

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ САХАРОЗЫ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТОМ ЦЕЗИЯ ЦЕОЛИТОВ

Д.Р. Киреева, Н.Т. Муфтеева, С.С. Файзуллина, Л.И. Власова, А.Г. Телин, В.А. Докичев

Дилара Роландовна Киреева (ORCID 0000-0002-0149-4300)\*, Нигина Тимуровна Муфтеева (ORCID 0000-0002-7976-8930), Сумбель Сабирзяновна Файзуллина (ORCID 0000-0002-5180-6018), Любовь Ивановна Власова (ORCID 0000-0003-1063-4499), Владимир Анатольевич Докичев (ORCID 0000-0002-0150-4628)  
Лаборатория биоорганической химии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Российская Федерация, 450054  
E-mail: hetcom@anrb.ru, latypovad@rambler.ru\*, nigina-rakhimova@mail.ru, fansum12@mail.ru, vlasova\_79@mail.ru, dokichev@anrb.ru

Алексей Герольдович Телин (ORCID 0000-0002-0822-8515)

ООО «Уфимский Научно-Технический Центр», ул. Аксакова, 59, Уфа, Российская Федерация, 450076  
E-mail: TelinAG@ufntc.ru

*На основе доступных метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот, масла крамбе и сахарозы получены эфиры сахарозы, перспективные для применения в качестве неионогенных «зеленых» поверхностно-активных веществ при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений. Взаимодействием метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот с сахарозой в мольном соотношении 1:3 при 100 °С в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов получены 6-О-моно-, 6'-О-моно- и 6,6'-ди-О-эфиры  $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозида с общим выходом 69-95% и преимущественным образованием 6,6'-дипальмитата и 6,6'-дистеарата сахарозы. Реакция протекает по гидроксиметиленовым фрагментам, находящимся в 6- или/и 6'-положениях  $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозида, не затрагивая гидроксигруппы при 1',2,2',3,3',4,4'-атомах углерода. Установлено активирующее влияние карбоната цезия на каталитические свойства алюмосиликатных цеолитов в процессе перэтерификации метиловых эфиров жирных кислот. В ряду полученных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность проявил цеолит Cs/K-A, синтезированный в результате ионного обмена цеолита K-A с карбонатом цезия. При проведении реакции перэтерификации в присутствии каталитических количеств  $Cs_2CO_3$  (10 мас.%) или цеолитов 4A, Na-A, K-A и Ca-A общий выход эфиров сахарозы снижается на 9-31%. Показано, что синтезированный образец поверхностно-активного вещества на основе сахарозы и промышленно доступного масла крамбе, содержащего преимущественно непредельные длинноцепочечные жирные C18 и C22 кислоты - линолевую, элаидиновую и эруковую (общее содержание 84%), снижает в концентрации 0,3% поверхностное натяжение на границе вода-керосин до 28,0 мН·м<sup>-1</sup>. Так как, нефтепромысловые реагенты не должны вызывать солеотложение кальциевых солей из пересыщенных водных растворов, изучено влияние эфиров сахарозы на основе стеариновой кислоты на процесс кристаллизации карбоната кальция. Тестирование образца, содержащего 6-моностеарат, 6'-моностеарат и 6,6'-дистеарат сахарозы в соотношении 1 : 1 : 3,9, на ингибирование солеотложения методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что при концентрации 50 мг/л реагент практически полностью ингибирует процессы солеотложения  $CaCO_3$  и его эффективность составляет ~ 95%. В капилляре при пропускании минерализованной воды в течение всего эксперимента не происходит отложения кристаллов карбоната кальция. Полученные соединения найдут применение в качестве поверхностно-активных веществ в нефтедобывающей промышленности.*

**Ключевые слова:** эфиры сахарозы пальмитиновой и стеариновой кислот, синтез, цеолиты, карбонат цезия, неионогенные поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, ингибирование солеотложения

## PRODUCTION OF ESTERS OF SUCHAROSE AND FATTY ACIDS IN THE PRESENCE OF ZEOLITES MODIFIED WITH CESIUM CARBONATE

D.R. Kireeva, N.T. Mufteeva, S.S. Faizullina, L.I. Vlasova, A.G. Telin, V.A. Dokichev

Dilara R. Kireeva (ORCID 0000-0002-0149-4300)\*, Nigina T. Mufteeva (ORCID 0000-0002-7976-8930), Sumbel S. Faizullina (ORCID 0000-0002-5180-6018), Lubov I. Vlasova (ORCID 0000-0003-1063-4499), Vladimir A. Dokichev (ORCID 0000-0002-0150-4628)

Laboratory of Bioorganic Chemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre of RAS, ave. Oktyabrya, 69, Ufa, 450054, Russia

E-mail: hetcom@anrb.ru, latypovad@rambler.ru\*, nigina-rakhimova@mail.ru, fansum12@mail.ru, vlasova\_79@mail.ru, dokichev@anrb.ru

Alexey G. Telin (ORCID 0000-0002-0822-8515)

OOO "Ufa-NTC", Aksakov st., 59, Ufa, Bashkortostan, 450076, Russia

E-mail: TelinAG@ufntc.ru

*On the basis of available methyl esters of palmitic and stearic acids, crambe oil and sucrose, sucrose esters have been obtained. They are promising for use as nonionic "green" surfactants in the development and operation of oil and gas fields. The interaction of methyl esters of palmitic and stearic acids with sucrose in a molar ratio of 1: 3 at 100 °C in the presence of zeolites modified with cesium carbonate gave 6-O-mono-, 6'-O-mono- and 6,6'-di-O-esters of  $\alpha$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-fructofuranoside with a total yield of 69-95% and predominant formation of 6,6'-dipalmitate and 6,6'-distearate of sucrose. The reaction proceeds along the hydroxymethylene fragments of  $\alpha$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-fructofuranoside, located in the 6- or / and 6'-positions, without affecting the hydroxyl groups at 1',2',3,3',4,4'-carbon atoms. Among the catalysts obtained, the highest catalytic activity was exhibited by the Cs/K-A zeolite synthesized as a result of the ion exchange of the K-A zeolite with cesium carbonate. When carrying out the transesterification reaction in the presence of catalytic amounts of  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (10 wt.%) or zeolites 4A, Na-A, K-A and Ca-A, the total yield of sucrose esters decreases by 9-31%. It was shown that a synthesized sample of a surfactant based on sucrose and commercially available krambe oil, containing mainly unsaturated long-chain fatty C18 and C22 acids - linoleic, elaidic, and erucic (total content 84%), in a concentration of 0.3%, reduces the surface tension at the water-kerosene up to 28.0 mN·m<sup>-1</sup>. It is known that oilfield reagents should not cause salt deposition of calcium salts from supersaturated aqueous solutions. The effect of sucrose esters based on stearic acid on the crystallization of calcium carbonate has been studied. Testing a sample containing 6-monostearate, 6'-monostearate and 6,6'-sucrose distearate in a ratio of 1: 1: 3.9 for scale inhibition by capillary testing at 80 °C showed that at a concentration of 50 mg/L the reagent almost completely inhibits the processes of salt deposition of  $\text{CaCO}_3$  and its efficiency is ~95. Calcium carbonate crystals are not deposited in the capillary during the passage of saline water during the entire experiment. The obtained compounds will find application as surfactants in the oil industry.*

**Key words:** sucrose esters of palmitic and stearic acid, synthesis, zeolites, cesium carbonate, nonionic surfactants, surface tension, scale inhibition

### Для цитирования:

Киреева Д.Р., Муфтеева Н.Т., Файзуллина С.С., Власова Л.И., Телин А.Г., Докичев В.А. Получение эфиров сахарозы и жирных кислот в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 92–100

### For citation:

Kireeva D.R., Mufteeva N.T., Faizullina S.S., Vlasova L.I., Telin A.G., Dokichev V.A. Production of esters of sucharose and fatty acids in the presence of zeolites modified with cesium carbonate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 92–100

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время запасы трудноизвлекаемых высоковязких и обводненных (> 80%) нефтей в мире превышают 1 трлн. т, и разработка методов их добычи рассматривается как стратегическое направление развития добычи нефти [1-3]. Добыча и транспортировка трудноизвлекаемых нефтей требуют создания новых реагентов и технологий, обеспечивающих устойчивое течение многофазного углеводородного потока, увеличение нефтеотдачи пластов и снижение вязкости сырой нефти, представляющей собой водонефтяную эмульсию. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из перспективных и технологичных способов добычи как высоковязких, так и обводненных нефтей и имеет существенные преимущества по сравнению с альтернативными технологиями [1, 4, 5]. Например, под действием ПАВ протекает превращение обратных водонефтяных эмульсий «вода в нефти» в прямые эмульсии «нефть в воде», приводящее к значительному снижению вязкости [4]. Метод заводнения скважин для повышения нефтеотдачи с помощью водных растворов ПАВ относится к комбинированным методам (гидродинамический и физико-химический) и основан на снижении удельной энергии межфазного взаимодействия между пластовой водой и нефтью за счет образования мицелл [1].

Неионогенные поверхностно-активные вещества на основе сахарозы и жирных кислот являются в этом направлении одними из самых привлекательных «зеленых» ПАВ, так как биоразлагаемы и экологически безопасны [6-9]. Сложные эфиры сахарозы и жирных кислот имеют широкий диапазон значений от 0 до 20 гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), стабильны при pH от 4 до 8 и температуре до 180 °С. Свойства сложных эфиров сахарозы могут варьироваться от водорастворимых ПАВ (с высоким ГЛБ, наиболее гидрофильным) до растворимых в маслах ПАВ (с низким ГЛБ, наиболее гидрофобных). Например, гидрофильно-липофильный баланс водорастворимых монопальмитата и моностеарата сахарозы составляет соответственно 11,8 и 11,2, и они привлекательны как эмульгаторы для прямых эмульсий «нефть в воде». Потому синтез моно- и диэфиров сахарозы высших жирных кислот является актуальной задачей, и поиск новых технологичных методов их получения представляет несомненно практический интерес.

Данная работа является продолжением наших исследований в области разработки «зеленых» нефтепромысловых реагентов на основе уг-

леводов [10, 11] и посвящена получению жиросахаров на основе сахарозы и высших жирных кислот с целью создания новых неионогенных композиционных ПАВ, снижающих поверхностное натяжение на границе вода-нефть и приводящих к интенсификации добычи нефти. Указанные цели могут быть достигнуты путем получения в одну стадию новых композиционных ПАВ, содержащих по крайней мере от одного до пяти компонентов – моно-, ди-, три-, тетра- и пента-замещенных ацилсахаров, каждый из которых имеет свой гидрофильно-липофильный баланс и выполняет определенные функции [6].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали пальмитиновую и стеариновую кислоты (Химреактивснаб, марки «ч»), масло крамбе (Уфимский НПЦ), молекулярные сита 4Å (Acros Organics), цеолиты Na-A, K-A и Ca-A (ИНК УФИЦ РАН), керосин ТС-1 (Химсервис, ТУ 38.40158-10-90). Метилловые эфиры пальмитиновой и стеариновой кислот получены по стандартной методике [12]. Жирнокислотный состав масла крамбе определен по ГОСТ 31665-2012 и ГОСТ 31663-2012 [13,14]. Идентификацию полученных метиловых эфиров жирных кислот масла крамбе проводили на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010SE фирмы Shimadzu. Условия хроматографического разделения: капиллярная кварцевая колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; температура инжектора 250 °С; газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин; сброс потока 1:50. Состав жирных кислот растительного масла крамбе приведен в табл. 1.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 [300.13 (<sup>1</sup>H), 75.47 (<sup>13</sup>C) МГц] и Bruker Avance-III 500 [500.13 (<sup>1</sup>H), 125.47 (<sup>13</sup>C) МГц] при 298 К в CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD, внутренний стандарт Me<sub>4</sub>Si. Масс-спектры химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) получали на квадрупольном жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2010 EV (Shimadzu) (шприцевой ввод образцов, раствор в ацетонитриле, элюент – ацетонитрил-вода в соотношении 95:5, скорость потока 0,1 мл/мин) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале капилляра 4,5 кВ. Температура капилляра интерфейса 250 °С, температура нагревателя 200 °С, температура испарителя 230 °С. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (азот) 2,5 л/мин. ТСХ-Анализ проводили на пластинках TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюент – CHCl<sub>3</sub>-MeOH (5:1).

Таблица 1

Жирно-кислотный состав масла крамбе  
Table 1. The composition of fatty acids of krambe oil

Наименование		Содержание, в % от общей суммы
C14:0	Миристиновая кислота	0,04
C16:0	Пальмитиновая кислота	1,70
C16:1	Пальмитолеиновая кислота	0,46
C18:0	Стеариновая кислота	0,79
C18:1	Элаидиновая кислота	19,02
C18:2	Линолевая кислота	7,18
C18:3	Линоленовая кислота	2,71
C20:0	Лигноцериновая кислота	0,91
C20:1	Транс-11-эйкозеновая кислота	2,76
C20:1	Гондоиновая кислота	1,02
C20:2	11,14-Эйкозодиеновая кислота	0,14
C20:4	Арахидиновая кислота	0,95
C22:0	Бегеновая кислота	2,45
C22:1	Эруковая кислота	58,24
C24:1	Нервоновая кислота	1,64

Поверхностное натяжение определяли с помощью сталагмометра СТ-2 (Россия) на границе керосин-водный раствор ПАВ при 22 °С. Значение поверхностного натяжения дистиллированной воды на границе с воздухом – 72,1 ± 0,2 мН·м<sup>-1</sup>.

Поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma = k \cdot n \cdot (\rho_1 - \rho_0) \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение ПАВ,  $k$  – постоянная сталагмометра, равная 9,4768,  $n$  – число капель керосина,  $\rho_0$  и  $\rho_1$  – плотности керосина и раствора ПАВ.

Эффективность эфиров сахарозы и стеариновой кислоты в качестве ингибитора солеотложения определяли при температуре 80 °С в концентрации 50 мг/л методом, основанным на блокировании стального капилляра образующимися кристаллами карбоната кальция [10]. В качестве модели пластовой воды (МПВ) использовали воду следующего ионного состава (мг·л<sup>-1</sup>): Ca<sup>2+</sup> – 270,55, Mg<sup>2+</sup> – 30,35, Na<sup>+</sup> – 3120,25, Cl<sup>-</sup> – 4492,10, HCO<sup>3-</sup> – 1525,50. Модель пластовой воды прокачивали со скоростью 1 мл/мин через капилляр из нержавеющей стали длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм и фиксировали динамику перепада давления в капилляре, вызванную осаждением CaCO<sub>3</sub>. Эффективность ингибирования определяли по формуле 2:

$$\text{Эд} = 100 \cdot (\Delta P_1 - \Delta P_2) / \Delta P_1 \quad (2)$$

где  $\Delta P_1$  – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ без эфиров сахарозы;  $\Delta P_2$  – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ, содержащей эфиры сахарозы.

Физико-химические константы соединений:  $\alpha$ -D-глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6-октодеканат, (6-моностеарат сахарозы) (**3b**),  $\alpha$ -D-глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-гексадеканат (6'-монопальмитат сахарозы) (**4a**),  $\alpha$ -D-глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-октодеканат (6'-моностеарат сахарозы) (**4b**),  $\alpha$ -D-глюкопиранозид-6-O-(1-оксогексадецил)- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-гексадеканат (6,6'-дипальмитат сахарозы) (**5a**) и  $\alpha$ -D-глюкопиранозид-6-O-(1-оксооктадецил)- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-октадеканат (6,6'-дистеарат сахарозы) (**5b**) соответствовали литературным данным [7, 8].

**Получение цеолитов и катионообменная сорбция иона цезия на цеолитах в статистическом режиме.** К 1 г цеолита прибавили 20 мл водного раствора Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с концентрацией ионов цезия 0,3 М и перемешивали 3 ч при 20 °С. Цеолит отфильтровывали и проводили осадительное титрование фильтрата перхлоратом натрия [15, 16]. Коэффициент распределения ионов цезия между водный раствор-цеолит равен 5,25 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/4A), 3,5 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na-A), 3,1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K-A), 4,7 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ca-A). Полученные цеолиты сушили до постоянной массы при 100 °С в сушильном шкафу.

**Общая методика каталитического взаимодействия сахарозы и метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот.** К 3 ммольям метилового эфира кислоты **2a,b** в 12 мл диметилформамида прибавляли 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1** и 0,163 г (0,5 ммоль) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или 0,288 г Cs/цеолита. Реакционную массу выдерживали при перемешивании 3 ч при температуре 100 °С. Катализатор отфильтровывали, и растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердый остаток измельчали, промывали 10 мл гексана для удаления непрореагировавшего метилового эфира кислоты **2a,b** и кипятили в 80 мл ацетона в течение 20 мин. Нерастворимый осадок отделяли горячей фильтрацией и кипятили в 40 мл бутанола. Из полученного бутанольного раствора выделяли моноэфиры сахарозы **3a,b** и **4a,b**. Раствор ацетона концентрировали до двух третей объема, оставляли на 12 ч при 5 °С и отфильтровывали выпавший диэфир сахарозы **5a,b**.

**$\alpha$ -D-Глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6-гексадеканат (6-монопальмитат сахарозы) (**3a**)** получали из 0,81 г (3 ммоль) метилового эфира пальмитиновой кислоты **2a** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,17 г (10%, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 0,24 г

(14%, Cs/цеолит 4A), 0,24 г (14%, Cs/цеолит Na-A), 0,275 г (16%, Cs/цеолит K-A), 0,22 г (13%, Cs/цеолит Ca-A). Бесцветные кристаллы. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,91 т (3H,  $J$  4,8,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,17-1,41 м (24H,  $(\text{CH}_2)_{12}$ ), 1,61-1,64 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,29 т (2H,  $J$  7,2,  $\text{CH}_2$ ), 3,33 дд (1H,  $J$  8,4,  $J$  8,8,  $\text{H}^4$ ), 3,40 дд (1H,  $J$  4,4,  $J$  3,6,  $\text{H}^2$ ), 3,58-3,65 м (1H,  $\text{H}^1$ ), 3,72 дд (1H,  $J$  8,4,  $\text{H}^3$ ), 3,78-3,84 м (2H,  $\text{H}^6$ ), 3,91-3,95 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3,98 т (1H,  $J$  8,4,  $\text{H}^4$ ), 4,03-4,11 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 4,16 д (1H,  $J$  6,0,  $\text{H}^3$ ), 4,40 дд (1H,  $J$  12,  $\text{H}^{6a}$ ), 4,60 дд (1H,  $J$  12,  $\text{H}^{6b}$ ), 5,37 д (1H,  $J$  3,2,  $\text{H}^1$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 14,5 ( $\text{CH}_3$ ), 23,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 26,0-30,1-30,5-30,6-30,8-33,1 ( $12\text{CH}_2$ ); 34,8 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 63,6 ( $\text{C}^1\text{H}_2$ ), 64,0 ( $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 64,6 ( $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 71,5 ( $\text{C}^4$ ), 71,8 ( $\text{C}^2$ ), 73,0 ( $\text{C}^5$ ), 74,4 ( $\text{C}^3$ ), 75,7 ( $\text{C}^4$ ), 79,1 ( $\text{C}^3$ ), 83,7 ( $\text{C}^5$ ), 92,4 ( $\text{C}^1$ ), 105,0 ( $\text{C}^2$ ), 175,1 ( $\text{CO}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 603,3357 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]. Найдено  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ . Вычислено 580,7116.

**$\alpha$ -D-Глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-гексадеканоат (6'-монопальмитат сахарозы) (4a)** получали из 0,81 г (3 ммоль) метилового эфира пальмитиновой кислоты **2a** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,13 г (7%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 0,21 г (12%, Cs/цеолит 4A), 0,21 г (12%, Cs/цеолит Na-A), 0,275 г (16%, Cs/цеолит K-A), 0,21 г (12%, Cs/цеолит Ca-A).

**$\alpha$ -D-Глюкопиранозид-6-O-(1-оксогексадецил)- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-гексадеканоат (6,6'-дипальмитат сахарозы) (5a)** получали из 0,81 г (3 ммоль) метилового эфира пальмитиновой кислоты **2a** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,5 г (41%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 0,6 г (49%, Cs/цеолит 4A), 0,63 г (51%, Cs/цеолит Na-A), 0,7 г (57%, Cs/цеолит K-A), 0,54 г (44%, Cs/цеолит Ca-A).

**$\alpha$ -D-Глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6-октодеканоат, (6-моностеарат сахарозы) (3b)** получали из 0,856 г (3 ммоль) метилового эфира стеариновой кислоты **2b** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,23 г (12%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 0,24 г (13%, Cs/цеолит 4A), 0,31 г (17%, Cs/цеолит Na-A), 0,31 г (17%, Cs/цеолит K-A), 0,23 г (12%, Cs/цеолит Ca-A).

**$\alpha$ -D-глюкопиранозид- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-октодеканоат (6'-моностеарат сахарозы) (4b)** получали из 0,856 г (3 ммоль) метилового эфира стеариновой кислоты **2b** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,15 г (8%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 0,23 г (12%, Cs/цеолит 4A), 0,29 г (16%, Cs/цеолит Na-A), 0,3 г (16%, Cs/цеолит K-A), 0,22 г (12%, Cs/цеолит Ca-A).

**$\alpha$ -D-Глюкопиранозид-6-O-(1-оксооктадецил)- $\beta$ -D-фруктофуранозил-6'-октадеканоат (6,6'-дистеарат сахарозы) (5b)** получали из 0,856 г (3 ммоль) метилового эфира стеариновой кислоты

**2b** и 3 г (8,8 ммоль) сахарозы **1**. Выход 0,7 г (53%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 0,82 г (63%, Cs/цеолит 4A), 0,69 г (52%, Cs/цеолит Na-A), 0,81 г (62%, Cs/цеолит K-A), 0,76 г (58%, Cs/цеолит Ca-A).

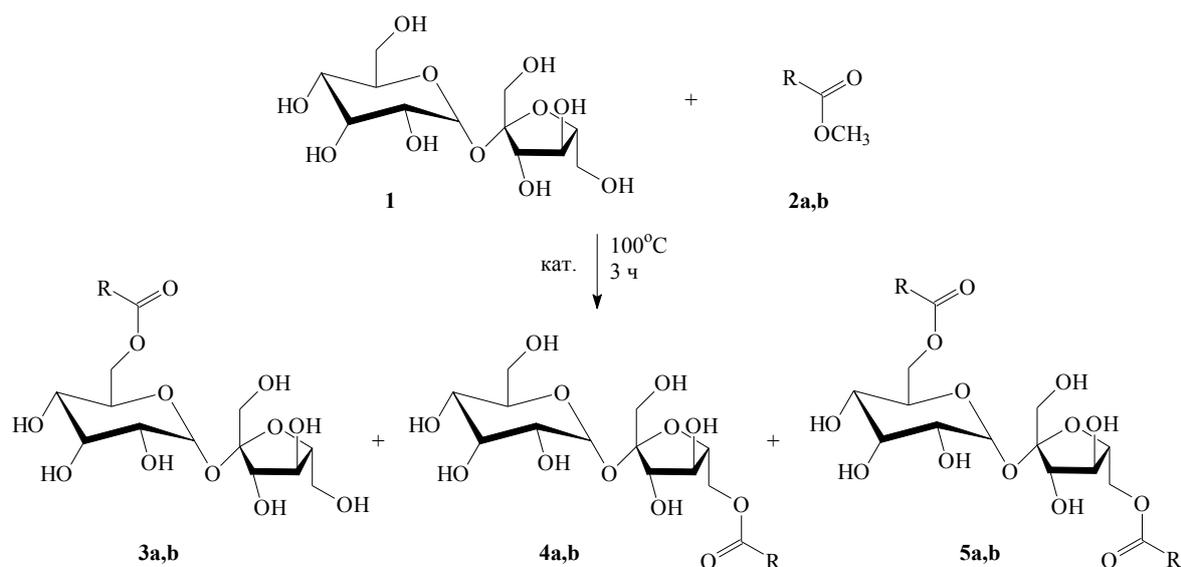
**Каталитическое взаимодействие сахарозы с маслом крамбе.** К 4,0 г (4 ммоль в расчете на триглицерид, содержащий 1 молекулу элаидиновой и 2 молекулы эруковой кислоты) масла крамбе прибавляли 12 г (27,2 ммоль) сахарозы **1** и 1,2 г цеолита  $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{K-A}$ . Реакционную массу выдерживали при перемешивании 3 ч при температуре 100 °С. Катализатор отфильтровали, промывали полученный продукт дважды по 10 мл этилового спирта и удаляли растворитель при пониженном давлении. Получили 14,1 г (88%) масла темно-желтого цвета. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 34,8, 34,9, 35,5 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 172,3, 175,1 ( $\text{CO}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известен целый ряд химических и биохимических способов получения эфиров сахарозы и жирных кислот [6, 9, 17, 18], которые получают взаимодействием кислот или их эфиров с сахарозой. В качестве химических основных катализаторов реакции переэтерификации, как правило, используются гидроксиды, карбонаты и алкоксиды щелочных металлов. В данной работе на основе метиловых эфиров пальмитиновой, стеариновой кислот и сахарозы разработан каталитический метод получения жирсахаров и изучены их поверхностное натяжение и ингибирующее влияние на солеотложение карбоната кальция.

Нами установлено, что катализируемое взаимодействие сахарозы **1** с метиловыми эфирами жирных кислот **2a,b** в мольном соотношении 3:1 в течение 3 ч при 100 °С в присутствии катализаторов, полученных в результате ионного обмена  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и алюмосиликатных цеолитов, применяемых ранее для этерификации карбоновых кислот [19, 20], приводит к образованию 6-O- и 6'-O-моноэфиров сахарозы **3a,b** и **4a,b**, а также 6,6'-ди-O-эфиров сахарозы **5a,b** с общими выходами 69-95%. При этом наилучший результат был получен при использовании модифицированного карбонатом цезия цеолита K-A (табл. 2).

Следует отметить, что при проведении данной реакции только в присутствии каталитических количеств  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (10 масс. %) или цеолитов, не содержащих цезий, общий выход эфиров сахарозы снижается на 9-31%. Вероятно, в выбранных нами условиях в результате ионного обмена происходит образование новых цеолитов с различной степенью обмена ионов натрия, калия и кальция на цезий, которые и катализируют переэтерификацию [21].



R = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> (a), C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> (b)

Рис. 1. Катализируемое взаимодействие сахарозы **1** с метиловыми эфирами жирных кислот **2a,b**

Fig.1. Catalyzed interaction of sucrose **1** with fatty acid methyl esters **2a,b**

Таблица 2

Влияние природы цеолита на выход эфиров **3a,b–5a,b**

Table 2. Influence of the nature of zeolite on the yield of esters **3a,b – 5a,b**

Катализатор	Выход эфиров, %					
	3a	4a	5a	3b	4b	5b
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	7	41	12	8	53
Cs/4A	14	12	49	13	12	63
Cs/Na-A	14	12	51	17	16	52
Cs/K-A	16	16	57	17	16	62
Cs/Ca-A	13	12	44	12	12	58

Соединения **3a,b–5a,b** выделены с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы спектрами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР, при этом интерпретация структуры и отнесение сигналов атомов H и C были выполнены с применением двумерных гомо- и гетероядерных корреляционных спектров {<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H} COSY. Так, в спектрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР эфира сахарозы **3a** присутствуют характерные сигналы при δ<sub>H</sub> 4,40, 4,60 м.д. в виде дублетов и δ<sub>C</sub> 64,6 м.д., относящиеся к двум магнитно-неэквивалентным протонам метиленового фрагмента C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>, и атому C<sup>6</sup>, а также при δ<sub>C</sub> 175,1 м.д., отвечающий углеродному атому карбонильной группы. Сигналы протонов алкильного заместителя в спектре <sup>1</sup>H ЯМР проявляются при δ<sub>H</sub> 0,91 т, 1,17-1,41 м, 1,61-1,64 м, 2,29 т.

Известно, что эфиры сахарозы жирных кислот снижают межфазное натяжение на границе раздела фаз [22]. И в первую очередь, это характерно

для производных длинноцепочечных жирных кислот [23]. В связи с этим получено новое поверхностно-активное вещество с выходом 88% на основе сахарозы и промышленно доступного масла крамбе, которое в отличие от других доступных масел растительного происхождения содержит 57,6-60,1% эруковой кислоты, в структуру которой входит длинноцепочечный гидрофобный радикал C<sub>21</sub>H<sub>42</sub> [24, 25]. С целью определения возможности использования полученного образца в качестве ПАВ в нефтедобывающей промышленности изучили его поверхностное натяжение. Экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения на границе вода – керосин от концентрации показали, что полученный ПАВ (смесь эфиров моно- и дисахаридов элаидиновой и эруковой кислот в соотношении ~ 1:1) снижает поверхностное натяжение в концентрации 0,3% до 28,0 мН·м<sup>-1</sup> и может найти применение в качестве реагента для интенсификации нефтедобычи (табл. 3).

Так как нефтепромысловые реагенты не должны вызывать солеотложение кальциевых солей из пересыщенных водных растворов [26], мы изучили влияние эфиров сахарозы **3b–5b**, содержащих ацильный фрагмент C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO, на процесс кристаллизации карбоната кальция.

Тестирование смеси моно-**3b**, **4b** и дисахарида **5b** в соотношении 1:1:3,9 на ингибирование солеотложения методом капиллярного тестирования при температуре 80 °C показало, что при концентрации 50 мг/л реагент практически полностью ингибирует процессы солеотложения CaCO<sub>3</sub> и его

эффективность составляет ~95%. В капилляре при пропускании минерализованной воды в течение всего эксперимента не происходит отложение кристаллов карбоната кальция.

Таким образом, разработан новый способ получения моно- и диэфиров сахарозы переэтерификацией эфиров жирных кислот незащищенной сахарозой с использованием в качестве катализатора цеолитов, содержащих ион цезия.

Таблица 3

Зависимость поверхностного натяжения на границе вода – керосин от концентрации ПАВ, полученного на основе триглицеридов масла крамбе и сахарозы  
**Table 3. Dependence of the surface tension at the water - kerosene interface on the concentration of the surfactant obtained on the basis of triglycerides of krambe oil and sucrose**

№	Концентрация ПАВ, (%)	Поверхностное натяжение, мН·м <sup>-1</sup>
1	0,03	44,85
2	0,05	42,20
3	0,10	31,03
4	0,20	32,15
5	0,30	28,00

#### ВЫВОДЫ

Исследование физико-химических свойств эфиров сахарозы, полученных из эфиров жирных кислот и сахарозы в присутствии каталитических количеств цеолитов, показало, что они в концентрациях 0,1-0,3% понижают поверхностное натяжение на границе вода-керосин, ингибируют солеотложение карбоната кальция с эффективностью ~95% и перспективны для применения в качестве неионогенных «зеленых» поверхностно-активных веществ при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений. *Усп. химии*. 2007. Т. 76. Вып. 10. С. 1034-1052.
2. Alboudwarej H., Felix J., Taylor S., Badry R. Highlighting heavy oil. *Oilfield Rev.* 2006. V. 18. N 2. P. 34-53.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В. Залежи с трудноизвлекаемыми запасами. Комплексная технология увеличения нефтеотдачи. *Oil Gas J. Russia*. 2011. № 6. С. 110-116.
4. Задимова Н.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Ямпольская Г.П., Миронова М.В., Френкин Э.И., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства. *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 6. С. 675-687.
5. Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A. Bakhtizin R.N., Khasanova G.I., Voloshin A.I., Sinyashin O.G.

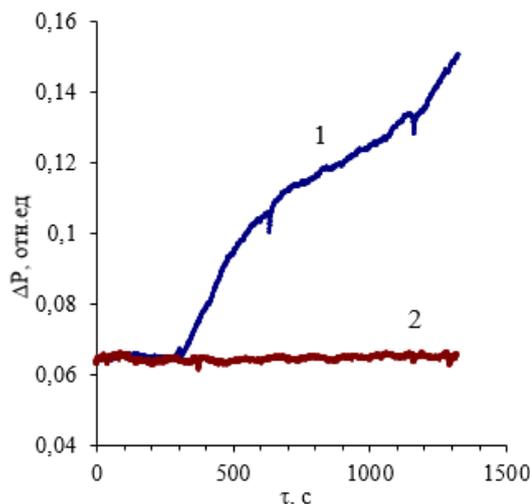


Рис. 2. Влияние смеси эфиров сахарозы **3b-5b** на процесс солеотложения CaCO<sub>3</sub> в концентрациях 0 (1) и 50 (2) мг/л при 80 °С. ΔP – перепад давления в капилляре (отн. ед.), τ – время Fig.2. Influence of a mixture of sucrose esters **3b-5b** on the process of salt deposition of CaCO<sub>3</sub> at concentrations of 0 (1) and 50 (2) mg/l at 80 °C. ΔP - pressure drop in the capillary (relative units), τ - time (s)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках проекта № АААА-А20-120012090031-3 государственного задания Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

This work was carried out within the framework of the project No. АААА-А20-120012090031-3 of the State assignment of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the RAS.

#### REFERENCES

1. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields. *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. N 10. P. 971-987. DOI: 10.1070/RC2007v076n10ABEH003723.
2. Alboudwarej H., Felix J., Taylor S., Badry R. Highlighting heavy oil. *Oilfield Rev.* 2006. V. 18. N 2. P. 34-53.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V. Hard-to-recover deposits. Integrated Enhanced Oil Recovery Technology. *Oil Gas J. Russia*. 2011. N 6. P. 110-116 (in Russian).
4. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Yu., Yampol'skaya G.P., Mironova M.V., Frenkin E.I., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. Heavy Oil As an Emulsion Composition, Structure, Rheological Properties. *Colloid J.* 2016. V. 78. N 6. P. 735-746. DOI: 10.1134/S1061933X16060211
5. Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A. Bakhtizin R.N., Khasanova G.I., Voloshin A.I., Sinyashin O.G.

- Dokichev V.A.** Effect of oxyethylated isononylphenol (neonol) on viscosity characteristics of water-oil emulsions. *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 17. P. 1389-1395. DOI: 10.1080/10916466.2018.1482318.
6. **Zheng Y., Zheng M., Ma Z., Xin B., Guo R., Xu X.** Sugar Fatty Acid Esters. In: *Polar Lipids: Biology, Chemistry, and Technology*. Ed. by M. Ahmad, X. Xu. Elsevier Inc. 2015. P. 215-243. DOI: 10.1016/B978-1-63067-044-3.50012-1.
  7. **Bottle S., Jenkins I.D.** Improved synthesis of 'cord factor' analogues. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. P. 385-385. DOI: 10.1039/C39840000385.
  8. **Molinier V., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y.** Sucrose esterification under Mitsunobu conditions: evidence for the formation of 6-O-acyl-3',6'-anhydrosucrose besides mono and diesters of fatty acids. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. V. 15. N 11. P. 1753-1762. DOI: 10.1016/j.tetasy.2004.04.021.
  9. **Pérez B., Anankanbil S., Guo Z.** Synthesis of Sugar Fatty Acid Esters and their Industrial Utilizations. In: *Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications*. Ed. by M. Ahmad. Academic Press. 2017. P. 329-354. DOI: 10.1016/B978-0-12-809521-8.00010-6.
  10. **Факхреева А.В., Гусаков В.Н., Волошин А.И., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А.** О влиянии натрий-карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование солеотложения карбоната и сульфата кальция. *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 12. С. 1541-1545.
  11. **Ишмуратов Ф.Г., Рахимова Н.Т., Ишмиyarov Э.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А.** Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 4. С. 584-587.
  12. Органикум. Т. 2. М.: Мир. 1979. 488 с.
  13. ГОСТ 31665-2012 Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.
  14. ГОСТ 31663-2012 Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот.
  15. **Шилина А.С., Бахтин В.Д., Бурухин С.Б., Асхадуллин С.Р.** Сорбция катионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред новым синтетическим цеолитоподобным сорбентом. *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2017. № 1. С. 116-126.
  16. **Шилина А.С., Милинчук В.К.** Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 237-245.
  17. **Sasayama T., Kamikanda Y., Shibasaki-Kitakawa N.** Process design for green and selective production of bio-based surfactant with heterogeneous resin catalyst. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 2231-2237. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.132.
  18. **Ritthitham S.** Synthesis of sucrose fatty acid esters as catalyzed by alkaline protease AL 89 and *Candida antarctica* lipase B in hydrophilic solvents. Aalborg: Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi, Aalborg Universitet. 2009. 55 p.
  6. **Zheng Y., Zheng M., Ma Z., Xin B., Guo R., Xu X.** Sugar Fatty Acid Esters. In: *Polar Lipids: Biology, Chemistry, and Technology*. Ed. by M. Ahmad, X. Xu. Elsevier Inc. 2015. P. 215-243. DOI: 10.1016/B978-1-63067-044-3.50012-1.
  7. **Bottle S., Jenkins I.D.** Improved synthesis of 'cord factor' analogues. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. P. 385-385. DOI: 10.1039/C39840000385.
  8. **Molinier V., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y.** Sucrose esterification under Mitsunobu conditions: evidence for the formation of 6-O-acyl-3',6'-anhydrosucrose besides mono and diesters of fatty acids. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. V. 15. N 11. P. 1753-1762. DOI: 10.1016/j.tetasy.2004.04.021.
  9. **Pérez B., Anankanbil S., Guo Z.** Synthesis of Sugar Fatty Acid Esters and their Industrial Utilizations. In: *Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications*. Ed. by M. Ahmad. Academic Press. 2017. P. 329-354. DOI: 10.1016/B978-0-12-809521-8.00010-6.
  10. **Fakhreeva A.V., Gusakov V.N., Voloshin A.I., Tomilov Yu.V., Nifant'ev N.E., Dokichev V.A.** Effect of sodium-carboxymethylcellulose on inhibition of scaling by calcium carbonate and sulfate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 1955-1959. DOI: 10.1134/S1070427216120053.
  11. **Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Yu.V., Nifant'yev N.E., Dokichev V.A.** New "green" polysaccharidal inhibitor of gas hydrate formation on the basis of carboxymethylcellulose sodium salt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 653-656. DOI: 10.1134/S1070427218040183.
  12. Органикум V.2. М.: Мир. 1979. 488 p.
  13. GOST 31665-2012 Vegetable oils and animal fats. Obtaining methyl esters of fatty acids (in Russian).
  14. GOST 31663-2012 Vegetable oils and animal fats. Determination by gas chromatography of the mass fraction of fatty acid methyl esters (in Russian).
  15. **Shilina A.S., Bakhtin V.D., Burukhin S.B.** Sorption of cations the heavy metals and radionuclides from the aqueous medium with new synthetic zeolite-similar sorben. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Yadernaya Energetika*. 2017. N 1. P. 116-126 (in Russian). DOI: 10.26583/npe.2017.1.11.
  16. **Shilina A.S., Milinchuk V.K.** Sorption purification of natural and industrial waters from cations of heavy metals and radionuclides, a type of high-temperature aluminosilicate adsorbent. *Sorbts. Khromatograf. Protsessy*. 2010. V. 10. N 2. P. 237-245 (in Russian).
  17. **Sasayama T., Kamikanda Y., Shibasaki-Kitakawa N.** Process design for green and selective production of bio-based surfactant with heterogeneous resin catalyst. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 2231-2237. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.132.
  18. **Ritthitham S.** Synthesis of sucrose fatty acid esters as catalyzed by alkaline protease AL 89 and *Candida antarctica* lipase B in hydrophilic solvents. Aalborg: Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi, Aalborg Universitet. 2009. 55 p.

19. Григорьева Н.Г., Сулейманова А.М., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Синтез сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии микро- и мезопористых алюмосиликатов. *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 6. С. 767-774.
20. Меньшова И.И., Заболотная Е., Челноков В.В., Гарабджиу А.В. Адсорбция органических веществ с применением цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 131-138. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6427.
21. Павлова И.Н., Илибаев Р.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. Обменные формы гранулированных цеолитов А и X без связующих веществ. синтез и свойства. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. С. 118-125.
22. Fisher G.S., Zeringue H.J., Feuge R.O. Surface activity of sucrose palmitates. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1977. V. 54. N 2. P. 59-61. DOI: 10.1007/BF02912390.
23. Мальцев Г.И., Романова В.В., Свиридов В.В., Кручинина Н.Е. Гидрофильно-гидрофобные свойства поверхностно-активных аминов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 56-65.
24. Honermeier B. Crambe. In: Klaus-Ulrich Heyland, Herbert Hanus, Ernst Robert Keller: Ölfrüchte, Faserpflanzen, Arzneipflanzen und Sonderkulturen. Handbuch des Pflanzenbaus Band 4, Eugen Ulmer KG, Stuttgart 2006. P. 179-184.
25. Li-Hua Z. Industrial Oil Crops. Chapter 7 - Crambe (*Crambe abyssinica*). AOCS Press. 2016. P. 195-205. DOI: 10.1016/b978-1-893997-98-1.00007-5.
26. Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче. *Нефтеpromysl. дело*. 2018. № 11. С. 60-72.
19. Grigor'eva N.G., Suleimanova A.M., Agliullin M.R., Kutepov B.I. Synthesis of carboxylic acid esters in the presence of micro- and mesoporous aluminosilicates. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 6. P. 773-779. DOI: 10.1134/S1070427214060184.
20. Menshova I.I., Zabolotnaya E., Chelnokov V.V., Garabadjhiu A.V. Adsorption of organic substances using zeolites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 131-138. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6427.
21. Pavlova I.N., Iibaev R.S., Travkina O.S., Kutepov B.I. Exchange forms of binder-free granulated zeolites A and X: Synthesis and properties. *Pet. Chem.* 2013. V. 53. N 2. P. 102-109. DOI: 10.1134/S0965544113020060.
22. Fisher G.S., Zeringue H.J., Feuge R.O. Surface activity of sucrose palmitates. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1977. V. 54. N 2. P. 59-61. DOI: 10.1007/BF02912390.
23. Maltsev G.I., Romanova V.V., Sviridov V.V., Kruchinina N.E. Sorption of cations the heavy metals and radionuclides from the aqueous medium with new synthetic zeolite-similar sorben. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 10. P. 56-65 (in Russian).
24. Honermeier B. Crambe. In: Klaus-Ulrich Heyland, Herbert Hanus, Ernst Robert Keller: Ölfrüchte, Faserpflanzen, Arzneipflanzen und Sonderkulturen. Handbuch des Pflanzenbaus Band 4, Eugen Ulmer KG, Stuttgart 2006. P. 179-184.
25. Li-Hua Z. Industrial Oil Crops. Chapter 7 - Crambe (*Crambe abyssinica*). AOCS Press. 2016. P. 195-205. DOI: 10.1016/b978-1-893997-98-1.00007-5.
26. Voloshin A.I., Gusakov V.N., Fakhreeva A.V., Dokichev V.A. Scaling prevention inhibitors in oil production. *Neftepromysl. Delo.* 2018. N 11. P. 60-72 (in Russian). DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.

Поступила в редакцию 19.03.2021  
Принята к опубликованию 16.11.2021

Received 19.03.2021  
Accepted 16.11.2021