселективное расщепление 1,3-оксазациклопентанов на восстановительном никеле/ Т.К. Киладзе, Т.Д. Гальцева, И.А. Мельницкий, Р.А. Караханов, Е.А. Кантор // Журнал органической химии.– 1985.– Т. 21, №7.– С. 1584.
230. Хлебникова, Т.Д. Влияние природы катализатора на реакцию гидросиланолиза циклических аминокеталей / Т.Д. Хлебникова, Е.И. Покало, Е.А. Кантор // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.– 2000.– Т.43, вып. 4.– С. 145-146.
231. Алтунина, Л.К. Увеличение нефтеотдачи месторождений на поздней стадии разработки физико-химическими методами / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов // Нефть. Газ. Новации.– 2013.– №8 (175).– С. 18-25.
232. Птицин, Н.П. Методы увеличения нефтеотдачи на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов / Н.П. Птицин, Р.В. Сырятов, А.С. Касимов // Новая наука: Стратегии и векторы развития.– 2015.– №6-2.– С. 129-131.
233. Коршунов, Н.В. Методы увеличения нефтеотдачи на нефтяных месторождениях: преимущества и недостатки, область применения / Н.В. Коршунов // Современные инновации.– 2019. - №6 (34).– С. 16-18.

234. Павельева, О.Н. Применение современных методов увеличения нефтеотдачи на примере месторождений центра Оренбургской области // Труды Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – Нефтегазовому региону».– Тюмень, 2015.– С. 118-122.
235. Султанов, Ш.Х. Структура запасов и перспективы увеличения нефтеотдачи месторождений Дюртюлинской группы с применением микробиологических методов / Ш.Х. Султанов, В.Е. Андреев // Труды 3-ей международной конференции по химии нефти.– Уфа, 1997.– С. 15-16.
236. Беляева, А.С. Хронология развития и применения методов увеличения нефтеотдачи пластов на примере месторождений республики Башкортостан / А.С. Беляева, А.А. Никитина, Р.В. Кунакова, Э.М. Мовсумзаде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2016.– Т.59, №4.– С. 88-93.
237. Воробьев, А.Е. Повышение нефтеотдачи на основе кислотной обработки продуктивного пласта / А.Е. Воробьев, К.Е. Щесняк // Вестник Атырауского университета нефти и газа им. С. Утебаева.– 2019.– №2 (50).– С. 7-19.
238. Банникова, О.Ю. Совершенствование технологии приготовления и применения буровых растворов на основе сухих полимерных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Бугульма, 2015.– 22 с.
239. Михайлова, Н.Н. Успехи и достижения научной школы академика АН Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова в области прикладной и нефтепромысловой химии / Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология.– 2021.– Т.11, №1(36).– С.136-146.
240. А.с. №1027373 А1 СССР. Реагент для очистки призабойной зоны терригенных пластов в газовых скважинах / О.В. Пешкин, В.И. Мархасин, В.И. Павлюченко, С.С. Злотский, У.Б. Имашев, Д.Л. Рахманкулов, А.У. Бакиров, Р.Г. Шагиев // Опубл. в 1983.
241. Шарафиева, Р.Р. Разработка композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений методами математического планирования эксперимента / Р.Р. Шарафиева, Н.Н. Умарова // Вестник Технологического университета.– 2018.– Т. 21, №5.– С. 182-186.
242. А.с. №1609980 А1 СССР. Микроэмульсия для вытеснения нефти / О.В. Пешкин, В.И. Павлюченко, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, Д.З. Шаихов, 1990.
243. Ты, Т.Н. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений воздействием различных кислотно-щелочных систем на газожидкостный поток / Т.Н. Ты, М.М. Велиев, В.З. Ле // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2014.– №2 (96).– С. 97-106.
244. Патент №2552434 С1 РФ. Состав для удаления отложений из нефтяных скважин и призабойной зоны пласта / Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Н.И. Родионова, 2015.
245. А.с. №1283359 А1 СССР. Способ обработки призабойной зоны водонагнетательных скважин / О.В. Пешкин, В.И. Павлюченко, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, В.И. Мархасин, А.У. Бакиров, Ф.М. Нагаев // 1987.

246. Пешкин, О.В. Экспериментальное обоснование применения ацеталей для увеличения приемистости водонагнетательных скважин разрезающих рядов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1983.– 25 с.
247. А.с. №655715 А1 СССР. Состав для удаления смолисто-асфальтовых отложений / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, У.М. Байков, Ш.С. Гарифуллин, Р.Х. Хазипов, Н.Н. Силищев, И.Л. Рахманкулов, 1979.
248. А.с. №707954 А1 СССР. Состав для удаления смолисто-асфальтовых отложений / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, У.М. Байков, Ш.С. Гарифуллин, Р.Х. Хазипов, Н.Н. Силищев, 1980.
249. А.с. №62700 А1 СССР. Реагент для удаления смолисто-асфальтовых отложений / Д.Л. Рахманкулов, У.Б. Имашев, Р.Х. Хазипов, Н.Н. Силищев, В.Я. Щекотуров, 1979.
250. А.с. №715602 А1 СССР. Реагент для удаления асфальто-смолистых и парафинистых отложений / Р.Х. Хазипов, Д.Л. Рахманкулов, А.М. Сыркин, Е.А. Кантор, Н.А. Романов, 1980.
251. А.с. №730784 А1 СССР. Реагент для удаления смолисто-асфальтовых и парафинистых отложений / У.Б. Имашев, Р.Х. Хазипов, М.Г. Герасимов, С.А. Агишева, Д.Л. Рахманкулов, 1980.
252. А.с. №791942 А1 СССР. Реагент для удаления асфальтосмолистых и парафинистых отложений / У.М. Байков, Ш.С. Гарифуллин, Р.Х. Хазипов, Н.Н. Силищев, Ю.Д. Морозов, Д.Л. Рахманкулов, А.М. Сыркин, Е.А. Кантор, 1980.
253. А.с. №651119 А1 СССР. Состав для удаления асфальто-смолистых и парафинистых отложений / У.М. Байков, Ш.С. Гарифуллин, Р.Х. Хазипов, Н.Н. Силищев, Д.Л. Рахманкулов, А.М. Сыркин, Е.А. Кантор, 1979.
254. Рыбальченко, Ю.М. Разработка промывочной жидкости для бурения разведочных скважин в осложненных условиях: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– М., 2009.– 23 с.
255. А.с. №1303604 А1 СССР. Буровой раствор / Г.В. Конесев, М.Р. Мавлютов, Д.Л. Рахманкулов, В.Р. Рахматуллин, Г.К. Чуктуров, Р.Р. Хабибуллин, И.П. Павлов, 1987.
256. А.с. №1379303 А1 СССР. Промывочная жидкость / А.И. Спивак, М.Р. Мавлютова, Д.Л. Рахманкулов, Г.В. Конесев, С.С.Злотский, 1988.
257. А.с. №666194 А1 СССР. Промывочная жидкость / А.И. Спивак, М.Р. Мавлютова, Д.Л. Рахманкулов, Г.В. Конесев, С.С. Злотский, 1979.
258. А.с. №514011 А1 СССР. Стимулятор растворения гипсово-углеводородных отложений / Д.Л. Рахманкулов, М.А. Молявко, В.Т. Пименова, С.Т. Кочинашвили, 1976.
259. Булдакова, Н.С. Формирование подходов к подбору бактерицидов для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий / Н.С. Булдакова, Н.В. Новикова, Г.В. Фахриева, А.Ю. Жуков, А.Р. Газизянова // Нефтепромысловое дело.– 2020.– №6 (618).– С. 68-72.
260. А.с. №812742 А1 СССР. Реагент для предотвращения роста сульфатвосстанавливающих бактерий / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.В. Зорин, Р.Х. Хазипов, О.И. Матыцина, Т.П. Котова, А.А. Лапшова, 1981.

261. А.с. №988776 А1 СССР. Реагент для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.В. Зорин, В.И. Вавер, А.М. Беклемишева, Г.К. Каратаева, В.Н. Узикова, 1983.
262. А.с. №739218 А1 СССР. Реагент для предотвращения роста сульфатвосстанавливающих бактерий / Р.Х. Хазипов, Р.Н. Хлесткин, Д.Л. Рахманкулов, А.М. Сыркин, Е.А. Кантор, Н.В. Плошкина, Н.А. Романов, 1980.
263. А.с. №986865 А1 СССР. Реагент для подавления сульфатвосстанавливающих бактерий / А.А. Лапшова, В.В. Зорин, В.Н. Узикова, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, 1983.
264. А.с. №1211258 А1 СССР. 3-Циклогексил-5-хлорметил-1,3-оксазолидин в качестве бактерицида для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий и способ его получения/ Е.С. Курмаева, О.Б. Чалова, Р.Х. Хазипов, Т.К. Киладзе, Е.А. Кантор, Д.Л. Рахманкулов, 1986.
265. Козлова, Л.С. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л.С. Козлова, С.В. Сибилева, Д.В. Чесноков, А.Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии.– 2015.– №2.– С. 67-75.
266. Солоп, Г.Р. Ингибиторы механохимической коррозии нефтяного оборудования / Г.Р. Солоп, С.Ю. Шавшукова, Д.Е. Бугай, С.С. Злотский // Нефтегазовое дело.– 2016.– Т. 15, №2.– С. 188-193.
267. Кистяковский, В.А. Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с ней.– М.-Л.: Гос. науч.-техн. изд-во, 1931.– 12 с.
268. Гутман, Э.М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук.– М.: Недра, 1988.– 200 с.
269. Гутман, Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии.– М.: Металлургия, 1981.– 232 с.
270. Мамлиева, А.В. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // НефтеГазоХимия.– 2020.– №1.– С. 30-33.
271. Вильданов, Ф.Ш. Химия ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова / Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Чанышев, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский.– Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2015.– 272 с.
272. Габитов, А.И. Разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии комплексного действия как одно из приоритетных направлений мирового научно-технического прогресса / А.И. Габитов, Д.Е. Бугай, Л.З. Рольник, Л.К. Кузнецов // Башкирский химический журнал.– 2009.– Т.16, №2.– С. 190-192.
273. Солоп, Г.Р. Разработка органических ингибиторов коррозии оборудования нефтяных производств / Г.Р. Солоп, С.Ю. Шавшукова, А.И. Габитов, Д.Е. Бугай, С.С. Злотский // Вестник Академии наук Республики Башкортостан.– 2015.– Т. 20, №4 (80).– С. 74-82.
274. Терегулова, Г.Т. Синтез полифункциональных циклических ацеталей на основе 4-гидроксиметил- и 4-хлорметил-1,3-диоксоланов в условиях межфазного катализа: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УГНТУ, 1989.– 23 с.

275. Патент №2083720РФ. Ингибитор в сероводородсодержащих минерализованных средах / Д.Е. Бугай, А.Б. Лаптев, М.В. Голубев, Ф.Н. Латыпова, В.Ф. Голубев, Д.Л. Рахманкулов // Опубл. 10.07.1997.
276. Бугай, Д.Е. Механизм защитного действия ингибиторов стресс-коррозии класса ацеталей / Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, А.Б. Лаптев, М.В. Голубев, Д.Л. Рахманкулов // Башкирский химический журнал.– 1994.– Т.1, № 2.– С. 28-31.
277. Булатова, О.Ф. Синтез замещенных 5-хлорметил-1,3-оксазолидинов / О.Ф. Булатова, Н.А. Романов, О.Б. Чалова, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1994.– Т. 30, №1.– С. 55-58.
278. Романов, Н.А. Синтез 1,3-оксазинов, оксазолидинов из олефиновых соединений / Н.А. Романов, Г.Р. Талипова, М.В. Ханченко и др. // Основной органический синтез и нефтехимия.– Ярославль: Изд-во Яросл. политехн. ин-та, 1990.– С. 118-130.
279. Хлебникова, Т.Д. Реакции восстановительного расщепления азотсодержащих гетероаналогов ацеталей. 2. Взаимодействие азотсодержащих аналогов ациклических ацеталей с триэтилсианом / Т.Д.Хлебникова, И.А.Мельницкий, Е.И.Покало, Е.А. Кантор // Башкирский химический журнал.– 2000.– Т.7, №2.– С. 23-27.
280. Рахманкулов, А.И. Взаимодействие метилового эфира диазоуксусной кислоты с циклическими ацетальями: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 1998.– 17 с.
281. Бугай, Д.Е. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства СЖК / Д.Е. Бугай, Л.Е. Каштанова, А.Б. Лаптев, М.В. Голубев и др. // Башкирский химический журнал.– 1998.– Т. 5, №4.– С. 58-61.
282. Бугай, Д.Е. О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали / Д.Е. Бугай, М.В. Голубев, А.Б. Лаптев, Н.К. Ляпина, И.В. Голубева, Д.Л. Рахманкулов // Башкирский химический журнал.– 1996.– Т. 3, №4.– С. 59-63.
283. Рахимкулов Р.А. Разработка технологии производства ингибиторов коррозии на основе альдегидов и аминов: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2005.– 171 с.
284. Лаптев, А.Б. Ингибирующая способность силиловых эфиров, кето-и спиродиоксанов при стресс-коррозии сталей в сероводородных среда / А.Б. Лаптев, Д.Е. Бугай, М.В. Голубев, Д.Л. Рахманкулов // Башкирский химический журнал.– 1996.– Т. 3, №4.– С. 56-68.
285. Бугай, Д.Е. Ингибирующая способность комплексов, включающих азотсодержащие соединения и соли переходных металлов / Д.Е. Бугай, Ю.Н. Яханова, А.Б. Лаптев, Д.Л. Рахманкулов, Ф.А. Селимов, М.В. Голубев // Башкирский химический журнал.– 1998.– Т. 5, №3.– С. 51-53.
286. Рахманкулов, Д.Л. Современная техника и технология защиты от коррозии / Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов, М.В. Кузнецов.– М.: Интер, 2005.– 408 с.
287. Рахманкулов, Д.Л. Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций. Т. 2. Электрохимическая защита от коррозии в примерах и расчетах / Д.Л. Рахманкулов, М.В. Кузнецов, Н.А. Гафаров, В.Н. Зенцов, А.М. Кузнецов.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2003.– 160 с.



288. Рахманкулов, Д.Л. Ингибиторы коррозии. Т. 3. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии / Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов, Н.А. Гафаров, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, Ф.Н. Латыпова.– М.: Интер, 2005.– 346 с.
289. Миракян, С.М. Ингибиторы коррозии на основе некоторых карбо- и гетероциклических соединений: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2018.– 24 с.
290. Рахманкулов, Д.Л. Ингибиторы коррозии. Т. 4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, А.А. Гоник, Р.Ж. Ахияров, А.А. Калимуллин.– М.: Интер, 2007.– 624 с.
291. Икрина, М.А. Регуляторы роста и развития растений. Т. 1. Стимуляторы / М.А. Икрина, А.М. Колбин.– М.: Химия, 2004.– 696 с.
292. Казакова, А.Н. Гербицидная активность замещенных гем-дихлорциклопропанов / А.Н. Казакова, В.М. Кузнецов, Л.Р. Мусавирова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, Т.П. Мудрик, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т.20, №1.– С. 8-10.
293. Богомазова, А.А. Гербицидная активность некоторых кислородсодержащих соединений / А.А. Богомазова, А.Р. Шириязданова, В.М. Кузнецов, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2010.– Т.17, №3.– С. 33-35.
294. Тимофеева, С.А. Гербицидная активность ряда замещенных циклических ацеталей / С.А. Тимофеева, Э.Х. Гиниятуллина, В.М. Кузнецов, Е.А. Удалова, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2011.– Т.18, №3.– С. 71-73.
295. Казакова, А.Н. Цитотоксичность замещенных 1,3-диоксациклоалканов / А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т.20, №4.– С. 40-42.
296. Удалова, Е.А. Научная школа Д.Л. Рахманкулова «История науки и техники» и ее вклад в изучение истории Республики Башкортостан / Е.А. Удалова, Ф.Н. Латыпова, Р.М. Мазитов, С.Ю. Шавшукова // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела. Материалы XV Международной научной конференции.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2017.– С. 3-4.
297. Рахманкулов, Д.Л. Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов. Кн. 1. Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов базового ассортимента / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Удалова, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Рябенко, Р.Р. Чанышев.– М.: Химия, 2002.– 120 с.
298. Рахманкулов, Д.Л. Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов. Кн. 2. Исторические аспекты разработки и производства химических реактивов заказного ассортимента / Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Удалова, Р.Р. Чанышев, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Рябенко, Р.Р. Чанышев.– М.: Химия, 2001.– 136 с.
299. Рахманкулов, Д.Л. Этапы развития ремесел и науки с древнейших времен до начала XII века / Д.Л. Рахманкулов, Ф.Б. Кимсанова, Ф.Н. Латыпова.– М.: Химия, 2008.– 428 с.

300. Хусейнов, К. Естественнонаучные воззрения мыслителей средневекового Востока / К. Хусейнов, Б.Х. Кимсанов, Д.Л. Рахманкулов.– Душанбе: Ирфон, 2003.–132 с.
301. Хусейнов, К. Истоки химических знаний в средневековом Востоке / К. Хусейнов, Б.Х. Кимсанов, Д.Л. Рахманкулов.– Душанбе: Ирфон, 2003.– 120 с.
302. Куангалиев, З.А. Очерки по истории развития нефтяной промышленности в Западном Казахстане / З.А. Куангалиев, Т.П. Сериков, Д.Л. Рахманкулов, Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрутдинов.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2005.– 160 с.
303. Рахманкулов, Д.Л. У истоков создания нефтяного дела России.– М: Интер, 2008.– 344 с.
304. Рахманкулов, Д.Л. История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан. Т. 1. Основные процессы и продукты предприятий нефтехимического комплекса / Д.Л. Рахманкулов, Б.У. Имашев, У.Б. Имашев, Ю.К. Дмитриев.– М.: Интер, 2007.– 398 с.
305. История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан. Т.2: Стерлитамакское ЗАО «Каустик» (предпосылки создания, начальные этапы становления) / под общ. ред. Д.Л. Рахманкулова.– М.: Интер, 2006.– 200 с.
306. Рахманкулов, Д.Л. История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан. Т. 3. Исторические этапы создания, становления и развития производственного комплекса по получению хлорорганических продуктов в составе Стерлитамакского химического завода / Д.Л. Рахманкулов, Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, Ф.И. Афанасьев, Ф.Ш. Вильданов, С.В. Денисов.– М.: Интер, 2008.– 248 с.
307. Рахманкулов, Д.Л. История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан. Т. 4. Технологические особенности производственного комплекса хлорорганических продуктов на Стерлитамакском ОАО «Каустик» / Д.Л. Рахманкулов, Ю.К. Дмитриев, Я.М. Абдрашитов, Ф.И. Афанасьев, Ф.Ш. Вильданов, С.В. Денисов.– М. Интер, 2008.– 480 с.
308. Рахманкулов, Д.Л. История возникновения, становления и развития высшего нефтяного образования и науки в России. Т. 1. История возникновения, становления и развития первых высших учебных заведений нефтегазового профиля в России (1930–1950 гг.).– М.: Интер, 2007.– 572 с.
309. Рахманкулов, Д.Л. История возникновения, становления и развития высшего нефтяного образования и науки в России. Т. 3. История высшего химико-технологического образования и науки в Республике Башкортостан (1941-1965 гг.) / Д.Л. Рахманкулов, Р.М. Мазитов, Ф.Н. Латыпова.– М.: Интер, 2008.– 632 с.
310. Рахманкулов, Д.Л. История возникновения, становления и развития высшего нефтяного образования и науки в России. Т. 2. Защита от коррозии в деятельности высшего учебного заведения нефтяного профиля / Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов, А.И. Габитов, Р.Р. Чанышев.– М.: Интер, 2007.– 392 с.

311. Рахманкулов, Д.Л. Руководители Уфимского нефтяного института – Уфимского государственного нефтяного технического университета / Д.Л. Рахманкулов, Ф.Н. Латыпова, Ф.Ш. Вильданов, Р.М. Мазитов.– М.: Интер, 2008.– 272 с.
312. Рахманкулов, Д.Л. Деятельность Московского нефтяного института имени академика И.М. Губкина и его филиалов в период Великой Отечественной войны в последующие годы в Республике Башкортостан / Д.Л. Рахманкулов, А.Х. Аглиуллин, Б.У. Имашев.– Уфа: Изд-во «Реактив», 2005.– 228 с.
313. Д.Л. Рахманкулов – выдающийся ученый и организатор науки и образования / Ф.Ш. Вильданов, С.С. Злотский, Ф.Н. Латыпова, Р.М. Мазитов, Е.А. Удалова, С.Ю. Шавшукова.– М.: Интер, 2009.– 488 с.
314. Патент №2584008 С1 РФ Способ получения 2-этил-1,3-диоксоланов / С.С. Злотский, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова, Г.З. Раскильдина // Оpubл. 20.05.2016, бюл. №14.
315. Патент №2621344 С1 РФ Способ получения циклических ацеталей / С.С. Злотский, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова, Г.З. Раскильдина, Э.Р. Низаева, Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, Э.Г. Теляшев // Оpubл. 02.06.2017, бюл. №16.
316. Михайлова, Н.Н. Дигалогенкарбенирование 2-(1-пропенил)-1,3-диоксолана / Н.Н. Михайлова, Э.Х. Гиниятуллина, С.С. Злотский // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.– 2010.– Т.53., вып. 5.– С. 14-18.
317. Патент 2494097 С1 РФ Способ получения 2-(дихлорметил)-2-(гем-дихлорциклопропил)-1,3-диоксациклоалканов / С.С. Злотский, Н.Н. Михайлова, А.А. Богмазова, А.Н. Казакова // Оpubл. 27.09.2013, бюл. №27.
318. Старков, М.О. Конденсация галоид-гем-дихлорциклопропанов с этилмалонатом / М.О. Старков, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, Ю.А. Карнаухов, С.С. Злотский, Г.О. Торосян // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т.19, №3.– С. 89-91.
319. Патент №2538607 С1 РФ Способ получения цис-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов / С.С. Злотский, А.Н. Казакова, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова, Д.И. Никитин // Оpubл. 10.01.2015, бюл. №1.
320. Вильданова, З.Р. Синтезы на основе *цис*-2-бутен-1,4-диола / З.Р. Вильданова, Э.К. Аминова, В.Д. Байбулатова, А.Н. Казакова, Г.О. Торосян, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т.19, №3.– С. 5-7.
321. Злотский, С.С. Превращения замещенных *гем*-дихлорциклопропанов под действием фенолов / С.С. Злотский, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, А.Н. Казакова // Известия УНЦ РАН.– 2012.– №2.– С.16-20.
322. Патент №2430903 С1 РФ Способ получения замещенных фенолов, содержащих *гем*-дихлорциклопропильный заместитель / С.С. Злотский, Е.А. Клетер, Н.Н. Михайлова // Оpubл. 10.10.2011, бюл. №28.
323. Патент №2440966 С1 РФ Способ получения метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов / С.С. Злотский, Н.Н. Михайлова, А.Н. Казакова // Оpubл. 27.01.2012, бюл. №3.

324. Аминова, Э.К. О-алкилирование фенолов хлоралкил-гем-дихлорциклопропанами / Э.К. Аминова, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т.20, №2.– С. 106-109.
325. Кинжалов, М.А. Синтез хлорметил-гем-дихлорциклопропанов / М.А. Кинжалов, Н.Н. Михайлова // Башкирский химический журнал.– 2015.– Т.22, №1.– С. 69-71.
326. Патент №2550513 С1 РФ Способ получения хлоридов бициклических аминов / С.С. Злотский, А.Н. Казакова, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова, Э.К. Аминова // Опубл. 10.05.2015, бюл. №13.
327. Патент №2620268 С1 РФ Способ получения циклопропилкарбоновых кислот / С.С. Злотский, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова, Г.З. Раскильдина // Опубл. 24.05.2017, бюл. №15.
328. Патент № 2525549 С1 РФ Способ получения 1,3-диоксоланов, содержащих гем-дихлорциклопропильный заместитель / С.С. Злотский, Ф.Н. Латыпова, А.Н. Казакова, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова // Опубл. 20.08.2014, бюл. №23.
329. Патент №2537320 С1 РФ Способ получения 5-(хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксанов / С.С. Злотский, А.Н. Казакова, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова // Опубл. 10.01.2015, бюл. №1.
330. Киреев, И.Р. Синтез 5,5-бис(алкоксиметил)-1,3-диоксанов / И.Р. Киреев, Е.А. Кантор, Р.Б. Валитов, Д.Л. Рахманкулов // Журнал органической химии.– 1981.– Т.17, Вып. 7.– С. 1536-1539.
331. Патент №2596623 С1 РФ Способ получения 1,4-диоксанкарбоксилатов / Р.М. Султанова, С.С. Злотский, С.А. Красько, Н.Н. Михайлова // Опубл. 10.09.2016, бюл. №25.
332. Михайлова, Н.Н. Синтез циклических ацеталей, содержащих фенольные фрагменты, и их антиоксидантная активность / Н.Н. Михайлова, С.А. Тимофеева, Е.М. Плисс // Башкирский химический журнал.– 2014.– Т.21, №1.– С. 9-12.
333. Плисс, Е.М. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью / Е.М. Плисс, Р.Р. Сафиуллин, С.С. Злотский // Lap Lambert Academic Publishing GmbH and Co, 2012.– 140 p.
334. Казакова, А.Н. Цитотоксичность замещенных 1,3-диоксациклоалканов / А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал – 2013.– Т.20, №4.– С. 40-42.
335. Богомазова, А.А. Гербицидная активность некоторых кислородсодержащих соединений / А.А. Богомазова, А.Р. Шириязданова, Н.Н. Михайлова, В.М. Кузнецов, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал – 2010.– Т.17, №3.– С. 33-35.
336. Казакова, А.Н. Гербицидная активность замещенных гем-дихлорциклопропанов / А.Н. Казакова, В.М. Кузнецов, Л.Р. Мусавирова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, Т.П. Мудрик, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал – 2013.– Т.20, №1.– С. 8-10.

337. Патент №2503670 С1 РФ Способ получения сложного эфира монохлоруксусной кислоты, содержащего 1,3-диоксановый заместитель / С.С. Злотский, Э.Х. Гиниятулина, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова // Оpubл. 10.01.2014, бюл. №1.
338. Куликова, И.А. Производные циклических ацеталей и циклопропанов как компоненты антиокислительных присадок к маслам и полимерам / И.А. Куликова, Н.Н. Михайлова, В.Ф. Валиев, А.А. Богомазова // Башкирский химический журнал – 2017.– Т.24, №1.– С. 40-43.
339. Патент №2536687 С1 РФ Способ получения 3-(хлорметил)-3-(алкоксиметил)оксетанов / Злотский С.С., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Никитин Д.И. // Оpubл. 27.12.2014, бюл. №36.
340. Патент №2644356 С1 РФ Способ получения спиро-гем-дихлорциклопропилмалонатов / С.С. Злотский, С.А. Красько, Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова, Ю.Г. Борисова // Оpubл. 09.02.2018, бюл. №4.
341. Патент №2722163 С1 РФ Способ получения простых эфиров гем-дихлорцикло-пропилалканолов / С.С. Злотский, С.А. Красько, Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова, А.В. Байбуртли // Оpubл. 27.05.2020, бюл. №15.
342. Патент №2682255 С1 РФ Способ получения 2-[(аллилокси)метил]-6-метил-1,4-диоксана / С.С. Злотский, С.А. Красько, Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова // Оpubл. 18.03.2019, бюл. №8.
343. Патент №2654065 С1 РФ Способ получения N-оксиметиламинов / С.С. Злотский, С.А. Красько, Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова, С.М. Миракян // Оpubл. 16.05.2018, бюл. №14.
344. Миракян, С.М. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов / С.М. Миракян, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай, Г.З. Раскильдина // Башкирский химический журнал – 2017.– Т.24, №2.– С. 42-45.
345. Голованов, А.А. Синтез циклических ацеталей карбонильных соединений ацетиленового ряда / А.А. Голованов, Г.З. Раскильдина, В.В. Бекин, А.С. Бунев, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский // Изв. АН. Сер. хим.– 2016.– Т. 65, №7.– С. 1757-1760.
346. Злотский, С.С. Синтез 1,3-диоксациклан-2-илзамещенных 1,2,3-триазолов / С.С. Злотский, Г.З. Раскильдина, А.А. Голованов, А.А. Бормотин, В.В. Бекин // Доклады Академии наук.– 2017.–Т. 472, №1.– С. 43-46.
347. Лукичева, С.А. Синтез и некоторые превращения циклических ацеталей пропаргилового альдегида / С.А. Лукичева, А.А. Голованов, Я.А. Начкебия, В.В. Бекин, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский // Журнал общей химии.– 2018.– Т. 88, №2.– С. 333-337.
348. Соков, С.А. Трехкомпонентная реакция диметилмалоната,  $\alpha$ -ацетиленовых альдегидов и аминов: синтез пушпульных бута-1,3-диенов / С.А. Соков, И.С. Один, С.С. Злотский, А.А. Голованов // Журнал органической химии.– 2020.– Т. 56, №10.– С. 1590-1597.
349. Один, И.С. Синтез новых N-ацил-1,2,3-триазольных халконов и определение их антибактериальной активности / И.С. Один, S. Cao, D. Hughes, Э.В.

- Замаратский, Ю.П. Зарубин, П.П. Пурыгин, А.А. Голованов, С.С. Злотский // Доклады академии наук. - 2020.– Т. 492-493, №1.– С. 31-34.
350. Соков, С.А. Новый синтез ениновых дикарбоновых кислот / С.А. Соков, С.С. Злотский, А.В. Вологжанина, А.А. Голованов // Доклады академии наук.– 2022.– Т.504.– С. 24-28.
351. Голованов, А.А. Сопряженные ениноны: получение, свойства и применение в органическом синтезе / А.А. Голованов, И.С. Один, С.С. Злотский // Успехи химии.– 2019. - Т. 88, №3.– С. 280-318.
352. Вождаева, М.Ю. Газовая хроматография с атомно-эмиссионным детектированием – универсальный метод для исследования органических соединений – загрязнителей воды / М.Ю. Вождаева, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор // Башкирский химический журнал.– 2003.– Т. 10, №1.– С. 92-94.
353. Вождаева, М.Ю. Использование газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием для определения органических загрязняющих компонентов воды / М.Ю. Вождаева, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор // Журнал аналитической химии.– 2007.– Т.62, №11.– С. 1186-1191.
354. Патент №339939 С1 РФ. Способ определения эффективности очистки воды при водоподготовке от органических соединений ограниченной летучести / В.С. Гордиенко, Л.И. Кантор, Л.Г. Цыпышева, М.Ю. Вождаева, Е.А. Кантор, И.А. Мельницкий, Н.В. Труханова // Опубл. 27.11.2008. бюл. №33.
355. Холова, А.Р. Совместное определение фталатов и ограниченно-летучих соединений других классов в воде / А.Р. Холова, М.Ю. Вождаева, Л.И. Кантор, Е.В. Труханова, И.А. Мельницкий, Е.А. Кантор // Башкирский химический журнал.– 2011.– Т. 18, №4.– С.283-284.
356. Хасанова, З.Р. Продукты хлорирования и окисления, образующиеся из 1,2,4-триметилбензола в водной среде под действием диоксида хлора / З.Р. Хасанова, М.Ю. Вождаева, Н.Н. Кабальнова, Е.А. Кантор // Журнал прикладной химии.– 2007.– Т.80, вып. 7.– С. 1135-1140.
357. Вождаева, М.Ю. Влияние хлорирования на состав ограниченно-летучих органических загрязнителей воды / М.Ю. Вождаева, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор // Экологические проблемы химии и технологии.– 2004.– Т.77, вып. 6.– С. 952-955.
358. Труханова, Е.В. Исследование влияния галогенуксусных кислот на результаты определения тригалометанов в воде / Е.В. Труханова, М.Ю. Вождаева, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор, И.А. Мельницкий // Экология и промышленность России.– 2011.– №2. - С. 2-6.
359. Холова, А.Р. Определение источников загрязнения водных объектов нефтепродуктами по оценке времени их контакта с водой / А.Р. Холова, М.Ю. Вождаева, Л.И. Кантор, Л.Н. Гагарина, Е.А. Кантор, И.А. Мельницкий // Экология и промышленность России.– 2011.– №8.– С. 51-53.
360. Вагнер, Е.В. Оценка содержания суммарного ароматического углерода в органическом веществе природной и питьевой воды г. Уфы / Е.В. Вагнер, А.И. Константинов, Л.И. Кантор, И.В.Перминова, М.Ю. Вождаева, И.А.

- Мельницкий, Е.А. Кантор // Экология и промышленность России.– 2011.– №11.– С. 36-39.
361. Патент №2484457 С2 РФ. Способ определения загрязнения воды бензинами / Л.И. Кантор, В.С. Гордиенко, Л.Г. Цыпышева, Л.Н. Гагарина, М.Ю. Вождаева, И.А. Мельницкий, Н.В. Труханова // Опубл. 20.08.2008. бюл. №23.
362. Патент №2331874 С2 РФ. Способ определения загрязненности воды дизельным топливом / Л.И. Кантор, В.С. Гордиенко, А.Р. Холова, М.Ю. Вождаева, Е.А. Кантор, И.А. Мельницкий, Н.В. Труханова // Опубл. 27.08.2012. бюл. №16.
363. Вождаева, М.Ю. Методология организации экологического мониторинга ограниченно-летучих органических соединений в воде (на примере промышленно-развитого региона): автореф. дис. ... докт. хим. наук.– М., 2015.– 52 с.
364. Вождаева, М.Ю. Влияние сезонной динамики и реагентной обработки на качество растворенного органического вещества водоисточников и питьевой воды г. Уфы / М.Ю. Вождаева, Е.В. Вагнер, Л.И. Кантор, А.И. Константинов, И.В. Перминова, Е.А. Кантор, Н.В. Труханова, И.А. Мельницкий // Вестник МГУ. Серия 2. Химия.– 2016.– Т. 57, №5.– С. 67-73.
365. Вождаева, М.Ю. Обобщенные показатели загрязненности р. Уфа органическими соединениями / М.Ю. Вождаева, Л.Г. Цыпышева, Н.В. Труханова, Л.Н. Мартыненко, Л.И. Кантор // Водоснабжение и сан. техника.– 2001.– №5.– С. 13-14.
366. Вождаева, М.Ю. Основные классы органических соединений техногенного происхождения в воде водоисточников г. Уфы / М.Ю. Вождаева, В.И. Сафарова, Л.И. Кантор, Е.А. Парамонов, Г.И. Теплова, Л.Г. Цыпышева, Е.А. Кантор // Химия и технология воды.– 2004.– №1.– С. 78-81.
367. Курамшин, Э.М. Окисление и стабилизация дизельных топлив / Э.М. Курамшин, У.Б. Имашев.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995.– 141 с.
368. Бежан, Д.И. Окисление и стабилизация дизельных топлив с низким содержанием серы: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа, 2002.– 24 с.
369. Курамшин, Э.М. Окисление дизельного топлива в присутствии металлической меди / Э.М. Курамшин, О.Б. Зворыгина, В.К. Гумерова, Р.Ф. Халимов, У.Б. Имашев // Журнал прикладной химии.– 2003.– Т. 76, Вып. 1.– С. 143-145.
370. Курамшин, Э.М. Каталитическое воздействие соединений переходных металлов на окисление дизельного топлива / Э.М. Курамшин, У.Б. Имашев // Башкирский химический журнал.– 2011.– Т. 18, №2.– С. 15-20.
371. Курамшин, Э.М. Композиционная присадка для малосернистых дизельных топлив / Э.М. Курамшин, У.Б. Имашев // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т. 19, №3.– С. 8-11.
372. А. с. №1648951 А1 СССР. 4-Изопропилтиометил-1,3-дителиолан-2-тион в качестве катализатора разложения гидропероксида кумола до ацетона и фенола/ Р.Ф. Иштеев, О.Б. Зворыгина, В.К. Гумерова, Э.М. Курамшин, С.М. Калашникова, У.Б. Имашев, 1991. бюл. №18.

373. А. с. №1567571 А1 СССР. Изопропил-2-метоксиэтилтретиокарбонат в качестве катализатора разложения гидроперекиси кумола / Р.Ф. Иштеев, О.Б. Зворыгина, В.К. Гумерова, Э.М. Курамшин, С.М. Калашникова, У.Б. Имашев, 1990. Бюл. №20.
374. Михайлова, Н.Н. Научное наследие кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов, Е.А. Удалова // История науки и техники.– 2022. - №3.– С. 45-50.
375. Рахманкулов, Д.Л. Из истории высшего нефтяного образования в Урало-Поволжье. Сообщение 29. Кафедра технологии нефти и газа Уфимского нефтяного института в 1941–1965 гг. / Д.Л. Рахманкулов, Р.М. Мазитов, Б.У. Имашев, Ф.Н. Латыпова // История науки и техники.– 2007.– №12, спец. вып. №3.– С. 33-52.
376. Самойлов, Н.А. Профессор Борис Константинович Марушкин / Н.А. Самойлов.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996.– 25 с.
377. Левинтер, М.Е. Глубокая переработка нефти / М.Е. Левинтер, С.А. Ахметов.– М.: Химия, 1992.– 222 с.
378. Галимов, Ж.Ф. Научные основы синтеза, производства и применения алюмосиликатфосфатных катализаторов в нефтепереработке: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1988.– 50 с.
379. Биккулов, А.З. Избирательность полярных растворителей при жидкостной экстракции углеводородов: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– М., 1967 – 45 с.
380. А. с. №600130 СССР. Способ выделения ароматических углеводородов / Р.Х. Хазипов, А.З. Биккулов, Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, С.С. Злотский, опубл. 30.03.1978. бюл. №12.
381. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев.– М.: Химия, 1973.– 295 с.
382. Абызгильдин, Ю.М. Исследование влияния неуглеводородных примесей в процессах производства и применения нефтепродуктов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук.– Уфа, 1979.– 48 с.
383. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин.– М.: Химия, 1992.– 76 с.
384. Кузеев, И.Р. Исследование гидродинамики и совершенствование технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдоожиженном слое: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1977.– 143 с.
385. Муфазалов, Р.Ш. Акустическая технология в нефтехимической промышленности / Р.Ш. Муфазалов, И.Г. Арсланов, Р.Н. Гимаев, Р.К. Зарипов.– Казань: Изд-во «Дом печати», 2001.– 152 с.
386. Танатаров, М.А. Закономерности деактивации катализаторов нефтепереработки продуктами уплотнения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук.– Уфа, 1977.– 46 с.
387. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов.– Уфа: Гилем, 2002.– 671 с.
388. Теляшев, Э.Г. Комплексная термokatалитическая переработка высокомолекулярного сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1992.– 48 с.



389. Танатаров, М.А. Получение неэтилированного бензина АИ-93 и ароматических углеводородов из катализаторов риформинга широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, А.Г. Абдульминев // Нефть и газ. Известия вузов СССР.– 1985.– №4.– С. 41-43.
390. Теляшев, Э.Г. Получение низших олефинов и ароматических углеводородов из высокомолекулярного нефтехимического сырья / Э.Г. Теляшев, Р.Б. Валитов, С.А. Обухова, У.Б. Имашев.– Новосибирск: Наука, 1990.– С. 5-16.
391. Буй Чонг Хан Получение высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2008.– 24 с.
392. Кондрашова, Н.К. Разработка и внедрение новых технологий производства унифицированных видов судовых топлив и осевых масел: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1996.– 47 с.
393. Абдульминев, К.Г. Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций: дис.... докт. техн. наук.– Уфа, 1997.– 344 с.
394. Яковлев, А.А. Каталитический риформинг легких бензиновых фракций на алюмохромовых катализаторах: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2009.– 129 с.
395. Касьянов, А.А. Модернизация технологии каталитического риформинга: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2004.– 118 с.
396. Десяткин, А.А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2004.– 193 с.
397. Курмаев, С.А. Каталитическая ароматизация попутных и нефтезаводских газов: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2008.– 108 с.
398. Матузов, Г.Л. Пути производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами / Г.Л. Матузов, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал.– 2007.– №2.– С.121–125.
399. Михайлова, Н.Н. Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазохимия.– 2022. - №3.– С. 66-68.
400. Котелков, Н.З. К вопросу о дендритной гипотезе отложения угля при катализе на металлических катализаторах / Н.З. Котелков // Журнал прикладной химии.– 1954.– Т.27.– С. 1221-1227.
401. Афанасьев, А.Д. Изучение процессов закоксования и регенерации хром-кальций-никель-фосфатного катализатора при дегидрировании бутиленов / А.Д. Афанасьев, Р.А. Буянов, Н.В. Егорова // Промышленность СК.– 1969.– №. 6.– С. 1-4.
402. Панченков, Г.М. Кинетика регенерации алюмосиликатных катализаторов. О механизме реакции окисления кокса на алюмосиликатных катализаторах / Г.М. Панченков, Н.В. Голованов // Известия АН СССР. Серия ОТН.– 1952.– №3.– С. 384-394.
403. Руденко, А.П. Влияние природы катализатора на механизм высокотемпературной поликонденсации этилена / А.П. Руденко, В.М.

- Гаврюшина, А.А. Баландин // Журнал органической химии – 1967.– Т.3, №10.– С. 1724-1729.
404. Руденко, А.П. Роль углистых отложений на катализаторах в органическом катализе / А.П. Руденко/ В кн. Современные проблемы физической химии.– М.: МГУ, 1968.– С. 263-331.
405. Буянов, Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК / Р.А. Буянов; под ред. акад. Г.К. Борескова.– Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1968.– 67 с.
406. Butt, J.H. Activation, deactivation and poisoning of catalysts / J.H. Butt, E.E. Peterson // N.-Y. Acad. Press, 1988.– P. 495.
407. Voorhis L.A. // Jnd. Eng. Chem.– 1948.– №37.– P.318.
408. Эсам, Э. Исследование механизма дегидратации спиртов на окиси алюминия / Э. Эсам, А.А. Баландин, А.П. Руденко // Кинетика и катализ.– 1968.– Т.9, №5.– С. 1101-1106.
409. Буянов, Р.А. Закоксование катализаторов дегидрирования/ Р.А. Буянов.– М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1967.– 208 с.
410. Танатаров, М.А. Особенности дезактивации бифункциональных катализаторов реформинга / М.А. Танатаров, Н.М. Шаймарданов, М.Е. Левинтер // Кинетика и катализ.– 1975.– Т.16, №5.– С. 1313-1317.
411. Панченков, Г.М. Действие азотистых оснований на алюмосиликатный катализатор крекинга / Г.М. Панченков, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Известия Высших учебных заведений.– 1965.– №9.– С. 61-63.
412. Танатаров, М.А. Протекание жидкофазного каталитического крекинга в низу ректификационной колонны / М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер, М.Н. Ахметшина, А.Б. Глозман, Н.М. Таймолкин, Х.Н. Зайнуллин // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1970.– №7.– С. 3-5.
413. Танатаров, М.А. Механизм и кинетика коксообразования на алюмосиликатных катализаторах: автореф. дис. ... канд.хим. наук.– М., 1965.– 18 с.
414. Танатаров, М.А. Образование кокса на алюмосиликатном катализаторе / М.А. Танатаров, Г.М. Панченков, М.Е. Левинтер // Журнал физической химии.– 1966.– Т. 40, №7.– С. 1571-1577.
415. Панченков, Г.М. Два механизма образования кокса на алюмосиликатном катализаторе / Г.М. Панченков, М.Е. Левинтер М.А. Танатаров // Известия ВУЗов. Нефть и газ.– 1966.– №7.– С. 63-65.
416. Ахметшина, М.Н. Влияние химического состава сырья на образование кокса при крекинге на алюмосиликатном катализаторе / М.Н. Ахметшина, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ю.Д. Мочалов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1969.– №8.– С. 10-13.
417. Левинтер, М.Е. Определение коксуемости нефтепродуктов при каталитическом крекинге / М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Химия и технология топлив и масел.– 1962.– №6.– С. 18-22.
418. Танатаров, М.А. Коксообразование на цеолите / М.А. Танатаров, В.Ф. Сабитова, М.Е. Левинтер // Журнал физической химии.– 1969.– Т. 43, №10.– С. 2533-2536.

419. Сабитова, В.Ф. Об изменении активности алюмосиликатных и цеолитовых катализаторов при закоксовывании / В.Ф. Сабитова, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Журнал физической химии.– 1970.– Т. 44, №1.– С. 229-231.
420. Шаймарданов, Н.М. Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов реформинга углеродистыми отложениями / Н.М. Шаймарданов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия.–1970.– Т. 10, №3.– С. 371-375.
421. Фасхутдинов, Р.А. Изменение химической природы поверхности алюмокобальтмолибденового катализатора при закоксовывании / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия.– 1970.– Т. 10, №2.– С. 215-217.
422. Фасхутдинов, Р.А. Адсорбционные характеристики индивидуальных углеводородов на алюмокобальт-молибденовом катализаторе / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия.– 1969.– Т. 9, №5.– С. 796-798.
423. Ахметшина, М.Н. Влияние химического состава сырья на образование кокоса при крекинге на алюмосиликатном катализаторе / М.Н. Ахметшина, М.Е. Левинтер М.А. Танатаров, Ю.Д. Мочалов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1969. - №8.– С. 10-13.
424. А. с. №319335 СССР. Способ регенерации отработанного катализатора / Д.Ф. Варфоломеев, Ф.Г. Ахметов, М.Х. Левинтер, А.Б. Глозман, М.А. Танатаров, Н.М. Таймолкин // Опубл. 02.11.1971. бюл. №33.
425. А. с. №253028 СССР. Способ повышения механической прочности алюмокобальтмолибденового катализатора / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Х. Левинтер // Опубл. 30.09.1969. бюл. №30.
426. Танатаров, М.А. О роли сульфидирования алюмокобальтмолибденового катализатора при гидроочистке бензина термического крекинга / М.А. Танатаров, Р.А. Фасхутдинов, М.Е. Левинтер, И.Г. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1971.– №6.– С. 5-8.
427. Валитов, Н.Х. Регенерация алюмоникельвольфрамового катализатора 8376 на опытно-промышленной установке / Н.Х. Валитов, Г.М. Панченков, М.С. Захаров и др. // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1970.– №5.– С. 12-14.
428. Михайлова, Н.Н. Совершенствование методов получения и эксплуатации гетерогенных фосфорнокислотных и цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Э.И. Гасан-заде, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2023.– №1.– С. 53-55.
429. Высшие олефины: Производство и применение / Б.Р. Серебряков, М.А. Далин, Т.К. Плаксунов, В.Р. Аншелес; под ред. М.А. Далина.– Л.: Химия: Ленинградское отделение.– 1984.– 262 с.
430. Sychev, M. Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillred montmorillonites differing in pillar density. II. Adsorption of benzene and water. / M. Sychev, R. Prihod'ko, A. Stepanenko, M. Rozwadowski, V. H. J. De Beer, R. A. van Santen // Microporous and Mesoporous Materials.– 2001.– Vol.47.– P. 311-321.

431. Рахимов, М.Н. Совершенствование технологии фосфорнокислотного катализатора / М.Н. Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Т.М. Белоклокова // Химическая промышленность.– 1997.– №12 (825).– С. 39-42.
432. Гельмс, И.Э. В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов / И.Э. Гельмс.– Новосибирск: СО АН СССР, 1964.– 296 с.
433. Галимов, Ж.Ф. Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Синтез, свойства и применение / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов.– Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 1999.– 164 с.
434. Гибадуллина, Х.М. Исследование и разработка новых модификаций фосфорнокислотных катализаторов для олигомеризации углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1982.– 240 с.
435. Рахимов, М.Н. Научные и практические разработки в области производства и применения силикафосфатных катализаторов в процессах олигомеризации нефтезаводских газов: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1999.– 25 с.
436. Галимов, Ж.Ф. О термомеханических свойствах фосфорнокислотного катализатора / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов // Коллоидный журнал.– 1987.– Т.49, вып. 2.– С. 333-335.
437. А. с. №1245338 А1 СССР. Способ приготовления фосфорно-кислотного катализатора / М.Н. Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Б.Л. Розенбаум, Н.Е. Путилин, 1986. бюл. №27.
438. Галимов, Ж.Ф. Изменение свойств фосфорнокислотного катализатора олигомеризации при эксплуатации / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов // Химия и технология топлив и масел.– 1989.– №11.– С. 18-19.
439. Рахимов, М.Н. Утилизация отработанного фосфорнокислотного катализатора / М.Н.Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Р.М. Усманов // Химия и технология топлив и масел.– 1991.– №8.– С. 3-4.
440. А. с. №1293163 А1 СССР.Способ получения легкого мердистиллята / Ж.Ф. Галимов, Х.М. Гибадуллина, М.Н. Рахимов, 1987. бюл. №8.
441. Рахимов, М.Н. Испытания модифицированных фосфорнокислотных катализаторов / М.Н. Рахимов, Т.М. Белоклокова, Ж.Ф. Галимов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1998.– №10.– С. 30-31.
442. Цеолиты структуры бета – перспективные катализаторы синтеза этил-*трет*-бутилового эфира / Н.В. Власенко и др. // Катализ в промышленности.– 2008.– №1.– С. 27-32.
443. Шириязданов, Р.Р. Перспективы применения цеолитных катализаторов в процессах алкилирования, олигомеризации и этерификации / Р.Р. Шириязданов, И.С. Мансуров // Успехи в химии и химической технологии.– Т. 23, №3 (96).– С. 9-11.
444. Шириязданов, Р.Р. Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на твердокислотном катализаторе / Р.Р. Шириязданов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2009.– №5.– С. 14-16.
445. Патент №2440190 С1 РФ. Способ получения катализатора алкилирования парафиновых углеводородов олефинами / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Николаев // Оpubл. 20.02.2012, бюл. №2.

446. Шириязданов, Р.Р. Влияние связующего на избирательность и стабильность цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией / Р.Р. Шириязданов, Е.А. Николаев, М.Н. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2010.– №8.– С. 14-16.
447. Шириязданов, Р.Р. Получение этил-*трет*-бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, В.К. Смирнов, Е.В. Кузнецов, М.Н. Рахимов, П.И. Абрамов, Е.А. Ипатов // Башкирский химический журнал.– 2011.– Т.18, №2.– С. 48-51.
448. Матюшина, Р.Р. Межмолекулярная дегидратация биобутанола с получением дибутилового эфира на цеолитах структуры FAU / Р.Р. Матюшина, С.А. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Р.Р. Абдюшев // Башкирский химический журнал.– 2013. - Т.20, №3.– С. 48-51.
449. Шириязданов, Р.Р. Олигомеризация олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на нанокompозитном кислотнo-активированном монтмориллоните, модифицированном ZrO<sub>2</sub>/ Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Т.А. Хасанов, А.Т. Гильмутдинов, Е.А. Николаев // Химическая промышленность сегодня.– 2010.– №12.– С. 32-36.
450. Шириязданов, Р.Р. Алкилирование изобутана спиртами C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на гибридном катализаторе на основе пиллар-глин / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, У.Б. Имашев, Е.А. Удалова, Э.Г. Теляшев, И.С. Файзрахманов // Теоретические основы химической технологии.– 2015.– Т.49, №4.– С. 473-476.
451. Каримова, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 3. Применение катализаторов на основе кислотнo активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.А. Уразаев // Башкирский химический журнал.– 2018.– Т.25, №1.– С. 20-26.
452. Муниров, Т.А. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, Д.М. Амангельдиев // Башкирский химический журнал.– 2018.– Т.25, №1.– С. 38-44.
453. Ибрагимов, А.А. Интенсификация 2,2- и 2,3-диметилбутанами процесса изомеризации н-гексана в среде ионной жидкости состава VMIm-Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>/ А.А. Ибрагимов, В.П. Мешалкин, Я.А. Ягафарова, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов // Химия и химическая технология.– 2013.– Т.56, вып. 10.– С. 108-112.
454. Ибрагимов, А.А. Анализ технологических параметров процесса изомеризации легких алканов на ионных жидкостях / А.А. Ибрагимов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов // Теоретические основы химической технологии.– 2013.– Т. 47, №1.– С. 75-79.
455. Ибрагимов, А.А. Изомеризация легких алканов в присутствии ионной жидкости / А.А. Ибрагимов, Э.Р. Газизова, Л.А. Павчихина, М.У. Имашева,

- А.В. Ганцев, М.Н. Рахимов // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т. 20, №1.– С. 102-107.
456. Патент №158808 U1 РФ. Многослойный реактор процесса олигомеризации углеводородов фракции С3-С4 / Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Оpubл. 20.01.2016, бюл. №2.
457. Давлетшин, А.Р. Научно-технологические основы получения изокомпонентов моторных топлив на модифицированных пиллар-глинах: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 2019.– 48 с.
458. Матузов, Г.Л. Развитие технологии риформирования углеводородов С<sub>6</sub>-С<sub>12</sub> для производства базовых компонентов автомобильных бензинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2010.– 24 с.
459. Михайлова, Н.Н. Получение высокооктановых бензинов ароматических углеводородов / Н.Н. Михайлова, Э.Г. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022. - №10.– С. 14-15.
460. Танатаров, М.А. Производство неэтилированных бензинов / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, В.В. Шипикин, В.Ю. Георгиевский.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981.– 76 с.
461. Кузьмина, З.Ф. Влияние углеводородного состава бензинов на их октановое число / З.Ф. Кузьмина, Р.С. Сарманаев, А.Ф. Ахметов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1979.– №11.– С. 14-15.
462. Сарманаев, Р.С. Влияние углеводородного состава бензинов на их октановое число / Р.С. Сарманаев, Р.Б. Валитов, Р.М. Усманов, А.Ф. Ахметов, А.В. Рачук // Химия и технология топлив и масел.– 1980.– №12.– С. 31-33.
463. Ахметов, А.В. Получение экологически чистых реактивных топлив для сверхзвуковой авиации / А.В. Ахметов, А.Г. Осипенко, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело.– 2012.– Т. 10, №3.– С. 116-120.
464. Киладзе, Т.К. Получение неэтилированного бензина АИ-93 в процессе «РИГИЗ»: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1979.– 114 с.
465. Ахметов, А.Ф. Получение высокооктановых бензинов гидроизомеризацией катализаторов риформинга / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, В.Ю. Георгиевский // Химия и технология топлив и масел.– 1984.– №10.– С. 10-12.
466. А. с. №583634 СССР. Способ получения высокооктанового бензина / М.А.Танатаров, А.Ф.Ахметов, З.И. Сюняев, Д.И. Кондаков, Т.З. Хурамшин и др. Оpubл. 23.02.1982. Бюл. №7.
467. Бортов, В.Ю. Получение низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов / В.Ю. Бортов, В.Ю. Георгиевский, В.В. Шипикин, М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов // Химия и технология топлив и масел.– 1985.– №5. - С. 10-12.
468. Ахметов, А.Ф. Подготовка сырья для риформинга и пиролиза / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, А.З. Хурамшин, Т.А. Мансурова// Химия и технология топлив и масел.– 1984.– №7.– С. 7-8.
469. А. с. №1772136 РФ. Способ переработки бензиновых фракций с низким содержанием нафтеновых углеводородов / А.Ф. Ахметов, А.И. Воронин, Н.А.

- Батырбаев, В.В. Шестаков, А.А. Касьянов, Н.Ф. Стариков, опубл. 30.10.1992, бюл. №40.
470. Танатаров, М.А. Получение неэтилированного бензина АИ-93 и ароматических углеводородов из катализаторов риформинга широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев // Нефть и газ. Известия ВУЗов СССР.– 1985.– №4.– С. 41-43.
471. А.с. №686443 СССР. Способ переработки прямогонных бензиновых фракций / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, А.Ф. Ахметов. Заявл. 12.04.1978; опубл. 23.02.1982.
472. Касьянов, А.А. Модернизация технологии каталитического риформинга: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2004.– 24 с.
473. Танатаров, М.А. Оценка эксплуатационных свойства неэтилированного бензина АИ-93, полученного на основе фракций риформата / М.А. Танатаров, Б.А. Энглин, А.Ф. Ахметов, В.Е. Емельянов, К.Г. Абдульминев, Г.И. Левинсон // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1984.– №10.– С. 3-5.
474. Патент №665742 СССР. Способ получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов / М.А. Танатаров, Р.Ц. Долуханов, И.Г. Ахметов, Р.Б. Валитов, Р.М. Масагутов, А.Ф. Ахметов // Опубл. 23.02.1982. Бюл. №7.
475. Танатаров, М.А. Производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов фракционированием риформатов широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, А.Ф. Махов, Н.П. Смирнов, Г.Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1985.– №2.– С. 3-5.
476. Патент №1116048 А СССР. Способ получения ароматических углеводородов / И.Г. Ахметов, М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, Д.И. Кондаков // Опубл. 30.09.1984. Бюл. №36.
477. Сулимов, А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья / А.Д.Сулимов.– М.: Химия, 1975.– С. 247.
478. А.с. №1444345 А1 СССР. Способ получения бензинов термических процессов / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, В.Н. Хафизов, Р.М. Усманов, Г.Г. Теляшев, В.З. Губайдуллин. Опубл. 15.12.1988. Бюл. №46.
479. Рахманкулов, Д.Л. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 2. Моторные топлива / Д.Л.Рахманкулов, Л.В.Долматов, П.Л.Ольков, А.Х.Аглиуллин.– М.: Интер, 2006.– 612 с.
480. Танатаров, М.А. Получение авиационного бензина на основе облегченных фракций риформата / М.А.Танатаров, А.Ф.Ахметов, К.Г.Абдульминев, А.М.Гусейнов, Э.А. Таранец // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1984.– №11.– С. 5-6.
481. Ахметов, А.Ф. Получение авиабензинов Б-91/115 на основе катализаторов риформинга / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, В.Х. Сабитов, В.Ю. Георгиевский, В.В. Шипикин, В.Ю. Бортов, Б.А. Энглин, В.Е. Емельянов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1985.– №5.– С. 8-10.
482. Галимов, Ж.В. Химия природных энергоносителей (в лекциях и вопросах): учеб. пособие / Ж.В. Галимов.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007.– 442 с.

483. Осипенко, А.Г. Групповой анализ углеводородов как компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации / А.Г. Осипенко, Т.Р. Аминев, А.А. Кагилев, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Переработка нефти.– 2013.– №8.– С. 3-7.
484. Ахметов, А.В. Получение высокоплотных компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации путем гидрирования концентратов ароматических углеводородов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2014.– 24 с.
485. Шайжанов, Н.С. Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив / Н.С. Шайжанов, Ш.Г. Загидуллин, А.В. Ахметов // Башкирский химический журнал.– 2014.– Т.21, №2.– С. 94-98.
486. Ахметов, А.В. Получение экологически чистых реактивных топлив для сверхзвуковой авиации / А.В. Ахметов, А.Г. Осипенко, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело – 2012.– Т. 10, №3.– С. 116-120.
487. Имашева, М.У. Исследование процесса гидрирования концентратов ароматических углеводородов с получением компонентов моторных топлив / М.У. Имашева, А.Р. Габдраупов, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал – 2013.– Т. 20, №1.– С. 32-36.
488. Ахметов, А.В. Исследование процесса гидрирования концентрата ароматических углеводородов на платиновом катализаторе с получением компонента реактивных топлив / А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2014.– №1.– С. 8-11.
489. Ахметов, А.В. Реактивные топлива: свойства, марки, технологии получения / А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов – Уфа, 2014.– 110 с.
490. Акишин, Д.А. Российская нефтехимия: перспективы роста / Д.А. Акишин, Е.С. Тыртов // VYGONConsulting.– 2017.– №12.– С. 21-32.
491. Каримова, А.Р. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, М.У. Имашева // Башкирский химический журнал – 2018.– Т. 25, №4.– С. 110-115.
492. Михайлова, Н.Н. Разработка технологий получения нефтяного кокса (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания.– 2023.– №1.– С. 34-37.
493. Левинтер, М.Е. Механизмы образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков / М.Е. Левинтер, М.И. Медведева, Г.М. Панченков // Химия и технология топлив и масел.– 1966.– №9.– С. 31-35.
494. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев.– М.: Химия, 1973.– 296 с.
495. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин.– М.: Химия, 1992.– 80 с.
496. Ахметов, С.А. Реакционная способность нефтяных коксов и вопросы оптимизации процессов их прокаливания / С.А. Ахметов, З.И. Сюняев.– М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1975.– 81 с.



497. Ахметов, М.М. Производство и применение прокаленного игольчатого кокса / М.М. Ахметов, С.А. Зайцева, Р.Н. Гимаев.– М.: ЦНИИТЭнефтехим.– 1983.– 57 с.
498. Абызгильдин, Ю.М. Влияние минеральных примесей на процесс облагораживания нефтяного кокса: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Свердловск, 1967.– 23 с.
499. Кузеев, И.Р. Исследование гидродинамики и совершенствование технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдоожиженном слое: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1977.– 143 с.
500. Валявин, Г.Г. Исследование термических превращений нефтяных остатков с целью интенсификации процесса замедленного коксования: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1975.– 32 с.
501. Запорин, В.П. Изучение термических превращений дистиллятных фракций с целью получения модифицированных остатков: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1982.– 25 с.
502. ГОСТ 4-110.84 Система показателей качества продукции. Коксы нефтяные.– М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1984.
503. Валявин, Г.Г. Перспективы развития процесса замедленного коксования в РФ и нетрадиционное направление использования нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, С.В. Сухов, Р.Г. Габбасов, В.С. Зайганов, М.И. Стуков // Мир нефтепродуктов.– 2011.– №6.– С. 22-24.
504. Никитина, А. Игольчатый кокс в РФ: мощный старт и большие перспективы / А. Никитина: Интернет-ресурс: [Neftegaz.ru](http://Neftegaz.ru)<http://hms.ru>
505. Бикбулатова, А.М. Опыт внедрения технологии получения игольчатого кокса из нефтей Западной Сибири на Ново-Уфимском НПЗ / А.М. Бикбулатова, И.Р. Кузеев, Э.М. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2001.– №2.– С. 28-32.
506. Сюняев, З.И. Замедленное коксование нефтяных остатков / З.И.Сюняев.– М.: Химия, 1967.– 168 с.
507. Валявин, Г.Г. Современные и перспективные термодокаталитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, С.А. Ахметов, К.Г. Валявин.– Санкт-Петербург: Недра, 2010.– 224 с.
508. А. с. №183107 СССР. Способ прокалки и обессеривания нефтяного кокса / Ю.М. Абызгильдин, С.А. Ахметов, Р.Н. Гимаев, Г.Ф. Ивановский, А.Д. Судовиков, З.И. Сюняев. Заявл. 28.09.1964. Опубл. 25.05.1966. Бюл. №11.
509. Патент №2075495 РФ. Способ получения нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, В.П. апорин, Р.Н. Гимаев, В.Н. Каракуц, И.В. Егоров, Р.М. Усманов, Н.Р. Сайфуллин, С.Г. Прокопюк, Г.Г. Теляшев, В.Е. Федотов. // Опубл. 20.03.1997.
510. Кузеев, И.Р. Структурирование в пековой фазе при получении нефтяного кокса. Проблемы углубления переработки нефти / И.Р. Кузеев.– Уфа: УНИ, 1985.– С. 59-68.
511. Патент №2400518РФ. Способ получения коксующей добавки замедленным коксованием / И.В. Бидило, Г.Г. Валявин, К.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, Р.Г. Габбасов, В.С. Загайнов, В.П. Запорин, М.В. Мамаев, А.Ю. Муниров, М.Ю.

- Посохов, М.И. Стуков, С.В. Сухов, В.А. Хлыбов. // Оpubл. 27.09.2010. Бюл. №27.
512. Валявин, Г.Г. Разработка и освоение промышленного производства кокса с повышенным содержанием летучих веществ / Г.Г. Валявин, С.В. Сухов, В.П. Запорин, Н.И. Ветошкин, А.Ю. Муниров, В.А. Хлыбов, Р.Г. Габбасов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2011.– №10.– С. 13-14.
513. Патент №2709595РФ. Способ получения нефтяной спекающей добавки / М.Г. Герасимов, А.В. Лысенко, В.П. Запорин // Оpubл. 18.12.2019. Бюл. №35.
514. Патент №2720191 РФ. Установка для получения нефтяного игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, К.В. Федотов, Д.В. Храпов, А.В. Альт // Оpubл. 27.04.2020. Бюл. №12.
515. Патент №2717815 РФ. Способ получения нефтяного игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, К.В. Федотов, Д.В. Храпов, А.В. Альт // Оpubл. 25.03.2020. Бюл. №9.
516. А. с. №2660008 РФ. Способ получения игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, Д.А. Старухин. // Оpubл. 04.07.2018. Бюл. №19.
517. Патент №2451056 РФ. Способ нейтрализации влияния серы при производстве компонентов кокса / М.И. Стуков, В.С. Загайнов, В.П. Запорин, М.В. Мамаев и др. Оpubл. 20.05.2012. Бюл. №14.
518. Валявин, Г.Г. Опыт реконструкции УЗК 21-10 ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, Н.И. Ветошкин, А.Ю. Муниров, В.А. Хлыбов, С.В. Сухов, В.П. Запорин// Нефтепереработка и нефтехимия.– 2010.– №1.– С. 6-9.
519. Патент №2553116 РФ. Способ получения металлургического кокса / В.А. Кобелев, А.Ю. Чернавин, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин и др. Оpubл. 10.06.2015. Бюл. №16.
520. Проблемы развития производства электродного кокса / Под ред. Б.М. Ежова и др.: Тр. БанНИИ НП.– Уфа, 1975.– Вып. XIII.– 320 с.
521. Патент №2233308 РФ. Способ коксования каменноугольной смолы / И.Р. Хайрутдинов, Ф.М. Султанов, Э.Г. Теляшев, М.М. Ахметов и др. Оpubл. 27.07.2004.
522. Тихонов, А.А. Перспектива увеличения производительности установок замедленного коксования типа 21-10/3М при получении электродного кокса / А.А. Тихонов, И.Р. Хайрутдинов, Э.Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2012.– №4.– С. 15-21.
523. Патент №2433160 РФ. Способ получения нефтяной спекающей добавки Е.В. Таушева, И.Р. Хайрутдинов, В.В. Таушев, Э.Г. Теляшев, А.А. Тихонов / Оpubл. 10.11.2011. Бюл. №31.
524. Таушев, В.В. Модернизация установки замедленного коксования для получения нефтяной спекающей добавки / В.В. Таушев, И.Р. Хайрутдинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.А. Тихонов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №9.– С. 8-10.

525. Теляшев, Э.Г. Нефтяной кокс в России – перспективные технологии / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрутдинов, М.М. Ахметов // Территория нефтегаз.– 2006.– №4.– С. 66-71.
526. Михайлова, Н.Н. Нефтяные составы и композиции, повышающие эффективность транспортировки горных пород / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022. - №7.– С. 26-28.
527. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И.Сюняев, Р.З.Сафиева, Р.З.Сюняев.– М.: Химия, 1990.– 226 с.
528. Паранукян, В.Е. Борьба с прилипанием и примерзанием горной массы к рабочим поверхностям транспортного оборудования на карьерах / В.Е. Паранукян, Р.И. Синянская.– М.: Недра, 1975.– С. 35-89.
529. Ольков, П.Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов: дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1983.– 442 с.
530. Ольков, П.Л. Исследование процессов контактного взаимодействия сложных углеводородных смесей с металлической поверхностью // Известия ВУЗов. Нефть и газ.– 1982.– №1.– С.42-45.
531. Ольков П.Л. Исследование процессов контактного взаимодействия сложных углеводородных смесей с дисперсными материалами / П.Л. Ольков // Известия ВУЗов. Нефть и газ.– 1982.– №4.– С. 47-50.
532. А.с. №590292 СССР. Вспучивающая добавка «керамзин» / П.Л. Ольков, Х.Г. Гильманов, Р.Н. Гимаев, О.Ю. Якшарова, Б.В. Шаль, Е.Д. Уклеин, З.Б. Асфандияров, И.А. Шерешовец, В.А. Савостин, Ю.П. Радзюкевич. // Оpubл. 30.01.1978. Бюл. №4.
533. А.с. №749813 СССР. Вспучивающая добавка в глинистое сырье при производстве керамзита «Курамзин-V» / Р.Н. Гимаев, П.Л.Ольков, Г.К. Галямов, Д.Ш. Исмагилов, Н.П. Дагаев, Г.А. Баринов, Г.С. Кудашев // Оpubл. 23.07.1980. Бюл. №27.
534. А.с. №833772 СССР. Вспучивающая добавка в глинистое сырье для производства керамзита / С.П. Онацкий, П.Л. Ольков, Х.Г. Гильманов, Р.Н. Гимаев, Д.Ш. Исмагилов, Г.А. Баринов, Г.К. Галямов, А.И. Садреев, Г.Г. Максимов // Оpubл. 30.05.1981. Бюл. №20.
535. Сюняев, З.И. Ниогрин – новый продукт против примерзания и смерзания. / З.И. Сюняев, П.Л. Ольков, О.И. Рогачева, Т.З. Хурамшин, В.Я. Медведева – Уфа: Башкирское кн. изд-во, 1977.– 88 с.
536. Сюняев, З.И. Опыт применения ниогрина / З.И. Сюняев, П.Л. Ольков, О.И. Рогачева и др. // Промышленный транспорт.– 1972.– №9.– С. 14.
537. А.с. №507702 СССР. Профилактическое средство «Универсин» / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев, А.П. Зиновьев и др. Оpubл. 1976. Бюл. №11.
538. А. с. №568668 СССР. Профилактическое покрытие / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев, О.И. Рогачева, Х.Г. Гильманов, А.П. Зиновьев, С.Г. Везиров, О.В. Рогачева. Оpubл. 15.08.1977 г. Бюл. №30.

539. А.с. №519468 СССР. Профилактическое средство «Универсин-У» для борьбы с пылеобразованием / П.Л. Ольков З.И. Сюняев // Оpubл. 05.03.76. Бюл. №24.
540. А.с. №1214704 СССР, МКИ 3В2515/00 Пылесвязывающий состав «Универсин-С» / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев // Оpubл. 01.11.85.
541. А. с. №519467 СССР, МКИ 3В2515/00 Состав для предотвращения смерзания коксующихся углей «Универсин-3» / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев, В.А. Максютлов и др. // Оpubл. 30.06.76. Бюл. №24.
542. Киреева, Е.В. Разработка профилактических составов для горнодобывающей промышленности и их взаимодействие с твердыми дисперсными материалами: дис. ... канд. техн. наук.– Санкт-Петербург, 2020.– 239 с.
543. А.с. №1096271 СССР. Профилактическое средство против смерзания и примерзания сыпучих материалов к транспортному оборудованию / Г.Г. Максимов, А.П. Зиновьев, П.Л. Ольков, Г.Н. Буренко, Р.М. Мурзаков, Т.Г. Ведерникова // Оpubл. 07.06.1984. Бюл. №21.
544. А.с. №1004654 СССР. Профилактическое средство для борьбы с пылеобразованием / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев, Р.Н. Гимаев, Ю.С. Горелов, А.Н. Купин, М.А. Токмаков // Оpubл. 15.03.1983. Бюл. №10.
545. А.с. №1035238 СССР. Профилактическое средство для борьбы с пылеобразованием «Нефтяное высоковяжущее» / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев, А.Ф. Махов, А.Н. Купин, М.А. Токмаков, Ю.В. Пчелкин // Оpubл. 15.08.1983. Бюл. №30.
546. Патент №2643728 РФ. Антисептик нефтяной на основе универсина для пропитки древесины / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, А.В. Фазылова, А.В. Долматов // Оpubл. 05.02.2018. Бюл. №4.
547. А.с. №453071 СССР, МКИ 3В2515/00 Средство «Северин» для защиты металлических поверхностей горнотранспортного оборудования от примерзания горных пород / З.И.Сюняев, П.Л. Ольков // Оpubл. 14.08.74.
548. Серповская, Г.Е. О канцерогенности нефти и нефтепродуктов / Г.Е. Серповская // Химия и технология топлив и масел.– 1996.– №1.– С. 39-43.
549. Ольков, П.Л. Профилактические смазки с улучшенными экологическими свойствами / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, М.Х. Фаизов, Н.Т. Чанышев // Башкирский химический журнал.– 2002.– Т. 9, №3.– С. 19-22.
550. Патент №2211236 РФ. Профилактическая смазка против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, М.Х. Фаизов, Д.О. Сафаров, Т.В. Белова, М.Н. Рахимов, Ш.Ф. Валеев // Оpubл. 27.08.2003. Бюл. №24.
551. Патент №2621333 РФ Профилактическое средство для закрепления эрозионно опасных пылящих поверхностей в условиях низких температур / Н.К.Кондрашева, О.В.Зырянова, Е.В.Киреева, А.С.Ивкин // Оpubл. 02.06.2017.
552. Кондрашева, Н.К. Разработка новой профилактической смазки Ниогрин для северных районов страны / Н.К.Кондрашева, К.Е.Станкевич, С.В.Попова, С.Д. Хасан Аль-Резк // Нефтегазовое дело.– 2007. <http://www.ogbus.ru>

553. Патент №2313554 С1 МПК С09К3/18РФ. Профилактическая смазка / Н.К. Кондрашева, К.Е. Станкевич // Оpubл. 27.12.2007.
554. Станкевич, К.Е. Разработка новых композиционных составов профилактических средств: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2013.– 23 с.
555. Данилов, А.М. Новый взгляд на присадки к топливам / А.М. Данилов // Нефтехимия.– 2020.– Т.60, №2.– С. 163-171.
556. Данилов А.М. О возможностях обеспечения производства топлив отечественными присадками / А.М. Данилов // Нефтегазохимия.– 2015 – №3.– С. 74-76.
557. Митусова, Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т.Н. Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина.– М.: Техника, 2002.– 64 с.
558. Кузнецов, А.В. Топливо-смазочные материалы / А.В. Кузнецов.– М.: Колос, 2007.– 199 с.
559. Данилов А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов.– СПб.: Химиздат, 2010.– 368 с.
560. Минибаева, Л.К. Исследование влияния эффективности промоторов воспламенения на показатели качества дизельного топлива / Л.К. Минибаева, Д.А. Ахметзянов, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т. 19, №1.– С. 149-153.
561. Мокроусов, А.С. Разработка состава многофункционального пакета присадок для малосернистых дизельных топлив / А.С. Мокроусов, С.В. Назаров, В.В. Артемов, А.Е. Котельников // Технические науки в России и за рубежом: материалы II Междунар. науч. конф.– М.: Буки-Веди, 2012.– С. 128-130.
562. Бектилеков, А.Ю. К вопросу влияния многофункциональных присадок на смазывающие свойства дизельных топлив / А.Ю. Бектилеков, В.В. Остриков, А.Ю. Корнев // Молодой ученый.– 2022.– №23 (418).– С. 63-68.
563. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 5. Новые источники топлива, энергии и химического сырья как альтернатива нефти. Кн. 2 / Д.Л. Рахманкулов, Л.В. Долматов, С.В. Николаева, Ф.Н. Латыпова, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова, Ф.Ш. Вильданов.– М.: Интер, 2010.– 696 с.
564. Гришина, И.Н. Многофункциональная присадка к дизельным топливам / И.Н. Гришина, С.Т. Башкатова, Луис Эррера, И.М. Колесников // Химия и технология топлив и масел.– 2007.– №3.– С. 25-27.
565. Закирова, З.Р. Эффективность цетанповышающих присадок к дизельным топливам /З.Р. Закирова, Р.К. Ибрагимов, А.Н. Петрова, Д.А. Ибрагимова, А.А. Артыков // Вестник технологического университета.– 2016.– Т. 19, №11.– С. 63-66.
566. Данилов, А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006-2010 гг. / А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел.– 2011.– №6.– С. 41-50.
567. Тыщенко, В.А. Разработка противозносной присадки к малосернистым дизельным топливам на основе технических алкилсалициловых кислот / В.А. Тыщенко, С.В. Котов, Г.В. Тимофеева, Н.С. Котова, Л.А. Онучак, М.А. Родин // Вестник СамГУ.– 2011.– №2(83).– С. 201-208.

568. Михайлова, Н.Н. Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2023.– Т. 30, №1.– С. 111-115.
569. Баулин, О.А. Повышение смазывающей способности дизельного топлива с улучшенными экологическими показателями / О.А. Баулин, А.Р. Галиакбаров, М.Н. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия-2005: материалы конференции в рамках VI конгресса нефтегазопромышленников России.– Уфа: ГУП ИНХП, 2005.– С. 190.
570. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные жидкие и пластичные.<http://gostrf.com/normadata/1/4294820/4294820865.pdf?ysclid=lcsmo8520816568336>
571. Беляков, В.М. О смазывающих свойствах индивидуальных углеводородов и их смесей / В.М. Беляков, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, И.А. Мустафин, А.И. Сабирзянов, Р.Н. Галиахметов // Нефтегазовое дело.– 2016.– Т. 14, №4.– С. 87-89.
572. Баулин, О.А. Вариант повышения смазывающей способности дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями / О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, З.Ф. Рахимова, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал.– 2005.– Т.12, №4.– С. 72-74.
573. Патент №2254357 РФ. Композиция жидкого топлива / М.Н. Рахимов, М.Х. Ишмияров, Х.Х. Рахимов, М.Н. Рогов, О.А. Баулин, О.И. Чистов. Заявл. 01.08.2004; опубл. 20.06.2005.
574. Минибаева, Л.К. Синтез промоторов воспламенения для дизельных топлив / Л.К. Минибаева, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Мировое сообщество: проблемы и пути решения.– 2009.– №26.– С. 17-19.
575. Минибаева, Л.К. Ассортимент присадок к дизельным топливам / Л.К. Минибаева, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // Мировое сообщество: проблемы и пути решения.– 2010.– №28.– С. 30-40.
576. Митусова, Т.Н. Современное состояние производства дизельных топлив. Требования к качеству // Мир нефтепродуктов.– 2009.– №9-10.– С. 6-16.
577. Патент №2525552 РФ. Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения / Л.К. Минибаева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, Р.Р. Усманов, В.В. Янышев // Опубл. 20.08.2014. Бюл. №23.
578. Алипов, Д.Е. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив / Д.Е. Алипов, Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, Ф.А. Шахова, А.И. Мухаммадеева, Е.М. Карпенко, Э.Т. Гумерова, А.Ю. Спащенко // Нефтегазовое дело.– 2014.– Т. 12, №2.– С. 92-99.
579. Беркань, В.О. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации n-алканов / В.О. Беркань, Ш.Т. Азнабаев, Г.М. Сидоров, Д.Е. Алипов // Башкирский химический журнал.– 2017.– Т. 24, №1.– С. 67-72.
580. Зиннатуллина, Г.М. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, А.Ю. Спащенко, Д.Е. Алипов, Р.Т. Шайхутдинова // Scopus. Socar Proceeding.– 2018.– №2.– С. 77-81.

581. Биккулов, А.З. Использование нефтяного толуола для получения терефталевой кислоты / А.З. Биккулов, Р.Н. Хлесткин, Б.М. Грошев, А.Г. Зарипов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1963.– №8.– С. 33-36.
582. Хлесткин, Р.Н. Новое направление производства ароматических и гетероциклических дикарбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов // Темат. обзор. Сер. Нефтехимия и спецпереработка.– М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1962.– 60 с.
583. Артемьев, А.А. Пути синтеза диметилфталата / А.А. Артемьев, В.С. Хайлов // Химическая наука и промышленность.– 1956.– №1.– С. 22-31.
584. Либерман, А.Л. О некоторых усовершенствованиях методики кетонизации дикарбоновых кислот / А.Л. Либерман, Т.В. Васина // Известия Академии наук СССР. Серия химическая.– 1968.– №3.– С. 632-636.
585. Кулаков, В.Н. Терефталевая кислота / В.Н. Кулаков, С.С. Гитис, Е.С. Федорова, В.Н. Гурышев, Т.М. Енютина, В.Н. Александров, Г.Л. Тудоровский.– М.: НИИТЭХим.– 1972.– 144 с.
586. Галвей, А.К. К вопросу о факторах, определяющих кинетику и механизм термического разложения солей переходных металлов карбоновых кислот / А.К. Галвей // Кинетика и катализ.– 1969.– Т. 10, №4.– С. 765-776.
587. Михайлова, Н.Н. История развития научных работ в области получения и применения сложноэфирных масел и пластификаторов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, Р.Р. Чанышев, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // История науки и техники.– 2022. - №5.– С. 12-19.
588. Хлесткин, Р.Н. Кинетика термического превращения солей ароматических карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, В.Л. Хлесткина // React Kinet Catal. Lett.– 1980.– Vol. 14, №1.– P. 105-111.
589. Хлесткин, Р.Н. Термокаталитическое превращение смесей калиевых солей бензолкарбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, Г.Ф. Юхно, А.З. Биккулов, А.В. Ераносьян.– Уфа: БашГУ.– 1976.– С. 163-170.
590. Хлесткин, Р.Н. Термическое превращение кадмиевых и цинковых солей ароматических и алифатических карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, В.Л. Хлесткина // Химическая промышленность.– 1980.– №5.– С. 271-273.
591. Биккулов, А.З. Влияние каталитических добавок на реакцию диспропорционирования бензоата калия / А.З. Биккулов, Р.Н. Хлесткин, В.Х. Хамаев // Известия ВУЗов. Химическая и химическая технология.– 1966.– Т. 9, вып. 5.– С. 841-843.
592. Хлесткин, Р.Н. Термокаталитическое превращение калиевых солей бензолкарбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, А.В. Ераносьян // Сб. нефтехимических процессов и продуктов.– Уфа: БашГУ, 1976.– С. 155-162.
593. Хлесткин, Р.Н. Химизм превращения калиевых солей бензолкарбоновых кислот в дикалийтерефталат / Р.Н. Хлесткин, Ф.К. Асмандияров, А.З. Биккулов, Г.Ф. Юхно, Л.Г. Шакиров, Л.Г. Цыпышева, И.Б. Ахметова, А.В. Ераносьян // Журнал прикладной химии.– 1976.– Вып. 9.– С.2107.

594. Хлесткин, Р.Н. Исследование термолиза формиатов металлов Iи II групп периодической системы элементов / Р.Н. Хлесткин, Я.Х. Валеев, Р.С. Жуков // Башкирский химический журнал.– 2010.– Т. 17, №2.– С. 165-168.
595. Биккулов, А.З. Исследование термодинамической перегруппировки калийных солей бензолкарбоновых кислот в дикалийтерефталат / А.З. Биккулов, Ф.К. Асмандияров, Р.Н. Хлесткин, Л.Г. Шакиров // Журнал прикладной химии – 1972.– Т.45, №4.– С. 911-913.
596. Биккулов, А.З. Диспропорционирование бензоата калия в терефталат при температурах ниже температуры плавления исходного вещества / А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Р.Н. Хлесткин // Химическая промышленность.– 1971.– №1.– С. 26-28.
597. А.с. №318578 СССР. Способ получения щелочных солей симметричных гетероциклических дикарбоновых кислот. / Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Т.Г. Давлетбаев, Д.М. Ториков, Р.М. Масагутов, Ф.К. Асмандияров, С.Я. Широкова // Оpubл. 28.10.1971. Бюл. №32.
598. А.с. №185890 СССР. Способ получения ароматических дикарбоновых кислот / А.З. Биккулов, Р.Н. Хлесткин, Л.Г. Шакиров. Оpubл. 1966. Бюл. №18.
599. А.с. №172756 СССР. Способ получения терефталевой или 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. / А.З. Биккулов, Р.Н. Хлесткин, Ю.М. Толстов, Г.Ф. Юхно // Оpubл. 07.07.1965. Бюл. №14.
600. А.с. №258297 СССР. Способ получения щелочных солей ароматических дикарбоновых кислот / А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Р.Н. Хлесткин, Ф.К. Асмандияров, Ю.М. Толстов // Оpubл. 11.03.1970. Бюл. №10.
601. А.с. №234386 СССР. Способ получения дикалийтерефталата / А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Р.Н. Хлесткин, Ф.К. Асмандияров, Г.Ф. Юхно, Н.С. Аникин. Оpubл. 1969. Бюл. №4.
602. А.с. №252324 СССР. Способ выделения терефталевой кислоты. / Р.Н. Хлесткин, В.Н. Капорский, А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Ф.К. Асмандияров, Г.Ф. Юхно // Оpubл. 22.09.1969. Бюл. №29.
603. А.с. №362003 СССР. Способ получения терефталевой кислоты. / А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Р.Н. Хлесткин, Р.М. Масагутов, Ф.К. Асмандияров, Т.О. Докунина // Оpubл. 13.12.1972. Бюл. №2.
604. А.с. №446499 СССР. Способ получения 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты / Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, Т.Г. Давлетбаев, Л.Г. Шакиров, А.В. Ераносьян // Оpubл. 15.10.1974. Бюл. №38.
605. А.с. №299508 СССР. Способ получения тиофендикарбоновой-2,5 кислоты / Р.Н. Хлесткин, Д.М. Ториков, А.З. Биккулов // Оpubл. 1971. Бюл. №12.
606. А.с. №318578 СССР. Способ получения щелочных солей симметричных гетероциклических дикарбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, Л.Г. Шакиров, Т.Г. Давлетбаев, Д.М. Ториков и др. // Оpubл. 1971. Бюл. №32.
607. Усанов, Н.Г. Химизм термолиза алифатических и ароматических монокарбоксилатов / Н.Г. Усанов, В.М. Мирочник, В.Л. Хлесткина, Р.Н. Хлесткин // Сб. тез. докл. научно-техн. конф. «Химия, нефтехимия, нефтепереработка».– Уфа: Изд-во Уфимского нефтяного института, 1981.– С.17-18.



608. А.с. №299508 СССР. Способ получения тиофенкарбонно-2,5-кислоты. / Р.Н. Хлесткин, Д.М. Ториков, А.З. Биккулов // Опубл. 26.03.1971. Бюл. №12.
609. Болотина, Л.М. Усовершенствование технологии производства сложноэфирных пластификаторов / Л.М. Болотина, А.И. Куценко // Химическая промышленность.– 1974.– №1.– С. 10-13.
610. Болотина, Л.М. Термостабильность сложноэфирных пластификаторов / Л.М. Болотина, Г.А. Тросман, Г.И. Вагина, В.И. Бирюков, П.Л. Кирпичников // Пластические массы.– 1977.– №5.– С. 46-49.
611. Хамаев, В.Х. Синтез и некоторые превращения нафтеновых спиртов и алканоламидов нафтеновых кислот: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– М., 1967.– 19 с.
612. Хамаев, В.Х. Синтез и исследование свойств сложноэфирных соединений и разработка на их основе пластификаторов и компонентов смазочных масел: автореф. дис. ... докт. техн. наук.– Уфа, 1982.– 49 с.
613. Наметкин, Н.С. Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки / Н.С. Наметкин, Г.М. Егорова, В.Х. Хамаев.– М.: Химия, 1982.– 184 с.
614. Касьянов, В.А. Исследования в области получения новых синтетических масел и пластификаторов сложноэфирного типа: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1975.– 25 с.
615. Пустовит, Н.Н. Разработка и исследование новых пластификаторов и синтетических масел на основе окисей этилена и пропилена: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1979.– 26 с.
616. Куковицкая, Л.Б. Смазочные материалы и пластификаторы на основе сложных эфиров и совершенствование технологии их производства: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1974.– 25 с.
617. Хамаев, В.Х. Пластификация ПВХ сложными эфирами диэтаноламидов и ториэтанолamina / В.Х. Хамаев, А.К. Мазитова, В.П. Чуров, А.З. Биккулов // Пластические массы.– 1981.– №2.– С. 36.
618. Хамаев, В.Х. О высоко- и низкотемпературных свойствах смесей диэтиленгликолевых эфиров нафтеновых кислот и пентаэритритовых эфиров СЖК / В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, М.М. Куковицкий, Н.И. Сизов, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1975.– №5.– С. 26-27.
619. Хамаев, В.Х. Оптимизация процесса синтеза низкомолекулярных нафтеновых кислот карбоксилированием циклогексанола / В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, А.З. Биккулов // Нефтехимия.– 1974.– Т.14, №5.– С. 720-725.
620. Хамаев, В.Х. Получение циклогексилкарбинола реакцией циклогексана с формальдегидом в присутствии перекисей / В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1977.– №11.– С. 40-41.
621. Касьянов, В.А. Изучение термоокислительной стабильности смешанных эфиров адипиновой кислоты / В.А. Касьянов, В.Х. Хамаев, Р.Г. Зарипов, Р.Н. Зиннатшин // Нефтепереработка и нефтехимический синтез. Труды УНИ.– 1974.– Вып. 16.– С. 156-160.

622. Хамаев, В.Х. Сложные эфиры жирных кислот и гликолей / В.Х. Хамаев, Н.Н. Пустовит, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1975.– №3.– С. 30-32.
623. Пустовит, Н.Н. Распределение полимергаммологов в продуктах реакции амилового спирта и окиси пропилена / Н.Н. Пустовит, В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов // Мат. науч.-техн. конф. «Состояние научно-исследовательских работ в решении проблем по комплексным программам нефтегазовой промышленности».– Уфа: УНИ, 1979.– С. 147-148.
624. А.с. №598930 СССР. Способ получения синтетического масла / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Н.Н. Пустовит, А.К. Мазитова, М.М. Куковицкий // Оpubл. 1978. Бюл. №11.
625. Хамаев, В.Х. Исследование свойств продуктов взаимодействия окиси пропилена и нафтеновых спиртов / В.Х. Хамаев, А.К. Мазитова, Н.Н. Пустовит, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1978.– №8.– С. 29-30.
626. А.с. №956459 СССР. Способ получения пластиката / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Н.Н. Пустовит, А.Г. Свинухов, В.Т. Сафаров, В.И. Романов // Оpubл. 1982. Бюл. №33.
627. Хамаев, В.Х. Разработка и исследование новых пластификаторов/ В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Н.С. Наметкин // Нефтехимия и нефтепереработка. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений №4.– М.: Наука, 1981.– С. 104.
628. А.с. №1081157 СССР. Способ получения пластификаторов / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, А.К. Мазитова, Р.Н. Ханнанов, В.Н. Павлычев, Т.В. Литвинова, Б.Ф. Теплов, Э.Р. Ибрагимова // Оpubл. 1984. Бюл. №11.
629. Хамаев, В.Х. О термоокислительной стабильности диэфиров адипиновой кислоты и низкомолекулярных нафтеновых спиртов / В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, М.М. Куковицкий, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1977.– №8.– С. 20-22.
630. Хамаев, В.Х. Пентаэритритовые эфиры нафтеновых кислот / В.Х. Хамаев, Л.Б. Куковицкая, А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1973.– №2.– С. 17-19.
631. А.с. №555101 СССР. Способ получения сложных эфиров ксилитана / В.А. Касьянов, В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов. Оpubл. 1977. Бюл. №15.
632. А.с. №690062 СССР. Способ получения синтетического масла / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Н.Н. Пустовит, М.М. Куковицкий // Оpubл. 1979. Бюл. №37.
633. А.с. №534477 СССР. Шланговый кабельный пластикат / А.З. Биккулов, В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, В.П. Чуров, М.М. Куковицкий // Оpubл. 1976. Бюл. №1.
634. Куковицкая, Л.Б. Очистка синтетических масел на анионите АВ-17 / Л.Б. Куковицкая, А.З. Биккулов, В.Х. Хамаев // Сб. «Нефтепереработка и нефтехимия».– Казань, 1974.– вып. 2.– С. 14-18.
635. А.с. №682538 СССР. Пластикат для защитных оболочек проводов и кабелей / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Р.Ю. Губайдуллин, В.П. Васильев, В.П. Чуров, З.М. Байметов, Ю.Д. Морозов // Оpubл. 1979. Бюл. №32.

636. Хамаев, В.Х. Ксилитановые эфиры СЖК – новые пластификаторы ПВХ / В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, В.П. Чуров, А.З. Биккулов // Пластические массы.– 1979.– №4.– С. 59.
637. Хамаев, В.Х. Возможность применения пластификатора К-59 для получения искусственной кожи // В.Х. Хамаев, В.А. Касьянов, А.З. Биккулов, А.З. Коковина, Н.Н. Багаутдинова / Пластические массы.– 1981.– №1.– С. 56.
638. Мазитова, А.К. Разработка и исследование пластификаторов на основе многоатомных спиртов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1982.– 24 с.
639. Мазитова, А.К. Разработка новых пластификаторов поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Г.Ф. Аминова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова, Б.Р. Хуснутдинов, А.М. Фаттахова // Нефтегазовое дело.– 2014.– Т. 12, №1.– С. 120-127.
640. Патент №2561922 РФ. Пластификатор поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Р.Ф. Нафикова, Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, Е.А. Буйлова // Оpubл. 10.09.2016. Бюл. №25.
641. Патент №2681631 РФ. Пластификатор поливинилхлорида / А.К. Мазитова, А.Р. Маскова, Г.К. Аминова, Е.А. Буйлова, Д.В. Недопекин, Л.Б. Степанова // Оpubл. 11.03.2019. Бюл. №8.
642. Патент №2561923 РФ. Пластификатор поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Р.Ф. Нафикова, Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, Ш.Т. Азнабаев // Оpubл. 10.09.2015. Бюл. №25.
643. Мазитова, А.К., Аминова Г.К., Маскова А.Р., Рахматуллина Р.Г. Новые пластификаторы ПВХ-композиций специального назначения / А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, А.И. Габитов, А.Р. Маскова // Башкирский химический журнал.– 2015.– Т.22, №3.– С. 23-26.
644. Патент №2573571 РФ. Пластификатор поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, Ш.Т. Азнабаев, А.Р. Маскова, Л.Б. Степанова, К.Н. Абдрахманова // Оpubл.20.01.2016. Бюл. №2.
645. Маскова, А.Р. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения, пластифицированные фталатами оксиалкилированных спиртов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2012.– 24 с.
646. Аминова, Г.К. Фталаты оксиалкилированных спиртов – пластификаторы ПВХ-композиций строительного назначения / Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, Е.А. Буйлова, Л.Б. Степанова, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т.19, №3.– С. 118-121.
647. Аминова, Г.К. Симметричные и несимметричные фталаты оксиадкилированных спиртов / Г.К. Аминова, Л.Б. Степанова, А.Р. Маскова, Е.В. Ефимова, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2011.– Т.18, №1.– С. 147-151.
648. Патент №2680392 РФ. Фталатный пластификатор поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, Е.А. Буйлова, Э.Г. Давлетшин // Оpubл. 20.02.2019. Бюл. №5.
649. Аминова, Г.К. Получение новых фталатных пластификаторов / Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, Г.У. Ярмухаметова, Н.Б. Гареева, А.К. Мазитова // Нанотехнологии в строительстве.– 2021.– №13(6).– С. 379-375.

650. Аминова, Г.К. Синтез и некоторые свойства диэтоксиоктилфталатов / Г.К. Аминова, А.Р. Маскова, А.Е. Слепнев, Е.М. Абакачева, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2009.– Т.16, №3.– С. 143-145.
651. Абдрахманова, Л.К. Осветление ди(2-этилгексил)фталатного пластификатора водным раствором гипохлорита натрия / Л.К. Абдрахманова, Д.У. Рысаев, Г.К. Аминова, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2008.– Т.15, №4.– С. 38-40.
652. Мазитова, А.К. Исследование термостабильности фталатов оксиалкилированных спиртов / А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, А.Р. Маскова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.– 2018.– Т.10, №2.– С. 162-170.
653. Вихарева, И.Н. Синтез и исследование свойств адипинатов оксиэтилированных спиртов, перспективных пластификаторов поливинилхлорида: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 2021.– 24 с.
654. Вихарева, И.Н. Ди-(2-этилгексилокси)этиладипинаты / И.Н. Вихарева, А.Д. Ильясова, О.Г. Лихачева, Г.Ю. Запотьлок, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т.26, №2.– С. 90-91.
655. Мазитова, А.К. Исследование влияния добавок на биodeградацию ПВХ-материалов / А.К. Мазитова, И.Н. Вихарева, А.Р. Маскова, Н.Б.Гареева, И.Р. Шайхуллин // Нанотехнологии в строительстве.– 2020.– Т.12, №2.– С. 94-99.
656. Патент 2716691С1 РФ. Пластификатор для композиций на основе поливинилхлорида / А.К. Мазитова, Г.К. Аминова, И.Н. Вихарева, И.А. Сухарева, И.И. Зарипов, И.Р. Ахметов // Оpubл. 13.03.2020. Бюл. №8.
657. Вихарева, И.Н. Синтез и исследование свойств пластификаторов на основе нефтехимического сырья / И.Н. Вихарева, Г.К. Аминова, Е.А. Буйлова, А.К. Мазитова // Нефтегазовое дело.– 2020.– №4.– С. 57-73.
658. Вихарева, И.Н. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты / И.Н. Вихарева, Е.А. Буйлова, А.К. Мазитова и др. // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т.26, №2.– С. 33-36.
659. Мазитова, А.К. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты / А.К. Мазитова, И.Н. Вихарева, Г.К. Аминова, А.А. Тимофеев, Е.А. Буйлова, Р.Ш. Дистанов // Нанотехнологии в строительстве.– 2019.– Т.11, №4.– С. 437-446.
660. Мазитова, А.К. Оценка эффективности использования новых экологически безопасных добавок для ПВХ на основе адипиновой кислоты / А.К. Мазитова, Ж.Ф. Булатасов, И.И. Зарипов, Ю.Е. Сапожников, И.Н. Вихарева // Нанотехнологии в строительстве.– 2021.– Т.13, №6.– С. 358-364.
661. Мазитова, А.К. Влияние нанодобавок при получении экологичных полиэфирных пластификаторов / А.К. Мазитова, И.Н. Вихарева, Г.К. Аминова, Ю.Н. Савичева, Н.Б. Гареева, И.Р. Шайхуллин // Нанотехнологии в строительстве.– 2020.– Т.12, №1.– С. 21-26.
662. Патент №2636743 РФ. Способ получения эфиров сорбитана и жирных кислот / А.К. Мазитова, С.Р. Файзуллина, А.Ф. Аминова, Е.А. Буйлова, Д.В. Недопекин // Оpubл. 28.11.2017. Бюл. №34.

663. Крысин, М.Ю. Монозамещенные производные жирных кислот сорбитана / М.Ю. Крысин, С.Р. Файзуллина, А.А. Тимофеев, А.К. Мазитова // Башкирский химический журнал.– 2014.– Т.21, №4.– С. 150-152.
664. Гайле, А.А. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок: справочник / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, О.М. Варшавский.– СПб.: Химиздат, 2000.– 544 с.
665. Красногорская, Н.Н. Экстракция средних фракций нефти / Н.Н. Красногорская, А.Э. Грушенко, А.Р. Габдикеева, Р.Н. Хлесткин.– М.: Химия, 1989.– 72 с.
666. Михайлова, Н.Н. Разработка эффективных методов экстракционного выделения ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022.– №2.– С. 22-24.
667. Красногорская, Н.Н. Критерий выбора растворителя при экстракции в системе жидкость-жидкость / Н.Н. Красногорская, Ю.В. Бадиков // Химия, нефтехимия, нефтепереработка.– Уфа, 1981.– С. 44.
668. Щербакова, Э.С. Исследование многостадийной самоассоциации бензолсульфонамидов в растворе по данным ПМР / Э.С. Щербакова, Е.Н. Гурьянова, Н.Н. Красногорская, А.Р. Габдикеева, М.Г. Полетаева // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий.– Новосибирск: Наука, 1989.– С. 84-85.
669. А.с. №1204611 СССР. 3-Окси-3-метилбутилформиат в качестве экстрагента ароматических углеводородов / В.К. Гумерова, Э.М. Курамшин, Л.Г. Кулак, С.С. Злотский, Д.Л. Рахманкулов, Н.Н. Красногорская, Ю.Ф. Соков. Оpubл. 15.01.1986. Бюл. №2.
670. Красногорская, Н.Н. Исследование и расчет высокоэффективных многороторных экстракторов с учетом продольного перемешивания / Н.Н.Красногорская, Ю.Ф. Соков, Р.Б. Тукаева // Всесоюзная конференция по экстракции и экстрагированию.– Рига, 1982.– Т. 1.– С. 11–13.
671. А.с. №990245 СССР. Насадка для массообменных аппаратов /М.З. Максименко, Р.Б. Тукаева, Н.Н. Красногорская, Р.Г. Науширванов. Оpubл. 23.01.1983. Бюл. №3.
672. А. с. №554874 СССР.Экстрактор / Ю.Ф. Соков, Н.Н. Красногорская, И.Ю. Логутов, А.Г. Лиакумович// Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки.–1977.– №15.
673. Тукаева, Р.Б. Виброэкстрактор с кипящей насадкой / Р.Б. Тукаева, М.З. Максименко, Н.Н. Красногорская // Химическое и нефтяное машиностроение.– 1983.– №1.– С. 1-2.
674. Krasnogorskaya, N.N. New in Highly Molecular Petroleum Hydrocarbons Extraction by Selective Solvents / N.N. Krasnogorskaya // International Solvent Extraction Conference.– Moskow.– 1988.–P. 362-365.
675. А.с. №583994 СССР. Способ выделения ароматических углеводородов и углеводородных смесей / В.К. Капорский, Г.Ф. Юхео, А.З. Биккулов, Ю.Ф. Соков, Н.Н. Красногорская // Оpubл. 15.12.1977. Бюл. №46.

676. А.с. №1060605 СССР. Способ выделения ароматических углеводородов из углеводородных смесей / Ю.Ф. Соков, Н.Н. Красногорская, А.Д. Игошев, Г.П. Шитов // Оpubл. 15.12.1983. Бюл. №46.
677. А.с. №1293166 СССР. Способ разделения антраценфенантеновой смеси / О.Н. Павлович, Г.Б. Лехова, Г.Д. Харлампович, Н.Н. Красногорская. Оpubл. 28.02.1987. Бюл. №8.
678. Красногорская, Н.Н. Экстракционное разделение средних фракций нефти избирательными растворителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Уфа, 1978.– 24 с.
679. Тукаева, Р.Б. Математическая модель структуры потока сплошной фазы в вибрационном экстракторе с плавающей насадкой / Р.Б. Тукаева, М.З. Максименко, Н.Н. Красногорская // Химическая промышленность – 1982.– №3.– С. 175-178.
680. Красногорская, Н.Н. Исследование самоассоциации бензолсульфонамидов методом ЯМР-спектроскопии / Н.Н. Красногорская, А.Э. Грушенко, А.Р. Габдикеева, Е.Н. Гурьянова // Журнал прикладной спектроскопии.– 1989.– Т. 50, №2.– С. 302-307.
681. Красногорская, Н.Н. Сверхтонкая структура ЭПР тяжелого газойля каталитического крекинга / Н.Н. Красногорская, Ф.Г. Унгер, В.Н. Гордеев, А.Г. Кавыев // Разделение и анализ нефтяных систем.– Новосибирск: Наука, 1989.– С. 103-106.
682. Патент №2039031 РФ. Состав растворителя для разделения нефтепродуктов / Н.Н.Красногорская, И.Р. Кузеев, Г.Х. Самигулин, С.Н. Хаджиев // Оpubл. 09.07.1995.