

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
АГЕНТСТВО ПО ХИМИЧЕСКОЙ, БИОЛОГИЧЕСКОЙ,
РАДИАЦИОННОЙ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

На правах рукописи



ИЛОЛОВ АХМАДШО МАМАДШОЕВИЧ

**СИНТЕЗ 1,3-БУТАДИЕНА НА ОСНОВЕ ИНИЦИИРОВАННЫХ
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ЭТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

Специальность 1.4.3- Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Душанбе - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение.....	4
Глава I. Гетерогенные каталитические процессы превращения одноатомных спиртов, алифатических эфиров (обзор литературы).	9
1.1. Получение этанола и диметилового эфира (ДМЭ) из биомассы.....	10
1.2. Синтез-газ–сырье для получения ДМЭ и этанола.....	12
1.3. Синтез этанола из нефтяного сырья.....	15
1.4. Конверсия этанола в олефины, ароматические углеводороды, авиационное топливо и 1,3-бутадиен.....	18
1.5. Конверсия низших спиртов в 1,3-бутадиен и изопрен.....	29
1.6. Синтез 1,3-бутадиена из этанола по методу Лебедева.....	33
1.7. Конверсия ДМЭ в олефины, ароматические углеводороды, 1,3-бутадиен.....	35
1.8. Объемы, способы производства и выделение 1,3-бутадиена	40
1.9. Синтез каучука на базе природных плантаций	50
1.10. Сопряженные и цепные процессы.....	55
1.11. Пероксид водорода в качестве индуктора и инициатора в биологии, органической химии и нефтехимии.....	63
1.12. Катализ.....	69
1.13. Гетерогенный катализ.....	76
1.14. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	81
Глава II Методика эксперимента	83
2.1. 2.1. Аппаратурное оформление инициированных каталитических процессов оксигенатов.....	83
2.2. Методы синтеза катализаторов для процессов превращения этанола и ДМЭ.....	87

2.3.	Метод испытания активности и хроматографический анализ в промышленных условиях.....	90
2.4.	Физико-химические методы анализа катализатора и поверхностных веществ.....	92
2.5.	Используемые методы расчетов скоростей, энергетических и термодинамических характеристик целевых реакций.....	94
ГЛАВА III Иницированное каталитическое превращение оксигенатов.....		96
3.1.	Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода	96
3.2.	Каталитическое дегидрирование этанола в 1,3-бутадиен в присутствии пероксида водорода.....	121
3.3.	Каталитическое дегидрирование ДМЭ в 1,3 – бутадиен в присутствии пероксида водорода.....	131
3.4.	Обсуждение механизма инициированной каталитической реакции.....	142
3.5.	Синтез и физико-химический анализ катализаторов.....	143
ГЛАВА IV Кинетические расчеты и квантово-химический анализ реакций.....		154
4.1.	Расчет основных параметров процесса и кинетика конверсии этанола в 1,3-бутадиен	154
4.2.	Кинетические закономерности превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.....	183
4.3.	Квантово-химический и термодинамический анализ молекул, радикалов реакции превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен.....	192
	Заключение.....	216
	Выводы	224
	Литература.....	226
	Приложение.....	254

Введение

Актуальность работы. Альтернативные нефти источники сырья привлекают внимание исследователей и промышленных предприятий в связи с экологическими проблемами и дефицитом объемов использования легкодоступной и «светлой» нефти не только для получения топлив (бензин, керосин), но и синтеза мономеров синтетического каучука, востребованного в автомобильной, медицинской и воено-технических областях промышленности.

Известно, что 1,3-бутадиен (дивинил) синтезируется из бутан-бутиленовой фракции и этилового спирта. Дальнейшее его использование в качестве сырья резинотехнической промышленности, которая расширяется, из года в год делает данное соединение востребованным и приводит к поиску новых решений.

Этанол и диметиловый эфир (ДМЭ), полученные из биомассы, представляют интерес с практической и научной точек зрения для производства 1,3-бутадиена. Разработка гетерогенно-каталитических превращений этанола и ДМЭ сводится к созданию одностадийных высокоселективных непрерывных технологических процессов с использованием инициаторов. Одновременное использование инициаторов и катализаторов с получением синергетических эффектов является актуальной задачей, требующей привлечения не только классических подходов (решение кинетических задач и подбора оптимальных условий проведения процессов) для исследования механизмов реакций, но и применение совокупности физико-химических методов, что приводит к комплексному подходу исследования. Полученные результаты «облегчают» масштабирования процессов на более крупных установках (реакторах) с получением исходных параметров для полупромышленных и промышленных условий.

Решение данной актуальной задачи сводится к поиску нового сырья для получения 1,3-бутадиена, синтезу стабильных, производительных,

высокопрочных, гетерогенных катализаторов с регенерирующими свойствами существующего процесса. Технические параметры, предъявляемые к вышеуказанным каталитическим системам, стимулируют поиск инициаторов, обеспечивающих высокую производительность по целевым продуктам и длительных реакционных циклов осуществления реакций. Применение инициаторов для гетерогенно-каталитических реакций дегидрирования, дегидратации и олигомеризации этанола и ДМЭ с одной стороны и научно обоснованное управление процессами, с другой стороны являются актуальными задачами.

Целью работы является создание инициированных каталитических процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен на основе комплексного изучения обнаруженных синергетических эффектов в гетерогенно-каталитических системах, сочетающих действие алюмооксидных катализаторов и пероксида водорода путем кинетического, квантово-химического и термодинамического анализа превращения этанола и ДМЭ.

Научная новизна исследования

Впервые показан возможный сопряженный с действием инициатора механизм образования 1,3-бутадиена из этанола и ДМЭ с привлечением детальной кинетики для каждого процесса и показаны сравнительные характеристики каждого процесса, анализ механизмов образования целевого соединения. Показано влияние пероксида водорода на поверхность катализатора и в объеме реактора с анализом полученных радикалов с учетом квантово-химического и термодинамических методов. В ходе исследования разработаны селективные высокопроизводительные модифицированные каталитические системы на основе оксидов алюминия, цинка для процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен, работающие непрерывно в присутствии пероксида водорода.

На основании исследований выявлены три основные функции пероксида водорода (инициирующая, модифицирующая и регенерирующая,

обеспечивающая блокирование кокса), наличие которых подтверждено кинетическим, квантово-химическим и термодинамическим методами.

Предложена кинетическая модель многомаршрутного процессов получения 1,3-бутадиена из этанола на катализаторе ЦАК-16 ($K_2O-MgO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$), включающая стадийную схему и уравнения скоростей по маршрутам образования целевого и побочных маршрутов. Исследован механизм образования 1,3-бутадиена, сочетающий классический канал по Горину через ацетальдегид, а также маршруты, протекающие через этилен и бутилены с количественной кинетической оценкой вклада каждого из этих трех направлений. Изучены кинетические закономерности превращения ДМЭ на ЦАК-16 и динамика дезактивации с дальнейшим определением основных маршрутов образования целевого продукта. Проанализированы возможные механизмы образования 1,3-бутадиена из ДМЭ: кросс-конденсация (Принс механизм), через этанол и дальнейший распад по Лебедеву через бутилены.

Практическая важность работы

Экспериментальная апробация предложенных каталитических систем подтверждена актами испытаний в ОАО «ЭЛИНП» (Электрогорский Институт нефтепереработки имени академика С.Н. Хаджиева). Испытания синтезированных катализаторов и анализ полученных данных также были проведены в ОАО Ефремовский завод синтетического каучука и МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Теоретическая значимость работы

Изучены кинетические закономерности превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен. С помощью квантово-химического анализа были осуществлены оценки энергетических характеристик реакции дегидратации и дегидрирования. В результате исследования было установлено, что реакция дегидратации этанола является энергетически выгодной с термодинамической точки зрения. Кроме того, с использованием квантово-химического анализа многомаршрутного разложения пероксида водорода

были определены энергетические характеристики отдельных реакций образования гидроксильных, пероксидных радикалов, атомов водорода и кислорода. Были оценены энергии переходных состояний для реакций разложения молекулы H_2O_2 в различные продукты, что позволяет прогнозировать поведение сорбционных структур радикалов на поверхности катализатора, включающего в своем составе ZnO , ответственного за стадию дегидрирования в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен. Выявлены медленные стадии многомаршрутных процессов превращения оксигенатов и предложены кинетические модели превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен, удовлетворительно описывающие изученные закономерности в широком интервале варьирования режимных параметров, имеющих смысл для практической реализации процессов.

Достоверность полученных результатов обеспечена совокупностью кинетического, термодинамического, квантово-химического, газовой хроматографией, хроматомасс спектрометрией и спектрокинетического метода *in situ*, РФА, атомно-адсорбционный анализ, электронная спектроскопия с квантово-химическим расчетом электронной структуры всех компонентов методом функционала плотности DFT UB3LYP/6-311g (d,p).

На защиту выносятся следующие положения:

- Корреляция концентрации пероксида водорода в реакторном объеме и выхода целевого продукта
- Сходство и различие молекул этанола и ДМЭ при их превращении в 1,3-бутадиен
- Энергетические характеристики пероксида водорода, выявление стабильного, $\text{HO}_2^\bullet$ радикала и его влияние на образованный кокс (продукт уплотнения на поверхности катализатора)
- Кинетические закономерности реакций для определения вклада механизмов и оптимальных условий проведения процессов превращение этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен.
- Симбатное и антибатное поведение инициированного процесса

- Выбор оптимальной термообработки образцов катализатора для достижения необходимых структурных характеристик

Работа прошла апробацию на международных и российских конференциях и симпозиумах, в числе которых Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» (Швеция, Лунд 2013); IV Международная научно-техническая конференция «АИСТ» (Беларусь, Минск 2013); Third International Conference которых Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals, (Италия, Сицилия 2015); Научно технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». (Пушкин, Санкт-Петербург 2014); Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной Химии Реактив-2014, посвященной 75-летию со дня рождения академика АН РБ Дилюса Лутфуллича Рахманкулова. (Россия, Уфа 2014); Актуальные проблемы нефтехимии (Россия, Звенигород 2016); IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, (Азербайджан, Баку, 2016); XXII International conference on Chemical Reactors Chemreactor- 22 (Англия, Лондон, 2016); VI Международной научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» (АИСТ-2017, 2019), (Беларусь, Минск 2017, 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 117 научных работ, в том числе 40 в журналах, рекомендованных ВАК; в 12 журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science; 56 научных работ, опубликованных в материалах международных и всероссийских конференций и симпозиумов, защищено 9 патентов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 260 страниц, включая 49 рисунков, 22 схем и 42 таблиц. Список литературы содержит 227 наименований.

Глава I. Гетерогенные каталитические процессы превращения одноатомных спиртов, алифатических эфиров (обзор литературы)

1.1. Получение этанола и диметилэфира (ДМЭ) из биомассы

Известно, что биомасса в биосфере измеряется гигантской цифрой 800 млрд. т и ежегодно возобновляется на 200 млрд. т. В целом доля биомассы в энергетическом секторе наряду с солнечной, ветровой, водородной достигает от 1000 до 2100 гигаватт (ГВт) за десятилетний период с 2007 по 2017 гг. [1].

Известны также компоненты переработки биомассы такие как: крахмал, гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин, масла, белки, представляющие промышленный интерес для нефтехимии и основного органического синтеза [2]. Получение растительной биомассы, в первую очередь, зависит от солнечного потока и CO_2 , которые через сложный физико-биохимический процесс фотосинтеза образуют углеводы и другие органические углеводороды.

Биомасса делится на две категории: первичная и вторичная. Первичная – это растения и водоросли, вторичная – отходы пищевой, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, полеводства (солома, сено), животноводства, твёрдые бытовые отходы и др.

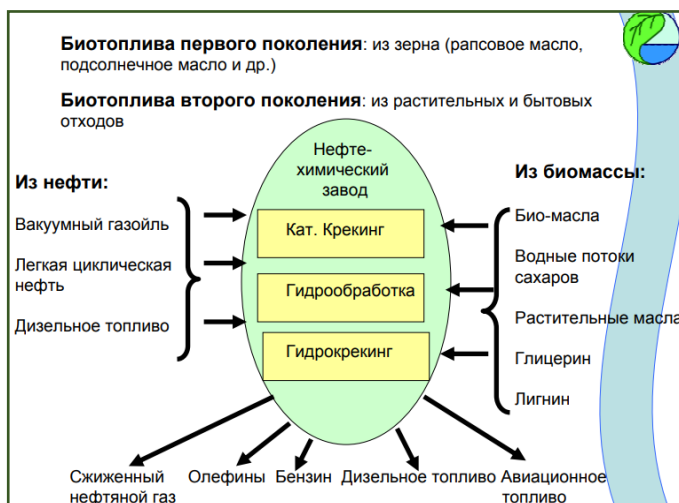


Схема 1.1. Получение топлив и ценных химических продуктов из
нефтяного сырья и биомассы

На схеме 1.1 показаны нефтехимические процессы при использовании нефтяных производных и биомассы. Видно, что при абсолютно различных видах сырья и при переработке их в рамках единых нефтехимических процессов, на выходе получают идентичные продукты.

Превращение биомассы подразделяется на три стратегии:

- а) газификация в синтез-газ, пиролиз;
- б) ферментация, каталитическая конверсия в молекулы-платформы (этанол, органические кислоты);
- в) прямая конверсия в диолы и полиолы.

Наибольшую продуктивность по накоплению биомассы и культивированию CO_2 показывают микроскопические водоросли – 300-400 т * га⁻¹ * год⁻¹, в то время как сахарный тростник и мискантус имеют продуктивность в 75-100 т * га⁻¹ * год⁻¹, что говорит о перспективе выращивания микроводорослей в так называемых биореакторах [3].

Конверсия биомассы в олефины – этилен, пропилен, бутены; в ароматические углеводороды – бензол, толуол и ксилолы; в диены – 1,3-бутадиен, изопрен; в топлива – бензин, дизель, керосин предполагает в будущем замену технологий, основанных на нефтяном сырье [4-12]. Промышленным освоением технологии биомассы является получение из нее этанола. Этанол получают из двух видов сырья: а) на основе сахарного тростника – патоки, сахарной свеклы, фруктов, кукурузы, картофельного крахмала; б) древесины, щепы [13]. Существуют технологии конверсии биомассы в этанол первого, второго и третьего поколений:

- I) технология брожения в зависимости от взятой культуры (предварительная подготовка, измельчение, дробление);
- II) переработка древесины кислотным методом (с использованием H_2O_2);
- III) гидролизной переработкой древесины, возможен ферментативный (ферментативный) гидролиз [13-17].

Технологии на основе этанола известны промышленности еще с 1915–1930 гг. благодаря процессу превращения конверсии этилового спирта в 1,3-

бутадиен по методу Ипатьева-Лебедева, установки, для осуществления которого располагались на картофельных полях, где получали спирт, брожением картофельной патоки, обеспечивая военную, резинотехническую промышленность [1, 18-22].

Этанол является ценным сырьем для нефтехимии, что связано с его возобновляемостью и экологическими характеристиками. Так, существуют фундаментальные исследования, близкие к коммерциализации и внедренные в промышленность технологии. Высокие показатели по освоению этанола в США аргументируются масштабным освоением биомассы (с получением из нее не только этанола, но и других соединений) с учетом более ранних традиций землепользования, тем не менее, экономический потенциал России и Республики Таджикистан по биомассе составляет 35 млн. и 3,3 млн. т/год соответственно [23-32].

ДМЭ – достаточно известное вещество, перспективность которого была выявлена еще в прошлом веке. Применим он в самых разных областях: парфюмерия, бытовой газ, топливный газ, причем с лучшими характеристиками по сравнению с аналогами. Получают ДМЭ в основном из синтез-газа через метанол, либо прямой конверсией синтез-газа. Синтез-газ, в свою очередь, получают из попутного газа, либо газификацией угля, и тяжёлых нефтяных остатков, однако в последние десятилетия набирает исследовательский оборот газификация биомассы с дальнейшим получением синтез-газа, который по известной технологии конвертируется в ДМЭ. Биомасса может быть самой разнообразной: твердая – древесина, «мягкая» – сельскохозяйственные и бытовые пищевые отходы. Перспективы биомассы в данном контексте являются преимущественными, как с точки зрения актуальности переработки отходов, так и с позиции экологичности процессов. Переработка ДМЭ в ценные продукты нефтехимии является молодым направлением, которое вместе с преимущественным использованием ДМЭ в вышеуказанных направлениях можно объединить в одно название – химия ДМЭ. В рамках органического синтеза ДМЭ можно

конвертировать в олефины, арены, углеводороды бензинового ряда, триптан (высокооктановая добавка) топлива или в легкую синтетическую нефть, однако совершенно новым направлением является синтез из него диеновых углеводородов, использование которых в мировом масштабе неуклонно растет. Если сравнить «химию биоэтанола» и «химию ДМЭ», то они взаимозаменяемы в плане полученных продуктов за исключением диеновых углеводородов и по аппаратному оформлению являются идентичными. В проточных реакторах проводились исследования в прикладных и фундаментальных аспектах [33-37].

1.2. Синтез-газ – сырьё для получения этанола и ДМЭ

Синтез-газ получают газификацией биомассы, угля в различных соотношениях H_2/CO . Полученный синтез-газ каталитическим методом на бифункциональном катализаторе превращают в метанол и ДМЭ, как показано на упрощённой ниже схеме [38-67]:

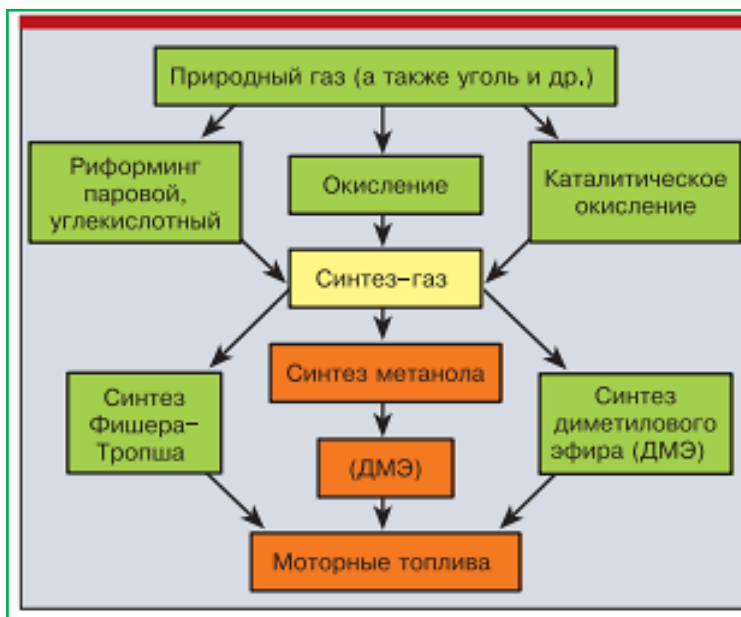
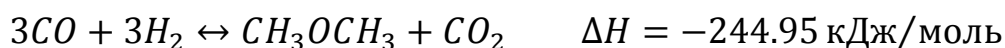
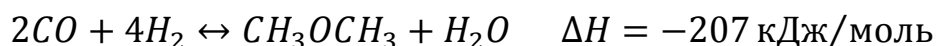
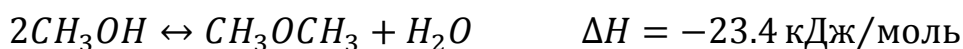


Схема 1.2. Получение ДМЭ из природного газа и угля

Существует прямая конверсия синтез-газа в ДМЭ и двухстадийная через метанол. Процесс образования ДМЭ включает в себя следующие

реакции - синтез метанола, дегидратация метанола, взаимодействие воды и монооксида водорода, конверсия синтез-газа в диметиловый эфир:



Одностадийная конверсия синтез-газа в ДМЭ с использованием двухслойного катализатора имеет преимущества с учетом сдвига равновесия в сторону образования продуктов с увеличением конверсии за одну технологическую стадию, что ведет к снижению капитальных затрат примерно на 30%. Оптимальное соотношение H_2/CO является близким к 1, которое в основном достигается при газификации угля.

На первой стадии на оксидном катализаторе Cu/Zn/Al происходит синтез метанола, на второй – дегидратация образовавшегося метанола до диметилового эфира на смешанном алюмоцеолитном катализаторе. Расположение катализаторов: этап I – синтез метанола на Cu/Zn/Al образце, этап II – Al_2O_3 - дегидратация метанола до ДМЭ. В реакторе расположено три слоя:

а) Cu/Zn/Al; б) Cu/Zn/Al - Al_2O_3 ; в) Al_2O_3 .

В разработанном авторами [68] процессе, в котором достигаются высокая конверсия сырья и выход целевого продукта, расположение катализатора происходит следующим образом: $\gamma-Al_2O_3$ -Cu/Zn распределяется равномерно на всех трех слоях, на третьей ступени располагается в два слоя (1- Cu/Zn и 2-Cu/Zn/Cr). В работе [69] использовались промышленные катализаторы 1-Мегамакс 507 катализатор синтеза метанола и промышленный оксид алюминия для дегидратации, которые были таблетированы в единый образец катализатора. Основные условия процесса были исследованы при двух условиях (высокое давление в 1-5 МПа и низкое давление в 0,2-0,8 МПа). В

оптимальных условиях достигалась высокая конверсия до 95% метанола в ДМЭ при 280 °С и давлении 1,3 МПа.

На приведенной ниже принципиальной Схеме 1.3 показаны все узлы: реакционная зона, приемная часть, сепарация, ректификация и распределение слоев катализаторов в реакторе:

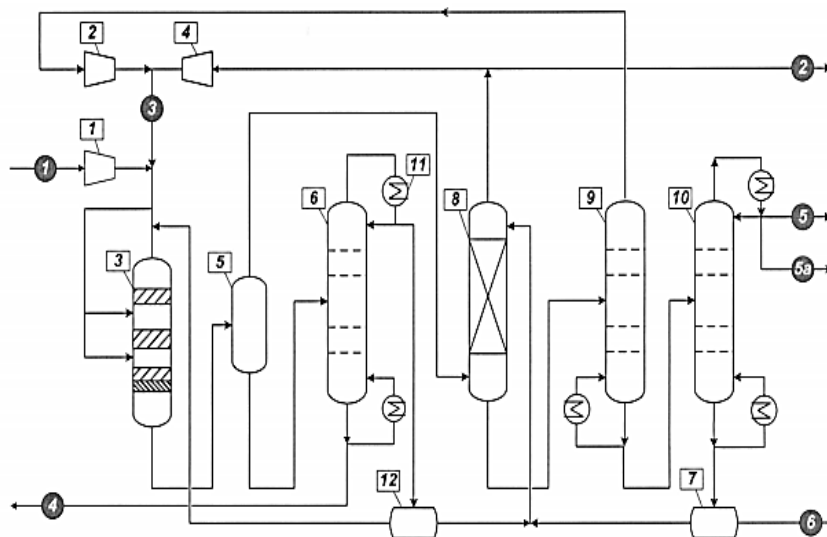


Схема 1.3. Принципиальная схема процесса получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения

1-компрессор свежего синтез-газа, 2,4-циркуляционный компрессор, 3-реактор, 5-сепаратор, 6,10-ректификационная колонна, 7, 12-емкости сбора метанола, 8-абсорбер, 9-стриппинг-колонна, 11-конденсатор

Как показано на схеме 3, слои катализатора расположены отдельно, и каждую ступень нагревают до нужного диапазона температуры. Так на первой ступени температурный диапазон составляет 255 – 265°С, и после резкого охлаждения газовым потоком (квенчинг) до диапазона 240 – 250°С ДМЭ подают на две нижестоящие ступени, давление в реакторе составляет 7,0 МПа. Затем, после разделения, полученный ДМЭ направляют на абсорбцию с дальнейшим выделением [68]. Синтез спиртов возможен в две стадии. Первая – это получение синтез- газа, а вторая стадия – конверсия его на специальных катализаторах в этанол, метанол и в другие оксигенаты. Соотношение газовой смеси синтез газа H_2/CO для получения вышеуказанных соединений составляет 1.1/1. Полученный

синтез-газ на первой стадии из угля не достигает такого соотношения, поэтому его облагораживают водородом из метана, либо водяным паром. Газификация угля кислородом по методу Shell на MoS_2 , где используется кислород особой чистоты, тоже представляет интерес. Также существует способ получения этанола из уксусной кислоты. Уксусную кислоту получают из синтез-газа, которую далее подвергают этерификации, а затем гидрированию с получением этанола. Получение из синтез-газа этанола биологическим путем осуществляется путем ввода бактерии *Clostridium ljungdahlii*, полученной из куриных отходов в систему, либо ферментацией синтез-газа в биореакторе с ацетогенной бактерией [70, 71].

1.3. Синтез этанола из нефтяного сырья

Исходным сырьем синтеза этилового спирта из нефтяного сырья является этилен. Этилен в основном получают в промышленности пиролизом нефтяного сырья (легкий бензин, нафта, газойль), либо выделением из попутного и природного газов этана с дальнейшим его дегидрированием до этилена. Пиролиз является одним из глубоко изученных процессов выделения олефиновых углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ фракций и бутадиена, которые составляют основу полимерной и каучуковой промышленности.

Среднегодовой прирост спроса на этилен в мире, находящийся на уровне 5% и выше, привел к росту мощностей пиролиза (более 4 % в год). На сегодняшний день доля объема производства этилена в Российской Федерации пиролизным методом составляет около 3 млн. тонн в год – это менее 2 % в мировом масштабе. Увеличение объема производства этилена предусмотрена программой развития нефтехимической промышленности за счет увеличения пиролизных мощностей до 12,8 млн. т в год к 2020 г. Полученный этилен используют для большой гаммы продуктов. На схеме 1.4 приведена вся цепочка синтеза ценных химических соединений

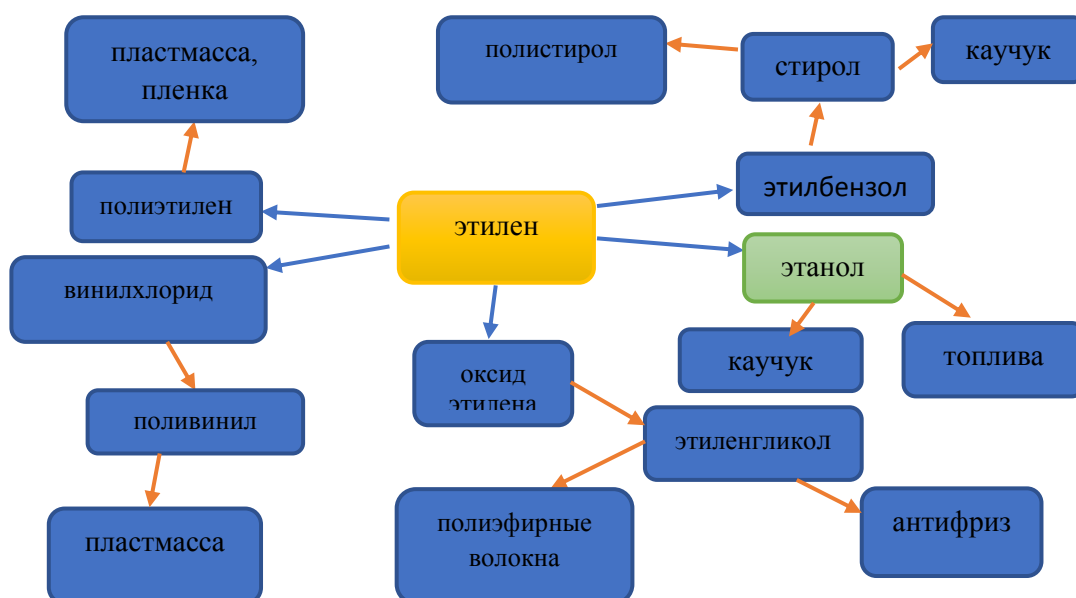
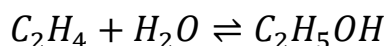


Схема 1.4. Синтез ценных химических соединений из этилена

Наряду с такими ценными конечными продуктами как пластмасса, антифриз, каучук, полистирол, этилен также конвертируется в этанол путем гидратации при различных каталитических условиях. Данный процесс оправдан низкими затратами (труда, сырья) по сравнению с пищевым способом получения этилена. Например, 1 тонна этилена против 4 т зерна используется для процесса ферментации с дальнейшим получением спирта. Однако, в зависимости от конъюнктуры рынка выбранной страны, необходимо рассматривать ту или иную технологию получения этилового спирта. На сегодняшний день этанол из этилена производят следующие компании: «Sasol» в Южной Африке, «Sadaf» в Саудовской Аравии и Equistar в США. В основу процесса гидратации этилена входит присоединение молекулы воды к этилену:



Необходимая конверсия сырья и селективность по целевому продукту зависят от определения оптимальных условий и катализатора. Процесс приведенный на схеме 1.5 проходит в проточном реакторе R-201, где на входе вода и этилен смешиваются в испарителе E-201. После конденсации полученная смесь поступает в сепаратор V-201 для разделения, а

непрореагировавший этилен возвращается компрессором С -201 в реактор. Для отделения примесей от этанола применяется ректификационная колонна Т-201.

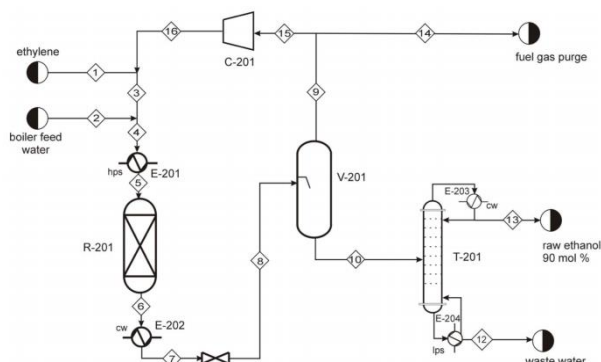
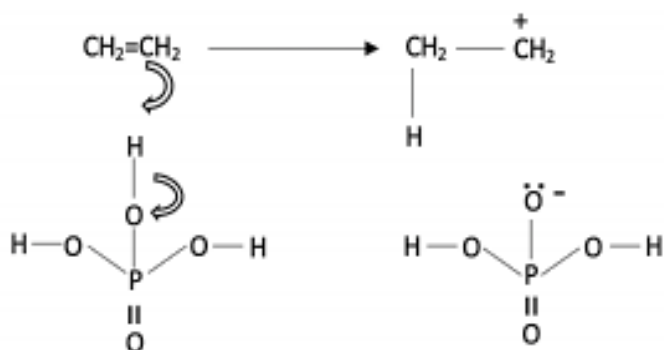


Схема 1.5. Принципиальная схема трубчатого реактора гидратации этилена

Основными побочными продуктами процесса гидратации этилена в этанол являются ацетальдегид и диэтиловый эфир. При анализе процесса программой Aspen hysis (математическое моделирование полного цикла химических и нефтеперерабатывающих процессов, химического машиностроения с учетом тепло-, массопереноса, парожидкостным равновесием и т.д.) оптимальными параметрами конверсии этилена в этанол являются: температура 247°C, давление 60 атм, соотношение водяного пара к этилену 2,4. Для подавления образования побочных соединений используются носители оксида кремния и оксида алюминия, которые пропитываются фосфорной кислотой.

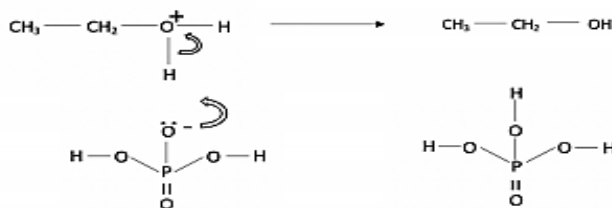
Фосфорная кислота на первой стадии передает протон этилену с образованием карбкатиона CH_3CH_2^+



Присоединение карбкатиона CH_3CH_2^+ к молекуле воды с внедрением кислорода



Восстановление катализатора



При низкой конверсии до целевого продукта 4-5% обычно производится рецикл этилена с увеличением выхода до 60–70%. Однако большая концентрация фосфорной кислоты приводит к разрушению оборудования, ржавчине внутренней поверхности. Во избежание данной проблемы и с целью увеличения выхода целевого продукта авторами были изучены следующие металлы: Ge, Zr, Ti, Sn, внесенные в катализатор в виде фосфатов. Перспективные образцы также получены на основе циркония вольфрамата и ароматического органического соединения коррола, в каркас которого внедряется Al, Ga [72-75].

1.4. Конверсия этанола в олефины,

ароматические углеводороды, авиационное топливо и 1,3-бутадиен

Изучение распада этанола в олефины на различных носителях катализаторах H-ZSM, Al_2O_3 , Si/Al связано, в первую очередь, с большим интересом к олефинам, которые в дальнейшем используются в качестве сырья получения полиэтилена и полипропилена. Данный распад часто идет с параллельным образованием ароматических углеводородов из этилена через «углеводородный котел». На цеолитах разновидности H-ZSM5 превращение этанола происходит в порах цеолита, на что указывает наиболее быстрое коксование образца по сравнению с распадом метанола на том же образце

катализатора. В зависимости от модуля (Si/Al) в цеолите и взятого металла, возможно направить реакцию в сторону образования целевого олефина. Так, высокую селективность по этилену до 96 % можно получить на образце 3 % Cu/20 % Al₂O₃-80 % H-ZSM-5 при 400 °C и объемной скорости 3000 ч⁻¹, в то время как пропилен из этанола имеет высокие показатели на образце Zr/ZSM-5 (80) [76-79].

Механизм образования как олефиновых, так и ароматических углеводородов на Схеме 1.6 происходит путем превращения этилена в пропен и бутены с последующей олигомеризацией и крекингом. Этилен играет ключевую роль в этом механизме, действуя как "агент", который претерпевает реакцию превращения в пропен и бутены, а затем подвергается олигомеризации и крекингу для образования различных видов углеводородов.

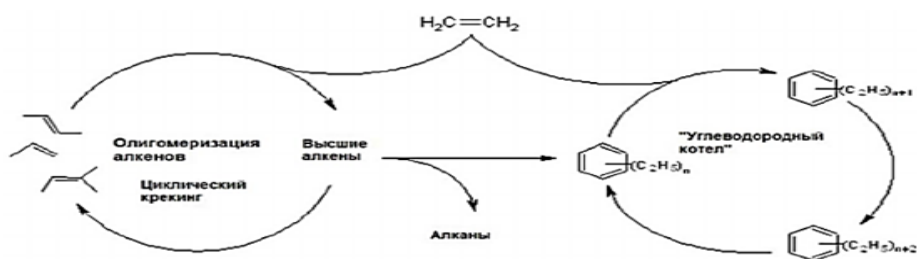
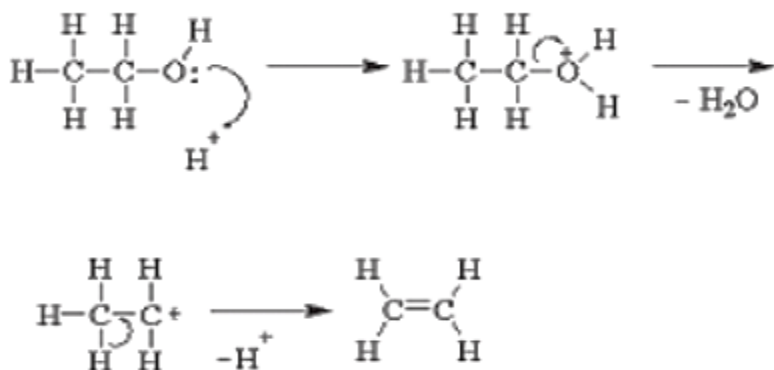


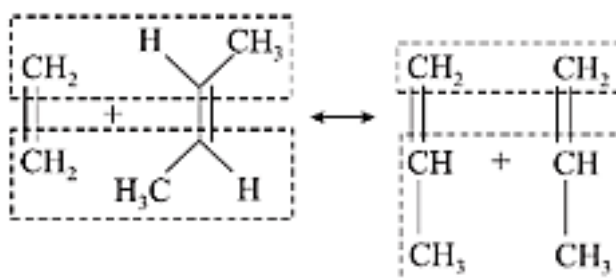
Схема 1.6. Процесс образования олефиновых и ароматических углеводородов

Дегидратация этанола в этилен идет на кислотных катализаторах уже при температуре 250 °C по следующей схеме:

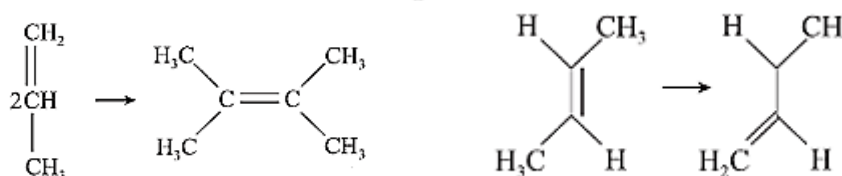


Образование этилена идет за счет внутримолекулярной дегидратации этанола и не зависит от соотношения Si/Al [80].

Димеризация этилена в бутен-2 с получением пропилена идет по метатезисному механизму (схема ниже) на цеолитных катализаторах ZSM-5, кремний-алюмофосфатах (SAPO), мезопористых молекулярных ситах (MCM) при температурах 400-450 °С, при более низких температурах до 300 °С используются бинарные системы на оксиде алюминия: NiO-MoO/Al₂O₃, NiO-WO₃/Al₂O₃, PdO-WO₃/Al₂O₃, Re₂O₇/F⁻/Al₂O₃ [81].



Имеют место параллельно идущие реакции олигомеризации и изомеризации



Также есть работы, где этанол в чистом виде, либо в смеси с глицерином превращают в олефины – этилен, пропилен, C₄-C₉-олефины на катализаторах Re-W/Al₂O₃, в которых обнаружено, что в реакциях превращения этанола и его смеси с глицерином во фракцию олефинов C₄-C₉ бинарная система Re-W проявляет неаддитивный со-каталитический (автокаталитический) эффект. Неаддитивное возрастание каталитической активности обусловлено структурой биядерных металлокомплексных предшественников, благодаря которой наносимые металлы располагаются в непосредственной близости друг от друга на поверхности носителя и интенсивно взаимодействуют с образованием Re⁷⁺. Указанный эффект

требует более тщательного изучения с позиций теории сопряжения химических реакций и возможного резонанса (ДКЭ, см. гл. II).

Исследование совместного превращения этанола и глицерина позволило найти оптимальное соотношение реагентов в исходной смеси, при котором выход целевых углеводородов достигает 50 мас. % в расчете на пропущенный углерод [82].

Отметим, что превращение этанола в ароматические углеводороды известно еще с 1970-х годов, когда на цеолитах H-Beta (27), H-ZSM-5 (29, 190), USY (6.3) и H-мордените (18.3) (номер в скобках означает соотношение Si/Al в матрице катализатора), пропитанные нитратами металлы Mg, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt and Au в трубчатом реакторе с суммарной селективностью по бензол-толуол-ксилолам, составляющей 60 %. Работа авторов [83] была направлена на снижение содержания бензола с сохранением доли остальных бензольных производных для использования полученной смеси в качестве добавки для автомобильного топлива, либо полученную смесь ароматических углеводородов гидрировали в нафтенy на второй стадии с получением авиационного топлива.

Схема 1.7 получения ароматических углеводородов авторами [84] приведена ниже:

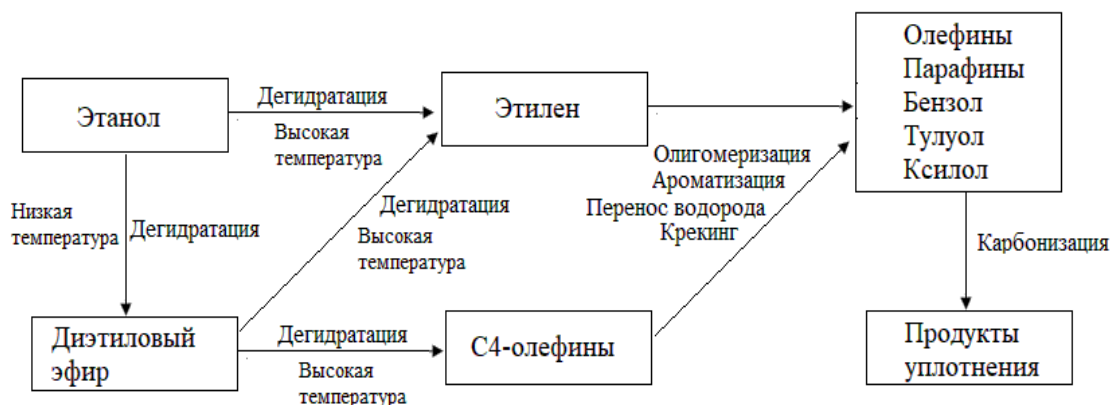


Схема 1.7. Итоговые реакционные маршруты механизма превращения этанола

Дегидратация этилового спирта при низкой температуре приводит к образованию диэтилового эфира; дегидрирование при высокой температуре приводит к образованию этилена и C_4 олефинов и дальнейшей олигомеризации, ароматизации с переносом водорода, к крекингу с образованием олефинов, парафинов, бензол-толуол-ксилольного комплекса. Образующиеся комплексы карбонизируются и образуют продукты уплотнения на поверхности катализатора в зависимости от количества взятого металла-промотора.

Авторами предложена следующая Схема 1.8 образования ароматических углеводородов. В первую очередь происходит дегидратация этанола до этилена, который олигомеризуется в олефины и, дальнейший крекинг которых приводит к линейным углеводородам, при дегидрировании которых образуются производные бензола.

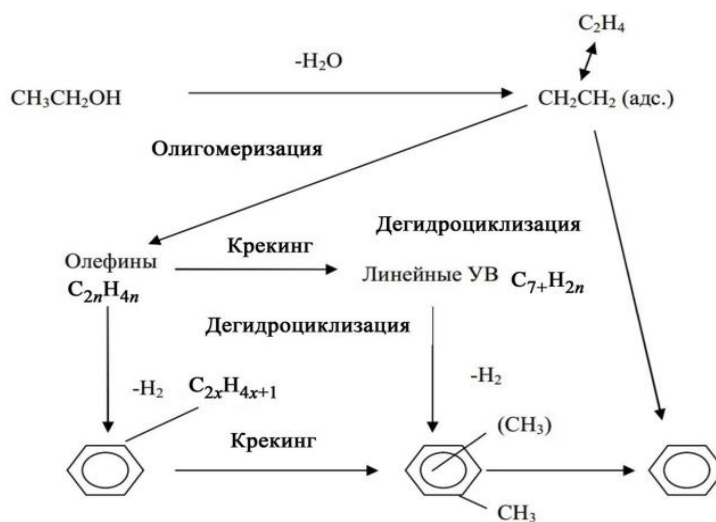


Схема 1.8. Механизм образования ароматических углеводородов из этанола

Процесс дегидроциклизации как олефиновых, так и линейных углеводородов происходит с отрывом водорода; также имеет место прямая дегидроциклизация этилена в бензольное кольцо [85]

Конверсия этилового спирта в авиационное топливо

Конверсия этилового спирта, предложенная авторами [9, 86, 87] проходит в две стадии: 1 – синтез ароматических углеводородов на цеолитном катализаторе H-ZSM-5, 2 – гидрирование ароматических углеводородов на платиносодержащем катализаторе в автоклаве (реактор с мешалкой). Первая стадия процесса осуществлялась в проточном реакторе, представленном на рисунке 1.1. где катализатор помещался в трубчатую печь – 2, куда 1– перистальтическим насосом подавался этиловый спирт. Полученные продукты реакции конденсировались в 5 – обратном холодильнике, затем в 6 – сепараторе водная, углеводородная и газовая части разделялись и направлялись на хроматографический анализ. Температура измерялась 4 – термопарой, помещенной в реактор.

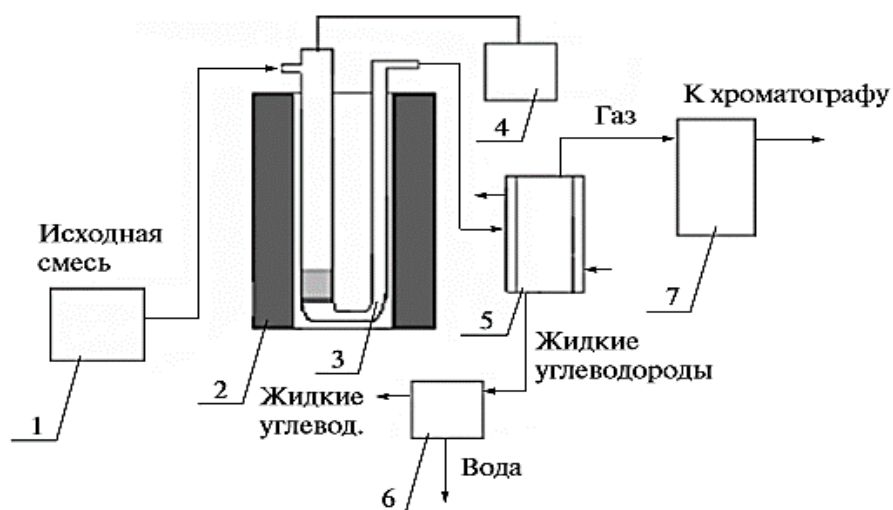


Рисунок 1.1. Лабораторная установка процесса превращения этанола в ароматические углеводороды:

1 – насос-дозатор, 2 – печь, 3 – кварцевый реактор, 4 – термометр, 5 – обратный холодильник, 6 – сепаратор, 7 – расходомер.

В ходе исследования использовали различные добавки в катализаторе, включая цинк, железо и галлий. Оказалось, что образец, содержащий железо и цинк, проявил наибольшую эффективность по выходу ароматических углеводородов. Ниже приведены результаты, отражающие выходы целевых

продуктов на различных образцах катализаторов при силикатном модуле 50 (Таблица 1.1).

Таблица 1.1

Состав продуктов в жидкой углеводородной фракции, полученной в результате конверсии этанола на катализаторах H5G (Si/Al = 50) с различными добавками

Продукты реакции, мас. %	Катализаторы		
	H-5-G (Si/Al=50)	H-5-G (Si/Al=50)	H-5-G(Si/Al=50)
Углеводороды C ₅ -C ₇	18.55	4.17	17.52
Бензол	0.91	2.21	15.38
C ₈ +фракция	1.58	3.9	1.7
Толуол	5.07	25.43	5.31
Этилбензол	1.03	5.19	2.26
м, п ксилолы	4.48	24.67	8.18
О-ксилол	1.14	6.41	1.76
Метилэтилбензол	2.61	12.52	16.95
Алкилбензолы	0.67	6.28	13.9
Нафталин	0.27	0.75	8.02
Сумма ароматических углеводородов	17.76	61.7	10.5

Структурные характеристики – объем пор и кислотность с учетом структурирующих добавок, изучались методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака; определены льюисовские и бренстедовские кислотные центры, показанные на Рисунке 1.2., где двухвершинный спектр отвечает льюисовским и бренстедовским кислотным центрам так вершина при 573 К десорбции аммиака отвечает льюисовским кислотным центрам, а при 723 К бренстедовским соответственно. С помощью

метода десорбции аммиака определена концентрация кислотных центров, которая в сумме составляет 1,07 ммоль/г [9, 68, 70, 71].

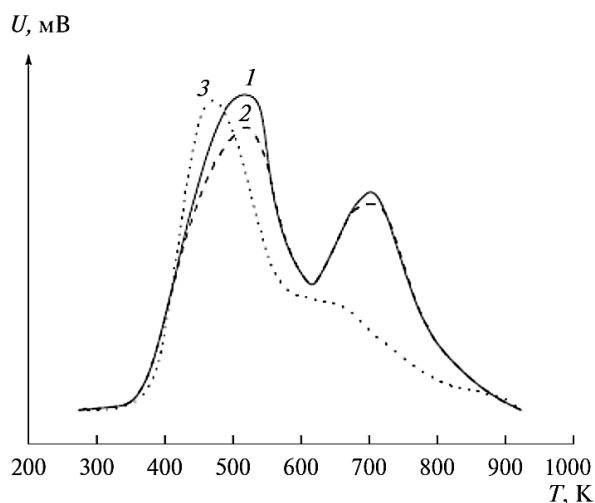


Рисунок 1.2. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при $T = 373$ К на модифицированных цеолитных катализаторах Н-5-G (1), Н-5-G (обр.) (2), Н-5-G + Ga_2O_3 (обр.) (3). Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом в течение 24 ч.

Была определена оптимальная скорость подачи жидкого сырья, выраженная в виде объемной скорости за час (LHSV, liquid hour space velocity). Исследования показали, что оптимальной скоростью является скорость в 2 ч⁻¹, как показано на рисунке 1.3.

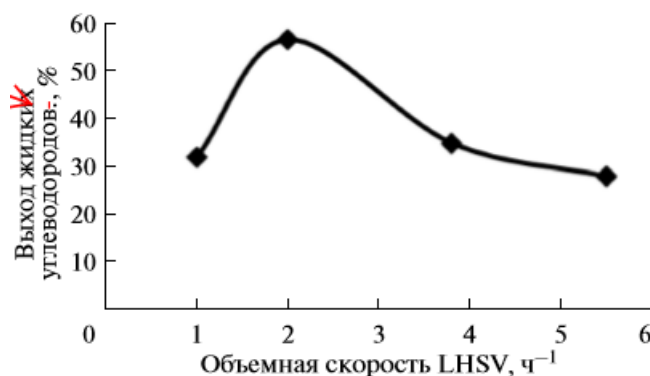


Рисунок 1.3. Зависимость выхода жидких углеводородов от объемной скорости подачи сырья

Во всех экспериментах конверсия этанола происходит почти полностью, и даже при высоких скоростях подачи содержание этанола в водной фракции не превышает 0.2%. Очевидно, что объемная скорость 2 ч^{-1} является оптимальной для получения жидких углеводородов.

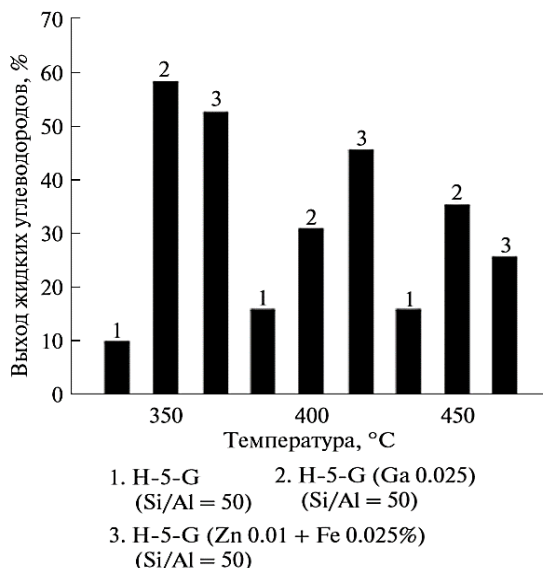


Рисунок 1.4. Влияние температуры на выход жидких углеводородов на различных катализаторах в процессе конверсии этанола

При анализе выхода жидких углеводородов на различных катализаторах в диапазоне температур от 350 до 450 °C можно отметить, что образец, содержащий допированный оксид галлия, обеспечивает более высокий выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола по сравнению с каталитическими системами, содержащими оксиды железа или цинка. Наибольший выход жидких углеводородов был достигнут на образце 2 - H-5-G + Ga (Ga_2O_3 0.025%; Si/Al = 50), как показано на рисунке 1.4. Полученную жидкость на первом этапе помещали в автоклав, описанный в схеме 1.9. После продувки азотом автоклав закрывали, а затем через отверстие загружали мелкодисперсный катализатор. Температуру повышали до 280 °C, включали мешалку и подавали в реактор водород [68].

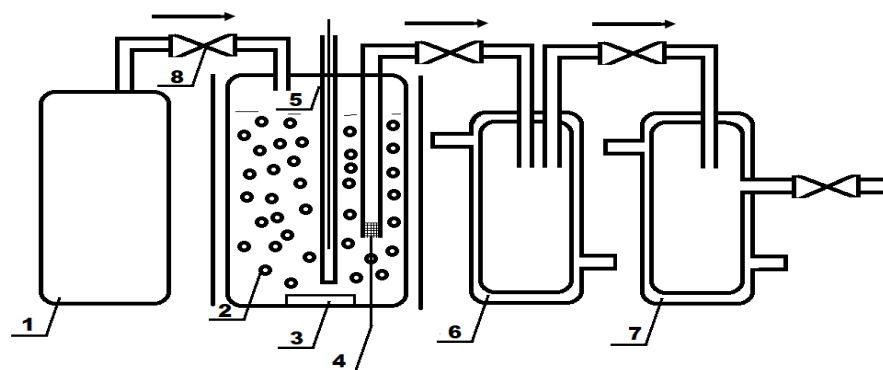


Схема 1.9. Принципиальная схема (реактора с мешалкой):

1 – баллон H_2 , 2 – мелкодисперсный платиновый катализатор 40-80 мк., при гидрировании до 50 атм, 3 – магнитная мешалка, 4 – фильтр, 5 – карман с термопарой, 6 – приемник, 7 – конденсатор, 8 – кран.

Таблица 1.2

Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола

Состав жидкой фракции	мас. %		
	до гидрирования	после гидрирования	
		1.5 ч	3 ч
C_1 - C_2	4.19	1.42	1
C_3	8.3	7.36	6.48
C_4	3.26	5.17	4.93
C_5	6.91	7.21	6.99
Бензол	1.08	0.01	0.01
C_6	11.51	22.41	22.34
Толуол	4.16	0.01	0
C_7	10.9	24.08	27.03
Этилбензол	2.26.	0.96	0.63
м, п ксилолы	9.01	0.42	0.33
C_8	0.1	1.19	1.05
О-ксилол	2.03	0.25	0.21
C_9	3.65	9.88	18.17
Метилэтилбензол	15.53	10.05	1.34
C_{10} ароматические	17.11	9.58	9.49
Итого	100	100	100
Сумма ароматических	51.18	21.28	21.01

Таблица 1.3

Физико-химические и эксплуатационные показатели образца синтетического топлива

Показатель	Нормы ТТ	Нормы РТ по ГОСТ 102227-86	Фактические данные топлива из биоэтанола
Плотность при 200 °С, кг/м ³ не менее	755	755	790
Фракционный состав А) температура начала перегонки °С, не ниже	135	135	135
Б) температура конца кипения °С, не выше	280	280	196
инематическая вязкость, с Ст А) при -20° С, не более	8.0	8.0	2.19
Б) при -40°С, не более	-	-	3.7
Низкая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	43100
Высота не коптящего пламени, мм не менее	25	25	31
Температура начала кристаллизации °С, не выше	-60	-55	Ниже -60
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150°С, не более А)концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива	6	6	2.0
Б) концентрация растворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	30	30	5.5
В) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см ³ топлива не более	3	3	3
Масс. доля ароматических углеводов, % не более	22	22	6.9
Концентрация фактических смол мг на 100 см ³ , топлива не более	4	4	3.0
Масс. доля серы, % не более	0.1	0.1	-
Масс. доля меркаптановой серы, % не более	0.001	0.001	-

Из таблицы 1.2 можно заметить, что глубина гидрирования изменяется в зависимости от времени реакции. При гидрировании в течение 1.5 часов общее содержание ароматических углеводородов составило 21.3%, в то время как при продолжительности реакции в 3 часа этот показатель снизился до 12.01%.

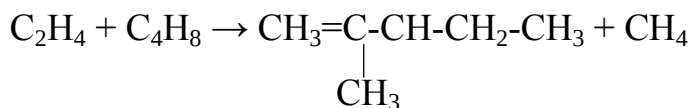
Выводя общие результаты по конверсии этанола и гидрированию полученной жидкой углеводородной фракции, можно предположить, что для получения продукта, соответствующего техническим требованиям реактивного топлива РТ (ГОСТ 10227-86), как указано в таблице 1.3, необходимо использовать двухстадийный процесс.

1.5. Конверсия низших спиртов в 1,3 - бутадиен и изопрен

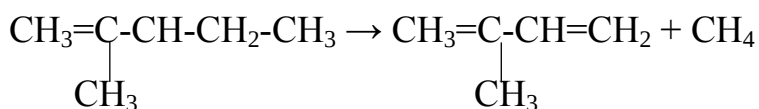
Одновременное получение 1,3-бутадиена и изопрена из низших спиртов C₂-C₄ фракций представляет интерес для промышленности автомобильных шин, так как при синтезе автомобильных шин используются именно эти мономеры синтетического каучука. При термодинамическом анализе реакций образования 1,3-бутадиена и изопрена были выявлены основные реакции распада этанола и бутанола.

Дегидратация этанола и бутанола:

Олигомеризация бутена и этилена с образованием 2-метилпентена-2:



Димеризация (крекинг) 2-метилпентана-2 с образованием изопрена



Конверсию смесей спиртов проводили на промышленном образце катализатора, используемого для синтеза 1,3-бутадиена из этанола. Были исследованы 4 вида спиртовых смесей: а) этанол: пропанол-1 б) этанол-пропанол-2 в) этанол: бутанол-1 г) этанол-бутанол-2 в следующих

соотношениях – 1:0,5; 1:0,25; 1:1. Наибольшая конверсия и селективность наблюдается при 420°C, объемной скорости по смеси 1,2 ч⁻¹ (этанол: бутанол-1 и бутанолу-2 в соотношении 1:0,5) 45,1% и 39,6% соответственно, что приведено в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Конверсия и селективность спиртовых смесей при различных соотношениях I этанол: бутанол-1

№	Реагент	Мольное соотношение	То С	LHSV, ч-1	α, %	Селективность веществ (S, %)	
						Бутадиен	Изопрен (ΣC ₅)
1	C ₂ +n-C ₄	1:1	400	1,2	22,4	21,2	15,8
2	C ₂ +n-C ₄	1:0,5	400		26,0	28,5	24,8
3	C ₂ +n-C ₄	1:0,25	400		29,2	30,3	20,0
4	C ₂ +n-C ₄	1:1	420		43,2	18,3	32,6
5	C ₂ +n-C ₄	1:0,5	420		45,1	19,0	40,0
6	C ₂ +n-C ₄	1:0,25	420		45,3	20,0	34,4
7	C ₂ +n-C ₄	1:1	450		51,2	12,8	11,24
8	C ₂ +n-C ₄	1:0,5	450		50,5	15,7	13,9
9	C ₂ +n-C ₄	1:0,25	450		53,4	14,8	7,5
этанол:бутанол-2							
1	C ₂ +i-C ₄	1:1	400	1,2	26,6	19,9	22,66
2	C ₂ +i-C ₄	1:0,5	400		27,5	26,2	22,8
3	C ₂ +i-C ₄	1:0,25	400		31,2	28,2	18,8
4	C ₂ +i-C ₄	1:1	420		45,2	16,5	29,0
5	C ₂ +i-C ₄	1:0,5	420		44,8	16,9	32,6
6	C ₂ +i-C ₄	1:0,25	420		45,3	18,8	28,4
7	C ₂ +i-C ₄	1:1	450		51,6	9,8	7,5
8	C ₂ +i-C ₄	1:0,5	450		51,0	12,88	10,9
9	C ₂ +i-C ₄	1:0,25	450		54,6	11,84	5,6

этанол:пропанол 1				1.2			
1	C ₂ +n-C ₃	1:1	370		13,5	1,8	1,40
2	C ₂ +n-C ₃	1:0,5	370		16,0	2,4	1,92
3	C ₂ +n-C ₃	1:0,25	410		29,6	16,0	11,5
4	C ₂ +n-C ₃	1:1	410		27,0	14,4	7,4
5	C ₂ +n-C ₃	1:0,5	410		29,2	25,6	40,0
6	C ₂ +n-C ₃	1:0,25	430		37,5	18,9	4,9
7	C ₂ +n-C ₃	1:1	430		23,2	16,6	18,3
8	C ₂ +n-C ₃	1:0,5	450		43,5	23,4	25,8
9	C ₂ +n-C ₃	1:0,25	450		46,0	19,8	12,9
этанол:пропанол 2				1.2			
1	C ₂ +i-C ₃	1:1	370		35,6	0,96	0,63
2	C ₂ +i-C ₃	1:0,5	370		32,3	1,76	0,85
3	C ₂ +i-C ₃	1:0,25	410		43,2	8,32	9,28
4	C ₂ +i-C ₃	1:1	410		45,7	14,72	11,52
5	C ₂ +i-C ₃	1:0,5	410		43,6	13,76	4,48
6	C ₂ +i-C ₃	1:0,25	430		50,0	13,72	6,72
7	C ₂ +i-C ₃	1:1	430		55,0	15,68	9,6

Максимальная конверсия и селективность при использовании смеси этанол: пропанол-1 достигается при 450°C и соотношении 1:1, в то время как смесь этанол: пропанол дает максимум при температуре 410°C и соотношении 1:0,5. Результаты оптимизации объемной скорости для двух смесей оказались идентичными и равными 1,2 ч⁻¹ по жидкому потоку (Liquid Hourly Space Velocity LHSV), как показано на рисунках 1.5, 1.6.

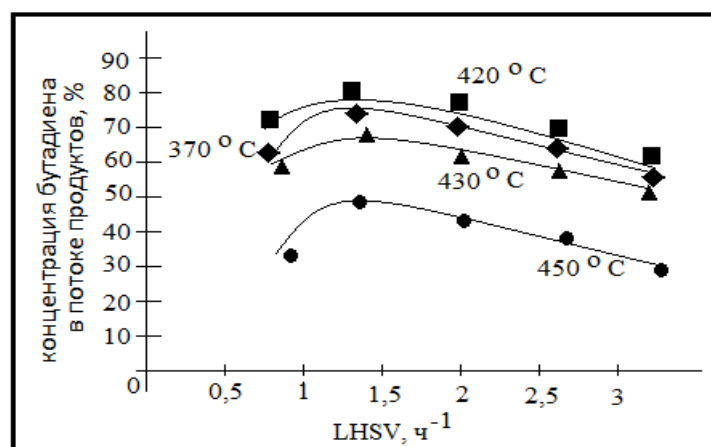


Рисунок 1.5. Зависимость концентрации от объемной скорости

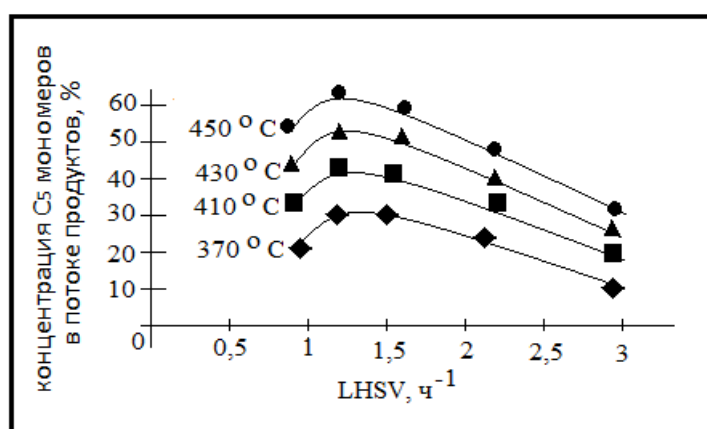
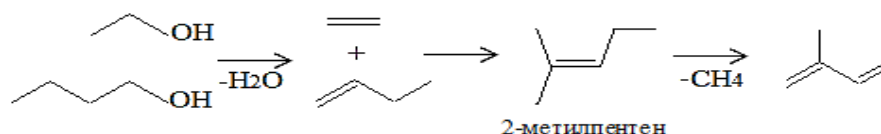


Рисунок 1.6. Зависимость концентрации C₅ мономеров от объемной скорости

Как указано выше, наилучшие результаты при превращении смесей показала именно смесь этанола с бутанолом-1, что, по-видимому, связано с взаимодействием образованных алкеновых углеводородов этилена и бутилена по следующей схеме:

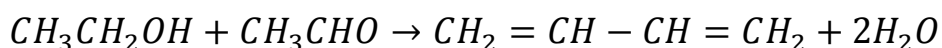
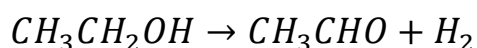


Реакция олигомеризации алкеновых углеводородов идет через промежуточное соединение 2-метилпентен, низкая селективность смеси с бутанол-2 получается за счет переизбытка бутена в объеме реактора [8, 88, 89].

1.6. Синтез 1,3-бутадиена из этанола по методу Лебедева

Впервые 1,3-бутадиен был получен из этилового спирта в лабораторном масштабе русско-американским химиком Ипатьевым В. И. в 1905 г, в дальнейшем данную технологию до промышленного уровня довели такие ученые как Остромысленский и Лебедев. Способ получения 1,3-бутадиена в две стадии заключался в следующем: полученный ацетальдегид на первой стадии добавляли в исходное сырье с дальнейшей его конверсией в целевой продукт данный способ назывлся способом Остромысленского. Прямая конверсия и детальное изучение механизма реакций образования 1,3-бутадиена и других веществ участников проводилась последователями Лебедева Гориным и Каганом, которые также установили важность двухкомпонентного состава катализатора для увеличения выхода 1,3-бутадиена [91-94].

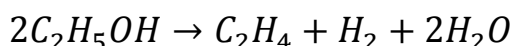
Кроме целевого соединения после превращения этанола в жидкой и газовой части насчитывается до 50 соединений, в связи с чем увеличение селективности и изучени механизма образования 1,3-бутадиена являются актуальными задачами и на сегодняшний день. Существует также одностадийный способ получения 1,3-бутадиена в движущее слое катализаторе. Метод Остромысленского был внедрен в промышленность Германии и США [95] и осуществлялся в две стадии:



В основе механизма образования 1,3-бутадиена лежат две функции катализатора дегидрирование и дегидратация, в связи, с чем использовались бинарные катализаторы различных оксидов металлов Al_2O_3 -ZnO, ZrO_3 -ThO₃, Al_2O_3 -Cr₂O₃, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -CaO, и более современные носители цеолиты типов BEA где в качестве промотеров используются Ta, Zr, Ag [96-99].

В последние десятилетия интерес к данному процессу снова возрос в связи с истощением легко добываемой нефти и ужесточением экологических требований в производстве мономеров синтетического каучука. Однако

имеющиеся показатели по конверсии, селективности, выходу остаются недостаточно высокими, в связи, с чем современные каталитические процессы нацелены на увеличение показателей производительности с удлинением реакционного цикла получения 1,3-бутадиена. Изначально в данном процессе использовались бинарные системы катализаторов, т. е. ZnO-Al₂O₃, MgO-SiO₂, для выполнения одновременно двух функций – дегидрирования и дегидратации:



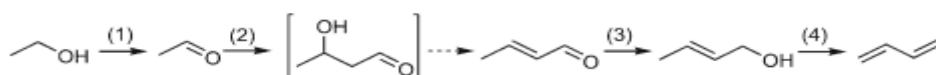
Механизм реакции образования 1,3-бутадиена, по сути, сводится к трем направлениям:

А – дегидрированию этанола, альдольной конденсации ацетальдегида, восстановлению кротонала и дегидратации кротилового спирта с образованием 1,3-бутадиена;

Б – дегидратации этанола до этиленовых фрагментов, дегидрированию этанола до ацетальдегида, взаимодействие ацетальдегидного и этиленового фрагментов приводят к образованию воды и 1,3-бутадиена;

В – окислению этанола кротоналом по реакции Меервейна-Понидорфа-Верлея-Оппенауера (МПВО) с образованием ацетальдегида и кротилового спирта, который дегидратируется в 1,3-бутадиен.

Г – по реакции Меервейна-Понидорфа-Верлея-Оппенауера (МПВО) – образование уксусного альдегида и кротилового спирта за счет окисления этанола кротоналом



Данные механизмы образования 1,3-бутадиена наблюдались на следующих лантансодержащих образцах катализаторов:

La-Si 2% ZnO-7% La₂O₃-SiO₂ Zn-La-Si-1 4% ZnO-7% La₂O₃-SiO₂ Zn-La-Si-2 4% ZnO-12% La₂O₃-SiO₂ Zn-La-Si-3 2% ZnO-7% La₂O₃-0,5% ZrO₂-SiO₂ Zn-La-Zr-Si-1 2% ZnO-7% La₂O₃-1% ZrO₂-SiO₂ Zn-La-Zr-Si-2 1% ZrO₂-7% La₂O₃-

SiO₂ La-Zr-Si, Ag/ZrO₂. На этих образцах достигалась максимальная селективность до 75 % с максимальным временем реакционного цикла 100 ч [100]. В работах [102-104], наряду с разработанными катализаторами на основе ZnO/Al₂O₃, использовался инициатор пероксид водорода, за счет которого удалось увеличить селективность до 85 % и время реакционного цикла до 200 часов при заданном уровне конверсии данные показатели представлены на рисунке 1.7.

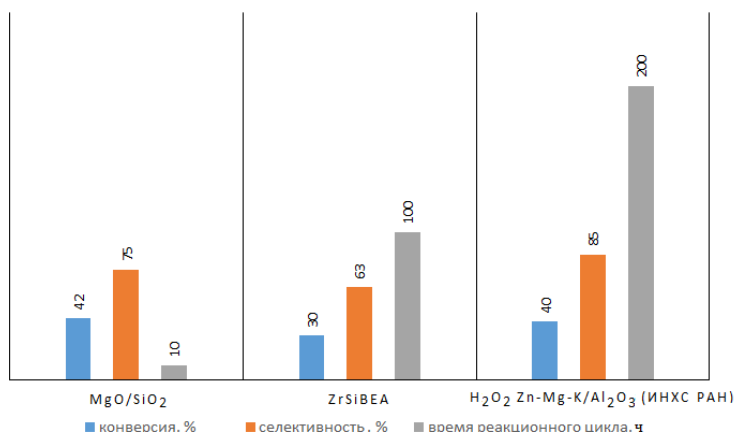
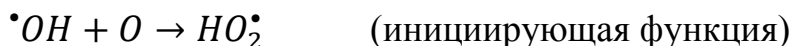


Рисунок 1.7. Основные показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен

Распад пероксида водорода сводился к образованию пероксидных и гидроксидных радикалов OH и HO₂, которые участвовали как в объеме реактора, так и на поверхности катализатора. У образованных радикалов определены три функции:



1.7. Конверсия ДМЭ до олефинов, аренов, 1,3-бутадиена

Получение олефинов из ДМЭ является достаточно изученным процессом, который в плане аппаратного оформления является прототипом получения олефинов из метанола; в качестве носителей в

основном используются цеолиты ZSM-5 и Al_2O_3 . Превращение синтез-газа через метанол и ДМЭ в олефины реализован фирмой Mobil Oil Corporation, UOP более 30 лет назад. Но несмотря на детальные исследования по подбору и синтезу катализаторов, расчету кинетических закономерностей процесса, превращение ДМЭ в олефины всё ещё остается на пилотном уровне (1 кг катализатора). В качестве катализатора используется цеолит ZSM-5 (структура морденита MFI, с размером микроканалов 5-6). Взятый исходный цеолит ZSM-5 имеет в структуре Na, который ионным обменом заменяют на H, в итоге получается протонированный H-ZSM-5 цеолит. В дальнейшем, изменяя соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, исследуют активность в целевой реакции и физико-химические свойства, после чего промотируют металлами для формирования «направленного» синтеза с учетом кислотности и размера пор [105-109].

Так, авторами работы [110] изучено влияние Mg, Zr на образование олефинов с учетом кислотности образцов; показано, что при высокой общей кислотности на Mg-модифицированном образце активность была наиболее низкой. В то же время на Zr образце наблюдалась низкая общая кислотность при высокой активности. Селективности по продуктам были одинаковыми и не зависели от кислотности. Определен общий механизм образования олефинов по схеме:

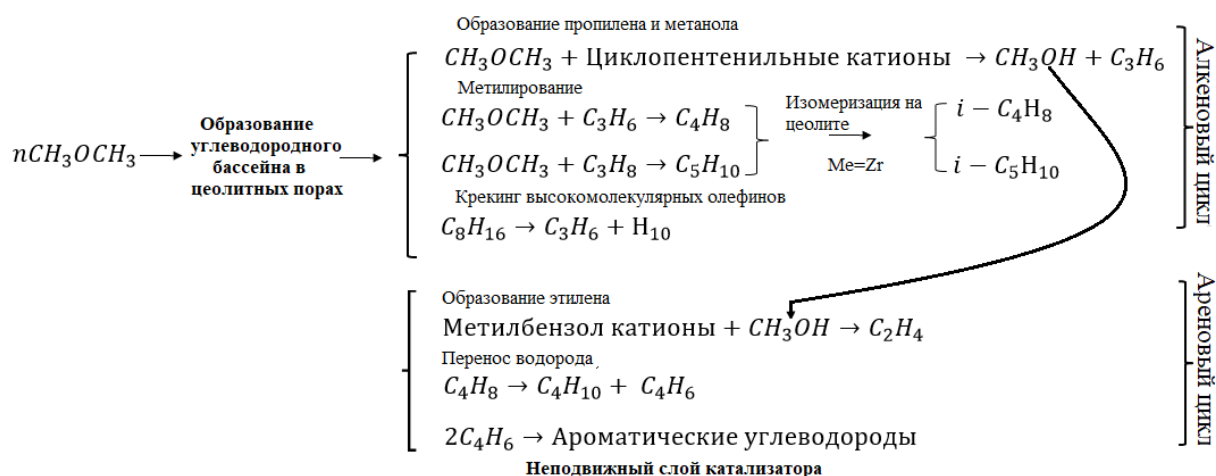


Схема 1.10. Реакции синтеза олефина из ДМЭ на неподвижном слое катализатора

Образование олефинов происходит в два цикла: I) за счет алкенового цикла взаимодействия пропилена и метанола дальнейшим метилированием с помощью ДМЭ; II) через ареновый цикл с образованием этилена за счет взаимодействия толуольного катиона и метанола. Изучение родиевого H-ZSM-5 приведено в процессе конверсии ДМЭ в олефины, где наибольшая селективность по олефинам достигала 50–70%, образование которых происходит не только за счет метанола, но и этанола. Этанол образуется из ДМЭ через межклассовую изомеризацию, либо гомологизацию по схеме [111-114]:

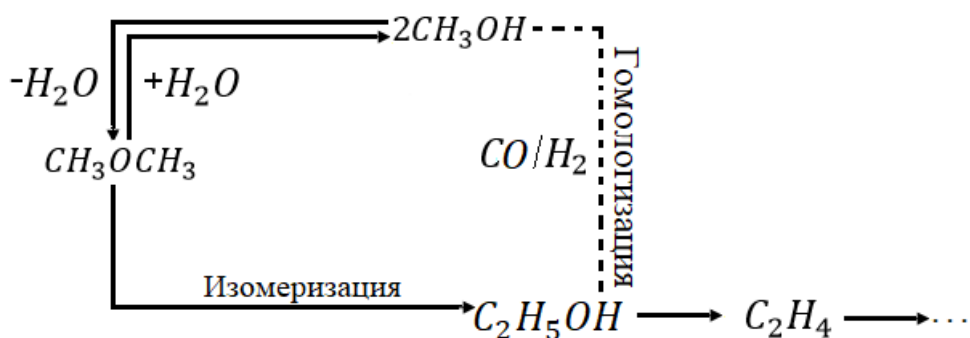


Схема 1.11. Образование этилена из ДМЭ и метанола

Можно предположить, что этилен является ключевым «агентом» в образовании высших олефинов по реакции метатезиса, как и в случае превращения этанола в олефины.

Синтез аренов из ДМЭ производят на цинксодержащем цеолите HZSM-5. В ходе научной работы [115], где изучены влияние модуля цеолита и температура, суммарно получено до 75% ароматических углеводородов. Механизм образования сводится к так называемому этиленовому, т. е. эффект от цинка сводится к дегидрированию ДМЭ в легкие олефины, в частности в этилен. Этилен, в свою очередь, легко превращается в ароматические углеводороды на Zn/H-ZSM-5 катализаторе, на поверхности которого превалируют в большей мере активные сильные Льюисовские центры Zn^{2+} , нежели брэнстедовские кислотные центры.

В работе [116] произведено сравнение двух процессов на цинкосодержащем катализаторе со структурой MFI под давлением. При превращении ДМЭ и этанола в ароматические углеводороды при давлении синтез-газа в диапазонах 0,1-3,0 и 3-10 МПа влияние давления на процесс превращения взятых межклассовых изомеров оказалось достаточно сильным. В диапазоне 0,1-3 МПа происходит резкое увеличение выхода ароматических углеводородов. При атмосферном давлении происходит сильное увеличение газовой фазы с практически полным отсутствием жидкой фракции, что, по-видимому, связано с тем, что с увеличением давления в реакционной системе усиливаются стадии олигомеризации, циклизации олефиновых углеводородов, являющихся первичными продуктами синтеза, дальнейшее дегидрирование которых приводит к образованию аренов по схеме:

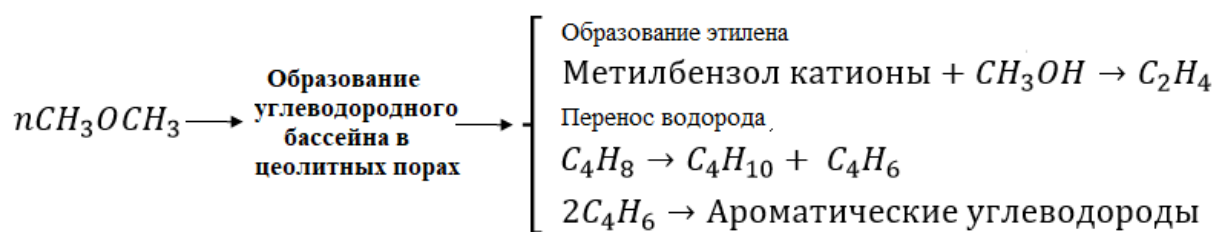


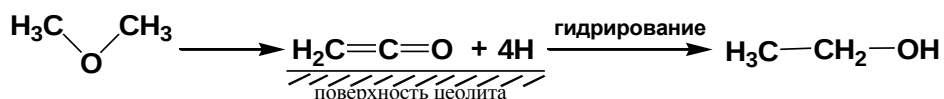
Схема 1.12. Образование аренов из ДМЭ

При увеличении давления от 3 до 10 МПа происходит медленное снижение выхода ароматических углеводородов. Следует отметить, что при заданном диапазоне давлений и оптимальной скорости подачи сырья WHSV 3 ч^{-1} содержание ароматических углеводородов в случае превращения этанола на 4-12 % ниже по сравнению с ДМЭ.

При измерении индекса переноса водорода НТІ наблюдалось, что при увеличении давления с 3 до 10 МПа в случае ДМЭ он растет с 11,3 до 13,4%, у этанола с 6,2 до 8,0%. Данное наблюдение свидетельствует о том, что вклад реакций Н-переноса более значителен, нежели дегидрирование с участием цинковых центров (Zn^{+2}).

ДМЭ является ценным сырьем для получения топлив, ароматических углеводородов, олефинов и в то же время является межклассовым изомером этанола и, как показано выше, из этих оксигенатов можно получать идентичные продукты, несмотря на то, что у них разные структуры и условия проведения процессов. Однако информации о синтезе 1,3-бутадиена из ДМЭ в одну стадию не достаточно. Известно, что ДМЭ является ценным сырьем для получения синтетической резины. Синтез 1,3-бутадиена из ДМЭ является новым направлением в органической химии, как в научной так и в промышленной средах.

Впервые в мире авторами [117, 118] получен 1,3-бутадиен из ДМЭ, где основным критерием оптимизации процесса являлась скорость подачи сырья и среда инертного газа, однако катализатор оставался идентичным, как и при превращении этанола в 1,3-бутадиен. Возможность изомеризации ДМЭ в этанол показана в работах на цеолитном катализаторе H- ZSM-5/ Al₂O₃, промотированном металлами Rh и Mg. С учетом гидрирующей способности Rh-содержащих катализаторов Rh-HZSM-5/Al₂O₃ происходит гидрирование кетена до этанола по ниже приведенной схеме:



При регистрации спектров ИКДО поверхностей магний- и родий-содержащих цеолитных катализаторов, предварительно прокаленных при 400°C, в токе ДМЭ при температуре 320°C не было обнаружено никаких признаков кетенов и этанола. Методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения *in situ* на поверхности катализаторов, на основе цеолита ZSM-5 (промотированного Mg и Rh) зафиксированы кетены и оксониевые интермедиаты при 180°C и 320 °C соответственно. Из-за чего можно предположить образование этанола через кетены [112, 113]. В связи с чем механизм образования 1,3-бутадиена из диметилового эфира идет по следующему маршрутам:

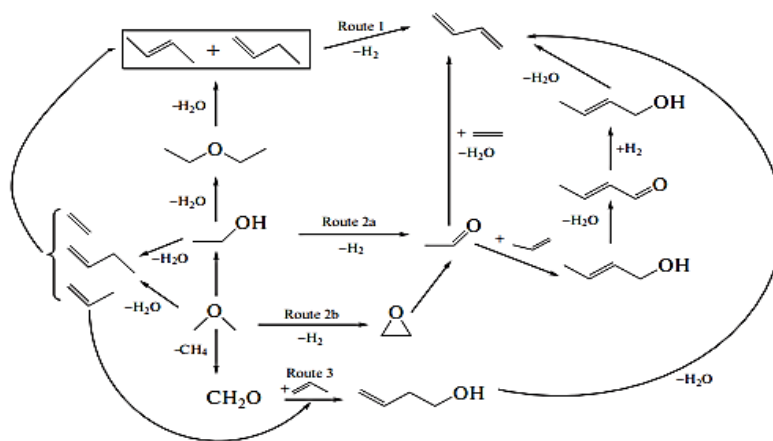


Схема 1.13. Маршруты образования 1,3-бутадиена из ДМЭ

1 – этанол-ацетальдегид-этилен 2 – реакция Принса – реакции взаимодействия пропилена и формальдегида 3 – димеризация олефинов

Анализ распределения продуктов по реакции превращения диметилового эфира и изучение промежуточных соединений позволили предположить формирование целевого вещества тремя путями.

- 1- Реакция Принс конденсации (взаимодействие пропилена и формальдегида)
- 2- Реакция взаимодействия этилена и ацетальдегида механизм Лебедева
- 3- Дегидрирование бутиленов

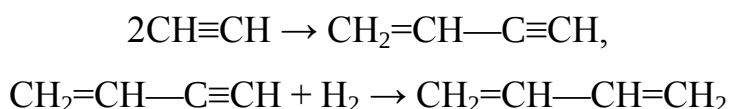
Сырье для получения ДМЭ имеет достаточно широкий охват, что делает процессы на его основе более интересными с точки зрения экономики, через стадию газификации пищевых и техногенных отходов, биомассы. Также выделение из хвостовой части ДМЭ после синтеза попутного нефтяного газа. Указанные преимущества положительно влияют и на получение конечного продукта 1,3-бутадиена [117].

1.8. Объемы и способы производства 1,3-бутадиена

Бутадиен (известен также как α , γ -бутадиен, биэтилен, дивинил) является бесцветным газом с характерным запахом, легко полимеризуется с

образованием полибутадиена. Плохо растворяется в низших спиртах, в воде 0,09% по массе, растворяется в бензоле, эфире, хлороформе. Бутадиен как было указано выше является одним из не только основных мономеров для производства синтетических каучуков, пластических масс (акрилонитрил бутадиен стирол), но и промежуточным продуктом для получения синтетических волокон, поливинилхлорида, хлоропрена, бутиленгликоля. Сополимеры на основе бутадиена имеют большое практическое значение для автомобильной, военно-технической, авиационной отраслях. Общепланетное потребление каучуков на основе бутадиена в 2014 году составило 15 миллионов тонн. В России производство каучуков составляет 1,3 миллиона тонн, при этом около 70% производимого каучука экспортируется. Прогнозируется, что мировой спрос на бутадиен-1,3 увеличится на 40% (с 11 миллионов тонн в 2016 году до 15,5 миллионов тонн к 2035 году). Этот рост основывается на увеличении производственных мощностей в автомобильной, обувной, строительной и медицинской промышленности, где доля использования возобновляемого сырья для получения бутадиена увеличится с 0,1% до 3% [119]. Многостадийные процессы получения 1,3 бутадиена были разработаны в Германии на основе ацетилена. Альдольный способ был внедрен в промышленность фирмой «Фарбениндустри», синтез 1,3-бутадиена через бутиндиол, данный способ был реализован в Людвигсгафене фирмой БАСФ [103].

Гидрирование винилацетилена в 1,3-бутадиен – димеризация ацетилена происходит по реакции:



Взрывоопасность данного процесса из-за ацетилена, входящего в состав реакционных смесей, не привела к промышленному использованию получения продукта [120, 121].

Совместное с этиленом производство 1,3-бутадиена

Сепарация 1,3-бутадиена из пиролизной фракции нефти было осуществлено Бызовым в 1916 г. В условиях проведения пиролиза нефти 1,3-бутадиен является побочным продуктом и содержится в C_4 углеводородной фракции от 20 до 60%. Также 1,3-бутадиен получают при паровом крекинге, где наряду с целевым продуктом также образуются олефины, ароматические углеводороды, газы и смолы. После сепарации по температурному режиму углеводороды делят на C_1, C_2, C_3 и C_4 фракции [125, 126]. В зависимости от условий, катализатора количества стадий этилен можно превращать в различные углеводороды. Некаталитическое превращение этилена при 400 °С приводит к образованию не насыщенных углеводородов. Гетерогенно-каталитическое превращение этилена при температурах ниже 400°С приводит в основном к олигомеризации с образованием алкенов и аренов. При температурном диапазоне 400°С-600°С образуются метан, этан, бутадиен и происходит полимеризация этилена. Пиролиз этилена протекает при 650 - 700°С где в продуктах в основном наблюдается ацетилен в то время при низком парциальном давлении веществ происходит образование полимеров и 1,3-бутадиен. Разновидность полученных продуктов зависит от выбранного катализатора и вида сырья. Цеолиты для превращения этилена варьируются по степени кристалличности и влияют на конверсию и селективность реакции. С увеличением степени кристалличности растет конверсия этилена, однако селективность по 1,3-бутадиену достаточно низкая. Селективность по метану, пропилену и C_4 олефинам высокая при кристалличности цеолита ($K > 50$). Процесс крекинга в зависимости от сырья может быть легкий (газ) и тяжелый (жидкость). В качестве сырья для производства олефинов включая не большое количество (0,91 кг) бутадиена используют этан, пропан на установке легкого крекинга. Для получения большого количества (7,26 кг) бутадиена из тяжелых углеводородов – нефтя, газойл используют установки тяжелого крекинга. В связи с чем установки

легкого крекинга не выделяя бутадиен направляют его на рецикл либо складировать затем выделяют [102].

Дегидрирование

бутан-бутиленовой фракции нефти в 1,3-бутадиен

Получение синтетического каучука на основе мономера 1,3-бутадиена осуществляется за счет промышленного процесса превращения нефтяной бутан-бутиленовой фракции каталитическим дегидрированием. Дегидрирование бывает одностадийным и двухстадийным [120, 127-130]. Дегидрирование алканов до алкенов в частности этана, пропана, бутана протекает при температуре 500 °С на никельсодержащем катализаторе с получением этена, пропена и бутена. Следует отметить что бутан превращается в два изомера бутан-1 и бутан-2. Дегидрирование бутана при более высоких температурах 500-650°С приводит к образованию 1,3-бутадиена на хромовом катализаторе. Некаталитическое дегидрирование алканов в алкены с увеличением температуры приводит к образованию ненасыщенных углеводородов с учетом эндотермии реакции и при более высоких температурах 500-650 ° С где в основном происходит изомеризация и крекинг олефинов [131].

В процессе дегидрирования увеличивается объем газа в реакционной среде, однако для увеличения степени превращения реакцию проводят при атмосферном давлении или в условиях вакуума. Разбавление сырья инертным газом либо водяным паром уменьшает парциальное давление реагентов, выход побочных продуктов, но увеличивает конверсию.

Один из важных параметров реакции дегидрирования - время контакта реакционной смеси с катализатором, при котором обнаруживается несоответствие между максимальным ожидаемым выходом и фактическим выходом олефинов при соответствующей температуре. Увеличение времени реакции сверх оптимального значения приводит к уменьшению выхода из-за побочных реакций. Процесс двухстадийного каталитического дегидрирования н-бутана в н-бутен и дальнейшего превращения в 1,3-

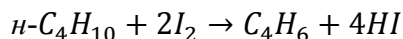
бутадиен начал применяться в США в 1920-х годах. В этой области проводились фундаментальные исследования Реппе, Ипатьева, С.В. Лебедева, Н.И. Шуйкина, А.А. Баландина, Б.А. Казанского и других [20, 21, 120, 126]. В процессе используются два типа реакторов: с кипящим слоем катализатора и с неподвижным слоем катализатора. Дегидрирование бутана в бутен происходит в кипящем слое на катализаторе при температуре 550-580 °С. Затем полученные бутены дегидрируются в реакторах с неподвижным слоем катализатора, где исходную смесь разбавляют водяным паром при 580-630 °С для подвода тепла. При этом общий выход бутадиена составляет 60% (по массе) от теоретического значения. В США также был разработан и реализован одностадийный процесс конверсии бутана в 1,3-бутадиен по способу Гудри на алюмохромовом катализаторе без использования водяного пара в качестве разбавителя при температуре 600 °С и давлении около 1,225 кПа. После реакции полученную бутан-бутеновую фракцию возвращают на рецикл. Выход бутадиена составляет до 12-14% (по массе) на входящий бутан и до 50-54% (по массе) в расчете на преобразованный бутан [132-141]. Обычно для дегидрирования н-бутана в бутилены с последующим их дегидрированием в 1,3-бутадиен используют катализаторы, состоящие из оксида хрома на основе оксида алюминия. В этих катализаторах также применяются промотеры, такие как оксиды калия, кремния и бериллия, с общим содержанием от 1% до 5%. В качестве дополнительных промоторов могут использоваться лантаниды Pr_6O_{11} или Nd_2O_3 . Полученная структура алюмохромового катализатора обладает корундовой структурой, которая формируется при нагревании CrO_3 в присутствии кислорода [119].

Окислительное дегидрирование бутана и бутиленов

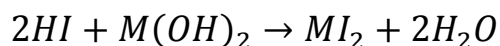
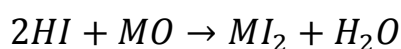
Окислительное дегидрирование бутана и бутиленов представляет собой процесс, который обладает особенностью: равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов практически полностью. Это позволяет проводить реакцию при более низких температурах, примерно от 480°С до 580°С. На промышленном уровне разработаны следующие процессы: йодное

дегидрирование, дегидрирование в присутствии кислорода и каталитическое дегидрирование в присутствии кислорода [103, 142-144].

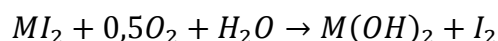
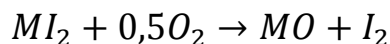
Йодное дегидрирование является простым процессом, основанном на реакции присоединения йода к молекулам водорода.



это промышленный интерес, однако возвращение йода во входную часть реактора, требует больших капитальных затрат. Решение данной задачи заключается в связывании HI оксидами, гидроксидами щелочных металлов катализатора



В качестве абсорбента могут применяться оксиды марганца. Регенерация йода происходит с помощью кислорода:



При проведении йодного дегидрирования наблюдаются побочные реакции, такие как образование иодидов и крекинг углеводородов. При йодном дегидрировании глубина превращения н-бутана в равновесных условиях значительно выше по сравнению с обычным дегидрированием. Например, при температуре 823°K и одинаковом начальном парциальном давлении около 30,3 кПа (при мольном соотношении $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{I}_2=1:2$ для йодного дегидрирования) равновесные составы, приведенные в таблице 1.5, имеют следующие значения:

Таблица 1.5

Равновесные составы дегидрирования н-бутана

Процесс	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	C_4H_6
При обычном дегидрировании, % (мол.)	28	64	8
При йодном дегидрировании, % (мол.)	9,5	63	27,5

Таким образом, при проведении йодного дегидрирования, то есть при использовании HI для связывания водорода, равновесные выходы дивинила

значительно увеличиваются по сравнению с выходами при обычном дегидрировании, а равновесные выходы бутенов в обоих случаях примерно одинаковы. Увеличение соотношения $I_2:C_4H_{10}$ приводит к значительному повышению равновесного выхода дивинила: при увеличении этого соотношения от 1 до 4 при температуре 823 К, выход возрастает с 13% до 77%. Влияние остальных параметров аналогично их влиянию при обычном дегидрировании: равновесные выходы дивинила увеличиваются с повышением температуры и с уменьшением парциального давления бутана. Окислительное дегидрирование н-бутана также может быть проведено в присутствии катализаторов, таких как молибдат кобальта. Однако существующие катализаторы на сегодняшний день недостаточно эффективны.

Альдольный метод синтеза 1,3-бутадиена

Синтез 1,3-бутадиена с использованием альдольного метода осуществляется через четыре последовательных этапа: 1) гидратация ацетиленов до образования ацетальдегида, 2) конденсация ацетальдегида, превращающая его в альдоль, 3) гидрирование альдоля до получения бутиленгликоля и 4) дегидратация бутиленгликоля с образованием 1,3-бутадиена. Также существует второй альдольный механизм, где полученный ацетальдегид претерпевает альдольную конденсацию, преобразовывается в ацетальдоль, который дегидратируется в кротоновый ацетальдегид. Далее происходит восстановление альдегида по Меервейну - Пондору - Верлену (МПВ) в спирт с образованием кротилового спирта, дегидратация которого приводит к образованию 1,3-бутадиена [145-147].

Бинарные катализаторы, используемые в данной реакции в основном, классифицируются по функциям дегидрирования и дегидратации, в то же время в наиболее последних исследованиях говорится об участии металла и структуры, где металл выполняет функцию дегидрирования, а структура (каркас, поры) трансформируют молекулы по следующей схеме:

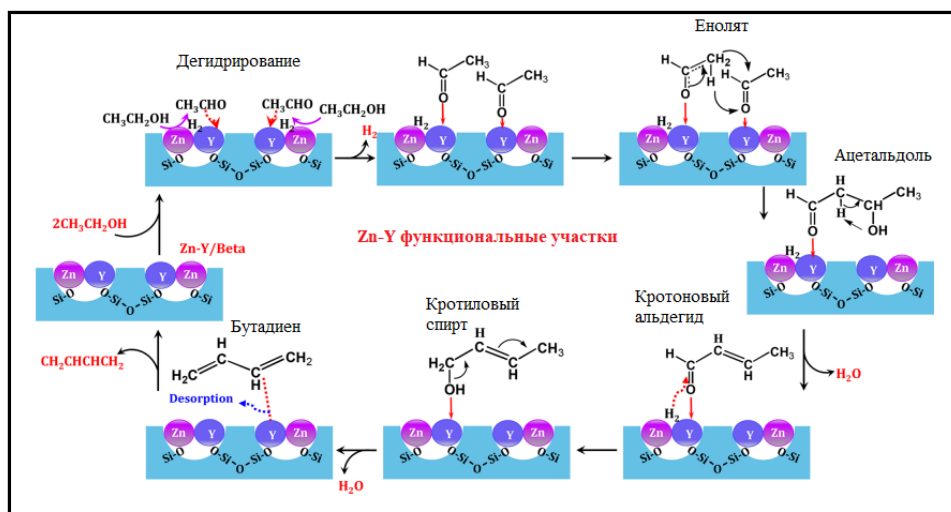


Схема 1.14. Механизм реакции превращения этанола в бутадие на бифункциональном Zn-Y/бета катализаторе

По мнению авторов, [148] механизм реакции превращения этанола в бутадие протекает на бифункциональном катализаторе Zn-Y/бета и показана роль частиц Zn и Y в реакции. Дополнительные методы, ТПД этанола, оценка температурно-программируемая поверхностной реакции, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье показали с коэффициентом диффузного отражения *in situ* что преобразование этанола в бутадие протекает в следующих стадиях, т. е. сначала этанол дегидрируется до ацетальдегида, сочетание ацетальдегида с кротоновый альдегид и с последующим восстановлением МПВ кротонового альдегида до кротилового спирта и, наконец, дегиратация кротилового спирта в бутадие. Основное отличие вышеуказанного механизма (по схеме 12) заключается в специфической активности выбранной бинарной системы, т. е. формы Zn проявляют более высокую активность дегидрирования, но более низкую активность чем Y – часть. После объединения двух видов в одном катализаторе (Zn-Y/Beta) хорошо наблюдается синергетический эффект и достигается высокая селективность по бутадие. Сосуществование частиц Zn и Y в бета-структуре увеличивает вероятность того, что промежуточные

продукты вступают в реакцию друг с другом на этих участках для синтеза бутадиена, а не для образования побочных реакций. Эти результаты обеспечивают фундаментальный взгляд на бифункциональные катализаторы каскадной трансформации этанола в бутадиен.

Синтез 1,3-бутадиена из формальдегида и пропилена по Принс реакции

Доступность формальдегида и пропилена из альтернативной нефти сырья – синтез-газ метанол и диметиловый эфир дает возможность рассматривать реакцию Принс конденсации перспективной с точки зрения исследования и получения мономеров синтетического каучука промышленности.

Изначально реакция Принса была выявлена в результате совместной конденсации формальдегида со стиролом, камфеном, центреном, анетолом, где в качестве катализаторов использовались уксусная, серная, фосфорная минеральные кислоты. Более поздние работы, посвященные Принс реакции, изучались на твердых оксидных гетерогенных катализаторах на основе цеолитов различного строения и цезиевых солей кремневольфрамовой кислоты, нанесенных на SiO_2 . Критериями выхода целевого соединения при конверсии формальдегида и пропилена на цеолитных катализаторах явилось структура пор и кислотные характеристики поверхности - Бренстеновские кислотные центры, Льюисовские кислотные центры. В зависимости от вышеуказанных характеристик меняется направление реакции в сторону целевых либо побочных реакций [149-151].

Реакция Принс конденсации на твердых гетерогенных катализаторах проводят как в проточных реакторах так и блочных системах – автоклавах при низких температурах до 150°C . При конверсии (получение изопрена) на цеолите модификаций MFI основным продуктом был 3-бутен-1, однако в присутствии цеолита BEA получался 5,6-дигидро-2H-пиран – продукт конденсации бутадиена с формальдегидом, что указывает на изменения направления реакций при использовании среднепористого и MFI и широкопористого BEA цеолитных катализаторов [152].

Использование широкопористых цеолитов – MOR, BEA, FAU показало, что первичным соединением реакции является 4,4-диметил-1,3-диоксан (маршрут -1), среднепористый цеолит типа MFI конвертирует сырье в продукт 3-метилбут-3-ен-1 (маршрут – 2) и наибольшая селективность по изопрену получалась на среднепористом цеолите MFI за счет синергетического эффекта текстурных и кислотных характеристик.

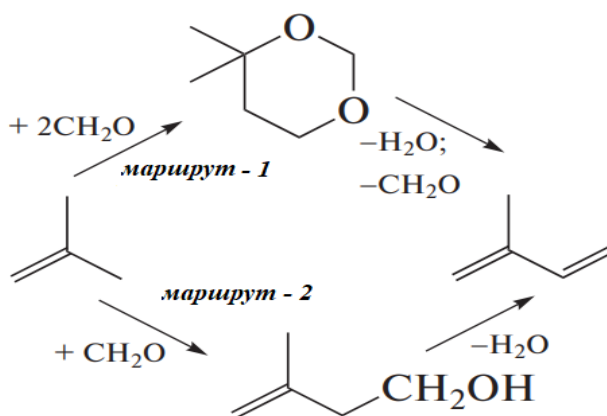


Схема 1.15. Маршруты превращения изобутена в изопрен

Получение бутадиена по реакции Принс конденсации на цезиевых солей кремневольфрамовой кислоты, нанесенных на SiO_2 происходило на проточной системе на неподвижном слое катализатора при 0,1 МПа давлении.

Для изменения структурных характеристик синтезируемых образцов катализаторов авторы увеличивали содержание цезия в образце за счет чего формировалась вторичная структура – плотно упакованные элементарные ячейки. Вторичная структура образует микрокристаллиты тем самым создавая мезо и макропоры с дальнейшим увеличением площади поверхности и объема пор, синтезированных образцов катализаторов.

При изучении каталитических свойств превращения пропилена и формальдегида при синтезе 1,3-бутадиена в основном происходит образование бутенолов, которые при дальнейшей дегидратации образуют целевое соединение или происходит кетоенольная таутомерия в бутаналь.

Взаимодействие формальдегида с бутаналем и бутадиеном приводит к формированию этилакролеина, метилкротоналя и дигидропирана что приведено на схеме 1.16:

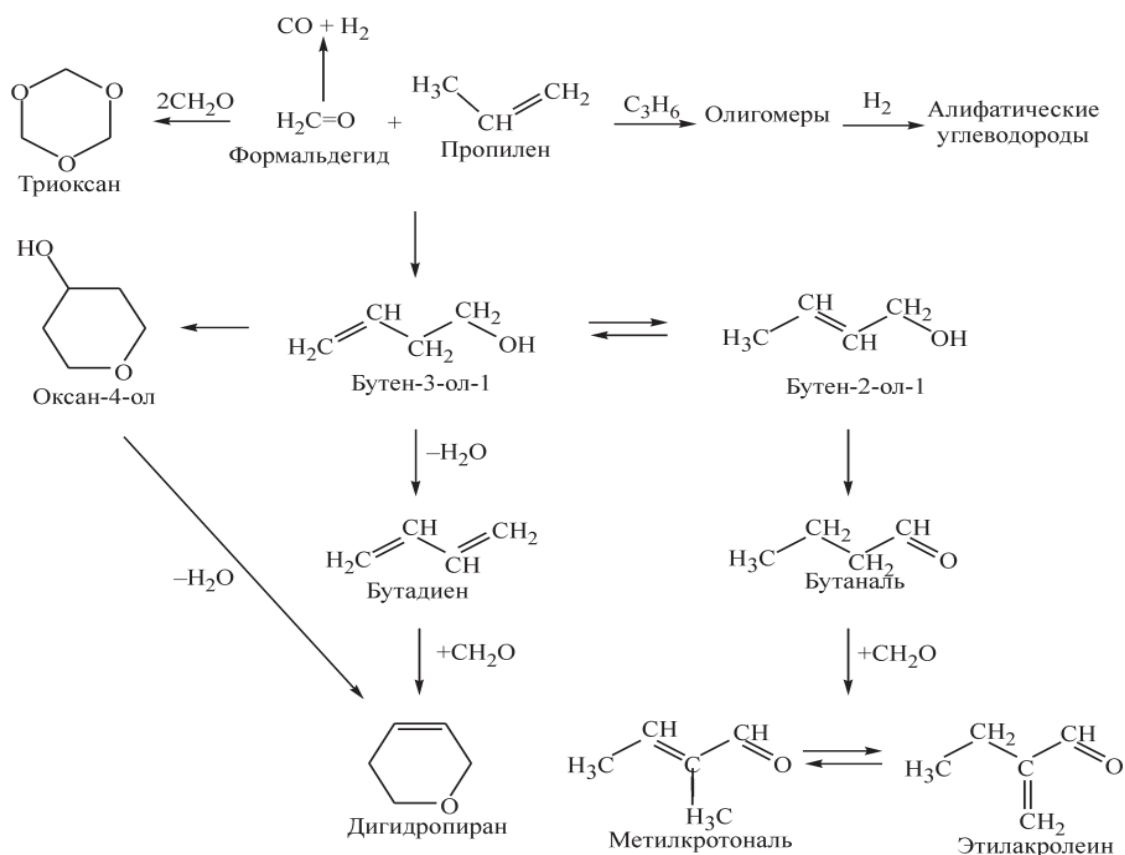


Схема 1.16. Маршруты образования C_4 углеводородов различных классов при Принс реакции

Побочными процессами являются разложение формальдегида на оксид углерода (II) и водород, образование триоксана из формальдегида, а также гидрирование пропилена, его олигомеризация и метатезис продуктов олигомеризации пропилена [153].

1.9. Синтез каучука на базе природных плантаций

Каучук представляет собой смесь мономеров и около двадцати различных химических соединений, и, в зависимости от области применения, используют тот или иной вид каучука. Более близкая к нам история каучука уходит к XII-XIII векам, когда в Центральной и Южной Америке среди руин цивилизаций инков и майя были найдены резиновые шары. Слово «каучук»

происходит от англ. «саутчouc» из языка перуанских индейцев «каучу», где «кау» - это дерево и «учу» - течь, плакать. Каучук - «сок, (слезы) текущий из дерева» или «плачущее дерево». Сейчас натуральный каучук в англоговорящей среде определяют термином «natural rubber», что означает натуральный каучук. Слово «rubber» производное от слова «rub» означает стирать и первое массовое применение натурального каучука началось именно в качестве «стирающего» материала карандаша, которым написано (начерчено) на бумаге.

К каучуконосным растительным культурам относится не только бразильская гевея, но и другие растения, такие как: фикус, кастилья, фунтумия, ландольфия, гваюла, кок-сагыз (растение рода одуванчик, семейства астровые). Каждая культура носит каучук в определенной части: в стволе, в корнях, коре. Также имеется различие в проценте содержания в зависимости от взятой культуры. В целом количество каучуконосных растений составляет около 20 000, однако не все они имеют высокий процент выхода каучука и необходимую консистенцию для дальнейшего использования.

Для обозначения различного состояния каучука применяют термины «латекс, резина». Латексом обычно называют белую эмульсию каучуконосов, резина – это каучук, подверженный вулканизации. Сам термин «каучук» – это коагулированный каучук. Открытие процесса вулканизации каучука принадлежит двум личностям – Чарльзу Гудьiru и Томасу Хэнкоку.

Древний период

Во время археологических раскопок древних народов Мезоамерики были найдены предметы, имеющие в своем составе резину: прорезиненные рукоятки, черенки, мячи. Всё это свидетельствует об освоении процесса коагуляции и приданию нужных свойств полученному латексу, тем самым опередив на около 3500 лет европейцев.

Наиболее древние резиновые шары были найдены за 1600 лет до н. э. Физико-химические анализы (ЯМР, ИК-Фурье) показали, что они

изготовлены из латекса дерева кастильи – семейства тутовых, произрастающих в Центральной Америке.

Консистенция изготовленных и используемых в своих нуждах шаров древними народами Мезоамерики, состоит из двух видов латекса: *Castilla elastica* и *Ipomoea alba*. Их совместно коагулировали и для приобретения упругости нагревали. Авторами [154, 155] был установлен эффект формирования упругости, который происходил за счет сшивки молекул латекса атомами серы, присутствующими в сырье в виде сульфокислот. Таким образом, стало ясно, что процесс коагуляции и получения латексов с нужными характеристиками был известен около тысячелетий назад.

Поздний период

Поздние периоды освоения каучука начались с середины XV века и продолжались до начала XVIII века и данный этап освоения относят к испанскому периоду. Далее до середины XVIII будет французский период, XIX век принадлежит англо-американскому периоду, весь XX век и начало XXI века – период юго-восточной Азии. На протяжении XX столетия США и СССР искали альтернативу гевее, в результате чего последние десятилетия США выращивает плантации на основе растительной культуры гваяулы. В СССР после выказанного опасения Сталиным о неимении собственного каучука и решением данного вопроса в течение двух лет на «Первой всесоюзной конференции работников социалистической промышленности» в 1931 г. вопрос был решен. Были возведены масштабные плантации одуванчика кок-сагыз во многих областях, краях и республиках СССР, которые в течение двух столетий обеспечивали страну каучуком. Также был разработан процесс получения синтетического каучука из этилового спирта С.В. Лебедевым.

Испанский период натурального каучука заключался только в наблюдении испанцами за аборигенами, использующими резиновые шары во время ритуальных обрядов, игр и за процессом их изготовления. Однако Христофор Колумб во время своего второго плавания на Американский

континент, увидев мячи индейцев, привез образцы каучука к себе на родину и поделился рассказом об его интересных свойствах. К сожалению, на тот период это все осталось на уровне рассказа. Более серьезный подход к каучуку начался во французском периоде, когда во время длительной экспедиции, организованной Французской академией наук в Америку был направлен Шарль Мари де ла Кондамин. Кондамин будучи разносторонней личностью интересовался такими науками, как: математика, астрономия, химия, ботаника. Он уехал в Эквадор и остался там на 10 лет. Наблюдая гигантские деревья, из которых тек белый, густой сок, он не остался равнодушным к нему и в 1736 г. направил во Францию посылку с подсушенными дисками каучука и подробным описанием его изготовления. Он первым из европейцев назвал каучуконосное дерево «Nheve». Так его называли местные жители, где произрастали эти деревья. С этого началось формирование из него различных изделий (ёмкости для хранения, непромокаемая обувь). На практическую важность латекса обратил внимание французский инженер Франсуа Фресней, который вместе с Шарлем Мари де ла Кондамином опубликовал первую научную статью с описанием каучуконосного дерева гевеи.

Название самого каучуконосного дерева различается в зависимости от территории, в которой оно произрастает. Например, в Эквадоре оно имеет название «Nheve» (Геве), в Бразилии – «Cautchouc», во Франции наименование претерпело несколько изменений: *Nevea guahensis*, *Siphonia elastica*, *Caoutchoua elastica*. Окончательное название, которое используется сегодня – *Nevea brasiliensis*. Данное название было дано немецким ботаником Карлом Людвигом Вильденовым.

Промышленная эра каучука началась с исследований Чарльза Гудьира в 1834 г. Производя масштабные исследования каучука, Гудьир получал новые свойства, которые он патентовал и тем самым стал одним из основных изобретателей в данной области, имеющим около сотни патентов. Самый известный патент №3633 (США), посвященный процессу вулканизации

каучука с получением резины был получен в 1844 г. Чарльз Гудьир основал фирму “Goodyear Metallic Rubber Shoe Company”, которая выпускала резиновую обувь (галоши). В 1853 г. Чарльз Гудьир младший опубликовал большой труд, посвященный вулканизации каучука. В общей сложности роду Гудьир принадлежит около 500 запатентованных изобретений, посвященных каучуку. Второй известной личностью, сделавшей большой вклад в развитие резиновой промышленности, был Томас Хэнкок. Еще в XIX в. он занимался производством различных изделий из каучука и запатентовал изобретение в 1837 г., касающееся эластичных креплений для одежды.

Шотландский химик изобретатель Чарльз Макинтош в 1823 г. запатентовал раствор нефти, который растворял каучук, и данный раствор он наносил на ткань, которая становилась водонепроницаемой. В дальнейшем на основе этой ткани производились плащи, имеющие большую популярность в Англии, где дождливый климат. После совместной работы Макинтоша и Хэнкока, в ходе которой Хэнкок предложил наносить на ткань им разработанный раствор, это изобретение получило большой успех.

В XIX веке каучуком занимались ученые различных областей. Так известный физик Макс Фарадей одним из первых определил элементный состав каучука и соотношение углерода к водороду $C/H=6,812:1,000$, что соответствует эмпирической формуле C_5H_8 [155].

По прогнозам до 2023 г производство натурального каучука достигнет своего максимума и будет составлять 16,5 млн тонн в год чтоб приблизит эту отметку к объему производства синтетического каучука на основе бутадиенового и изопренового мономеров, которая составляет 21,5 млн тонн. С учетом имеющего задела в выращивании плантаций натурального каучука (кок-сагыз, тау-сагыз) в Казахстане, Узбекистане и России в будущем в странах СНГ вполне вероятно развитие данного направления и производства необходимых резинотехнических изделий для нужд военного комплекса, медицины, автомобильной промышленности [156-159].

Сопряженные процессы и гетерогенный катализ

1.10. Сопряженные и цепные процессы

Сопряженные реакции в большинстве случаев относятся к цепным процессам за счет образования активных радикалов, которые участвуют в формировании промежуточного вещества, являющегося общим для основной и иницирующей реакций.

В работе [160] сопряженные реакции по характеру стимулирования основной реакции разделены на следующие восемь пунктов:

1. Термическое стимулирование
2. Химическая индукция
3. Катализ
4. Электрохимическое и электрокаталитическое стимулирование
5. Фотохимия и фотокатализ
6. Радиационно-химическое стимулирование
7. Плазмохимическое стимулирование
8. Механохимическое индуцирование

Основы теории сопряженных реакций были разработаны в конце XIX – в начале XX века в работах Кесслера, Рютера, Лютера, Энглера и Освальда, Семенова, Шилова [161-164]. Общностью вышеуказанных методов стимулирования реакций является образование активных радикалов, которые действуют по механизму [зарождение цепи – рост цепи – гибель цепи] для получения целевого продукта, увеличения производительности процесса, увеличения реакционного цикла.

Так как механизм действия сопряжения происходит за счет образования активных радикалов по теории цепных реакций Семенова и его последователей, рассмотрим теорию и практику цепных реакций. Для понимания на уровне элементарных актов каждой стадии цепных реакций применима химическая кинетика, которая определяет скорость реакции и образованных активных радикалов с учетом промежуточных фрагментов. Однако прежде, чем подойти к кинетическим задачам, необходимо изучить

термодинамические свойства реакции, строение и структуру взятой молекулы.

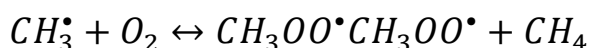
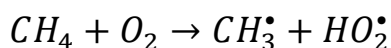
Но, несмотря на имеющуюся информацию об исходных веществах, «вопросы» могут возникнуть при превращении веществ *in situ*, т.е. именно в реакционной среде – в динамической области процесса [165, 166]. Ясно, что вышеуказанные макрокинетические задачи возникали даже на промышленном уровне химических процессов, но несмотря на это в химическую промышленность были внедрены процессы с выдающимися результатами.

Фундаментальные исследования органической химии, физической химии, химической технологии двигались в область химической динамики, которая изначально решала задачи статистических и равновесных систем.

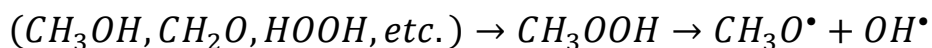
Создание фундаментальных основ химической динамики стало одной из главнейших физико-химических задач XIX века. Для решения данной задачи были классифицированы реакции по кинетическим закономерностям в срезе новых динамических констант. Вопросы о динамике реакций обсуждались еще в XVIII в. великими учеными физико-химической науки Вант-Гоффом и Аррениусом, которыми были сформулированы моно-, би- и мультимолекулярные протекания реакций. Дальнейшее развитие этих реакций наблюдалось в работах Семенова, Воеводского, Шилова [168-171].

Одним из ярких примеров глубоко изученных процессов, основанных на фундаментальных работах Семенова и его последователей, является парциальное окисление метана с получением оксигенатов, олефинов, протекающее по следующей схеме:

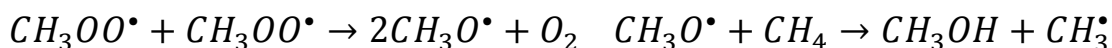
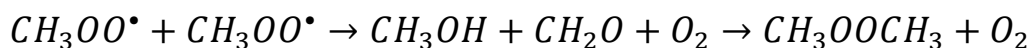
Зарождение



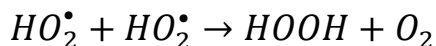
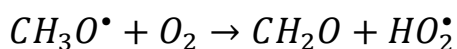
Разветвление



Обрыв

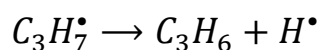
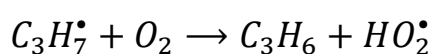
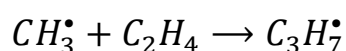


Образование продуктов



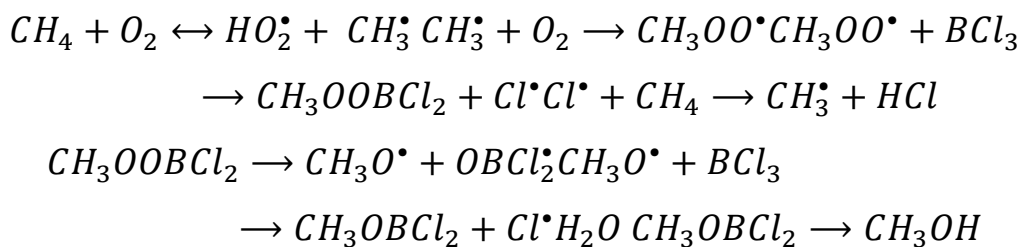
С целью получения метанола, являющегося перспективным продуктом органического синтеза, процесс проводят при повышенном давлении 50–100 атм и температурах от 400 до 600°C. Это типичный вырожденно-разветвленный процесс, так как разветвление происходит через образование и последующий распад относительно стабильного насыщенного соединения – метилгидропероксида. Однако при указанных условиях распад метилгидропероксида происходит очень быстро, что и обеспечивает высокую интенсивность разветвления в этой реакции. Современные радикально-цепные процессы – это окислительные реакции, которые проводят с участием катализаторов, где развитие радикалов идет как в объеме реактора, так и на поверхности катализатора, и называются они гомогенно-гетерогенными. Для раскрытия механизма окисления метана изучались его кинетические закономерности, однако до 1990-х годов они являлись больше формальными.

Сопряженные реакции, являясь одним из частных случаев цепных процессов, также используются для синтеза ценных продуктов нефтехимической промышленности. Так при получении пропилена используют сопряженное окисление этилена и метана, в результате которого образуется метильный радикал, соединяющийся к этилену с образованием пропильного радикала и с его последующим распадом до пропилена по следующим реакциям:



Данный процесс считается перспективным из-за одновременного получения из метана этилена и пропилена.

Низкотемпературное окисление алканов в присутствии галогенпроизводных BCl_3 катализаторов является привлекательным направлением, которое можно рассматривать в рамках радикально-цепных процессов [172, 173]. Образующиеся радикалы $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ быстро взаимодействуют с BCl_3 , освобождая активный атом $\text{Cl}^\bullet$, который интенсивно продолжает цепь:



К разветвлению цепи приводит распад пероксидной связи в молекуле $\text{CH}_3\text{OOBCl}_2$, а алкоксилирование молекулы BCl_3 приводит к образованию бората CH_3OBCl_2 , гидролиз которого обеспечивает количественное образование метилового спирта. При давлении ниже атмосферного и температурах 160–180°C за 30–60 мин конверсия метана достигает 18–20% при селективности образования метанола до 40%.

Детальное исследование окислительных превращений низших алканов в присутствии оксидных катализаторов с учетом кинетики реакций и нового метода замораживания радикалов с привлечением на выходе из реактора и электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) описано в работе Синева, которым были сделаны следующие выводы [174]:

А - Первичные радикалы формируются гетерогенно, а основные продукты реакции – гомогенно.

Б - Четкой границы между гетерогенной и гомогенной частями не существует и рассматривать процесс возможно только как единый целый механизм. Общие закономерности протекания процессов окисления объясняются в рамках окислительных процессов. Процессы окисления низших алканов имеют общие закономерности, которые могут не наблюдаться в каталитических процессах парциального окисления, что

связано с их гетерогенно-гомогенной свободно-радикальной направленностью.

В- В процессах окисления низших алканов свойства оксидных катализаторов часто определяются наличием в них кислородсодержащих центров, имеющих высокое сродство к атому водорода и обеспечивающие гомолитический разрыв С-Н связей в молекулах. В основном оксидные катализаторы в указанных процессах идут по окислительно-восстановительному принципу.

Г - Активные центры катализаторов вступают во взаимосвязь с молекулами алканов, где соблюдается известное линейное соотношение между энергией активации образования алкильного радикала и энтальпией процесса.

Д- Структурными характеристиками определяется образование окислительно-восстановительных активных центров, меняющие степень окисления посредством переходных металлов.

Е- Образование свободных радикалов при окислении низших алканов на оксидных катализаторах происходит интенсивно; кинетические данные типичны для процессов образования-расходования активных промежуточных веществ. Энергия активации образования свободных радикалов близка к энергии активации окисления низших алканов. В то же время энергия активации последовательных гетерогенных превращений свободных радикалов весьма низкая, т.к. протекает в рамках безактивационных радикал-радикальных реакций.

Ж- За счет более высокой энергии разрыва С-Н-связи в молекуле метана скорости превращения и образования свободных радикалов ниже, чем в алканах C_2^+ . Данные факторы определяются, во-первых, прочной С-Н связью метана, во-вторых резким превращением фрагментов сложных эфиров (алкоксигрупп) C_2^+ в олефин и гидроксил на поверхностном слое катализатора.

З- При протекании процесса окисления метана в атмосферном давлении наблюдаются свободные радикалы, что говорит о том, что процесс свободно-радикальный, и образование свободных радикалов идет с участием катализатора и дальнейшего их распада в объеме.

К- Рост селективности происходит за счет увеличения температуры при малой конверсии и зависит от реакции равновесия, т.е. формирования и распада метипероксидного катализатора. Синев впервые сформулировал выражение “предельная селективность” в процессе окисления метана, которое возникает посредством температуры и давления, созданного кислородом.

Л- Определено отсутствие существенного взаимодействия между метильными радикалами и молекулярным кислородом в газовой фазе в температурном “окне” 700-900°C, что по-видимому происходит за счет рекомбинации CH_3 радикалов в присутствии молекулярного кислорода.

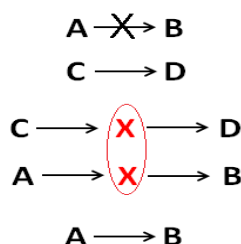
М- Создан подход к описанию двухфазных гетерогенно-гомогенных процессов превращения низших алканов; определены кинетические задачи, константы скоростей и сведение их с экспериментальными данными. Указанный подход опирается на сходстве между гетерогенными реакциями образования - превращения свободных радикалов и в объеме (газовой фазе), соответственно.

Н- Взаимодействие активных центров катализатора - окисленная $[\text{O}]_s$, гидроксильная $[\text{OH}]_s$, вакантная $[\cdot]_s$ с низшими алканами и гомогенное превращение $\text{C}_1\text{-C}_2$ сведено к единой кинетической модели процесса. Данная модель может быть расширена на процессы превращения C^{2+} окислительного дегидрирования и крекинга, также может применяться при решении несложных задач окисления низших алканов.

П- Выявлен процесс реокисления катализатора без промежуточного дегидроксилирования поверхности по следующему механизму в две стадии
1: $\text{O} - \text{ZOH}$ 2. $\text{Z} + \text{HO}_2$

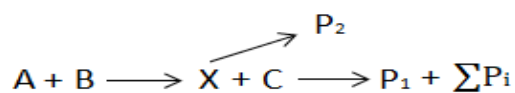
Р- На основе кинетических данных и полученного механизма образования и распада свободных радикалов в гетерогенной фазе предложен подход к конструированию совмещенных пространственно-организованных систем, где образованные *in situ* высокоэффективные свободные радикалы участвуют в синтезе получения целевых веществ. Пригодность данного подхода показана на гетерогенно-гомогенном процессе парциального окисления пропана в акролеин.

Понятие *сопряжение химических реакций* является частным случаем цепных процессов и развилось «своим» путем, которому более 160 лет. Термин сопряженные реакции был введен Н.А. Шиловым [175]. Их принцип заключается в следующем: если реакция самостоятельно не идет, то она совмещается с другой, за счет которой образуется общий интермедиат (промежуточный продукт), снижая энергию активации основной реакции, образуя целевой продукт как показано на упрощенной схеме:



Наряду с полученными основными продуктами В, D может образовываться гамма продуктов с учетом побочных реакций.

Для оценки эффективности сопряженного процесса рассмотрим механизм с учетом актора – А, акцептора – С, индуктора – В, промежуточного продукта – X, и продукта - Р.



Механизм осуществляет реакцию $A + C = P_1$, изначально имеющую термодинамические и кинетические ограничения наряду с реакцией, идущей $A + B = P_2$ и не имеющей ограничений, в то же время образуется гамма других продуктов $\sum i$ за счет побочных реакций. Эффективность сопряжения

(индукции) определяется отношением прореагировавшего акцептора к индуктору в количественном эквиваленте $I \Delta \text{акцептор} / \Delta \text{индуктор}$.

Генерирование радикалов для сопряжения в реакционной среде осуществляется различными методами: введением кислородсодержащих веществ O_2 , N_2O , H_2O_2 , облучением исходных молекул, либо инициаторов СВЧ, УФ, образование радикалов может происходить *in situ* за счет повышения температуры [176-178].

Радикалы могут формироваться в таких системах как: гомогенные, гетерогенные, гомогенно-гетерогенные процессы. Распространение их происходит как на внутренней поверхности реакторов, на катализаторах так и в объеме реакторов в зависимости от взятого объекта. Внутренняя поверхность стенки реактора имеет важную роль при образовании, росте и гибели радикалов. Для этого проведено исследование авторов Азатяна [179]. Во время цепной реакции происходит влияние активных радикалов на поверхность реактора, что в дальнейшем может привести к невоспроизводимости процесса. Химическое взаимодействие внутренней поверхности реактора с молекулами, атомами и радикалами из газовой фазы, изменяет поверхность, что приводит к разной адсорбции.

На уровне элементарного акта происходит взаимодействие адсорбированного атома Н с O_2 , образованный в объеме газовой фазы и дальнейшее развитие цепи приводит к снижению эффективности гетерогенного обрыва. Радикально-цепные процессы имеют прямое отношение к реакциям горения и взрывов с участием атомов, активных радикалов со следующими особенностями:

- а)- значение показателя энергии активации на десятки кДж/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций;
- б)- при обычных температурах горения константы скоростей реакций взаимодействия атомов и радикалов с молекулами в тысячи и десятки тысяч раз больше, чем константы скоростей реакций взаимодействия молекул между собой;

в)- во время взаимодействия валентно-насыщенных молекулы атомов и радикалов реакционная способность в виде свободной валентности переходит вновь образующейся частице;

з)- абсолютные величины констант скоростей реакций атомов и радикалов возрастают существенно при повышении температуры, нежели в межмолекулярных реакциях, что приводит к более высоким скоростям реакций атомов и радикалов с молекулами за счет выраженной роли атомов и радикалов при саморазогреве в процессе горения [180].

1.11. Пероксид водорода в качестве индуктора и инициатора в биологии, органической химии и нефтехимии

Известно, что пероксид водорода распадается на активные радикалы $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$ и используется в качестве ускорителя лимитирующей стадии «неидущей» реакции в органических, нефтехимических и биологических процессах. Так как окислительно-восстановительные и свободно-радикальные реакции постоянно протекают в живых организмах инициирование таких объектов радикалами, и их оценка в модельных системах позволит более успешно и корректно проводить исследования на клеточном, тканевом и организменном уровне. Приведем схему разложения пероксида водорода под действием УФ-излучения для биологических процессов:

№	Реакция в жидкости	Ki, л / (моль с)
1	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 2h\nu \longrightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$	*)
2	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.5×10^9
3	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.4×10^{10}
4	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	2.7×10^7
5	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.7
6	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.3×10^5

*) Скорость реакции $\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} = \varphi \times \frac{I_a}{V}$

Где $\varphi = 0,5$ квантовая эффективность; V – объем жидкости, л; $\epsilon = 18,6 \text{ л моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 253, \text{ нм}$ – коэффициента экстинкции для перекиси водорода. Выход радикалов $\text{OH}^\bullet$ зависит от концентрации перекиси водорода и может составлять от 2 до 201/100 эВ

Схема 1.17. Схема реакций разложения перекиси водорода и дальнейших взаимодействий активных частиц, образующихся при распаде перекиси водорода под действием УФ-излучения, $\lambda = 253,7 \text{ нм}$

Образование гидроксильных радикалов происходит за счет пероксида водорода в УФ-диапазоне. Его стандартный электродный потенциал $E_0 = 1,77$ В, при распаде на атомарный кислород он составляет $E_0 = 2,42$ В, для образования гидроксильных радикалов под воздействием УФ-излучения электродный потенциал составляет $E_0 = 2,8$ В [177].

Изучение распада пероксида водорода и его воздействие по сопряженному механизму на известные реакции (окисление метана в формальдегид, этилбензола в стирол, метанола в формальдегид, циклогексана в циклогексен и циклогексадиен) приведено в работах [176, 181], так как реакции распада пероксида водорода и окисление углеводородов протекают одновременно автор счёл их называть когерентно-синхронизированными.

На примере реакции распада пероксида водорода до активных радикалов и их взаимодействия (дегидрирования) с циклогексаном для получения циклогексена и циклогексадиена, что термодинамически затруднено, представляет большой интерес для нефтехимии и органического синтеза. Изучим основные кинетические закономерности гомогенно-гетерогенного процесса.

$$D = v \left(\frac{r_1}{r_{ac}} + \frac{r_2}{r_{ac}} \right)^{-1}$$

Из представленных энергетических данных становится ясно, что для снижения термодинамических барьеров в процессе дегидрирования требуется проводить его в сочетании с другой реакцией, в данном случае с использованием пероксида водорода. Процесс сопряженного дегидрирования циклогексана в циклогексен и циклогексадиен был исследован без катализатора. Реакция проводилась в широком диапазоне температур от 450 до 650 °С при различных расходах и соотношениях исходных реагентов. Процесс характеризовался последовательным и автокаталитическим характером с наличием самоускоряющегося периода (кинетические кривые для циклогексадиена и бензола показаны

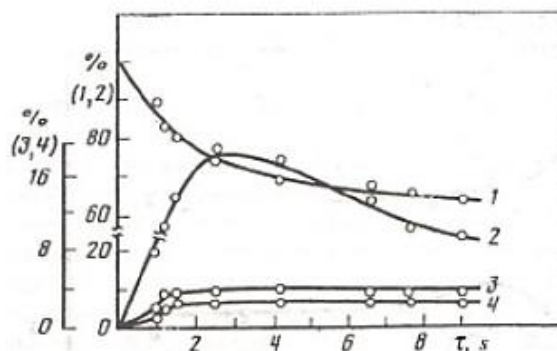


Рисунок 1.8. Кинетические данные сопряженного процесса дегидрирования циклогексана: 1-циклогексан, 2-циклогексен, 3-бензол, 4 – циклогексадиен

Кинетические кривые показывают, что накопление циклогексена как промежуточного продукта на начальной стадии процесса увеличивается до тех пор, пока скорость его расхода и скорость накопления при условном времени контакта, равном $\tau = 4,2$ с, не сравниваются, а концентрация циклогексена не достигнет максимального значения. Выход циклогексена снижается при дальнейшем увеличении времени контакта. Скорость образования циклогексена и циклогексадиена сначала увеличивается и достигает максимума в точке перегиба, что характерно для последовательных реакций. В интервале температур 450-500 °С образуется циклогексен, при увеличении температурного диапазона между 560 и 650°С продукты дегидрирования содержат циклогексадиен и бензол наряду с циклогексеном. Эти данные также свидетельствуют о том, что при дальнейшем увеличении температуры реакция разложения с раскрытием кольца циклогексана начинается вместе с процессом дегидрирования с образованием газообразных продуктов: H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 . Совокупность этих экспериментальных данных показывает, что в изученном диапазоне изменения параметров реакции при лучших условиях реакция протекает в направлении окислительного дегидрирования циклогексана с достижением выходов целевых продуктов C_6H_{10} , C_6H_8 и C_6H_6 - 19,4%; 3,4% и 2,4%, соответственно. С целью выявления механизма дегидрирования

циклогексана необходимо определить характер взаимодействия H_2O_2 с углеводородами, в результате чего образуется непредельное соединение в условиях высокотемпературного окисления. Предпосылкой для последовательно синхронизированных реакций, протекающих в реакционной системе, является количественная характеристика, которая определяется кинетическим уравнением:

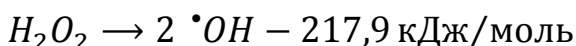
$$D = \nu \left(\frac{r_1}{r_{ac}} + \frac{r_2}{r_{ac}} \right)^{-1}$$

где r_1 и r_2 – скорость расхода актора (H_2O_2) в первичной и вторичной реакции соответственно, r_{ac} – скорость расхода акцептора (C_6H_{12}), стехиометрический коэффициент ν (в нашем случае $\nu = 1$). Значение детерминанты, рассчитанной с использованием экспериментальных данных, $D \approx 0,1$ указывает на индуцированный характер дегидрирования циклогексана.

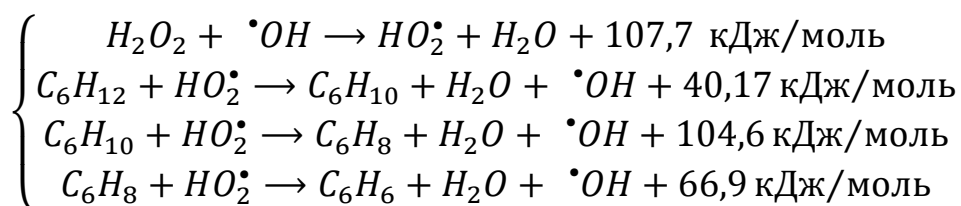
В условиях высокотемпературного газофазного окисления циклогексана пероксидом водорода реакция протекает по свободнорадикальному механизму, при котором активные радикалы OH и HO_2 образуются в первичной реакции - реакции разложения H_2O_2 , и расходуются во вторичной - дегидрировании циклогексана. Учитывая, что при высокой температуре концентрация HO_2 радикалов в реакционной системе намного выше, чем концентрация OH радикалов, радикалы HO_2 играют ключевую роль в механизме дегидрирования. В первой реакции, скорость расхода акцептора (C_6H_{12}), который является дегидрированным циклогексаном, обозначается как r_{ac} и имеет стехиометрический коэффициент ν (в данном случае $\nu = 1$). Значение детерминанты, рассчитанной на основе экспериментальных данных и равное примерно 0,1, указывает на индуцированный характер дегидрирования циклогексана. В условиях высокотемпературного газофазного окисления циклогексана пероксидом водорода реакция протекает по свободнорадикальному механизму. В первичной реакции, которая является реакцией разложения H_2O_2 , образуются активные радикалы OH и HO_2 . Затем эти радикалы

расходятся во вторичной реакции, которая представляет собой дегидрирование циклогексана. Следует отметить, что при высокой температуре концентрация радикалов HO_2 в реакционной системе значительно превышает концентрацию радикалов OH . В связи с этим, радикалы HO_2 играют ключевую роль в механизме дегидрирования:

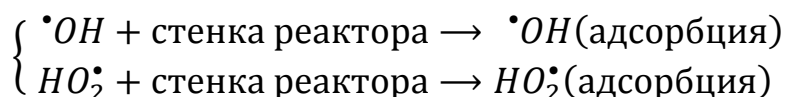
Начало цепи



Рост цепи



Обрыв цепи



Каждая последовательная реакция окислительного дегидрирования циклогексана может быть разделена на несколько стадий, таких как инициирование, развитие и обрыв цепи. Для адекватного описания экспериментальных данных используется система кинетических уравнений, которая имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{d\tau} &= k_{eff1}[\text{C}_6\text{H}_{12}][\text{H}_2\text{O}_2] \\ -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{10}]}{d\tau} &= k_{eff1}[\text{C}_6\text{H}_{12}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{eff2}[\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{H}_2\text{O}_2] \\ -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_8]}{d\tau} &= k_{eff2}[\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{eff3}[\text{C}_6\text{H}_8][\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} k_{eff1} &= 10^{24,9} \exp(-264000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \\ k_{eff2} &= 10^{23,9} \exp(-222000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \\ k_{eff3} &= 10^{22,8} \exp(-205000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \end{aligned}$$

Было проведено исследование процесса окисления циклогексана с пероксидом водорода при низкой температуре в гетерогенной каталитической системе, используя биомиметические катализаторы, которые имитируют функции ферментов, таких как каталаза и монооксигеназа, и обладают высокой активностью и селективностью.

Эти биомиметические катализаторы основаны на железорпорфириновых комплексах, которые имитируют активный компонент цитохрома P-450. Газофазный процесс окисления циклогексана проводился на гетерогенных биомиметических катализаторах $\text{FTPhPFe (III) / Al}_2\text{O}_3$ и $\text{PPFe (III) / Al}_2\text{O}_3$ в температурном диапазоне 130-250°C, при различных мольных соотношениях $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1,4, 1:1,8, 1:2,4, 1:3) и концентрациях H_2O_2 (25, 30, 35, 40). Авторы исследования [177] изучили сложную реакцию, которая состоит из параллельных и последовательных реакций окисления и дегидрирования, которые происходят когерентно-синхронизированно в процессе окисления циклогексана с использованием биомиметического катализатора. В зависимости от параметров реакции можно контролировать направление и скорость окислительной реакции. Также было отмечено, что каждая стадия этой сложной реакции циклогексана представляет собой параллельное последовательное окисление пероксида водорода с участием биомиметиков и включает две когерентно-синхронизированные реакции: А) каталазы (разложение H_2O_2) и Б) монооксигеназы (окисление циклогексана) с биомиметическим катализатором. Возможный механизм циклогексана когерентно-синхронизированное окисление, учитывая параллельно-последовательную природу окисления и дегидрирования, можно выразить общей схемой:

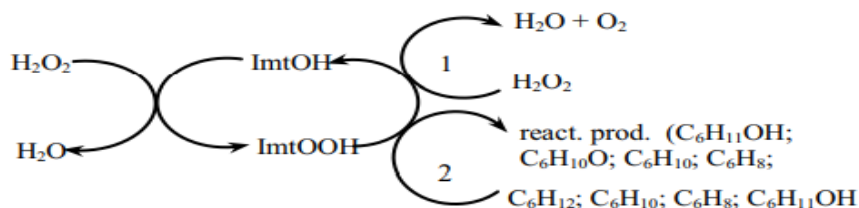
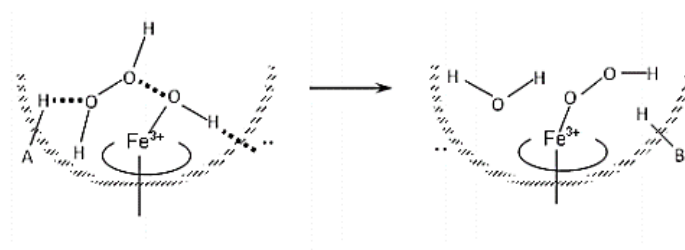


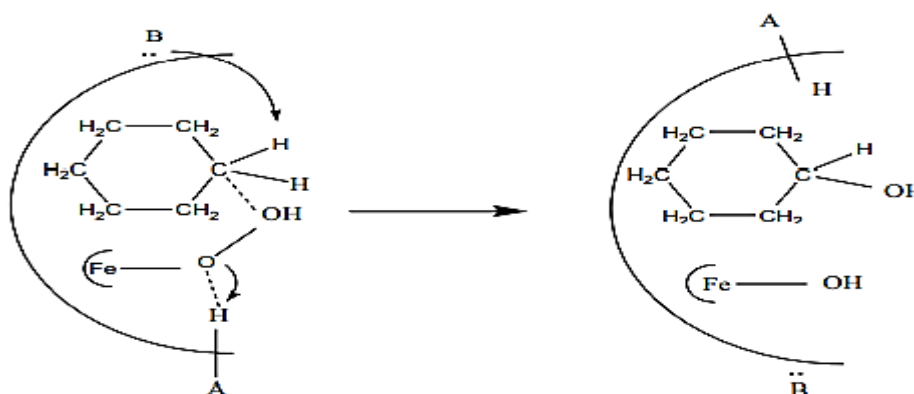
Схема 1.18. Механизм сопряженного процесса в присутствии OH и OOH радикалов

Механизм первичной и вторичной реакций, которые происходят на биомиметическом катализаторе, может быть описан следующим образом:

А) Механизм каталазы, который представляет собой фермент класса оксидоредуктаз и катализирует реакцию разложения перекиси водорода. Каталаза обычно находится в пероксисомах - специальных органеллах.



Б) Механизм реакции окисления циклогексана с образованием циклогексанола.



Из схемы видно, что образовался активный промежуточный комплекс гидропероксида (ImtOOH), который, подобно свободному радикалу $\text{HOO}\cdot$, является ключевым активным центром для синхронизации каталазы (первичной реакции) и монооксигеназы (вторичных реакций). Последовательно синхронизированный характер реакции окисления циклогексана следует из экспериментальных кинетических данных, приведенных в работе [177].

1.12. Катализ

Понятие “катализ” имеет древнюю историю, что связано в первую очередь с процессом ферментации (брожение), в ходе которого абсолютно все биохимические процессы ускоряются белковыми макромолекулами,

называемыми энзимами (ферменты). Впервые в 1814 г. К. Кирхгофом был исследован ферментативный катализ на примере реакции конверсии крахмала в углеводы. Затем И. Берцелиус и Э. Мичерлих определили природу ферментативного катализа и отнесли его к классу химических каталитических реакций. Немецкий ученый-химик Э. Фишер в XIX в. выдвинул гипотезу о стерическом соответствии между субстратом и активным центром ферментов. На сегодняшний день исследование ферментативного катализа и применение его для получения таких соединений как: ацетон, низшие спирты, топлива различного назначения, синтетическая нефть, делают биокатализ привлекательным для промышленности и науки его благоприятным экологическим характеристикам процессов на его основе. И это подтверждается тем, что за последнее десятилетие количество научных публикаций, посвященных биокатализу составило около 5000 научных статей на платформе «Elsevier». Принцип ферментативного катализа учеными-химиками был перенесен в органическую химию, где успешно закрепился и на сегодняшний день более 70% новых соединений получают именно каталитическими процессами. Так называемый химический катализ разделился на два основных направления: гомогенный и гетерогенный; также существует фото-катализ, электрокатализ. Ученые-химики перенесли принцип ферментативного катализа в органическую химию, где он успешно укоренился, и на сегодняшний день более 70% новых соединений получаются с помощью каталитических процессов. Химический катализ разделился на два основных направления: гомогенный и гетерогенный, а также существуют фотокатализ и электрокатализ [182-184].

Гомогенный катализ происходит в единой среде, будь то жидкость или газ, где катализаторы и реагенты взаимодействуют для образования целевых соединений. Обычно в таких случаях используются блочные реакторы, такие как Сларри реакторы, автоклавы и проточные реакторы. По завершении процесса необходимо отделить катализатор от продуктов. Гомогенный

катализ в основном подразделяется на кислотный и металлокомплексный. Кислотный гомогенный катализ основан на использовании протоновых кислот, таких как азотная кислота (HNO_3), уксусная кислота (CH_3COOH), угольная кислота (H_2CO_3), фосфорная кислота (H_3PO_4) и другие, которые выделяют протоны H^+ . Металлокомплексный гомогенный катализ основан на использовании комплексных соединений металлов, таких как $\text{HgSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]$, ZnCl_2 , $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$. Циглер и Натта впервые провели стереоселективную полимеризацию олефинов и диенов на гомогенных металлоорганических каталитических комплексах $\text{TiCl}_4\text{--AlEt}_3$, $\text{TiCl}_3\text{--AlR}_3$ (C_5H_5), $\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, за что им была присуждена Нобелевская премия в 1963 году. В 1960 году советские ученые предложили новый метод синтеза винилацетата на палладиевых комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ - реакция И. Моисеева. Существуют также промышленные процессы, основанные на гомогенном катализе [185].

Гетерогенный катализ включает три фазы: газовую, жидкую и твердую. Твердая фаза служит катализатором, и в зависимости от реакции выбирается подложка с определенной удельной поверхностью, которая может быть промотирована металлами. В случае цеолитов особую роль играет молекулярно-ситовый эффект, где исходное вещество подбирается в зависимости от диаметра пор, чтобы молекула могла пройти через пору с наибольшей конверсией и селективностью.

В гетерогенном катализе образование целевых веществ происходит в три стадии: 1) испарение, 2) контактирование - адсорбция, 3) конденсация-десорбция. На стадии контактирования испарившиеся молекулы взаимодействуют с поверхностью катализатора (адсорбция) и затем, проникая через поры или каналы, превращаются в целевой продукт и побочные вещества. Реакция не происходит или происходит с очень медленной скоростью в отсутствие катализатора. Катализатор не расходуется, его масса намного меньше массы сырья, которое на нем

обрабатывается. Однако со временем необходимо регенерировать катализатор и удалять кокс (продукты уплотнения) с его поверхности и пор. Перед проведением гетерогенного катализа, а также гомогенного катализа, обычно выполняется термодинамический расчет для оценки "пригодности" реакции. В этом расчете вычисляется свободная энергия ΔG^0 с помощью соответствующей формулы:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_o$$

определяется температурный диапазон, в котором реакция может произойти, с помощью указанной формулы. Если полученные значения отрицательные, то реакция возможна, а если положительные, то реакция невозможна. Это означает, что катализатор не может ускорить реакцию, если она термодинамически непозволительна. Поскольку катализатор не расходуется и не влияет на свободную энергию ΔG^0 и, соответственно, на константу равновесия, он не смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов, а лишь увеличивает скорость достижения этого равновесия.

Ранее для определения механизма реакций и промежуточных веществ использовались аналитические методы после реакторного блока, такие как газовая и газожидкостная хроматография. Однако это давало неполную картину и создавало некий "черный ящик". С появлением современных физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с высоким разрешением (РФЭС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) *in situ*, стало возможным определение промежуточных соединений, образующихся на поверхности катализаторов, что устраняет "черный ящик". Однако указанные методы имеют ограничения, связанные с условиями исследования образца катализатора. Проблема заключается в том, что среда, создаваемая во время реакционных условий (каталитическая система), отличается от той, которая присутствует в аналитических приборах для определения промежуточных соединений. Современные передовые

технологии позволяют наблюдать работу катализатора в процессе реакции также и на наномасштабе [186, 187].

Сегодня передовые технологии позволяют наблюдать работу катализатора в течение реакции также и в наномасштабе.

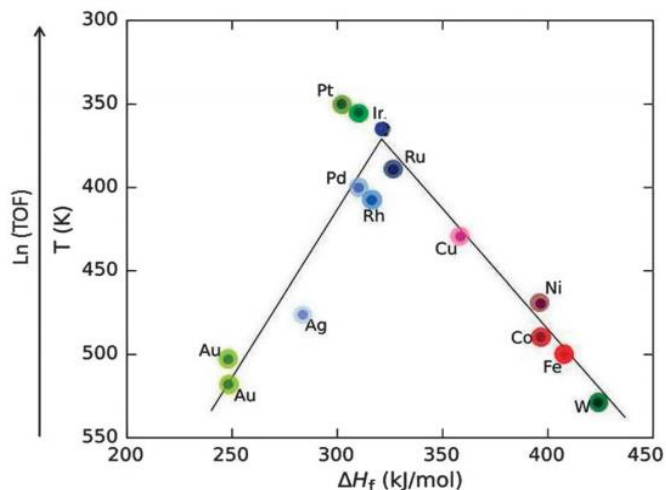


Рисунок 1.9. Вулканический график: температура разложения с определенной скоростью/функция теплоты образования соли формиата

Нанокатализаторы обладают новыми качественными характеристиками. Во-первых, они имеют наибольшую площадь поверхности. Во-вторых, металлические частицы (промотеры) находятся в более доступном положении по сравнению с монокристаллами. Для каждого процесса требуется выбор оптимальных размеров нанокатализаторов и промоторов. Взаимодействие сырья с катализатором проходит через несколько этапов: адсорбцию, реакцию и десорбцию. В зависимости от условий реакций, процесс "адсорбция-десорбция" происходит в разной степени. Немецкий химик Сабатье наглядно представил на графике зависимость температуры (и $\ln \text{TOF}$ от частоты оборотов) от теплоты образования формиата. Как показано на рисунке 1.9, нет прямой зависимости температуры от ΔH_f теплоты образования. Наблюдается максимум при средних значениях, что указывает на оптимальную энергию адсорбции, при которой катализатор сохраняет достаточную активность. [188-190]

Наногетерогенный катализ как отдельное направление катализа был определен в работе Хаджиева С.Н. в 2011 г. [161], где основной предпосылкой являлось влияние размерного эффекта на активность, стабильность катализатора, само влияние данного эффекта заключалось в изменении: 1 – скорости образования продуктов, 2 – энергии связи, 3 – удельной каталитической активности.

В работе Хаджиева С. Н. в 2011 году было определено наногетерогенное катализаторное направление, основываясь на влиянии размерного эффекта на активность и стабильность катализатора, а также на изменении скорости образования продуктов, энергии связи и удельной каталитической активности.

В последние десятилетия наиболее широко используемыми катализаторами с положительным размерным эффектом стали цеолиты (молекулярные сита), в которых наноразмерные поры и кристаллы обеспечивают высокую активность и селективность процесса. Первоначально наноразмерные цеолитные катализаторы типа Y и ZSM-5 с суперкислотными центрами были разработаны авторами, их структурные характеристики были подтверждены квантовохимическими расчетами [192-194]. Высокая активность кислотных центров наноцеолитов позволяет эффективно разрывать связи углеводородов по сравнению с классическими аморфными алюмосиликатами, что привело к замещению цеолитов в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии. Наноразмерная структура цеолитных катализаторов обеспечивает активность не только за счет поверхностных характеристик, но и благодаря диффузии реагентов в поры с последующим преобразованием. В зарубежной литературе используется термин "shape selectivity", который означает конфигурационную селективность. Цеолиты являются алюмосиликатами, и на сегодняшний день существует более 200 уникальных каркасных структур, причем около 40 из них встречаются в природе. В структуре цеолита алюминий включается в каркас, замещая кремний с помощью тетраэдрической координации.

В порах катализатора могут находиться кислотные центры Бренстеда, ионы переходных металлов или металлические кластеры. Алюминию требуется дополнительный электрон для формирования четырех связей. В результате каркас имеет отрицательный заряд, который компенсируется катионами, не являющимися частью связующего звена, и, следовательно, легко подвержен обмену. Обмен H^+ приводит к образованию кислотных центров Бренстеда, которые проявляют высокую активность в алкилировании и изомеризации. Интересно отметить, что продукты реакции в порах катализатора не распределяются в соответствии с их термодинамическим равновесным состоянием, даже при высоких температурах. Конфигурационная селективность является причиной такого объяснения, которое не распространяется на реагенты, переходные состояния и продукты. Данный принцип изображен на схематическом Рисунке 1.10.

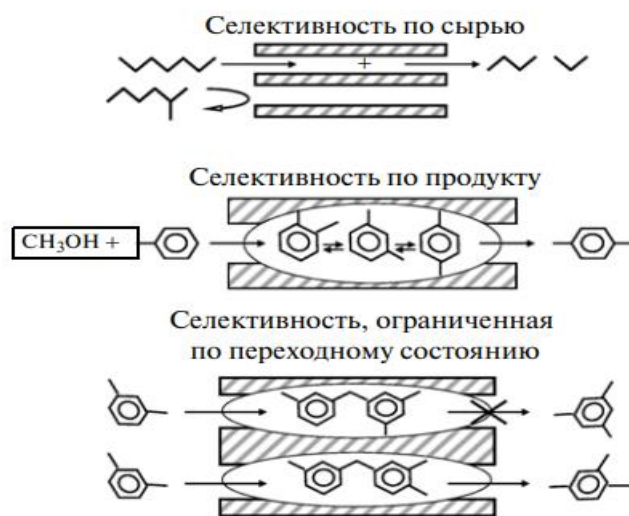


Рисунок 1.10. Различные типы формоселективности (координационная селективность) (Different Types of Shape Selectivity)

Из рисунка 1.10 видно, что реакции, включающие углеводородный пул, также приводят к образованию кокса в качестве продуктов конденсации.

Несколько частиц кокса могут полностью блокировать и деактивировать одномерные поры, в то время как трехмерные цеолиты могут сохранять свою селективность благодаря наличию дополнительных

плоскостей. Цеолиты с трехмерной структурой пор менее подвержены деактивации, потому что каждая коксовая частица может заблокировать только одну пору, и при этом сохраняется возможность проникновения субстрата через другие маршруты, проходящие через соседние плоскости.

1.13. Гетерогенный катализ

Гетерогенные катализаторы представляют собой твердые материалы, состоящие из оксидов металлов, неметаллов или их смесей, обладающих определенной удельной поверхностью, пористостью и структурой. Синтез катализаторов проводится как на промышленных заводах для использования в процессах производства, так и в лабораториях для исследования и оптимизации параметров для новых реакций или улучшения эффективности известных процессов. Катализаторы обычно состоят из двух активных компонентов - носителя и модификатора. Носитель имеет определенные характеристики, такие как пористость, структурный каркас и удельная поверхность, которые активно участвуют в реакции. Путем подбора или изменения этих характеристик можно влиять на ход реакции, увеличивая скорость образования целевых продуктов. Модификаторы, с другой стороны, являются активными металлами, которые наносятся на носитель с использованием различных методов, обычно на основе солей (карбонатов) металлов. Структура и свойства образующегося осадка зависят от концентрации растворов, скорости процесса и температуры сушки.

Метод осаждения используется часто для получения бинарных систем методом воздействия аммиака на азотнокислые металлы. В результате получают аморфные гели, которые необходимо сушить. Для получения устойчивой структуры следует избегать кристаллизации, что негативно может влиять на активность катализатора.

Термическое разложение

Для получения высокодисперсных катализаторов на основе оксидов металлов применяется процесс термического разложения. В этом процессе

гидрооксиды и карбонаты тяжелых металлов подвергаются нагреву при высоких температурах с выделением воды и углекислого газа. Для создания рыхлой структуры нагрев производят при умеренных температурах. Также оксиды металлов могут быть получены путем термического разложения органических солей и нитратов тяжелых металлов.

Пропитка в кислой среде

Для синтеза многокомпонентной фазы катализатора используют метод пропитки растворами солей активных компонентов в кислой среде взятого носителя. Распределение фаз в пространстве зерна можно наблюдать физико-химическими методами (спектрофотометрия, РФА *in situ*, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, ЭСМ). В зависимости от степени сорбируемости активных фаз метод пропитки может быть сорбционным и импрегнированным. Сорбционная пропитка подразумевает наиболее крепкую фиксацию активных компонентов (не нарушается во время термообработки) на носитель с определенным профилем макроскопического распределения. При импрегнированном методе происходит диффузия активного компонента во внутренние поры – капилляры носителя и дальнейшая термическая обработка приводит к перемещению активного компонента, к радиусу зерна, образуя многофазную систему. Существуют четыре типа макроскопического распределения активной фазы внутри гранулы представленные на Рисунке 1.11.



Рисунок 1.11. Типы макроскопического распределения активных компонентов в сферической грануле катализатора

Методом пропитки можно синтезировать многокомпонентные фазы катализаторов, где растворы солей активных компонентов добавляются на носитель в кислой среде. Физико-химические методы, такие как

спектрофотометрия, *in situ* рентгеновская флюоресценция (РФА), термогравиметрия, инфракрасная спектроскопия (ИК) и сканирующая электронная микроскопия (ЭСМ), могут использоваться для определения распределения фаз внутри зерна катализатора.

Метод пропитки может быть сорбционным или импрегнированным, в зависимости от того, насколько активные фазы сорбируются на носитель. Сорбционная пропитка обеспечивает более прочное закрепление активных компонентов на носителе, сохраняющееся во время термической обработки. Она также имеет определенный профиль макроскопического распределения активных фаз на поверхности носителя. При импрегнированном методе активные компоненты проникают во внутренние поры и капилляры носителя, и последующая термическая обработка приводит к перемещению активных компонентов к радиусу зерна, образуя многофазную систему.

Для "вывода" активных металлов (ионов) на поверхность образца катализатора используется конкурентная адсорбция Маатмана, которая заключается в ослаблении связей предшественника с поверхностью. Для этого можно использовать электролиты. Структура γ - Al_2O_3 может быть модифицирована путем замещения ОН групп и блокировки при воздействии ионов Cl^- , OCl^- , OH^- , H^+ , что позволяет регулировать кислотность носителя по Льюису и Бренстеду. Для создания нанокатализаторов с использованием золь-гель метода на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и последующего формирования трехмерной кремниевой сетки процесс состоит из двух этапов. Сначала проводится гидролиз ТЭОСа в соотношении $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ в соответствии с пропорциями 1 : 1,6 : 2,5 : 0,001. Затем полученный золь пропитывается легирующей добавкой $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, и полученный гель с встроенным в его сетку магнием выдерживается при комнатной температуре в течение одной недели. В результате образуется следующий кластер: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ [195].

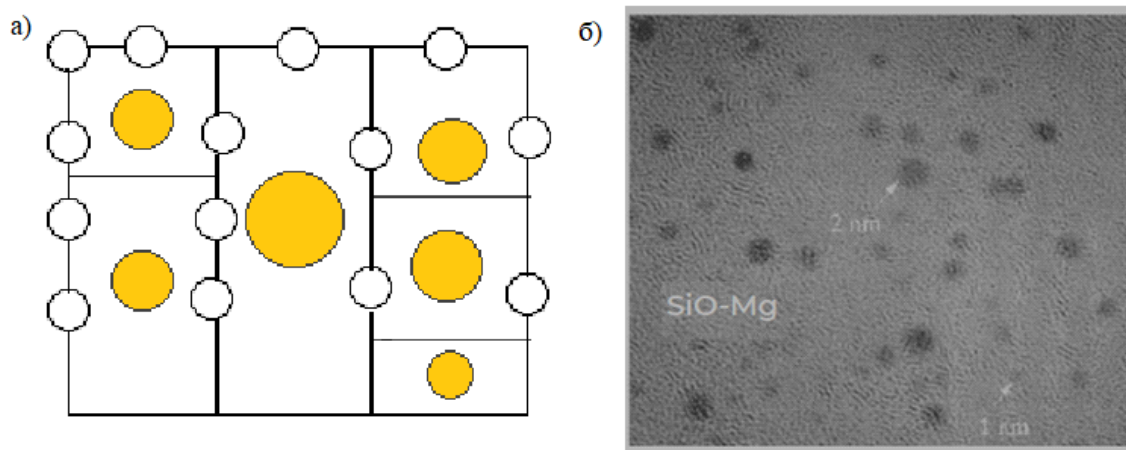


Рисунок 1.12. Структурная сетка геля с распределенными в ее петлях наночастицами металла-допанта (а); фотография сканирующего электронного микроскопа с указанием размерности в нанометрах (б)

Процесс сушки прекурсора происходит в муфельном шкафу при ступенчатом нагреве от 100°C до 120°C в течение 15 ч. Полученный порошок белого MgO/SiO_2 формуют в таблетки ротационным таблетпрессом. Распределение металлов в кремниевой матрице показано на Рисунке 1.12. В виде схемы желтыми кругами показаны наночастицы металла: а) фотография сканирующего электронного микроскопа, где черными точками видно равномерное распределение металла по всему объему взятого образца б).

Цеолитные катализаторы играют важную роль в процессах нефтехимии и нефтепереработки. Наноразмерные цеолиты на основе микро- и мезопористых материалов оказываются более эффективными (с большей стабильностью и высокой селективностью), что связано с доступностью активных кислотных центров и снижением диффузионных ограничений. Некоторыми известными цеолитами, широко используемыми в нефтехимической и газохимической промышленности, являются FAU, BEA, MFI, MOR. Гидротермальная кристаллизация с использованием различных темплатов для получения определенных нанокристаллитов с нужными порами является основным методом синтеза этих цеолитов для направленного синтеза необходимых углеводородов. Размер кристаллов наноцеолитов варьируется в диапазоне от 20 до 300 нм, при этом образуются

агломераты размером от 100 до 600 нм. Улучшение основных свойств катализаторов на наноуровне показано на Рисунке 1.13, где явно видно преимущество в процессах конверсии метанола и дегидратации глицерина на цеолите Fe-MFI с кристаллами размером 100 нм.

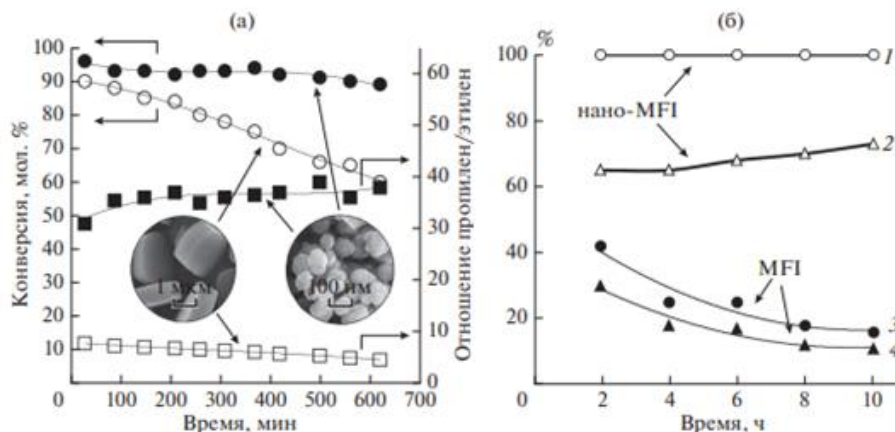


Рисунок 1.13. Влияние размера кристаллов цеолита на его каталитические свойства в процессах нефтехимии: а-цеолит Fe-MFI, конверсия метанола, б-цеолит MFI, дегидратация глицерина. Кривые 1,3 – конверсия глицерина, 2,4-селективность образования глицерина [196, 197]

За два века катализ сформировался как отдельное научно-промышленное направление, на базе которого существуют многие промышленные процессы нефтепереработки, нефтехимии и органической химии. В рамках фундаментальной науки большое внимание уделяется квантово-химическому моделированию каркасов – структур гетерогенных катализаторов. Привлечение спектрометров для изучения поверхности с целью установления промежуточных продуктов, которые внесены в базу данных дает более полную информацию с учетом структурных характеристик и привлечением физических приборов (РФА, РФЭС, ЯМР, ЭСМ). Рисунок 13 демонстрирует влияние размера кристаллов цеолита на его каталитические свойства в процессах нефтехимии. На графиках, а и б представлены результаты конверсии метанола и дегидратации глицерина на цеолите Fe-MFI и цеолите MFI соответственно. Кривые 1 и 3 отображают уровень конверсии глицерина, а кривые 2 и 4 отображают селективность образования глицерина. Для гидротермального синтеза наноцеолитов

использовались автоклавы типа Мори. В них помещали гель, полученный из соответствующих растворов, содержащих $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ - ТЭАОН и $\text{NaOH} - \text{SiO}_2 - \text{ТЭАОН}$ в необходимых пропорциях. Полученные нанокристаллы затем сушили при 120°C в течение 12 часов. Доступность активных центров и повышение селективности в отношении целевых веществ в процессах, таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, олигомеризация и конверсия оксигенатов на наноцеолитах, представляют новые и перспективные направления в гетерогенном катализе. Эти направления не только открывают новые возможности для синтеза нанокатализаторов на основе цеолитов, но и для других известных каталитических систем [198-200]. За два века катализ развился в самостоятельное научно-промышленное направление, на основе которого возникло множество промышленных процессов в нефтепереработке, нефтехимии и органической химии. В рамках фундаментальной науки особое внимание уделяется применению квантово-химического моделирования для изучения структур гетерогенных катализаторов. Использование спектрометров для исследования поверхности с целью определения промежуточных продуктов и их включение в базу данных предоставляет более полную информацию, учитывая структурные характеристики и применяя физические приборы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный спиновый резонанс (ЭСР) и другие.

1.14. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Анализ литературы каталитических процессов превращения одноатомных спиртов и диметилового эфира в ценные продукты органического синтеза показал глубокие исследования на лабораторном, пилотном и полупромышленном уровнях.

Однако на сегодняшний день проблемы связанные с дезактивацией поверхности твердых катализаторов имеют место быть в связи с чем также был проведен анализ литературы сопряженных (инициированных) процессов, которые являются альтернативой прямым каталитическим

процессам. Изучены реакции свободных радикалов в процессах каталитического окисления низших алканов и приведены кинетические закономерности реакций, установлены взаимосвязи с поверхностью твердых катализаторов. Но, к сожалению, сопряженные реакции (инициированные) изучены только на уровне «пробирки» и в литературе не приведены примеры исследования на укрупненных установках.

Данный анализ показал перспективу процессов сопряженных процессов т.е. в рамках генерирования радикалов (инициация активных частиц) в единой системе с твердыми катализаторами с учетом увеличения выхода целевого продукта и времени реакционного цикла и «перенос» на пилотный уровень.

В связи с чем были поставлены следующие задачи:

1. Интенсифицировать известный процесс превращения этанола в 1,3-бутадиен
2. Выбор инициатора
3. Синтез катализаторов
4. Изучить скорость подачи сырья и разбавителя
5. Проанализировать полученные продукты
6. Сравнить несколько методик анализа полученных продуктов
7. Изучить радикалы и их поведение как в объеме так и на поверхности катализаторов
8. Синтеза 1,3-бутадиена конверсией диметилового эфира (межклассовый изомер этанола)
9. Изучение основных параметров превращения ДМЭ
10. Исследование кинетических закономерностей процессов
11. Исследование физико-химических свойств катализаторов
12. Изучение основных и радикальных реакций с привлечением квантово-химических и термодинамических методов
13. Свод исходных данных (оптимальных условий) для изучения процессов на пилотном уровне
14. Получение патентов и актов испытаний.

Глава II. Методика эксперимента

2.1. Аппаратурное оформление иницированных каталитических процессов

Для исследования активации синтезированных образцов катализаторов и влияния инициатора применяли поршневой насос – 1, который качал сырье до кварцевого проточного реактора – 2, помещенного в проточную печь – 3, температура внутри измерялась, помещенной в кармане реактора, термопарой – 5, вещества конденсировались после реактора холодильником – 4, который охлаждался проточной водой, после которого вещества попадали в приемник, помещенный в емкость, заполненную сухим льдом – 7. Объем реактора составлял 30 см^3 , а загрузка катализатора 10 см^3 , который представлен на Схеме 2.1

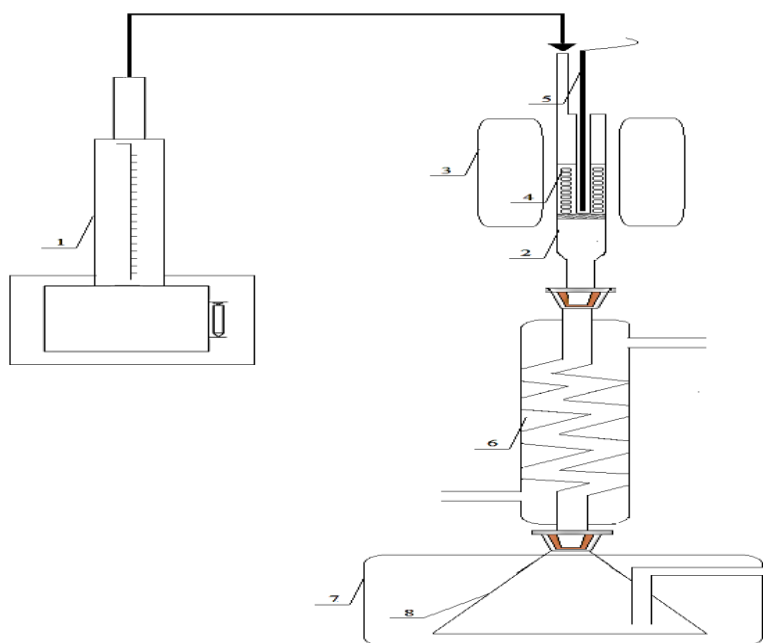


Схема 2.1. Проточный реактор с водяным холодильником

Для исследования кинетических закономерностей реакции применяли безградиентный дифференциальный реактор с загрузкой $0,5\text{ см}^3$, который представлена на схеме 2.2 ниже.

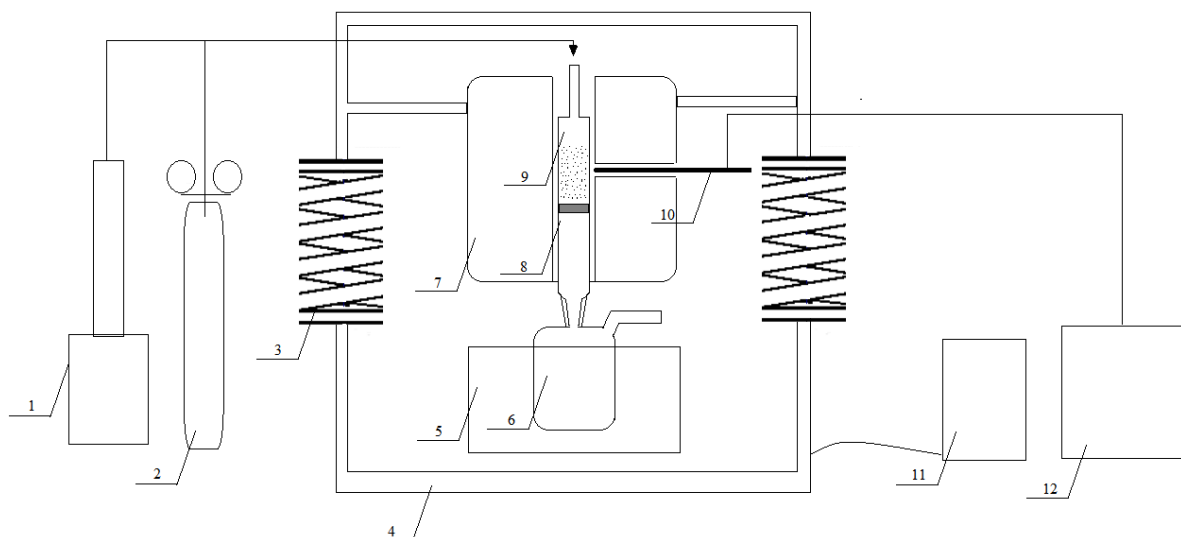


Схема 2.2. Безградиентный дифференциальный реактор

Перистальтическим насосом – 1 подавалось сырье вместе с газом-разбавителем – 2 в реактор кварцевый – 8 для получения псевдооживленного слоя катализатора – 9 применялась рама – 4, оснащенная с двух сторон пружинами – 3, которая вибрировала вверх за счет подачи тока – 11. Температура в реакторе регулировалась и измерялась единой термопарой, подключенной к регулятору-измерителю – 12. Полученные вещества конденсировались в приемнике – 6, помещенном в емкость со льдом – 5, не конденсированные направлялись на анализ (рис. 15.). Для изучения влияния металла на целевые и инициированные реакции использовался реактор, сконструированный в конструкторском бюро ИНХС РАН. Применялась сталь 12Х18Н9 по ГОСТу 977–88 (аналог аisi 302), загрузка катализатора была приближенная к пилотным испытаниям и составила 100 см³. Реактор представлен на схеме 2.3.

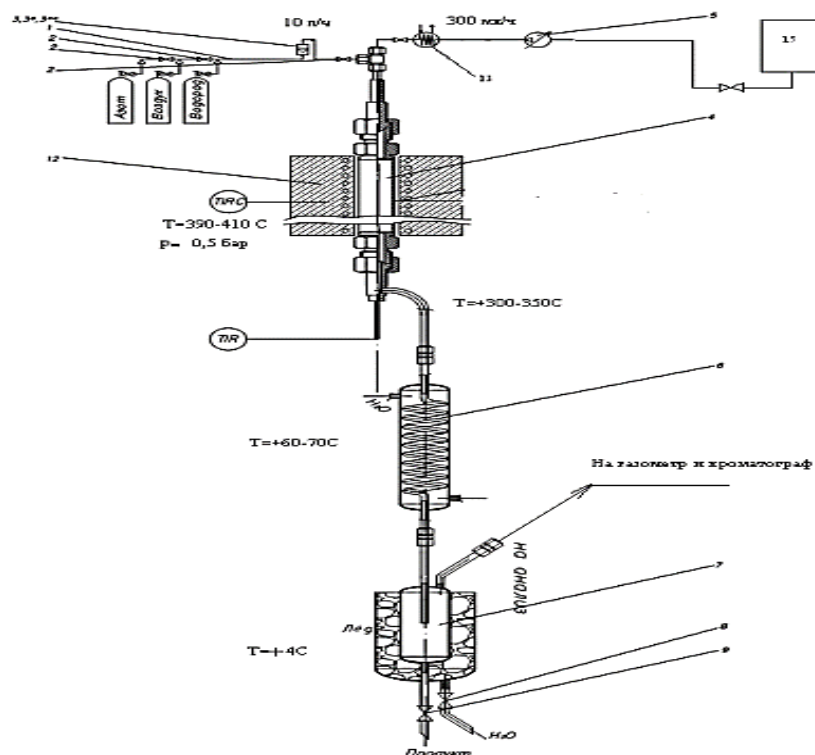


Схема 2.3 Схема укрупненного проточного реактора

- 1 – линия подачи азота, воздуха, водорода
- 2 – вентили тонкой регулировки (пропускная способность – до 20 л/ч)
- 3–3*, 3** - ротаметр(ы) расхода азота, воздуха, водорода (не менее 10 л/ч)
- 4 – реактор
- 5 – насос
- 6 – водяной проточный холодильник
- 8 – сборник-сепаратор
- 9 – вентиль слива
- 10 – двухсекционная печь
- 11, 12 – нагреватель - испаритель

Изучение исходных данных для полупромышленного масштаба проводилось на двух установках с загрузкой катализатора 200 см³:

- 1- Полуавтоматическая установка имела кнопочные регуляторы температуры и ручную подачу сырья, но измерение наблюдалось через дисплей компьютера на специально программном обеспечении,

2- Автоматическая установка разработана нашей лабораторией, сконструирована в Корее марки «R-301 Series Catalyst System» управляюлась компьютером представленная на схеме 2.4.

На обеих установках температурный режим наблюдался на ПК через динамический график, что позволяло поддерживать необходимую температуру за счет корректировки градусов. Схема автоматической установки приведена ниже с указанием всех узлов.

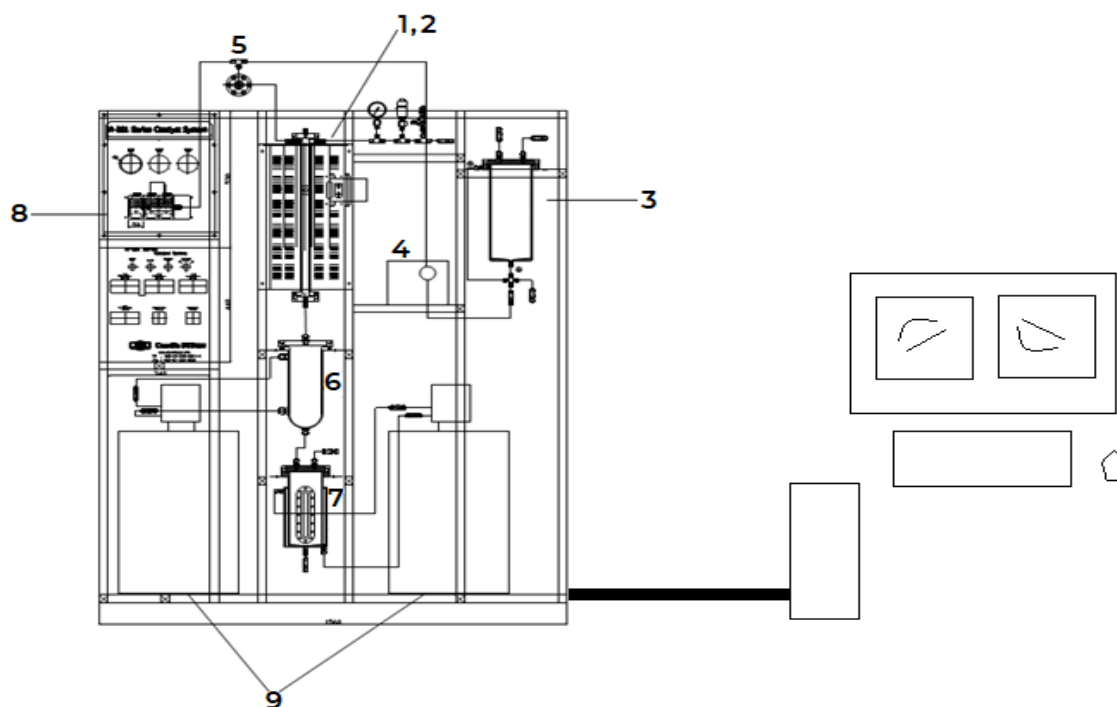


Схема 2.4. Схема автоматической установки

1 – реактор, 2 – печь, 3 – сырьевая емкость, 4 – насос перистальтический, 5 – смеситель, 6 – конденсатор, 7 – сепаратор, 8 – контрольная панель, 9 – бункеры.

Охлаждение полуавтоматической пилотной установки производилось ручным способом: через определенное время создавался соляной раствор из воды и льда, которым наполнялся металлический приемник. На автоматической установке охлаждение происходило за счет хладагента, который циркулировал в «рубашке» приемника и холодильника, температура задавалась через программное обеспечение на компьютере.

2.2. Методы синтеза катализаторов для процессов превращения этанола и ДМЭ

Катализатор **ЦАК-16** разработан для процесса получения 1,3-бутадиена из этанола по методу С. В. Лебедева, и ДМЭ, интенсифицированного пероксидом водорода, использованного в качестве инициатора реакции.

Соотношение алюминия и цинка в каталитической композиции **ЦАК-16** соответствует отечественному катализатору, предложенному С. В. Лебедевым в 1930 г. Основное отличие в технологии синтеза катализатора состоит в использовании γ - Al_2O_3 , гранулы которого *пропитываются нитратами алюминия, цинка и калия*. Указанное техническое решение позволяет повысить производительность катализатора вдвое относительно классического катализатора С. В. Лебедева, в котором использовался α -оксид алюминия, а технология сводилась к механическому смешению оксидов с последующим формованием гранул через водную пасту.

Отличительным признаком исследуемых Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева каталитических процессов превращения оксигенатов является *использование пероксида водорода*, обеспечивающего повышение селективности и непрерывное осуществление производства 1,3-бутадиена без регенерационных циклов.

Метод пропитки водными растворами нитратов

Катализатор ЦАК-16 ($\text{ZnO-K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Предварительно прокаленный при 500°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (произведенный Новосибирским ИК СО РАН) в виде червячков цилиндрического типа (линейный размер 2-5 мм) отбирается из эксикатора в количестве 350 г. Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в количестве 183,8 г смешивается с 493,9 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и с 2,7 г KNO_3 . Полученная смесь нитратов растворяется в 300 г дистиллированной воды. В указанный водный раствор нитратов добавляется 350 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и при температуре 80°C производится пропитка в течение 2 ч, затем температуру постепенно повышают до температуры кипения и производят выпарку воды при постоянном перемешивании гранул прекурсора.

В течение 2 ч система переходит в воздушно-сухое состояние при подъеме температуры до 120°C.

Термообработка

Далее в течение 6 ч производится сушка прекурсора. После сушки дальнейшая термообработка производится в муфельной печи, в которой при постепенном подъеме температуры в течение 3 ч до 300°C осуществляется прокаливание прекурсора. Затем в течение 3 ч выделяется основное количество оксидов азота. Потери при прокаливании в муфельной печи составляют 5%.

Прекурсор после охлаждения пересыпается в необходимом количестве в реактор, где в токе воздуха прокаливается при 450°C в течение 3 ч. Затем следует кратковременная продувка азотом (10 мин), после которой в течение 2 ч катализатор активируется в токе водорода. Далее следует продувка азотом в течение 10 мин, после которой температура снижается до 400°C, и производится активация катализатора биоэтанолом при объемной скорости 1 ч⁻¹ в течение 6 ч.

Синтез ZnO/ γ -Al₂O₃/Al катализатора с использованием СВЧ

Армированный γ -Al₂O₃ микрокристаллитами Al предварительно прокаливался до 300 °C и погружался в водный раствор нитрата цинка соответствующей концентрации и после декатионирования избытка пропиточного раствора сушка, прокаливание и термолиз производились в СВЧ поле. С целью выноса на поверхность носителя (γ -Al₂O₃/Al), ZnO использовался принцип конкуренции по Маатману в электродиализе раствора анолита (H⁺/H₂O) [200-203]. Концентрирование в матрице оксида алюминия на внешней поверхности гранул может интенсифицировать активные соударения сырья с доступными центрами катализатора.

Электродиализ проводился с целью миграции оксида цинка на внешнюю поверхность гранул в ходе пропитки и сушки в соответствии с эффектом Маатмана [190, 204]. Схема электродиализатора, в котором происходило образование активных растворов, приведена ниже. Данное

устройство в основном используется для декатионирования цеолитных катализаторов и по сравнению с обычным декатионированием, где используется раствор NH_4Cl и в течение 2 часов при 90°C происходит обработка, полученный образец промывается и проходит фильтрацию. Полученная вода после процесса в экологическом отношении негативно влияет на окружающую среду.

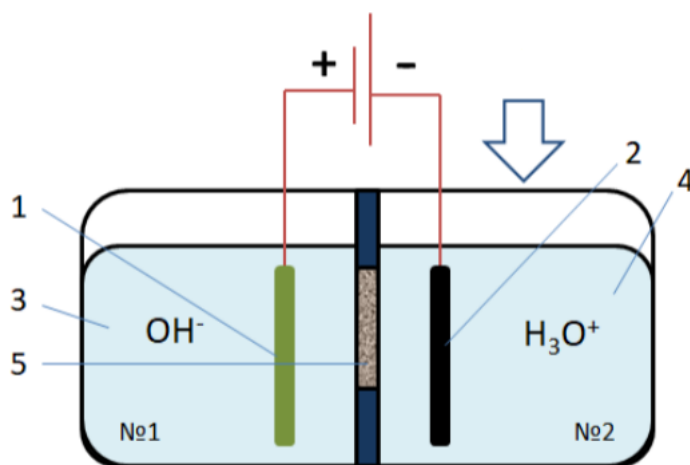


Рисунок 2.1. Схема установки для катионного обмена катализаторов: 1 - никелевый катод, 2 - анод С, 3 - католит, 4 - анолит, 5 - мембрана (брезент)

В связи с этим процесс декатионирования во избежание токсичности сточных вод проводят в электроактивированном 0,05–0,1%-ом растворе хлорида аммония (соотношение к Na 1-3:) 30-60 в токе 1,5-10 А. Декатионирование осуществляется в течение 10-30 мин при 20°C на электродиализаторе представленном на Рисунке 2.1, куда в отсек анолита помещают необходимый, объем прекурсора катализатора. Степень декатионирования обмена Na^+ на NH_4^+ определяется пламенной фотометрией, РФА и рентгеноструктурным анализами. В ходе синтеза носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ при термообработке в условиях СВЧ поля из промышленных образцов порошков алюминия, полученного методом гидротермальной обработки, наблюдалось изменение удельной поверхности, суммарного объема пор, увеличение формирования алюмооксидных матриц.

Основными измеряющими характеристиками являются глубина проникновения СВЧ излучения и потеря мощности излучения. Наиболее перспективными считаются носители, имеющие композитную структуру в матрице, в которой находятся металлические ферромагнитные, либо другие электропроводящие частицы с аморфной или кристаллической структурой [204, 206].

2.3. Метод испытания активности и хроматографический анализ в промышленных условиях

Анализ полученных веществ производился на газовых хроматографах «Кристалл 2000М», «Кристалл 4000 люкс», «ХЛ-8МД» и хромато-масс-спектрометре «Finnigan MAT 95 XL» на приборах с абсолютной калибровкой компонентов, идентифицируемых пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором теплопроводности (ДТП). В зависимости от территории (ОАО «ЭЛИНП», ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» ИХС РАН, МИРЕА) исследования и условия аналитической части отличались, т.е. отличались марки хроматографов, соответственно, и колонки хроматографов. Контроль осуществлялся методом внутренней нормировки, обеспечивающий адекватные результаты при равной чувствительности используемого в приборе детектора ко всем компонентам смеси. Полученные данные повторялись на воспроизводимость несколько раз с усреднением полученных результатов.

Метод испытания активности катализатора в промышленных условиях

Катализатор $K_2O-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ (ЦАК-16) в объеме 100 мл загружается в реактор с расчетом расположения конца слоя в плато нижней секции (при необходимости вначале загружается фарфоровая инертная насадка).

1. В токе воздуха (40 л/ч) при постепенном (за 2 ч) нагреве трех секций температура доводится до $450^{\circ}C$ и выдерживается в течение 6 ч.

2. При температуре $\sim 450^{\circ}\text{C}$ производится продувка в режиме фильтрации в течение 30 мин азотом (40 л/ч), после чего переключаются на поток водорода (40 л/ч) и проводят активацию в токе водорода в течение 2 ч.
3. Температуру секций в токе водорода снижают до 410°C (первая секция), 415°C (вторая секция), 420°C (третья секция).
4. Систему переключают на этанол при указанных выше температурах и при объемной скорости по жидкому потоку 1 ч^{-1} (подача этанола со скоростью 100 мл/ч) активируют катализатор в течение 12 ч.
5. Далее отключают этанол и систему продувают азотом (40 л/ч) в течение 30 мин, после чего осуществляют регенерацию воздухом (40 л/ч) в течение 2 ч.
6. После продувки азотом (40 л/ч) в течение 30 мин азот отключают и подают этанол с объемной скоростью по жидкому потоку 3 ч^{-1} (300 мл/ч).
7. Через каждый час проводят отбор пробы, следя за концентрацией дивинила в контактном газе. Ожидаемая мольная концентрация находится в пределах $40\div 50\%$.
8. После доведения мольной концентрации до требуемой величины (максимально достижимой в стационарных условиях) в течение 6 ч система готова к основному испытанию в присутствии пероксида водорода.
9. Катализаторный слой продувают азотом (40 л/ч) и переключаются на этанол (300 мл/ч), содержащий 1% пероксида водорода. На 100 л этанола – 3 л водного 30%-ного раствора пероксида водорода. На первом этапе на 20 л – 600 мл.
10. Ожидаемая концентрация дивинила в контактном газе не более 80%. При этом достигаются проектные показатели процесса: не менее 20%-ный выход дивинила на пропущенный этанол при селективности за проход до 50%. В промышленных условиях, по данным действовавшего производства одностадийного процесса получения дивинила в 1984 году, выход и селективность его были равны, соответственно, 18 и 44%.

Теоретический выход дивинила составляет 58,7%. Ранее, в промышленных условиях, селективность не превышала 75% по сравнению с теоретическим

выходом. Однако, в наших условиях ожидается повышение выхода до 85%, что на 10% превышает теоретический предел. В промышленном процессе объемная скорость составляла 1-1,5 ч⁻¹, в то время как в наших условиях она составляет 3-3,5 ч⁻¹, что приводит к удвоению производительности. Преимуществами этого процесса являются его относительная непрерывность, более высокая производительность, селективность и срок службы катализатора. При испытании катализатора необходимо уточнить температуры в разных секциях для создания оптимального температурного профиля с учетом конструктивных особенностей оборудования. Оптимальная конверсия ожидается в пределах 40-60%. Расчет компонентов в реакционной смеси осуществляется с учетом вычета водорода из газовой фазы, используя данные хроматографии. В жидкой фазе преобладают непрореагировавший этанол, ацетальдегид и бутаналь, а также небольшое количество диэтилового эфира, который также присутствует в газовой фазе. В газовой фазе, помимо дивинила, присутствуют этилен и бутилены. Остальные примеси углеводородов (C₅-C₆) соизмеримы с небалансом по углероду. Термообработка образцов осуществлялась при рабочей частоте 2450 МГц и максимальной входной мощности генератора излучения 800 Вт. СВЧ-печь позволяла как проводить обычную термообработку образцов с помощью электронагреваемой спирали, так и программно изменять соотношение мощности СВЧ и электронагрева.

2.4. Физико-химические методы анализа катализатора и поверхностных веществ

Фазовый состав образцов был исследован с использованием метода рентгенофазового анализа (РФА) в МГУ им. Ломоносова на кафедре физической химии. Для этого использовался прибор Advanced D8 powder X-ray Diffractometer от фирмы BRUKER, использующий излучение CuK α ($\lambda=0.15406$ нм). Съемка проводилась с интервалом 0.1 градуса и экспозицией 20 секунд. Дифрактограммы были зарегистрированы в диапазоне углов 2 θ от

10 до 100°. Результаты анализа фазового состава сопоставлялись с данными компьютерной базы данных STOE WinXPOW.

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определялся рентгенографическим методом с использованием гармонического анализа профилей дифракционных максимумов. Средний размер ОКР вычислялся с помощью формулы Селякова-Шеррера, где λ - длина волны рентгеновского излучения, K - фактор формы частицы (равный 0.94), θ - дифракционный угол, β - истинное физическое уширение, определяемое как ширина рентгенографической линии на полувысоте. Погрешность измерения среднего размера составляла 5%. Для изучения внешней и внутренней структуры катализаторов использовался электронный сканирующий микроскоп на кафедре физической и коллоидной химии РГУ им. И. М. Губкина на приборе "Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100". Благодаря использованию электронов с наименьшей длиной волны этот метод позволяет достичь атомного разрешения [205]. Изучение углеводородных соединений на поверхности образцов катализаторов проводилось при помощи ИК-спектрометра (ИК-фурье спектрометр "Spectrum RX I FTIR System" от фирмы Perkin Elmer) в Институте физической химии имени Н. Н. Семенова, в отделе кинетики и катализа, в лаборатории гетерогенного катализа. Для проведения эксперимента образец катализатора ZnO/Al₂O₃ был в форме таблетки массой 20–30 мг и площадью 2 см². Эта таблетка помещалась в специальную кювету, которая одновременно служила каталитическим проточным реактором. Перед измерениями образец подвергался предварительной обработке в потоке инертного газа (He) при температуре 400°C в течение часа, затем охлаждался до необходимой рабочей температуры, после чего включался поток реакционной смеси объемом 30 мл/мин. В ходе эксперимента использовались три типа реакционных смесей: а) только этанол, б) этанол с добавлением 1% H₂O₂, в) этанол с добавлением 10% H₂O₂.

2.5. Используемые методы расчетов скоростей, энергетических и термодинамических характеристик целевых реакций

Решены кинетические прямые и обратные задачи как инициированного, так и неинициированного процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен. Значения скоростей, концентраций веществ участников, скорости маршрутов определялись с учетом анализа стехиометрической модели и сводом коэффициентов единую матрицу. На основе анализа стехиометрической модели формируется стадийная схема и согласно правилу Гориути выводится число стехиометрических моделей. Расчеты константы скоростей, скоростей реакций, маршрутов, адсорбционных коэффициентов производилось с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

Квантово-химический и термодинамический методы оценки реакций, молекул, взаимодействия молекул с катализатором

Представленный текст описывает результаты квантово-химических расчетов, проведенных с использованием метода функционала плотности (DFT) B3LYP/6-31g(d,p) для изучения взаимодействия пероксида водорода с поверхностью катализатора ZnO. Было обнаружено, что образование радикала $\bullet\text{OH}$ на поверхности катализатора является энергетически более выгодным, чем образование радикала $\text{HO}\bullet_2$. Кроме того, проведен термодинамический анализ разложения пероксида водорода на гидроксильные и пероксидные радикалы, водород и кислород. Были оценены сорбционные и структурные характеристики радикалов на поверхности катализатора. В результате анализа была выявлена наиболее выгодная реакция, учитывая термодинамику, - дегидратация этанола. Для случая ДМЭ (диметилового эфира) было обнаружено, что дегидрирование и дегидратация проходят с более низкой энергией активации. Расчеты включали оптимизацию геометрических параметров молекул, а также анализ колебательных частот для идентификации стационарных точек минимума энергии. Также были представлены значения энергии Хартри-Фока (EXF) и

энергии Гиббса. Кроме того, были проведены расчеты с использованием квантово-химического метода функционала плотности (DFT) B3LYP/6-31(d) для изучения реакций дегидратации и дегидрирования в случае ДМЭ. Было сравнено взаимодействие молекул этанола и ДМЭ с кластером Zn_4O_4 , и выявлено, что молекула этанола подвергается более значительному разрушению в результате взаимодействия с оксидом цинка из-за полярности ОН-связи в молекуле. Было также установлено, что каталитическая система на основе оксида цинка неэффективна для обеспечения эффективного протекания реакции превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.

ГЛАВА III. Иницированное каталитическое превращение оксигенатов

3.1. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода

Процесс дегидрирования метанола в формальдегид является модельной реакцией, которая позволяет исследовать эффекты химической индукции и сопряжения. В данном исследовании была оценена каталитическая активность двух катализаторов - К-1 и К-2 [206-208]. Для анализа использовался хроматографический метод, разработанный ранее. Таблица 6 показывает влияние температуры, времени контакта и начальной концентрации метанола на производительность и селективность процесса дегидрирования метанола в формальдегид как в присутствии, так и в отсутствии пероксида водорода. Было обнаружено, что производительность катализатора К-1 в исследуемом диапазоне температур при варьировании времени контакта и разбавлении метанола азотом не превышала 2.12 г/г·ч, а селективность формирования формальдегида составляла не более 43%. Для достижения 50% конверсии метанола требовались высокие начальные концентрации и повышенные температуры, что приводило к снижению активности катализатора в начале реакционного цикла. Предварительные результаты показали, что при температуре 850°C выход формальдегида составлял 4.16%, селективность - 17.7% и конверсия - 23.5%. При 900°C выход и селективность составляли соответственно 21.3% и 42.3%. Из-за высокой энергоемкости процесса был проведен поиск новых технических решений, включая каталитическое превращение метанола с использованием пероксида водорода в качестве инициатора. С учетом полученных закономерностей дегидрирования метанола на коксующейся поверхности катализатора была представлен механизм на рисунке 3.1.

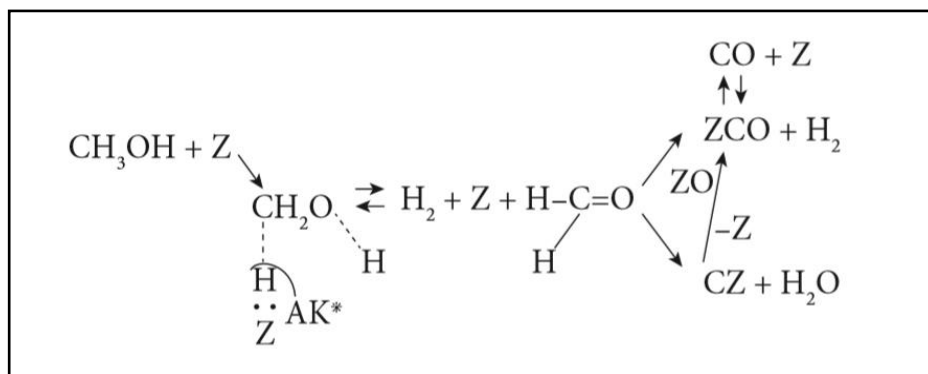
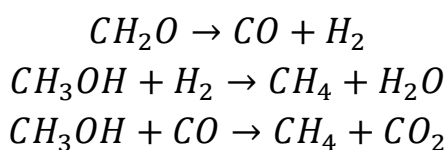


Рисунок 3.1. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающего на коксующейся поверхности

Исследование возможности инициированной реакции на катализаторе К-1 проводилось в определенных условиях, включающих температурный диапазон 700–850°C, время контакта 1.2 секунды и объемное отношение газообразного метанола к азоту в потоке 1:1. Количество пероксида водорода составляло 1.0% массы раствора, подаваемого с метанолом. Для сравнения были показаны результаты испытаний процесса в присутствии воды, при этом количество воды было эквивалентно опыту с пероксидом водорода. С₂-углеводороды были поданы в эквимольных количествах относительно метанола, так как их введение в инициирующих количествах не оказало влияния на показатели процесса. Введение этилена приводило к заметному увеличению выхода формальдегида, однако через 10 минут образование кокса резко снижало селективность, требуя последующей регенерации контакта при 950°C в течение 3 часов. Введение этана оказалось еще менее эффективным, судя по выходу формальдегида в контактном газе. С увеличением температуры до 800°C и выше наблюдалось усиление деструктивных превращений формальдегида. При 850°C и выше селективность по сумме оксидов углерода достигала 55% и выше. Выход метана при повышенных температурах был практически эквивалентен количеству СО₂. Следует отметить, что при низких температурах ниже 800°C, наблюдалось заметное образование метана и кокса на поверхности катализатора. Отложение кокса на поверхности было высоким при

отсутствии инициатора и при использовании этана, этилена и воды, в меньшей степени. В опыте без применения инициатора при температуре 800°C наблюдалось замедленное установление стационарного режима реакции, выраженное колебанием концентрации водорода в контактном газе в пределах $\pm 20\text{--}25\%$ отн. При температуре 850°C и выше конверсия достигала среднего уровня в течение первых 20 минут, однако с использованием пероксида водорода стационарный режим устанавливался уже в течение 1-2 минут. Судя по полученным данным, побочные реакции протекают по следующим маршрутам:



Анализируя данные из таблицы 3.1, можно сделать вывод, что при температурах ниже 800°C конверсия значительно снижается. Влияние пероксида водорода становится заметным при его концентрации в районе 1%. Исходя из предварительного экспериментального материала, рекомендуется проводить кинетические исследования в диапазоне температур 820–890°C при времени контакта от 0.01 до 1.0 секунды. Основные закономерности влияния пероксида водорода на процесс дегидрирования метанола изучались в интервале температур 800–950°C. Начальные концентрации метанола (C_0), достигаемые путем разбавления его азотом в потоке, составляли от 8.6 до 58.7 кПа, а время контакта (τ) варьировалось от 0.1 до 4.7 секунд. Учитывая, что в реальных условиях в адиабатических реакторах с высокими степенями превращения метанола возникает градиент температуры ($\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$), для управления процессом с помощью математической модели необходимо знать профиль распределения температуры в слое катализатора. При оптимизации процесса любая математическая модель должна включать набор кинетических уравнений, а также уравнения материального и теплового балансов. Поэтому мы тщательно изучили кинетические закономерности реакции, инициируемой

пероксидом водорода, и разработали кинетическую модель процесса. Изначально массив экспериментальных данных был получен для области низких конверсий на слое катализатора длиной 1 см (3 см³ загрузки), а затем были проведены дополнительные эксперименты для достижения конверсий до 30–50%.

Таблица 3.1

Влияние температуры, времени контакта, концентрации пероксида водорода и начальной концентрации метанола на показатели процесса (катализатор К-

1)

Опыт	T°С	С ₀	τ, с	X	S ₁	S ₂	Примечания
1	800	45,3	4,7	17,3	39,7	60,3	0,5% H ₂ O ₂
2	780	45,3	1,2	8,2	67,0	33	1% H ₂ O ₂
3	750	47,8	2,4	1,1	0,0	100	без H ₂ O ₂ метан образуется не стаильно
4	850	31,5	1,4	21,6	28,6	71,4*	0,5 % H ₂ O ₂
5	650	58,7	2,2	0,58	78,4	21,6**	2,0 % H ₂ O ₂
6	840	8,6	1,9	53,1	13,1	86,9	0,2 % H ₂ O ₂
7	820	45,4	2,5	17,3	39,7	60,9	без H ₂ O ₂ метан образуется
8	890	8,57	1,9	67,1	9,1	90,9*	1,5 %H ₂ O ₂
9	800	58,7	2,2	12	99,0	1,0***	1,0 % H ₂ O ₂
10	715	54,5	2,4	0,5	100,0	0,0	0,5 % H ₂ O ₂
11	750	8,57	1,9	3,7	94,6	5,4	без H ₂ O ₂
12	950	45,3	0,5	65,1	72,7	27,3	без H ₂ O ₂
13	1000	45,3	0,5	80,2	77,8	22,2	без H ₂ O ₂
14	850	45,3	0,5	75,5	80,4	19,6	1,0 % H ₂ O ₂
15	900	45,3	0,5	79,3	94,6	5,4	1,0 % H ₂ O ₂
16	850	45,3	0,1	30,2	98,0	2,0	1,0 % H ₂ O ₂
17	820	45,3	0,1	23,4	96,4	3,6	1,0 % H ₂ O ₂

В данном случае вторая суммарная селективность объединяет результаты для CO, CO₂ и CH₄. Эксперименты были проведены в диапазоне температур 800–900°C при времени контакта от 0.01 до 0.1 секунды. В таблице 3.2 (основной набор экспериментальных данных) представлено влияние 1% H₂O₂ в метаноле при различных температурах, и важная обратная кинетическая задача, связанная с определением констант, успешно решена. Дополнительно приведены результаты экспериментов вне этого интервала, где механизм реакции нарушается из-за упомянутых выше факторов, чтобы наглядно продемонстрировать эти эффекты.

Таблица 3.2

Кинетический эксперимент (анализ чувствительного температурного интервала инициирования реакции). Катализатор К-1 (3 см³)

Т °С	Р, кПа	τ, с	%				
			X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
1	2	3	4	5	6	7	8
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0
820	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0
	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0
850	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5
	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0
880	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8
	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5

1. Формальдегид

2. CO
3. CH₄
4. CO₂

Рассмотрим механизм основных превращений в этой системе: При образовании метана в графе механизма на Рисунке 3.2 добавляется новая вершина и два ребра.

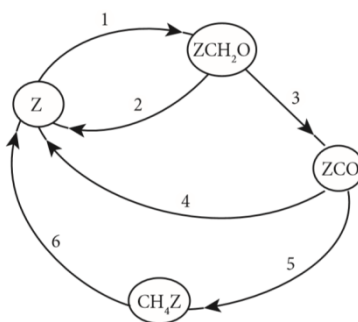
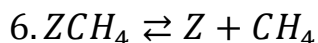
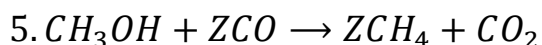


Рисунок 3.2. Трехмаршрутный базисный граф механизма превращения метанола

Согласно правилу Гориути, стадийная схема также указывает на наличие двух итоговых стехиометрических маршрутов, определяемых разностью между числом стадий и числом интермедиатов на поверхности катализатора, плюс одно условие стационарности, которое выражается в балансе концентраций поверхностных промежуточных веществ, сумма долей которых равна 1. При наличии значительного количества метана в контактном газе возникает третий маршрут реакции:



В этом случае имеют место дополнительные стадии:



В графе (см. рис. 3.23.), связанном с адсорбцией на поверхности метана, добавляются два ребра и одна вершина, что приводит к образованию 3 циклов графа или 3 соответствующих итоговых стехиометрических маршрутов ($6 - (4 - 1) = 3$). В стадийной схеме добавляются две стадии и одно

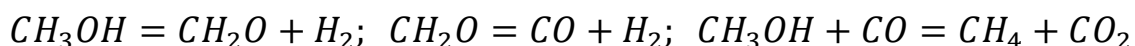
промежуточное поверхностное соединение CH_4Z . При отсутствии метана в системе задача упрощается и сводится практически к отслеживанию концентраций двух веществ-участников реакции. В этом случае достаточно проведения хроматографического анализа с определением количества CO и водорода. Концентрация формальдегида в данном случае служит контрольным параметром для оценки точности анализа. В результате, задачу можно свести к определению газового состава на основе идентификации продуктов в конденсате. Зная концентрации метанола и формальдегида, можно рассчитать концентрации водорода. Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае, для наглядного обсуждения кинетики, представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Стадийная схема механизма превращения метанола

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1	0	0
2 $\text{ZCH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$	1	-	0
3 $\text{ZCH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZCO} + \text{H}_2$	0	1	0
4 $\text{ZCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Z}$	0	1	-1
5 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO}_2 \rightleftharpoons \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$	0	0	1
6 $\text{ZCH}_4 \rightleftharpoons \text{Z} + \text{CH}_4$	0	0	1

Согласно стадийной схеме, стехиометрический базис итоговых (линейно независимых) маршрутов может быть записан следующим образом:



Применение выбранных медленных стадий в решении кинетических уравнений для двухмаршрутной модели приводит к уравнениям, аналогичным уравнениям типа Ленгмюра.

$$w = k_1^* \cdot C$$

$$w_{\text{CO}} = k_2^* \cdot C_1$$

где w и w_{CO} представляют скорости превращения метанола и образования монооксида углерода соответственно, $k \cdot i$ - кажущиеся константы скорости, которые являются комбинацией констант скорости элементарных стадий стадийной схемы, b - адсорбционный коэффициент формальдегида, C и C_1 - концентрации метанола и формальдегида. Кинетические уравнения записаны для стационарной кинетической области, и при малых степенях заполнения поверхности, исключая третий маршрут, задача сводится к решению системы кинетических уравнений первого порядка для превращения метанола и образования CO на основе метанола и формальдегида

$$w = k_1^* C$$

$$w_{CO} = k_2^* C_1$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением:

$$|w_{CH_2O} = w - w_{CO}| = k_1^* C - k_2^* C_1$$

При умеренных степенях заполнения поверхности, в общем случае имеем:

$$|w_{CH_2O} = \frac{k_1^* C - k_2^* C_1}{1 + bC_1}|$$

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод, что при увеличении времени контакта в диапазоне температур от 750 до 900° C происходят деструктивные превращения формальдегида и исходного метанола. Решение обратной кинетической задачи по поиску констант k_1 и b было выполнено с использованием метода минимизации среднеквадратичных отклонений скорости между расчетными и экспериментальными значениями в рассматриваемом диапазоне изменения параметров, где наблюдается иницирующий эффект. Для наглядности были приведены эксперименты вне этого диапазона, где механизм реакции нарушается по указанным выше причинам. Для первого маршрута было получено следующее:

$$E_1 = 169 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Для второго маршрута:

$$E_2 = 141.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Исходя из экспериментальных данных, можно заметить, что при повышении времени контакта в интервале температур от 800 до 820°C энергия активации в первом маршруте значительно возрастает и составляет 675.3 кДж/моль. В этом же интервале энергетический барьер образования монооксида углерода во втором маршруте также достигает не менее 323 кДж/моль. Однако процесс деструкции формальдегида происходит в этом интервале легче. Кроме того, анализ данных показывает высокую концентрацию метана и коксование катализатора, несмотря на наличие пероксида водорода в реакционной зоне. Это указывает на отсутствие образования иницирующих радикалов $\text{HO}_2\cdot$ при температурах ниже активации молекулы пероксида водорода. С другой стороны, стоит отметить, что при температуре выше 880°C энергия активации основного маршрута образования формальдегида составляет всего лишь 60 кДж/моль. Такое низкое значение можно объяснить переходом реакции в диффузионную область и протеканием смешанного гомогенно-гетерогенного цепного механизма при повышенной температуре. При анализе второго маршрута образования СО также наблюдается энергия активации 260 кДж/моль, тогда как в рабочем интервале 820–880°C это значение составляет 141.3 кДж/моль. Фактор соударений во втором маршруте в рабочем интервале исследования кинетических закономерностей равен $k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$, что значительно ниже, чем в маршруте образования формальдегида. Скорость накопления формальдегида вычисляется как разница между скоростями его образования и разрушения в ходе последовательного стадийного процесса. Кинетическая модель, представленная указанными маршрутами, подтверждается также анализом селективности образования формальдегида.

Скорость образования монооксида углерода представляет собой скорость по второму маршруту реакции. Путем численного сопоставительного анализа коэффициента b , полученного из обратной кинетической задачи поиска констант, и b^* в уравнении селективности, можно заметить их близость. В результате решения кинетической задачи было получено значение $b = 0.053$ при предэкспоненциальных множителях $k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$, $k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$ и соотношении $k_{02} / k_{01} = 0.021$. Из этих данных можно сделать вывод, что адсорбционный коэффициент, входящий в ленгмюровское выражение скорости, пропорционален соотношению констант второго и первого маршрутов. В области, где концентрации метана и диоксида углерода становятся незаметными, селективность образования монооксида углерода (S2) прямо пропорциональна отношению парциальных давлений формальдегида и метанола в реакционной зоне, выраженному как $S2 = b \cdot C_1 / C$. Сравнение наблюдаемых (w_i) и вычисленных (*w_i) значений с использованием модели скорости в проведенных экспериментах показало, что расхождение в среднеквадратичных отклонениях в отдельных опытах не превышает 10–20 % относительно. При усреднении статистических данных во всем исследованном диапазоне температур было получено значение эффективного адсорбционного коэффициента удерживания формальдегида на поверхности катализатора, равное $b = 0.053$. Это значение прямо пропорционально адсорбционному фактору k_2/k_1 , который численно контролируется в соответствии с предложенной кинетической моделью и приведено в таблице 3.4.

По таблице 3.4 видно, что при увеличении температуры процесса в диапазоне от 800 до 900 °С и постепенном увеличении конверсии метанола, селективность и производительность формальдегида достигают максимума при 850 и 880 °С соответственно. При решении задачи оптимизации процесса с учетом технико-экономических показателей селективность оказывается более значимым фактором, и поэтому рекомендуется использовать

температуру в диапазоне 830-860 °С. Интересно отметить, что при сравнении инициированного дегидрирования с обычным процессом, максимальная селективность достигается при более низкой температуре (820 °С), однако в этом случае значения селективности и производительности сопровождаются низкой активностью. В оптимальных условиях для каждого случая достигается селективность на уровне 82%, в сравнении с 65.2% при отсутствии пероксида водорода.

Таблица 3.4

Кинетический анализ значения адсорбционного фактора в зависимости от температуры

T, °C	K_2/K_1	$S_2, \%$	P_1/P
800	1.185	5.0	0.042
		12.5	0.217
820	0.575	16.0	0.278
		18.5	0.348
850	0.531	22.4	0.422
		25.0	0.471
		26.6	0.534
880	0.491	28.3	0.578
		30.4	0.620
900	0.702	34.0	0.485

В таблице 3.5 показано влияние концентрации H_2O_2 в метаноле при 850 °С на процесс. Результаты эксперимента показали, что оптимальной концентрацией является 1%. Следует отметить, что эксперименты проводились при одинаковых концентрациях воды в системе, путем добавления воды в раствор 30% формалина в необходимом количестве для поддержания постоянных остальных параметров процесса. Время контакта было компенсировано соответствующим изменением линейной скорости потока азота.

Таблица 3.5

Влияние концентрации пероксида водорода на показатели процесса при 850°C, времени контакта 0.1 с, парциальном давлении метанола 50 кПа

H_2O_2 , %	X, %	S, %	Производительность катализатора Ω CH_2O , г/г кат*ч
0,5	31,2	79,5	8,6
1,0	33,5	82,0	9,5
1,5	34,0	80,3	9,4
2,0	33,5	79,0	9,2

Важным фактором в управлении процессом является разбавление метанола азотом. На Рисунке 3.3 представлены результаты исследования влияния концентрации метанола на входе в систему в диапазоне от 30 до 55 кПа. При постепенном увеличении конверсии обнаруживается оптимальное разбавление метанола азотом в соотношении 1:1. На Рисунке 3.3 наблюдается ярко выраженный максимум производительности и селективности при парциальном давлении метанола на входе в реактор $P_0 = 50$ кПа.

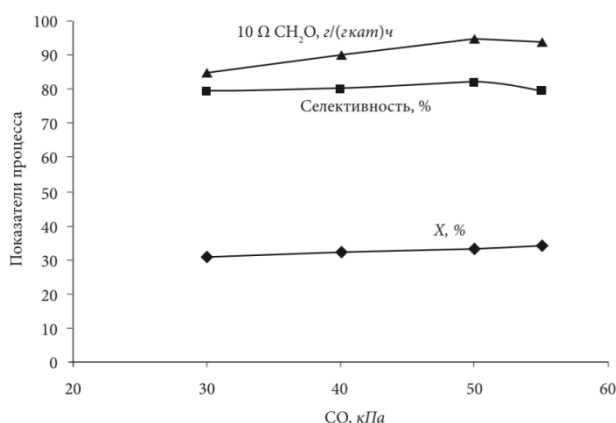


Рисунок 3.3. Влияние начальной концентрации метанола на процесс его дегидрирования в формальдегид при 850 °C, времени контакта 0.1 с, 1% H_2O_2

Влияние времени контакта на процесс является более существенным. Результаты исследования времени контакта при различных температурах представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Влияние времени контакта на показатели процесса при разных температурах, начальное парциальное давление метанола 50 кПа, 1% H₂O₂

T, °C	τ , с	X, %	S ₂ , %	Производительность катализатора Ω CH ₂ O, г/г кат * ч
820	0.01	5.0	97.8	1.7
	0.1	25.0	78.0	6.7
	1.0	32.0	68.0	7.5
850	0.01	7.0	87.0	2.1
	0.1	33.5	82.0	9.5
	1.0	50.4	62.5	10.9
880	0.01	10.0	88.0	3.0
	0.1	43.0	75.0	11.2
	1.0	65.0	46.2	10.4

Хотя максимальная селективность наблюдается при более высокой температуре (880 °C), достигая значения 88 %, однако низкая конверсия не позволяет принять эту температуру оптимальной. Производительность катализатора и селективность процесса в целом позволяют рекомендовать температуру 850 °C, при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/г·ч). Максимальная селективность достигается при более высокой температуре (880 °C) и составляет 88%, однако низкая конверсия не позволяет считать эту температуру оптимальной. Рекомендуется использовать температуру 850 °C, при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/г·ч). Из-за последовательного механизма побочного маршрута образования монооксида

углерода, где медленная стадия превращения формальдегида играет важную роль, мы более подробно изучили влияние добавок целевого продукта на процесс. Эти эксперименты также значимы, так как в реальном процессе возникает необходимость в рециркуляции непрореагировавшего метанола, что увеличивает концентрацию формальдегида в реакционной зоне. Мы провели соответствующие эксперименты, в которых проанализировали возможное торможение процесса формальдегидом приведенное на рисунке 3.4, что подтвердило численные результаты кинетического исследования, описанного ранее.

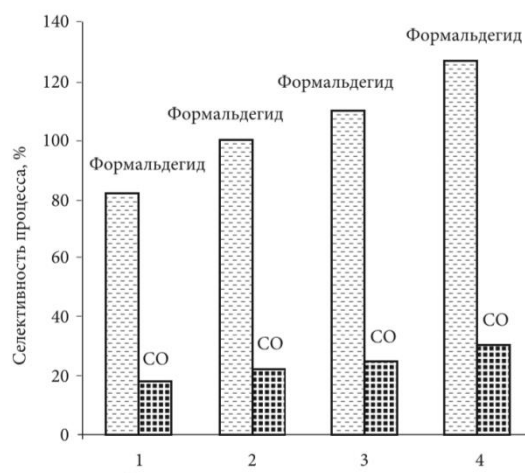


Рисунок 3.4. Зависимость селективности от парциального давления формальдегида

$$1. P_{01} = 0 \text{ кПа}, \quad P_0 = 50 \text{ кПа};$$

$$2. P_{01} = 5 \text{ кПа}, \quad P_0 = 45 \text{ кПа};$$

$$3. P_{01} = 10 \text{ кПа}, \quad P_0 = 40 \text{ кПа};$$

$$4. P_{01} = 15 \text{ кПа}, \quad P_0 = 35 \text{ кПа}.$$

Так как введение формальдегида фактически повышает наблюдаемую селективность, его значение регулировалось согласно указанному выражению.

$$\sum_{Si}^{100} \left[\frac{1 + C_{01}}{C_0 - C} \right] 100$$

Для обеспечения постоянной входной концентрации сырья на уровне 50 кПа, заданное количество формальдегида добавлялось в исходный метанол. При расчете выхода и селективности учитывалось изменение объема реакции, исходя из количества пропущенного метанола, а также учитывались водород и избыточный формальдегид. Рассчитанные значения констант скоростей из эксперимента свидетельствуют о том, что выбранная кинетическая модель достаточно точно описывает экспериментальные данные, даже в области более высоких концентраций формальдегида, чем в исходном массиве эксперимента. Из этого эксперимента видно, что введение дополнительного количества формальдегида в реакционную зону приводит к накоплению избыточного монооксида углерода за счет разложения формальдегида, что подтверждает последовательный механизм разложения метанола через формальдегид. Влияние формальдегида на процесс не проявляется резко при умеренных или малых заполнениях поверхности формальдегидом. Конверсия метанола (X) изменяется незначительно, хотя можно наблюдать тенденцию к снижению. Скорость образования СО во втором маршруте реакции (w_2) также незначительно изменяется с увеличением введенного дополнительного количества формальдегида.

Однако, с уменьшением концентрации азота в системе до 50 кПа и ниже, влияние адсорбционного коэффициента формальдегида (b) в уравнении Ленгмюра становится более заметным. Для оценки влияния адсорбционных характеристик катализатора на кинетику процесса формальдегида на поверхности контакта можно использовать анализ уравнения Аррениуса с точки зрения термодинамики. Для температуры 850 °С ($T = 1123$ K) рассчитывается энтропия активированного комплекса в маршруте образования формальдегида, исходя из кинетического эксперимента.

Для температуры 850°С $\Delta H = 93500$ Дж. Значения констант, полученных решением обратной кинетической задачи:

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

$$k_1 = 286 \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Отсюда имеем:

$$\Delta S^\bullet = 83.26 - 18.1 = 65.16 \text{ Дж/град}$$

В соответствии с термодинамикой, вне каталитического превращения энтропия активированного комплекса составляет 128.16 Дж/град. Таким образом, структура активированного комплекса на 63 Дж/град (почти вдвое) организованнее (энтропия ниже). Отметим, что изменение энергии Гиббса в ходе реакции в соответствии с табличными данными термодинамики составляет при 850 °С $\Delta G = -48 \text{ кДж}$, в то время как вычисленная по модели энергия активации существенно выше: $E_1 = 169 \text{ кДж/моль}$. Это различие связано с наличием теплоты адсорбции веществ-участников реакции, и, в первую очередь, формальдегида, адсорбционный коэффициент (b) которого входит в кинетическое уравнение скорости по первому маршруту: $Q = 169 - 48 = 121 \text{ кДж/моль}$. Теплота адсорбции, зависящая от природы каталитической поверхности, существенным образом влияет на коэффициент адсорбции формальдегида, который, как мы указывали ранее, пропорционален соотношению между константами скоростей по маршрутам, а, следовательно, отражается в итоге на селективности процесса в целом.

Главными показателями работы катализатора является его производительность, селективность процесса, время непрерывного реакционного цикла до снижения активности и срок службы. Среди описанных в литературе систем особо отмечают модификации на основе цинка и натрия. В этой связи нами была предпринята попытка повысить эффективность катализатора К-1. Катализатор К-2 изучался в тех же условиях, что и подробно изученный катализатор К-1. Был проведен полный эксперимент в том же интервале варьирования параметров, за исключением дополнительных опытов по изучению торможения реакции формальдегидом.

В табл. 3.6 сопоставлена активность катализаторов К-1 и К-2. Эффект влияния пероксида водорода проявляется в случае катализатора К-2 более рельефно. Это связано с более высокой активностью и коксуемостью К-2 по

сравнению с К-1. Согласно термодинамике, энтропия активированного комплекса вне каталитического превращения составляет 128.16 Дж/град. Это означает, что структура активированного комплекса более организованная на 63 Дж/град (почти вдвое). Важно отметить, что изменение энергии Гиббса во время реакции, согласно табличным данным термодинамики при 850 °С, составляет – 48 кДж, в то время как вычисленная по модели энергия активации значительно выше: $E_1 = 169$ кДж/моль. Это различие обусловлено теплотой адсорбции веществ-участников реакции, особенно формальдегида, коэффициент адсорбции (b) которого влияет на кинетическое уравнение скорости по первому маршруту: $Q = 169 - 48 = 121$ кДж/моль. Теплота адсорбции, зависящая от свойств каталитической поверхности, существенно влияет на коэффициент адсорбции формальдегида, который, как мы отмечали ранее, пропорционален соотношению констант скоростей по маршрутам и влияет на общую селективность процесса. Основными показателями работы катализатора являются его производительность, селективность процесса, время непрерывного реакционного цикла до снижения активности и срок службы. В литературе особое внимание уделяется модификациям на основе цинка и натрия. Мы попытались повысить эффективность катализатора К-1, а также изучили катализатор К-2 в тех же условиях. Проведен полный эксперимент с варьированием параметров, за исключением дополнительных опытов по изучению торможения реакции формальдегидом. В таблице 3.7 приведены данные об активности катализаторов К-1 и К-2. Влияние пероксида водорода более заметно в случае катализатора К-2 из-за его более высокой активности и склонности к образованию кокса по сравнению с К-1.

Выбранный чувствительный интервал проявления индукции практически совпал с интервалом, обнаруженным для исходного образца К-1. Кинетические параметры реакции для второго модифицированного образца при стационарном протекании процесса были следующими: энергия активации $E_1 = 204$ кДж/моль, скоростная постоянная $k_{01} = 1.3 \cdot 10^{12}$ л(л·кат)

$-1 \cdot \text{ч} - 1 \cdot \text{кПа} - 1$, энергия активации $E_2 = 183 \text{ кДж/моль}$, скоростная постоянная $k_{02} = 3.3 \cdot 10^{10} \text{ л(л·кат)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$.

Таблица 3.7

Сопоставительная активность катализаторов К-1 и К-2 в процессе иницированного дегидрирования метанола в формальдегид: 1 % H_2O_2 , 20–50 кПа CH_3OH , 800–900 °С, время контакта 0.01–0.1 с. Объем загруженного в реактор катализатора 3 см³

Т, °С	Р _о , кПа	τ, с	Конверсия и селективность, %									
			Катализатор К-1					Катализатор К-2				
			X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	11.5	33.0	2.5	64.5	0
820	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	28.0	85.8	13.5	2.3	2.6
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	5.7	98.8	1.2	0	0
	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	28.1	90.2	9.8	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	26.7	89.7	10.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	4.7	98.0	2.0	0	0
850	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	39.2	89.2	10.8	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	8.1	93.5	1.5	2.5	2.5
	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	36.9	87.5	12.5	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	36.0	85.2	14.8	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	8.2	97.2	2.8	0	0
880	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	50.0	76.0	24.0	0	1
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	12.3	95.6	2.0	1.2	1.2
	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	48.6	80.1	18.5	0.7	0.7
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	47.2	79.0	21.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	11.8	96.5	3.5	0	0.5
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	44	61.0	34	1.6	1.6

В сравнении с первым катализатором (К-1) с энергией активации $E_1 = 169$ кДж/моль и скоростной постоянной $k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10}$ л(л·кат) $^{-1}$ ·ч $^{-1}$ ·кПа $^{-1}$, а также энергией активации $E_2 = 141.3$ кДж/моль и скоростной постоянной $k_{02} = 4.4 \cdot 10^8$ л(л·кат) $^{-1}$ ·ч $^{-1}$ ·кПа $^{-1}$, катализатор К-2 имеет явное преимущество в кинетических параметрах. Однако К-2 требует дополнительной технологической доработки для увеличения длительности реакционного цикла без существенного снижения активности. Стабильность катализатора К-2 оказалась невысокой, с устойчивой работой в течение 10 минут, после чего происходит резкое снижение активности. Поэтому для дальнейшей разработки К-2 необходимо совершенствование технологии синтеза и подбор соответствующего специфического оборудования, которое обеспечит регенерацию и периодическое ведение процесса в режиме реакции. Изучение макрокинетических особенностей процесса в адиабатических реакторах с неподвижным слоем и движением потока сверху вниз показало неизбежное возникновение перепада температуры. Исследования этого градиента экспериментальным путем, что показано на Рисунке 3.5

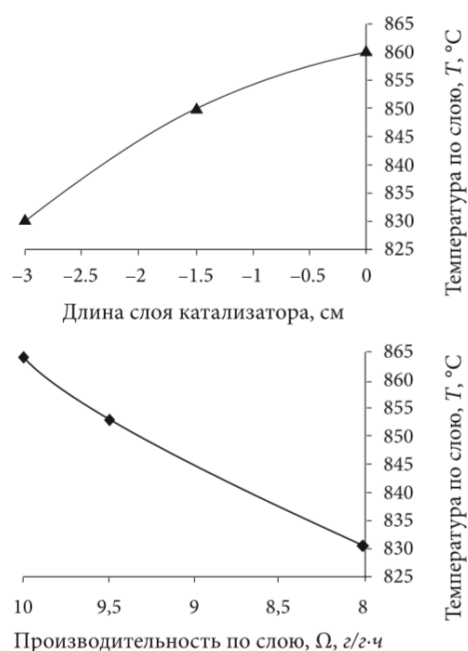


Рисунок 3.5. Профили температуры и производительности по длине слоя катализатора К-1

Необходимо учитывать обнаруженные изменения производительности катализаторного слоя при оценке эффективности технологической системы. Для более точного решения задачи оптимизации требуется решить систему уравнений, включающих уравнения кинетики, материального и теплового балансов с учетом теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. Проведенные попытки длительного эксперимента с катализаторами, модифицированными цинком и другими элементами, не привели к положительным результатам. Более активные и селективные контакты быстрее теряют активность, и их непрерывный цикл работы составляет всего 5-10 минут из-за высокой коксуемости поверхности. Цинковый катализатор, рассмотренный при оценке каталитической активности, может быть рекомендован только при использовании технологии с двумя аппаратами, включающими циклы попеременной регенерации и реакции. Кинетические эксперименты показывают связь адсорбционных свойств поверхности с каталитической активностью и стабильностью, которая характеризуется длительностью реакционного цикла без существенного снижения активности. Время установления стационарной активности варьирует в пределах 2-15 минут, в зависимости от природы катализатора и концентрации пероксида водорода в системе. Катализатор К-2, у которого время реакционного цикла для свежего образца не превышает 10 минут, требует нескольких циклов попеременной смены реакции и регенерации для достижения стационарного режима. После этого время реакционного цикла увеличивается, но не превышает 30 минут, и требуется регенерация в течение 30 минут. Катализатор К-1 проявляет большую устойчивость, работая непрерывно более часа без существенного снижения активности. Длительные испытания этой каталитической системы в течение 6 часов при наличии 1% пероксида водорода без регенерации показали ее практическую стойкость к образованию отложений на поверхности (коксованию). При этом выход и селективность формальдегида остаются практически неизменными. Для более глубокого изучения стабильности исследуемых систем требуется

провести более длительные испытания в течение 200 часов и использовать метод ТПД (термопрограммированной десорбции) для изучения адсорбционных свойств поверхности. На Рисунке 3.6 показаны микроскопические исследования образцов К-1 после реакционного цикла показывают наличие отложений кокса (рис. 23). После регенерации при температуре 900 °С в течение 2 часов поверхность практически полностью очищается. Мы считаем, что образование уплотнений на поверхности при их частичном заполнении не оказывает существенного влияния на снижение активности и до определенного момента они могут участвовать в каталитическом процессе. Такие углеродистые отложения на поверхности К-2 можно рассматривать как разновидность нанокаталитических систем.

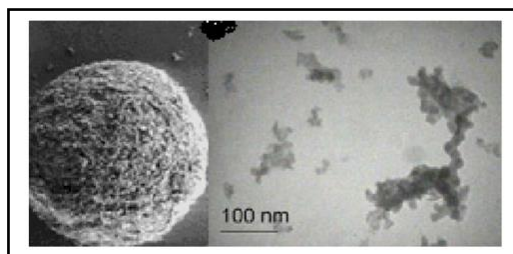


Рисунок 3.6. Кокс на поверхности катализатора К-1 (SiO₂)

При низком заполнении поверхности при продолжительных испытаниях главное кинетическое уравнение может быть описано простым выражением первого порядка относительно метанола. В дифференциальной форме оно может быть записано следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc$$

Применяя операцию дифференцирования к скорости относительно времени, мы получаем вторую производную, которая характеризует изменение скорости реакции дегидрирования со временем и может быть интерпретирована как замедление этой скорости во времени

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = k^* \frac{dc}{d\tau} + \frac{dk}{d\tau} c$$

Решение данного уравнения для $dk/d\tau$ позволяет нам моделировать скорость изменения псевдоконстанты (k) со временем, что позволяет приблизительно решать динамическую задачу исследования реакции в нестационарной области.

$$-\frac{dk}{d\tau} = \frac{d^2c}{d\tau^2} + k^* \frac{dc}{d\tau}$$

Численно вторая производная скорости незначительно мала по сравнению с самой скоростью реакции. В результате выражение упрощается

$$-\frac{dk}{d\tau} = k^* \frac{dc}{d\tau}$$

Подставив скорость из выражения (46) в (49), получим:

$$-\frac{dk}{d\tau} = k^*(-kc),$$

Откуда

$$\frac{dk}{k} = k^* \cdot dc$$

Проинтегрировав это уравнение, получим:

$$\ln \frac{k}{k_0} = k^* c,$$

и решение задачи сводится к системе экспоненциальных уравнений следующего вида:

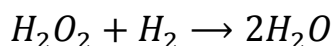
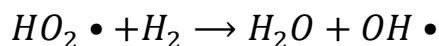
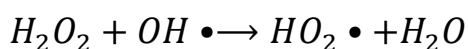
$$k = k_0 e^{k^* c}$$

$$c = c_0 e^{-k^* \tau}$$

Учитывая, что в эксперименте (или исходя из стационарной кинетической модели), мы наблюдаем зависимость $c = f(\tau)$, возникает возможность моделировать динамику реакции дегидрирования метанола. Согласно стехиометрическому анализу продуктов реакции, мы обнаружили, что в диапазоне температур от 750 до 800 °С метан, в незначительных количествах, предпочтительно образуется по маршруту $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 +$

H_2O . Водород, участвующий в этой реакции, образуется при дегидрировании метанола в формальдегид или CO . При температурах от 750 до 800 °C метан образуется в количествах, эквивалентных диоксиду углерода. Удержание молекул формальдегида на поверхности увеличивается с повышением температуры, что позволяет реализовать механизм деструкции через следующую схему: $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Таким образом, проблема селективности в реакции дегидрирования метанола в формальдегид сводится к контролю процесса, характеризующегося наличием нескольких стационарных состояний, которые реализуются тремя альтернативными механизмами образования побочных продуктов. В этом случае кинетика может быть разделена на три устойчивых стационарных состояния, которые могут быть стехиометрически выражены следующими механизмами. При низкой температуре преобладает $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$; $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$; $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. При высокой температуре преобладает $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$; $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$; $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0$. При умеренных температурах (820–880°C) процесс сводится к последовательным маршрутам образования формальдегида и CO в устойчивом кинетическом режиме дегидрирования и с эффективным влиянием пероксида водорода. Второе отличие механизмов, характерных для трех различных температурных областей, связано с различными маршрутами образования метана. Введение пероксида водорода в систему инициирует процесс через цепную реакцию расщепления пероксида водорода, приводя к основной реакции образования формальдегида. Такое влияние наиболее эффективно при умеренных и высоких температурах, поскольку низкие температуры и разбавление системы азотом термодинамически не позволяют пероксиду водорода расщепиться на радикалы ниже 800 °C. На основе полученных данных введение H_2O_2 приводит к взаимодействию с гидроксильной поверхностью катализатора, образуя подвижные поверхностные радикалы, которые предотвращают образование кокса на поверхности: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ZOH} \rightarrow \text{ZHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Цикл механизма завершается

взаимодействием активного поверхностного радикала с водородом, образующимся в маршрутах дегидрирования метанола в формальдегид или монооксид углерода: $ZHO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + ZOH$. В результате такого инициирования цепного гетерогенно-гомогенного процесса возникает реакция $H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$, которая способствует ускорению основного процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Механизм инициирования активируется при достижении температуры активации. Частичное развитие цепной реакции происходит на поверхности контакта, а частично - в объеме реакционной зоны.

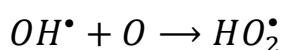
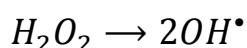
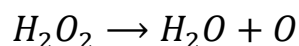


В общем случае инициирования реакции участвуют две активированные частицы, которые мигрируют между поверхностью катализатора и реакционным объемом - $OH \bullet$ и $HO_2 \bullet$. Это обеспечивает одновременно эффект инициирования и саморегенерации поверхности контакта. Предпочтительно проводить процесс в температурном интервале 820-880 °С при мольном соотношении азота к метанолу (1-5):1. Избыток азота способствует быстрой эвакуации образующегося формальдегида с минимальным количеством побочных продуктов. В оптимальной температурной области реализуется механизм инициирования каталитического процесса, так как пероксид водорода эффективно поставляет радикалы в объем, начиная с 820 °С, согласно термодинамике, подтвержденной кинетическими экспериментами. Другие инициирующие сопряженные химические реакции, связанные с введением индукторов, таких как этан и этилен, не привели к лучшим результатам по сравнению с пероксидом водорода. Энергии активации, селективность и производительность рассмотренных катализаторов в реакции инициированного дегидрирования метанола в формальдегид сравнивались в интервале температур 800-900 °С, в котором сохраняется механизм

индуцирования процесса с помощью пероксида водорода. Доверительный интервал для варьирования параметров включает следующие значения: время контакта от 0.01 до 1 секунды и мольное отношение $N_2:CH_3OH$ в пределах (1–5):1. Кинетическое моделирование проведено на модельном образце К-1, и были решены как прямая, так и обратная кинетические задачи оптимизации режимных параметров процесса. Показано, что с использованием пероксида водорода на катализаторе К-1 можно достичь производительности контакта по формальдегиду в диапазоне от 5 до 8 г/г·час при селективности процесса до 90–95%. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения пероксида водорода в качестве реакционного инициатора при дегидрировании метанола в формальдегид для промышленной реализации. В этом случае достигается снижение температуры процесса по сравнению с обычным дегидрированием. Применение предлагаемых катализаторов и химического иницирующего сопряжения позволило снизить энергию активации с 220 до 170 кДж/моль. Процесс обеспечивает производительность по формальдегиду в диапазоне от 5 до 8 г/г катализатора·час при селективности 70–85%. Реакция дегидрирования метанола в формальдегид является удобным объектом для моделирования аналогичных процессов, которые сталкиваются с проблемами энергозатрат и селективности. Показано преимущество пероксида водорода перед другими возможными индукторами реакции дегидрирования метанола в формальдегид, а также деактивацией используемых катализаторов. Было проведено кинетическое исследование реакции на модельном образце катализатора, что позволило предложить механизм процесса и принципы управления селективностью. Была выявлена роль мигрирующих активных короткоживущих радикалов $HO_2\cdot$ и $OH\cdot$ в объеме реакционной зоны и на поверхности катализатора, которые выполняют функцию иницирования основной реакции.

3.2. Каталитическое дегидрирование этанола в 1,3-бутадиен в присутствии пероксида водорода

В процессе превращения этанола в бутадиен-1,3 с использованием пероксида водорода в качестве инициатора до 5% относительно сырья наблюдаются положительные эффекты, такие как увеличение выхода целевого продукта, увеличение времени реакционного цикла и снижение температуры на 20 градусов Цельсия. В то же время происходит изменение распределения концентраций участвующих веществ-участников, а экспериментально-кинетические исследования показывают снижение энергии активации. В качестве катализаторов использовались бинарные системы ZnO/Al_2O_3 и MgO/SiO_2 . Радикалы $OH^\bullet$ и $\bullet HO_2$ взаимодействовали как на поверхности катализаторов, так и в объеме реактора при низком времени "жизни" благодаря высокой скорости потока 3 часа-1 на образце ЦАК-16 ($ZnO/\gamma-Al_2O_3$), в то время как на образце К-64 ($MgO-SiO_2$) эффект не проявлялся из-за низкой скорости 1-1,5 часа-1. При анализе распада пероксида водорода при указанных условиях происходят следующие реакции:



В ходе исследования были выявлены три функции, оказывающие воздействие на целевую реакцию:

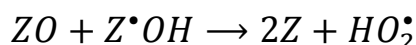
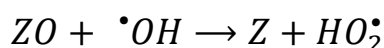
Регенерирующая функция, связанная с участием $O^\bullet$ радикала.

Функция модификации поверхности, обусловленная участием $OH^\bullet$ радикалов.

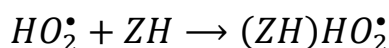
Иницирующая функция, связанная с участием $HO_2^\bullet$ радикалов.

При высоких значениях объемной скорости потока в проточном реакторе на поверхности катализатора происходит протекание равновесной стадии, которая обеспечивает динамическое насыщение поверхности ЦАК-16 гидроксильными группами. В результате этого активный центр Z,

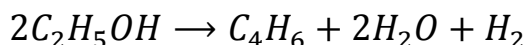
ответственный за образование бутадиена-1,3, становится более селективным благодаря известной зависимости активности от кислотности. С другой стороны, гидроксильные радикалы участвуют в модификации окисленного центра ZO, ответственного за образование бутанала (C₄H₈O). Участие гидроксильных радикалов возможно как в объеме реактора, так и на поверхности катализатора ЦАК-16.



На самом деле, инициированное сопряжение основных реакций формирования бутадиена-1,3 и превращения пероксида водорода осуществляется через медиатор ZOH согласно рассмотренным концепциям. Это происходит как в объеме реактора, так и на поверхности катализатора по нелинейному механизму. Образующиеся пероксидные радикалы, *ihrerseits*, могут динамически модифицировать селективные активные центры ZH.

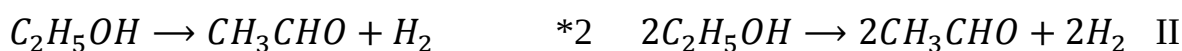


Ускорение этапов, в которых участвуют центры типа ZH, становится возможным. С учетом предложенной интерпретации механизма кинетическая модель, включающая граф механизма и стехиометрический базис итоговых маршрутов, становится более понятной и подробной. Это позволяет получить желаемую брутто-реакцию.

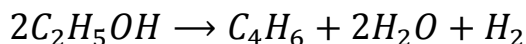


На основе базиса (3) требуется линейная комбинация маршрутов, связанных с образованием 1,3-бутадиена. Это включает маршруты III, V и VII. В исследовании было показано, что 80% селективности к 1,3-бутадиену обеспечивается классическим маршрутом через ацетальдегид (маршрут V). Остальные 20% селективности достигаются через маршруты III и VII, которые включают этилен и бутилены.

1. Линейная комбинация с V маршрутом маршрута II



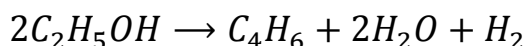
При сложении левых и правых частей уравнений по маршрутам после удвоения II получаем брутто-уравнение реакции образования дивинила



2. Линейная комбинация в случае маршрута III



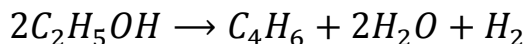
вновь приводит к брутто-реакции



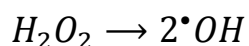
3. Линейная комбинация для маршрута VII с I и VI маршрутами



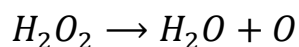
также приводит к брутто-реакции



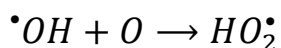
Таким образом, в общем случае происходит механизм образования 1,3-бутадиена. При этом соотношение между вкладами классического и неклассического направления может изменяться в зависимости от катализатора и инициатора. Например, для катализатора ЦАК-16 без использования пероксида водорода в качестве инициатора, доля классического направления в селективности формирования дивинила составляет 70%. При добавлении пероксида водорода (1% массы от этиленола) эта доля возрастает до 80%. Следует отметить, что для промышленного катализатора К-64, который работает без использования инициатора, доля маршрута V составляет 85%. При этом достигаемый выход 1,3-бутадиена из разложенного этанола теоретически составляет 85% для ЦАК-16 и 75% для К-64. Если исключить бутаналь из системы и найти катализатор, при котором ацетальдегид, этилен и бутилены становятся основными продуктами, то в любом случае мы получим для всех четырех маршрутов теоретический выход в соответствии с расчетами по Гиббсу.



способствует динамическому гидроксигированию (модифицированию) поверхности и блокированию образования кокса



(частичный выжиг кокса образующимся атомарным кислородом и участие в образовании иницирующего радикала $HO_2^{\bullet}$)



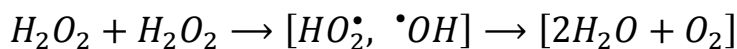
(инициирование маршрутов образования 1,3 –бутадиена III, V, VII)

Таким образом, эффект действия пероксида водорода сводится к трем его вышеперечисленным функциям.

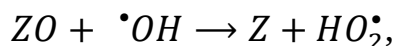
Таким образом, воздействие пероксида водорода сводится к трем указанным выше функциям. Всего существует пять линейно независимых маршрутов, которые приводят к образованию пяти продуктов реакции: этилена, ацетальдегида, 1,3-бутадиена, бутаналя и бутилена. Поэтому материальный баланс решается путем учета параллельных путей их образования из этанола. Однако в кинетике учитываются не только один классический маршрут образования 1,3-бутадиена, но также еще два дополнительных через этилен и бутилены. Идеальным было бы найти катализатор, в котором не образуются этилен и бутилены, тогда необходимость учета этих дополнительных маршрутов была бы исключена, и система сводилась бы к классическому механизму по Горину. Однако такого катализатора не существует. К кремний-магниевой системе К-64 этому приближается, но в ней также образуются этилен и бутилены, хотя их вклад в образование 1,3-бутадиена становится менее значительным. На катализаторе ЦАК-16 около 20% образования 1,3-бутадиена происходит через эти дополнительные маршруты, в то время как 80% следует по классическому механизму, что было установлено экспериментальными кинетическими исследованиями. Необходимо различать механизм сопряжения, включающий индуктор пероксида водорода, и механизм инициирования с помощью инициатора (пероксида водорода). Индуктор используется в избыточных

количествах, пропорциональных этанолу, тогда как инициатор присутствует в этаноле в концентрации 1% по массе.

В иницирующих превращениях

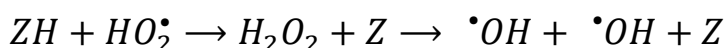
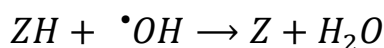
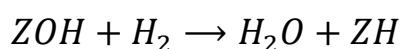
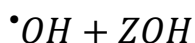
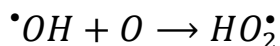
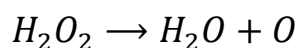
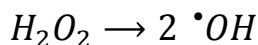


Молекулярный кислород (O₂) не успевает образовываться, так как атомарный кислород вступает в реакцию с радикалом •ОН, образуя пероксидный радикал (НО•2), или участвует в умеренном выжиге кокса. Полное выжигание кокса не требуется, так как максимальная селективность достигается на поверхности с некоторым уровнем коксования. Среди трех типов окисленных или восстановленных центров Z, ZO и ZH, ZO является нежелательным, так как он ответственен за образование бутаналя. Это было убедительно показано в работе, в которой также был показан механизм превращения ZO в Z под влиянием пероксида водорода, точнее гидроксильных радикалов, образующихся из пероксида водорода.

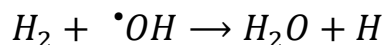


Центр Z участвует в образовании бутадиена, а не бутаналя. Промышленный катализатор К-64, содержащий магний, подавляет образование этилена, что повышает селективность к 1,3-бутадиену без использования пероксида водорода. Поэтому у него есть преимущество в неинициированном процессе по селективности к 1,3-бутадиену. Однако на К-64 невозможно применить инициирование пероксидом водорода, так как оптимальная объемная скорость низкая (1 час⁻¹), что приводит к длительному времени пребывания в испарительной зоне и усилению образования кислорода, включая молекулярный кислород, что нежелательно, поскольку молекулярный кислород способствует горению бутадиена в реакционной зоне. Поэтому, несмотря на относительно более низкую селективность ЦАК-16 по сравнению с К-64 в отсутствие кислорода, ЦАК-16, которая была протестирована в пилотных испытаниях в Электрогорском институте нефтепереработки, обладает преимуществом, так как время контакта с катализатором и общее время пребывания в реакторе значительно

меньше ($LHSV = 3 \text{ час}^{-1}$, втрое больше). Это способствует реализации механизма инициирования. С участием водорода, выделившегося при образовании ацетальдегида, на поверхности катализатора ЦАК-16 происходят сопряженные с основной реакцией стадии образования и взаимодействия радикалов.



В это же время в объеме газа могут протекать стадии уничтожения гидроксильных атомарным и молекулярным водородом:



При иницировании инициатор вводится в количествах на два порядка низших по отношению к сырью (не более 1,5%). В результате иницирование происходит по механизму сопряжения реакций разложения пероксида водорода с ключевым маршрутом образования ацетальдегида. В соответствии с теорией Т. Н. Нагиева [176], радикал $HO_2^{\bullet}$, который мы определяем как среду сопряжения, считается ответственным за иницирование. На основе проведенного кинетического анализа в [22], дополненного детальным обсуждением механизма в данной работе, можно уточнить некоторые феноменологические аспекты сопряжения химических реакций в гетерогенном катализе:

В гетерогенном катализе медиатор (термин, введенный профессором Т. М. Нагиевым [178]) — это общий интермедиат, участвующий в первичных и вторичных химически сопряженных реакциях, через который

осуществляется сопряжение. В данном случае это гидроксильный радикал •ОН. Сопряжение отдельных стадий химических реакций в гетерогенном катализе может протекать по индукционному или иницирующему механизму. При индукционном механизме в систему вводится индуктор в количествах эквимолекулярных (стехиометрических) с реагирующим сырьем. При исследовании процесса иницированного каталитического превращения этанола в 1,3-бутадиен нами была обнаружена множественность стационарных состояний (МСС) на катализаторах К-64 и ЦАК-16 в разных диапазонах температур и оценена их устойчивость и эффективность с учетом диапазонов изменения управляющих параметров процесса: LHSV; T °C; N₂:C₂H₅OH; H₂O, H₂O₂ приведенных в таблице 3.8

Таблица 3.8

Основные показатели процесса (этанол в 1,3-бутадиен) с применением инициатора на наиболее селективных образцах катализаторов

№	Показатель	Промышленный образец ОАО «ЕЗСК»	Синтезированный образец в ИНХС РАН	
1	Конверсия, %	42	40	42
2	Селективность, %	44,2	50	52
3	Выход целевого продукта на разложенное сырье от теории, %	75	85	88
4	Выход целевого продукта на пропущенное сырье от теории, %	18,5	20	21,8
5	Расход сырья на 1 тонну 1,3-бутадиена, т	2,27	2	1,92
6	Непрерывность, ч	10	10	100
7	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1	3	3

При этом показано влияние мольного отношения азота к этанолу на концентрации бутена-2 и 1,3-бутадиена в контактном газе процесса.

Также обнаружены и изучены три стационарных состояния в каталитическом превращении этанола в 1,3-бутадиен в зависимости от управляющих параметров процесса (LHSV; T, °C; N₂: C₂H₅OH; H₂O, H₂O₂), отличающиеся эффективностью по производительности, селективности и устойчивости работы катализатора. Полученные результаты приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Сравнительная характеристика катализаторов в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен (при проектной конверсии этанола 42%)

Критерии	К-64 ОАО «ЕЗСК», MgO-SiO ₂ 1985г.	ЦАК-16 (ZnO-Al ₂ O ₃) ИНХС РАН	MgO-Al ₂ O ₃ ИНХС РАН
Стационарное состояние №1			
Устойчивость (% отн. колебания выхода)	нет данных		
Селективность*, %	35-42	25-35	30-37
Производительность катализатора по дивинилу, г/г ч	0,1-0,2	0,3-0,4	0,2-0,4
Длительность (ч) реакционного цикла	0,15	0,30	0,32
LHSV, ч ⁻¹	0,8-1,0	1,0-1,2	0,8-1,5
T, °C	330-360	330-360	330-360
N ₂ : C ₂ H ₅ OH	0	0	0
H ₂ O, % на входе	5	5	5
H ₂ O ₂ , % в этаноле	0	0	0
Срок службы	нет данных		
Стационарное состояние №2			
Устойчивость (% отн. колебания выхода)	±5	±6	±4
Селективность*, %	38-44	46-48	38-40
Производительность катализатора по дивинилу, г/г ч	0,2-0,3	0,6-1,0	0,5-1,1

Длительность (ч) реакционного цикла	8	9	7
LHSV, ч ⁻¹	1-1,5	2,5-3	2,5-3
T, °C	360-390	360-390	360-390
N ₂ : C ₂ H ₅ OH	0	0	0
H ₂ O, % на входе	5	5	5
H ₂ O ₂ , % в этаноле	0-1,5	0-1,5	0-1,5
Срок службы	>2 лет	нет данных	
Стационарное состояние №3			
Устойчивость (% отн. колебания выхода)	±4	±3	±4
Селективность*, %	44	48-50	48-52
Производительность катализатора по дивинилу, г/г ч	0,18-0,28	1,2-2,0	1,0-2,6
Длительность (ч) реакционного цикла	20	>200	-
LHSV, ч ⁻¹	0,8-1,2	4-7	3-5
T, °C	390-410	390-410	390-410
N ₂ : C ₂ H ₅ OH	(0–1):1	(0,5–1):1	(0–1):1
H ₂ O, % на входе	5-20	5-20	5-20
H ₂ O ₂ , % в этаноле	0-1,5	0-1,5	0-1,5
Срок службы	>2 лет	нет данных	

Из полученных данных можно сделать вывод, что процесс в области 330-360°C в первой псевдостационарной области протекания процесса наименее устойчив (см. длительность реакционного цикла и устойчивость состояния). Умеренно устойчивой областью является диапазон температуры 360-390°C и устойчиво катализаторы могут работать в области 390-410°C. При этом необходимо иметь в виду, что третья область реально осуществима для катализаторов, обладающих высокой удельной поверхностью и производительностью (выше 100 м²/г). К таким образцам относятся катализаторы, изготовленные на основе γ-оксида алюминия, а именно, ЦАК-16 и магниевоалюминиевый образец. Прочность катализатора в таблице не приведена, так как производство катализаторов в промышленном масштабе имеет преимущества перед синтезом в лабораторном масштабе. Это связано с использованием на катализаторных фабриках стандартного специального

оборудования типа барабанных сушилок, технологических линий пропитки, экструзии и пр. Вполне очевидно полагать, что переход из одной области стационарного состояния к другой сопровождается сменой механизма реакции, поскольку вслед за сменой температурной области следует изменение и других режимных параметров с целью поддержания оптимальной конверсии (42%). Результаты спектрального исследования изученных нами образцов катализаторов методами РФА, СЭМ, РФЭС приведены в работе, где отмечается стабильность образцов $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которых в качестве связующего используется нитрат алюминия. Ниже представлено влияние мольного отношения $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на концентрацию 1,3-бутадиена, бутена-2, CO и CO_2 в устойчивом стационарном состоянии №3 при использовании катализатора ЦАК-16. Согласно рисунку 3.7, можно наблюдать, что увеличение мольного отношения азота к этанолу с 0,2 до 1 приводит к повышению концентрации бутена-2 и 1,3-бутадиена, а также снижению выхода оксидов углерода. Эти результаты указывают на уменьшение горения дивинила под воздействием азота с одной стороны и на проведение гидрирования 1,3-бутадиена в бутен-2 с другой стороны.

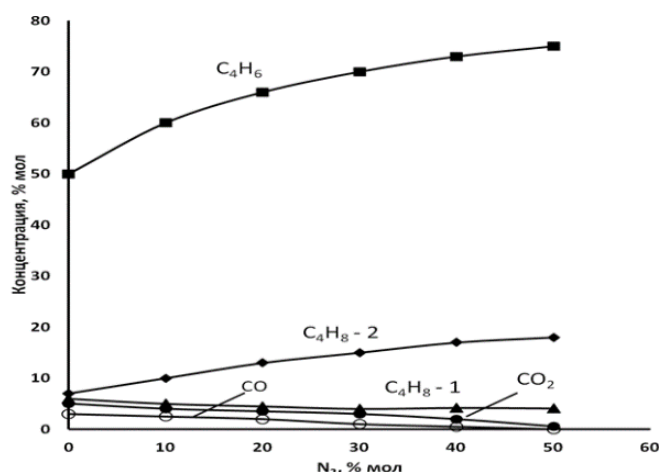
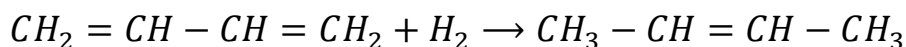
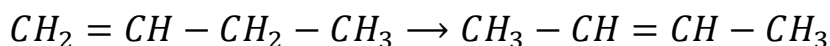


Рисунок 3.7. Влияние азота на выход компонентов в контактном газе процесса превращения этанола в дивинил: 400°C , объемная скорость по жидкому потоку $\text{LHSV} = 6\text{ч}^{-1}$, время контакта $\tau = 0,5\text{-}1\text{с}$, загрузка катализатора 10 см^3 , $0,8\%$ H_2O_2 в этаноле при использовании 30%-ного водного раствора пероксида водорода

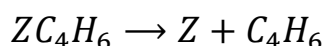
Полученные результаты указывают на усиление процесса изомеризации бутена-1 в бутен-2, а также на возможное гидрирование 1,3-бутадиена:



Под влиянием пероксида водорода находящийся в реакционной зоне, происходит окисление кокса до оксидов углерода по указанной схеме:



Присутствие азота ускоряет выведение образующегося 1,3-бутадиена из реакционной зоны при его десорбции с поверхности катализатора, что приводит к снижению заполнения 1,3-бутадиеном поверхностного слоя:



При отсутствии азота происходит интенсивное образование кокса из 1,3-бутадиена и других углеводородов. Был разработан новый метод синтеза высокопроизводительного катализатора на основе оксидов цинка и алюминия для превращения этанола в 1,3-бутадиен. Этот метод основан на пропитке γ -оксида алюминия нитратами цинка, алюминия и калия. Было исследовано влияние азота и пероксида водорода на селективность и непрерывность процесса. Был проведен сопоставительный анализ показателей процесса, синтезированных образцов (ЦАК-16) и промышленного образца (К-64) для процесса получения 1,3-бутадиена из этанола. В результате исследования было установлено, что присутствие азота увеличивает выход бутена-2 и 1,3-бутадиена, а также уменьшает образование оксидов углерода при выгорании кокса, ускоряя эвакуацию целевого продукта из реакционной зоны.

3.3. Каталитическое дегидрирование ДМЭ в 1,3 – бутадиен в присутствии пероксида водорода

Процесс осуществлялся в идентичном (с процессом превращения этанола) в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора, где использовались два образца катализатора $MgO-SiO_2$ и Al_2O_3-ZnO . Основные

параметры изучались с помощью варьирования скорости подачи сырья и изменения температурного диапазона, также приведены данные по влиянию инициатора. В таблице 3.10 приведены основные показатели процесса: конверсия, селективность, выход целевого вещества по пропущенное и разложенное сырье.

Таблица 3.10

Основные показатели процесса (ДМЭ в 1,3-бутадиен) с применением инициатора на наиболее селективных образцах катализаторов

№	Показатель	Промышленн ый образец ОАО «ЕЗСК» конверсии этанола	Синтезированный образец в ИНХС РАН	
			Без инициатора	С инициатором
1	Конверсия, %	50	50	50
2	Селективность, %	15	20	25
3	Выход целевого продукта на разложенное сырье от теории, %	20	20	25
4	Выход целевого продукта на пропущенное сырье от теории, %	5	8	9
5	Расход сырья на 1 тонну 1,3-бутадиена, т	2,27	2	2
6	Непрерывность, ч	10	10	50
7	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	100	150	150

Видно, что на промышленном и на синтезированном нами образце катализатора конверсия идентична, в то время как селективность на 5% превышает, выход пропущенное сырье одинаковое, однако на разложенное превышает на 3% процента. Использование инициатора на синтезированном образце ИНХС РАН по вышеуказанным показателям на 5% выше и также наблюдается рост рабочего цикла катализатора в пять раз.

Таблица 3.11

Влияние температуры и объемной скорости диметилового эфира на выход компонентов в реакционной смеси на катализаторе 10% WO₃/HZSM-5 (по данным газовой хроматографии).

Профиль температуры Т, К	V ⁰ _{ДМЭ} , л/л ч	Конверсия ДМЭ, %	Выход компонентов в реакционной смеси, % мол								
			CO	CH ₄	CO ₂	HC HO	CH ₃ OH	MF	DME	EtOH	толуол и ксилолы
573- 613	500	55,5	10,2	10,3	31,6	12,4	17,7	1,8	0,8	1,3	3,9
553- 593	400	75,2	17,1	7,2	22,4	18,0	28,9	1,2	0,5	2,0	2,7
543- 593	350	53,0	5,7	8,2	31,5	12,9	33,5	0,01	2,2	1,0	5,0
573	400	99,7	15,9	8,1	22,2	17,7	12,8	0,05	1,1	19,7	3,1

Учитывая, что в механизме превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен не исключена межклассовая изомеризация ДМЭ в этанол, нами были проведены эксперименты, результаты которых приведены в таблицах 3.11 и 3.12 по получению этанола из ДМЭ на цеолитсодержащем катализаторе 10% WO₃/HZSM-5, использованном в [114], и широко применяемом при синтезе углеводородов из оксигенатов, в том числе из ДМЭ, и на алюмооксидном катализаторе ZnO/ γ-Al₂O₃

Таблица 3.12

Влияние природы катализатора на конверсию ДМЭ и выход компонентов реакционной смеси в присутствии пероксида водорода и кислорода при температуре 593 ± 30 К, объемной скорости по ДМЭ $GHSV = 500 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении ДМЭ: $O_2:(H_2O_2): H_2O = 1:1:(0,05):1$

Катализатор	Конверсия ДМЭ, %	Выход компонентов в органической части конденсата (водный и органический слой), % мол		Выход изобутана в газовой фазе, % мол
		EtOH	толуол (+ксилолы)	
10%WO ₃ /HZSM-5 (A)	65,8	1,2	3,9	40,3
ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ (B)	75,2	7,0	2,7	65,0
3A+2B	53,0	5,0	5,0	68,4

Исходя из проведенного исследования можно полагать, что на Zn/HZSM-5 катализаторе, обладающем высокой плотностью бренstedовских кислотных центров, превращение ДМЭ происходит при более низких температурах и с большей конверсией по сравнению с катализатором ЦАК-16. Однако распределение продуктов реакции на указанных типах катализаторов существенно различается. Так, на Zn/HZSM-5 катализаторе при 423 К происходят реакции образования 3-бутенола-1, оксана-4 с большим наблюдаемым выходом пропилена и формальдегида. На ЦАК-16 в отсутствие пероксида водорода перечисленные продукты реакции практически не обнаруживаются при температуре 673 К. Также при уменьшении температуры до 573 К обнаруживаются 3-бутен-1 и оксан-4 соизмеримые с небалансом по углероду в то время как степень превращения ДМЭ останется не выше 30-40% в отличие от результатов, полученных на Zn/HZSM-5 катализаторе, где конверсия приближается к 90%. В то же время выход 1,3-бутадиена на обоих катализаторах одного порядка. Полученные результаты можно объяснить различием в кинетическом механизме

протекания процессов в зависимости от выбранного типа катализатора. Полученные данные, возможно, свидетельствуют о том, что в случае катализатора ЦАК-16 медленными стадиями в кинетическом механизме происходит изомеризация ДМЭ в этанол и оксида этилена в ацетальдегид.

В этой связи нами была предпринята попытка ускорить медленные стадии процесса на ЦАК-16 путем модифицирования его поверхности фосфором с целью повышения плотности бренстедовских кислотных центров. Синтез модифицированного катализатора производился пропиткой ЦАК-16 фосфорной кислотой с последующей сушкой и прокаливанием прекурсора. Количество вводимого фосфора рассчитывалось по ангидриду фосфорной кислоты P_2O_5 в количествах от 0,5 до 2,0% масс. Результаты испытания активности приведены на Рисунке 3.8. Из полученных данных видно, что конверсия достигает значения 60% с увеличением выхода ацетальдегида и 1,3-бутадиена с оптимумом концентрации фосфорного ангидрида 1,5% масс в катализаторе ЦАК-16.

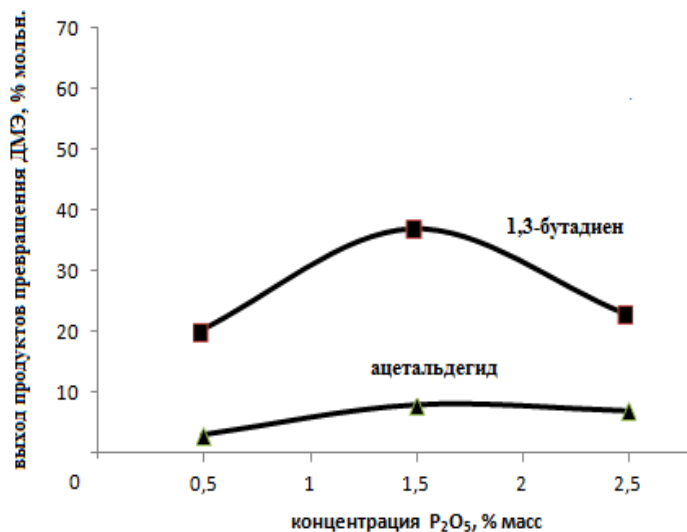


Рисунок 3.8. Влияние фосфора на активность ЦАК-16 при 573 К мольном отношении N_2 : ДМЭ = 10:1 и объемной скорости GHSV = 190 ч⁻¹.

В зависимости от условий протекания реакции и катализатора может происходить либо Принс конденсация (до 423 К) через бутенол или оксанол, либо участие принимают метанол, пропилен, формальдегид, этилен и т. д.

Изучение влияния на процесс превращения ДМЭ пропилена и формальдегида в качестве реагентов при 573 К и восьмикратном мольном разбавлении сырья азотом показало, что на образце ЦАК-16, модифицированном фосфором, наблюдается увеличение выхода 1,3-бутадиена, что, вероятно, свидетельствует о вкладе канала Принс конденсации. На образце ЦАК-16 при отсутствии модифицирующей добавки фосфора подобного эффекта не наблюдалось. Влияние реакционной среды, в частности пропилена с формальдегидом, на катализаторе Zn-HZSM-5, показано на рисунке 3.9.

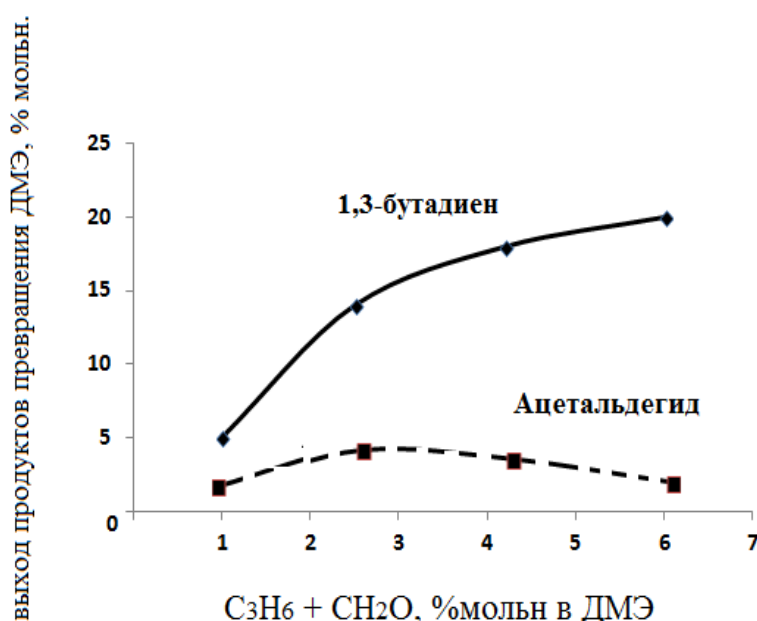


Рисунок 3.9. Влияние мольного отношения эквимолекулярной смеси пропилена с формальдегидом на процесс превращения ДМЭ: 473 К, объемная скорость по ДМЭ GHSV = 200 ч⁻¹.

Само же взаимодействие $CH_2O + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_4$ возможно. Эта экзотермическая реакция может протекать при низких температурах (400 К) с большей вероятностью, чем при 700 К, как показано в таблице 3.13 при использовании программного обеспечения в онлайн ресурсе.

Таблица 3.13

Термодинамические показатели взаимодействия формальдегида и пропилена

T(K)	Delta_H°(J)	Delta_G°(J)	Keq
400.00	-18691.3	-17430.5	1.8886E+02
500.00	-18806.2	-17097.3	6.1108E+01
600.00	-18727.5	-16760.4	2.8780E+01
700.00	-18546.4	-16446.1	1.6873E+01
800.00	-18351.5	-16159.7	1.1352E+01

Проведение аналогичного эксперимента на катализаторе ЦАК-16 показало отсутствие 1,3-бутадиена, что свидетельствует об отсутствии вклада канала Принс конденсации в процесс превращения ДМЭ в случае алюмооксидных систем. В результате введения пероксида водорода гидроксيليруется поверхность, и увеличивается кислотность поверхности и активность катализатора в целом за счет ускорения медленных стадий изомеризации ДМЭ в этанол и оксида этилена в ацетальдегид. В аспекте рассматриваемого механизма представляет интерес возможность дегидрирования метанола, образующегося из ДМЭ, в формальдегид, взаимодействие которого с пропиленом может привести к образованию 1,3-бутадиена.

Сопряжение основного процесса с иницирующими стадиями в присутствии пероксида водорода увеличивает выход целевого продукта и время реакционного продукта. Опыты проводились при 640–690 К и объемной скорости по ДМЭ в интервале GHSV=100-300 ч⁻¹. На рисунок 27 показано воздействие температуры, скорости сырья и парциального давления пероксида водорода на избирательность и выход продуктов в конверсии ДМЭ на катализаторе ЦАК-16 (P₂O₅-K₂O-ZnO/γAl₂O₃) (рис. 27–28) Селективность составляла 30% при безрегенерационном цикле 10 ч и температуре 653 К, что представлено на рисунке 3.10.

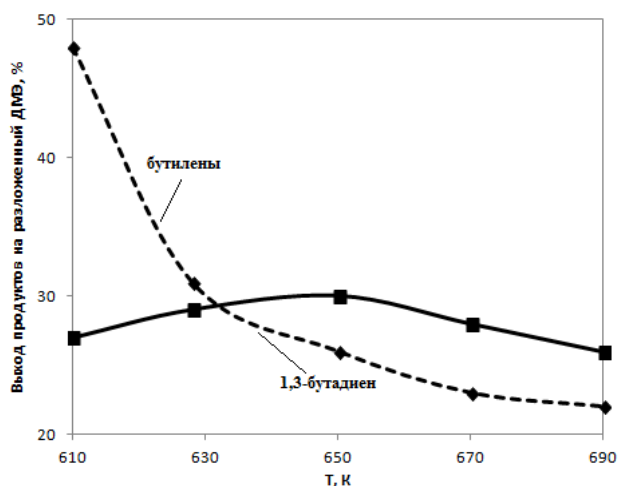


Рисунок 3.10. Влияние температуры процесса превращения ДМЭ на выход продуктов реакции на разложенный ДМЭ при GHSV 150 ч⁻¹. Концентрация пероксида водорода 1,5% масс.

На рисунке 3.11 максимальный выход бутиленов на разложенный ДМЭ при 663 К и 150 ч⁻¹, согласно экспериментальным данным, составил 50%. При этом с увеличением объемной скорости выход 1,3-бутадиена монотонно снижается, составляя в оптимальных по бутиленам условиях 20%:

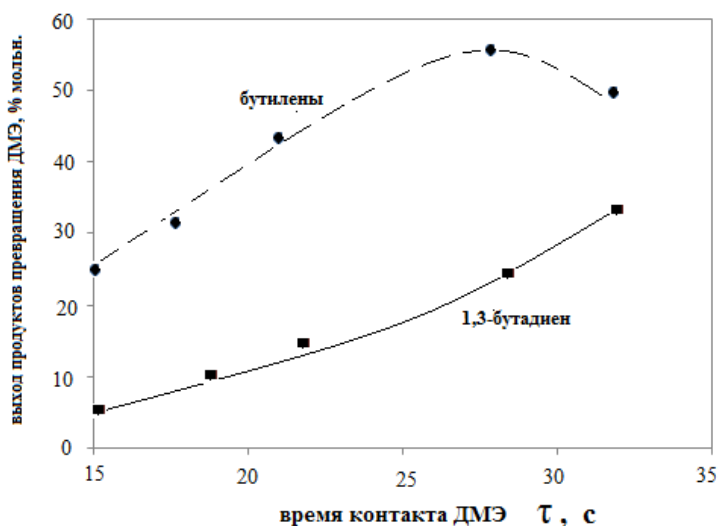


Рисунок 3.11. Влияние времени контакта ДМЭ с катализатором ЦАК-16 на выход продуктов реакции при температуре 663 К. Концентрация пероксида водорода 1,5% масс (в расчете на ДМЭ)

Ниже на рисунке 3.12 приведена зависимость селективности по сумме углеводородов C_4 от конверсии ДМЭ. Наличие максимума на кривой селективности, который соответствует 55%, свидетельствует о консекутивном механизме превращения ДМЭ:

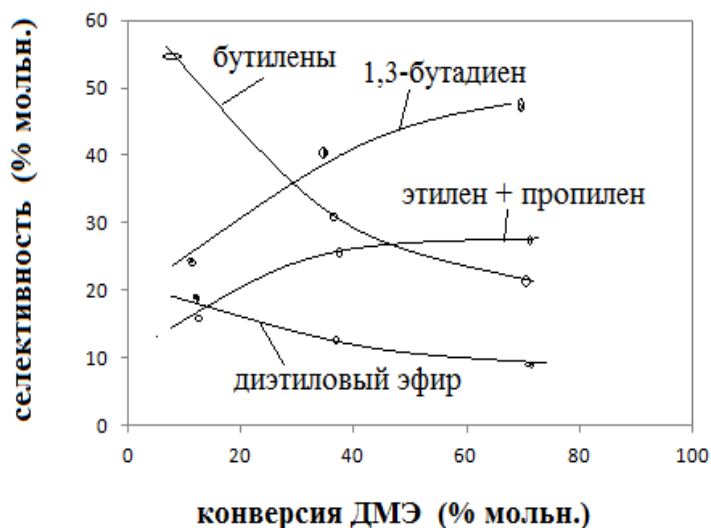


Рисунок 3.12. Зависимость селективности (выхода от теории на разложенный ДМЭ) процесса на катализаторе ЦАК-16 от конверсии ДМЭ при температуре 663 К и GHSV 150 ч⁻¹. Концентрация пероксида водорода 1,5% масс (в расчете на ДМЭ)

Наблюдаемая зависимость селективности отдельных продуктов процесса от конверсии. Как показано на рисунке 3.13 селективность по побочным продуктам существенно меняется с конверсией, причем селективность по альдегидам при снижении конверсии ДМЭ возрастает, что с большей вероятностью указывает на то, что они являются первичными продуктами, а селективность по сумме метана с монооксидом углерода при снижении конверсии ДМЭ падает, что обычно наблюдается для вторичных продуктов.

Взаимосвязь избирательности продуктов реакции от конверсии представлено на Рисунке 3.13. При уменьшении конверсии увеличивается селективность, по альдегидам указывая на первичность их образования, в то

время как суммарная селективность по метану и монооксиду водорода снижается, что говорит о вторичности образования этих продуктов.

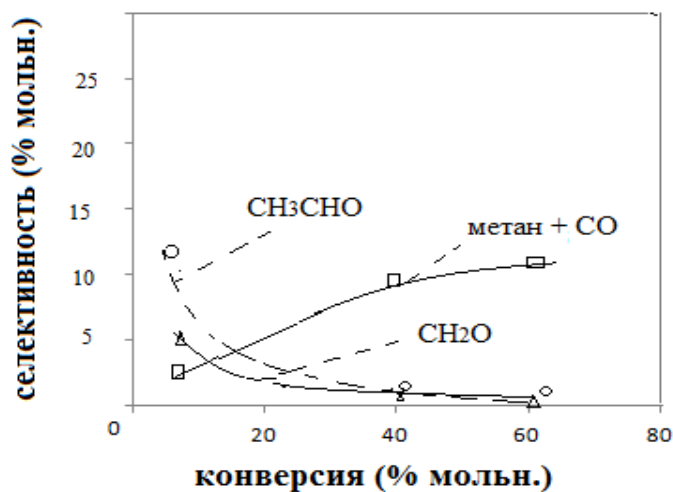


Рисунок 3.13. Зависимость селективности по побочным продуктам превращения ДМЭ от его конверсии (управляющий параметр конверсии – объемная скорость потока при заданной температуре 663 К)

Влияние инициатора было изучено в оптимальных условиях процесса при мольном разбавлении его азотом 10:1, температуре 623–693 К, объемной скорости по газообразному ДМЭ $\text{GHSV} = 100\text{--}190 \text{ ч}^{-1}$ ($W_0 = 0,0278\text{--}0,0528 \text{ с}^{-1}$), времени контакта всего газообразного потока (ДМЭ с азотом) в диапазоне 1.7–3.3 с, условном времени контакта катализатора с ДМЭ от 19 до 36 с.

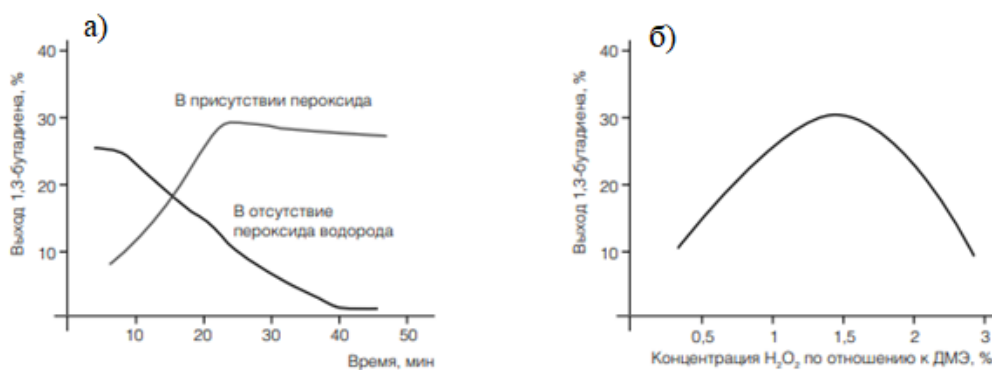


Рисунок 3.14. а) стабильность выхода 1,3-бутадиена в присутствии и в отсутствие пероксида водорода б) зависимость выхода 1,3-бутадиена от концентрации пероксида водорода

Стабильность работы катализатора возрастает с 10 мин и с 25, достигая максимума, стабилизируется с дальнейшим незначительным снижением. На рисунках 3.14, 3.15 концентрация инициатора по отношению к сырью – ДМЭ достигает максимума в диапазоне 1,3–1,7 %, где выход целевого продукта составляет 30%. Нами с применением ИК-спектроскопии был изучен механизм промежуточных соединений и предложен новый механизм, протекающий в присутствии пероксида водорода, который не отличается от предложенного ранее механизма, протекающего в отсутствие пероксида водорода. Однако при использовании пероксида водорода наблюдался небольшой рост селективности целевого соединения и увеличение времени реакционного цикла. механизма можно представить с учетом имеющейся информации о конечных и промежуточных соединениях на Схеме 3.1 приведенной ниже.

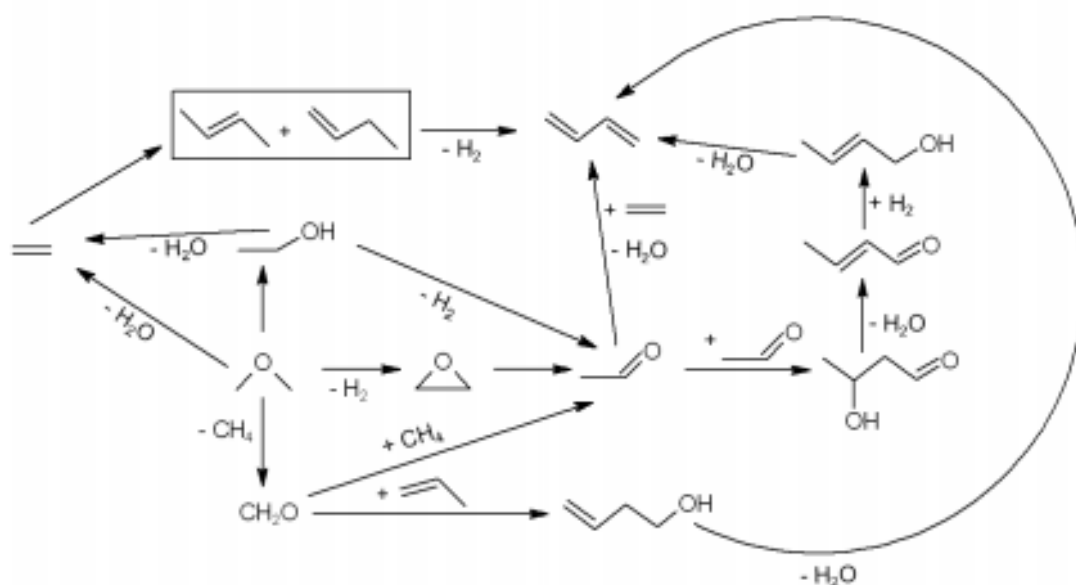


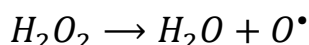
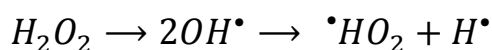
Схема 3.1 Маршруты образования 1,3-бутадиена из ДМЭ

Устойчивость радикала NO₂ определена с привлечением квантово-химического метода. Данный радикал участвует в деоксилировании поверхности и инициирует основные маршруты (ускорение медленных стадий) образования 1,3-бутадиена.

3.4. Обсуждение механизма инициированной каталитической реакции

Образование радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$ в реакционной среде за счет распада пероксида водорода снизило энергию активации и увеличило селективность процесса за счет инициирования целевых маршрутов ответственных за образование 1,3-бутадиена и активации медленных стадий этих маршрутов.

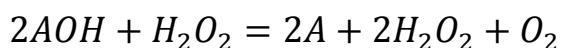
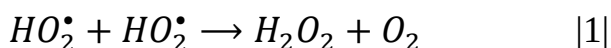
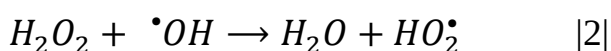
Как было отмечено ранее пероксид водорода распадается на радикалы:



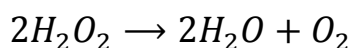
и имеет три функции в зависимости от радикала

- инициирование (участие $\text{HO}_2^\bullet$ радикалов);
- модификация (трансформация) поверхности катализатора (участие $\text{OH}^\bullet$ радикалов);
- регенерация (освобождение поверхности от продуктов уплотнения (участие $\text{O}^\bullet$ радикала)).

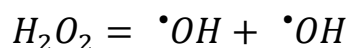
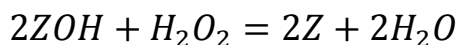
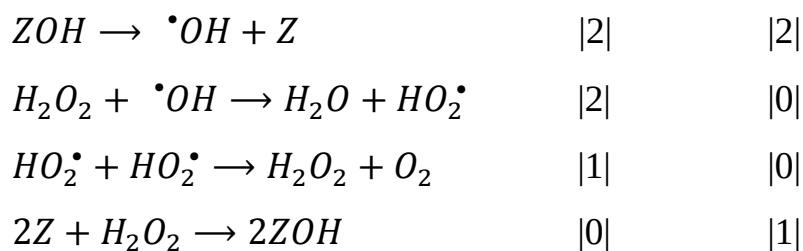
Автор [Нагиев] указывает на разновидность сопряжения пероксидом водорода: инициирование и биндуцирование, при инициировании не изменяется стехиометрия основной реакции, в то время как при индуцировании изменяется



Комплекс АОН это органический пероксида с помощью которого происходит индукция либо инициирование. Без взаимодействия с органическим комплексом H_2O_2 распадается по обычной стехиометрии без эффекта индукции



С учетом катализатора комплекс можно выразить с участием оксида металла с гидрокселированной поверхностью O-Al-OH



Данные реакции приводят к синергии взаимодействия инициатора и катализатора, где первый маршрут приводит к разложению пероксида водорода, а второй протекает по каталитическому механизму. Синхронно протекающие реакции химическая и каталитическая приводят к сопряженному принципу взаимодействия и более сложному механизму, в то время как в отсутствие катализатора происходит простое химическое сопряжение.

Отметим, что такое представление позволяет объяснить и более сложную химическую и биологическую эволюцию систем, в которых осуществляются синхронные реакции.

3.5. Синтез и анализ характеристик используемых катализаторов

В ходе синтеза носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ при термообработке в условиях СВЧ поля из промышленных образцов порошков алюминия, полученного методом гидротермальной обработки, наблюдалось изменение удельной поверхности, суммарного объема пор, увеличение формирования алюмооксидных матриц. Основными измеряемыми характеристиками являются глубина проникновения СВЧ излучения и потеря мощности излучения. Наиболее перспективными считаются носители, имеющие композитную структуру в матрице, в которой находятся металлические ферромагнитные, либо другие электропроводящие частицы с аморфной или кристаллической структурой [202, 204].

Из таблицы 3.14 видно, что образцы, имеющие алюминиевый каркас превосходят носители на основе углерода, железа и титана по таким показателям как объем пор, удельная поверхность, которые зависят от разной мощности микроволнового излучения и скорости нагрева соответственно

Таблица 3.14

Изменение характеристик бинарных катализаторов под влиянием СВЧ-лучей

Образец носителя	Потеря мощно сти, Дж/с	Скорость нагрева ° С/мин	Глубина проникн ования, см	S уд, м ² /г	Объем пор, V пор, см ³
C/Al ₂ O ₃ (10 %)	950	130	40	160	0.52
C/Al ₂ O ₃ (5%)	925	125	45	166	0.54
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ (10%)	890	115	50	155	0.58
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ (5%)	850	112	55	158	0.60
Al/Al ₂ O ₃ (0.5%)	700	105	60	185	0.62
Al/Al ₂ O ₃ (1.0%)	850	110	55	182	0.60
Al/Al ₂ O ₃ (2.0%)	755	108	55	180	0.60
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (20%)	720	106	55	115	0.42
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (30%)	750	110	50	108	0.38
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (50%)	800	115	50	77	0.26

Как видно из таблицы 3.15 исследование удельной поверхности³ и суммарного объема пор, зависящие от мощности микроволнового излучения и скорости нагрева, показало, что образцы-носители, имеющие алюминиевую матрицу, превосходят углеродную, железную и титановую.

Таблица 3.15

Характеристика образцов ZnO/Al₂O₃/Al катализаторов
инициированного превращения этанола в дивинил с участием пероксида
водорода

Образец ZnO/Al ₂ O ₃ /Al	Условия термообработки		S уд, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Общий объем мезопор, см ³ /г	D ср – размер кристал фазы ZnO, нм
	Термолиз, Т, К / время, мин	Кальцинация Т, К/ время мин				
ZnO (5%)	593/120	703/240	178	0.55	0.33	240
ZnO (10%)	593/150	723/240	168	0.52	0.38	280
ZnO (15%)	593/180	723/300	165	0.50	0.35	300
ZnO (10%)	593/150	773/300	153	0.47	0.30	325
ZnO (5%)	578/10	698/15	192	0.62	0.46	48
ZnO (10%)	578/15	703/15	186	0.60	0.45	55
ZnO (15%)	583/15	703/20	183	0.58	0.43	63
ZnO (10%)	578/15	713/15	180	0.57	0.43	70

Образцы в таблице 3.14 при термической обработке 698-713 °С и времени выдерживания 15-20 имеют более выраженный объем мезопор и размеры 48–70 нм кристаллов ZnO фазы.

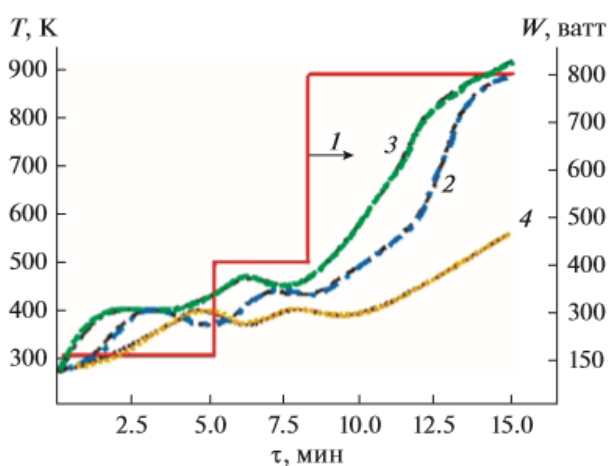


Рисунок 3.15. Влияние мощности магнетрона на динамику изменения температуры

Влияние варьируемой мощности магнетрона (1) на динамику изменения температуры образцов $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, пропитанного раствором нитратов Zn, K из расчета содержания оксидов в матрице носителя 25 мас. % – (2) и 30 мас. %, после отдельного нанесения бинарного сочетания нитратов – (3) и пропитанного раствором нитратов неармированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя (4). На Рисунке 3.16 приведено, что армированный образец с отдельным нанесением имеет более быстрое поглощение тепла, что связано с формированием правильной структуры и взаимодействием металлических алюминиевых крупы.

*Условия эксплуатации катализатора в присутствии
пероксида водорода*

Оптимальные температура и объемная скорость по жидкому потоку в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен – это 390–400°C и 3–3,5 ч⁻¹. Металлический реактор, выполненный из нержавеющей стали марки 12х18Н9Т, представляет собой цилиндр высотой 65 см и диаметром 2 см. При загрузке 100 см³ катализатора остается свободным 50% рабочего пространства реактора над слоем, представляющим собой испарительную зону. Для установки мощностью 500 тыс. т/год требуется загрузка катализатора в 20 т. Гарантийный срок службы катализатора – 2 года. Образец катализатора ЦАК-16 по данным рентгенофазового анализа имеет двухфазовый состав: основная упорядоченная фазы ZnO (размеры ОКР $D(\text{ZnO}) = 42$ нм) и сопутствующая фаза Al_2O_3 . Все размытые диффузные пики относятся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что детально показано на рисунке 3.16.

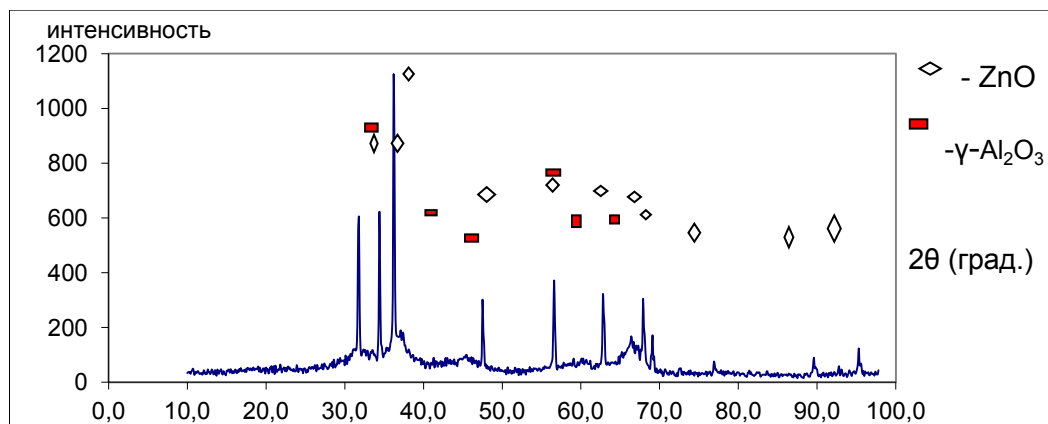


Рисунок 3.16. Данные РФА для образца ЦАК-16 катализатора

Материальный баланс процесса

На основе полученных данных в оптимальных условиях проведения процесса превращения этанола в 1,3 – бутадиен был рассчитан материальный баланс процесса, приведенный в таблице 3.16. При расчете было учтено образование газа и его влияние количество полученных продуктов с учетом всех примесей.

Таблица 3.16

Материальный баланс превращения этанола

Вещества	Взято		Получено	
	г/час	% масс	г/час	% масс
этанол	228,00	91,50	125,73	50,43
вода	19,00	7,60	58,83	23,60
H ₂ O ₂	2,30	0,90	-	-
водород			2,00	0,81
СО			0,05	0,02
СО ₂			0,07	0,03
метан			0,12	0,05
этилен			3,24	1,30
бутилены			3,00	1,20
1,3-бутадиен			51,30	20,60
ацетальдегид			2,49	1,00
ДЭЭ			1,00	0,40
бутаналь			1,25	0,50
C ₅ -C ₇ (C ₆ H ₁₀)			0,50	0,20
потери			0,25	0,10
Итого:	249,30	100,00	249,30	100,00

Массовая концентрация дивинила в газовой фазе (в сумме СО + СО₂ + СН₄ + С₂Н₄ + С₄Н₈ + С₆Н₁₀ + ДЭЭ) в соответствии с хроматографическим анализом равна ~ 80%. Конверсия 44,9%, выход дивинила на пропущенный этанол 22,5%, селективность по дивинилу 50,1%.

Небаланс по углероду (до $\pm 2 - 5\%$) может быть связан с неучтенными примесями, наблюдаемыми в хроматографическом анализе, и его можно отнести к статье потери. В C_5 - C_7 доминирует C_6H_{10} , в связи с чем в расчете использован гексадиен, как условная сумма $C_5 + C_6 + C_7$ углеводородов. Изучение поверхностных соединений производили на ИК-спектрометре (ИК-фурье спектрометр “Spectrum RX I FTIR System” фирмы Perkin Elmer, проточная обогреваемая кювета реактора $V = 1 \text{ см}^3$) *in situ* в Институте физической химии имени Н. Н. Семенова, (отдел кинетики и катализа, лаборатория гетерогенного катализа).

Образец катализатора ZnO/Al_2O_3 в виде таблетки массой 20–30 мг и площадью 2 см^2 помещали в кювету, которая одновременно служила каталитическим проточным реактором. Перед измерениями образец выдерживали в потоке инертного газа (He) при 400°C в течение часа, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (30 мл/мин). Реакционные смеси использовались в трех видах: а) этанол, б) этанол + H_2O_2 1% в) этанол + H_2O_2 17% и температурах 150°C , 250°C и 350°C . Спектры приведены на Рисунках 3.17, 3.18, 3.19.

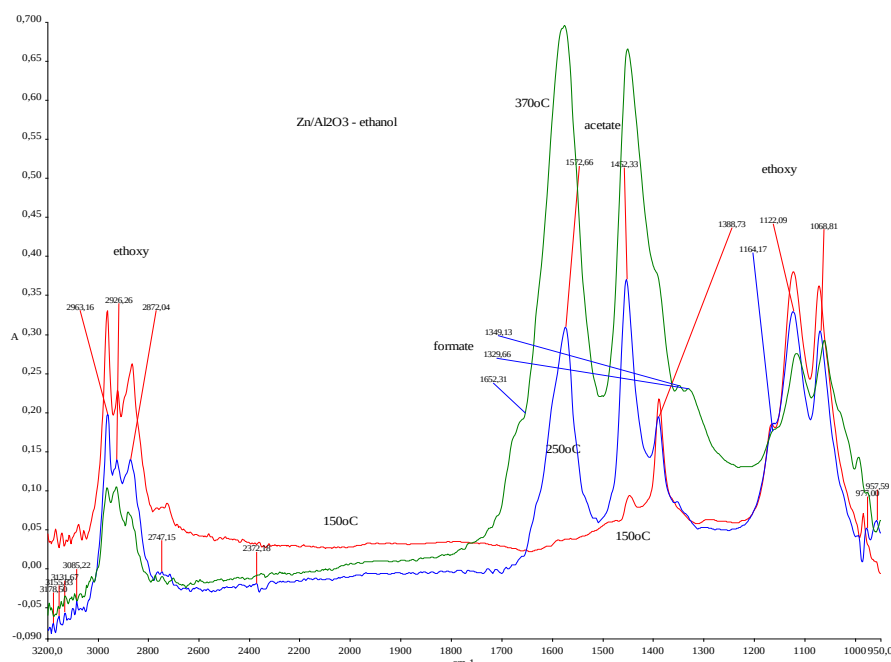


Рисунок 3.17. ИК-спектры в условиях превращения этанола на ZnO/Al_2O_3 катализаторе при 150 , 250 и 370°C

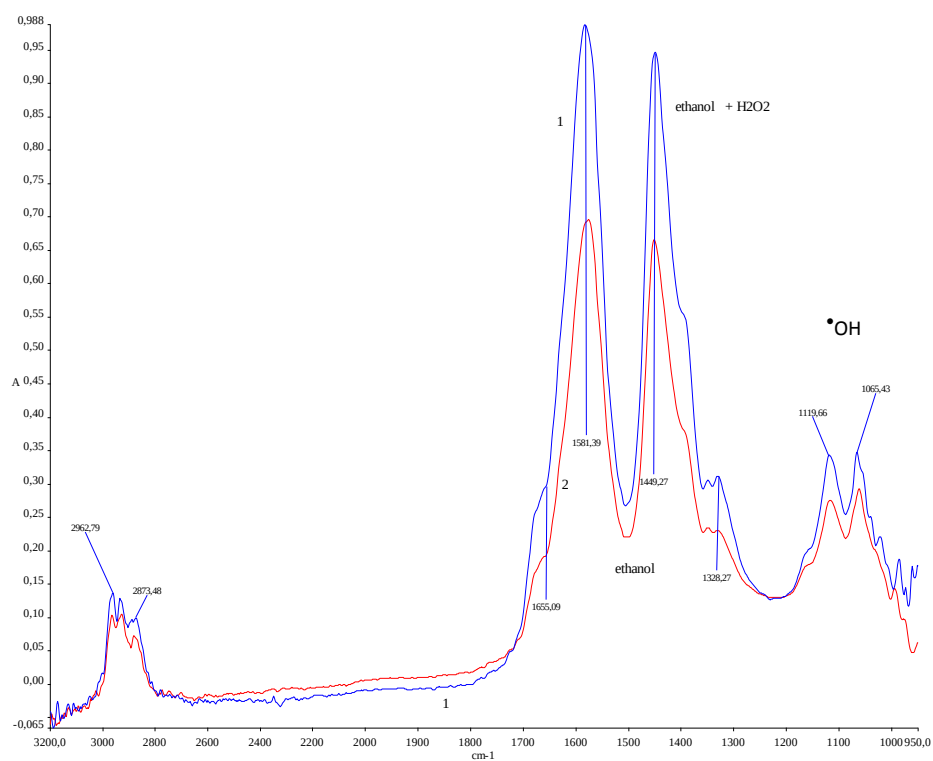


Рисунок 3.18. ИК спектры в условиях превращения этанола с добавкой H_2O_2 (спектр 1) и в условиях превращения этанола (спектр 2) на $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T=370^\circ\text{C}$

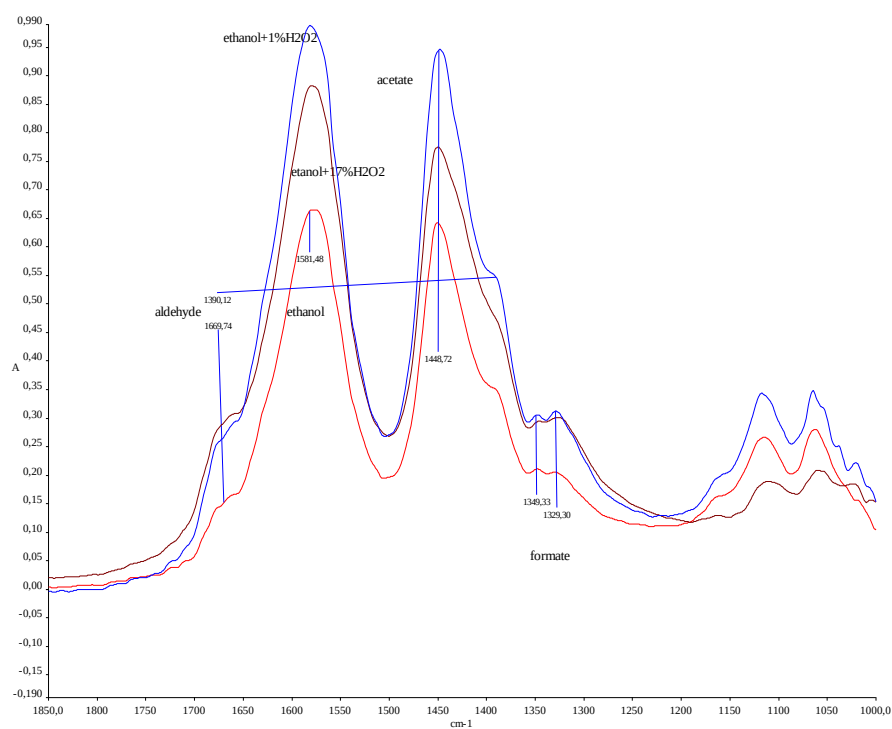


Рисунок 3.19 ИК спектры в условиях превращения этанола с добавкой разного количества H_2O_2 . $T=370^\circ\text{C}$

При частоте 1065 см^{-1} на спектрах в правой части при увеличении концентрации пероксида наблюдается спад этокси-групп ($\text{HO}-\text{CCN}-\text{CO}$) в то время, когда малая концентрация пероксида водорода 1% показывает усиление образования этокси групп, что косвенно подтверждает образование OH групп при низких концентрациях. По результатам ИК-спектроскопии в работе Климовой [211] на Рисунке 3.20 обнаруживаются OH -группы на поверхности $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора. При частоте 1053 см^{-1} в этаноле активируются валентные и деформационные колебания связи $\text{C}-\text{H}$, приводящие к ее удлинению и сближению водородного атома с атомом водорода OH -группы, что приводит к дегидрированию.

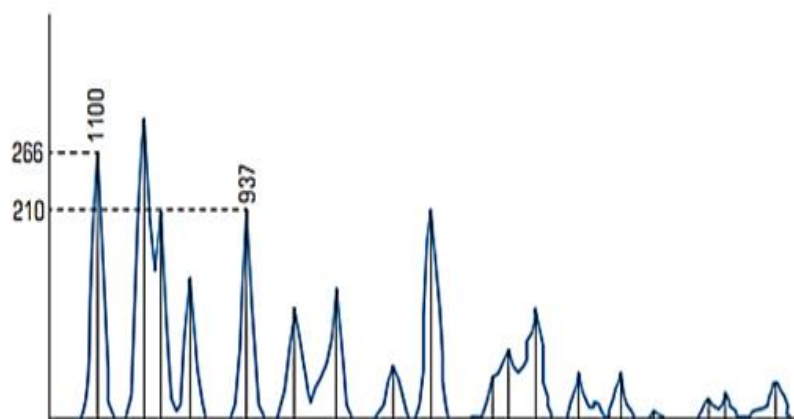


Рисунок 3.20. ИК-спектры на поверхности $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора

При сканировании (СЭМ) внешней поверхности катализатора заметны отличия образца после реакции в зависимости от наличия (а) или отсутствия (б) воздействия СВЧ-излучения как видно на Рисунке 3.21. За счет поглощения микроволнового излучения во всем объеме нагреваемого материала достигается высокая однородность температурного поля и, как следствие этого, однородное спекание микрокристаллитов,

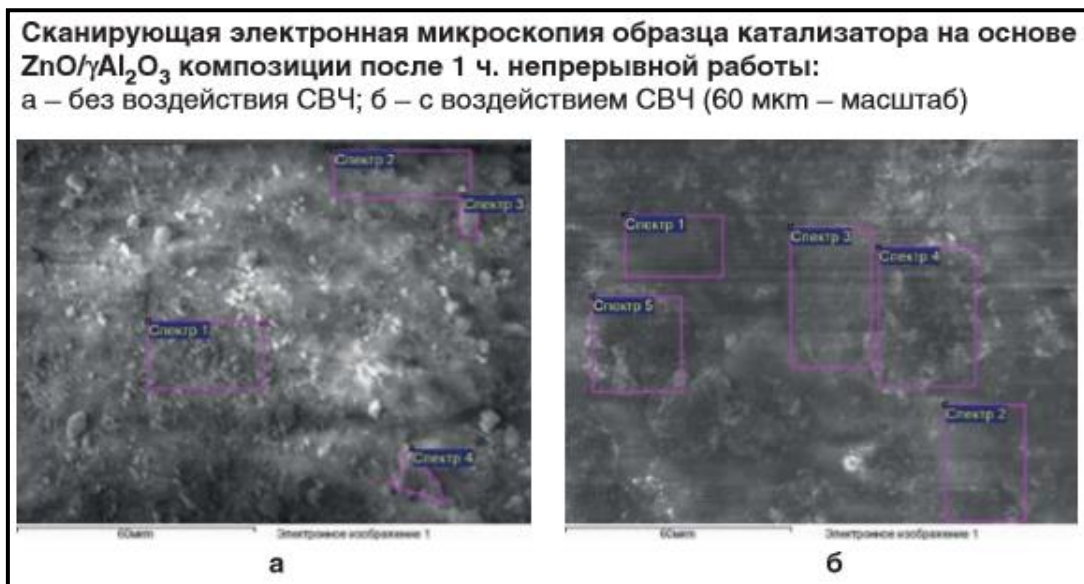


Рисунок 3.21. Сканирующая электронная микроскопия образца катализатора на основе $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после 1 ч непрерывной работы



Дифрактограмма оксида цинка в оксиде алюминия

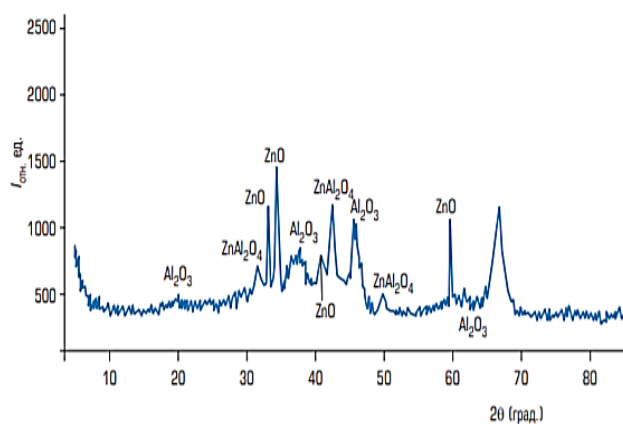


Рисунок 3.22. Сканирующая электронная микроскопия после 6 ч непрерывного воздействия и дифрактограмма ZnO в Al_2O_3

что и обеспечивает получение наноразмерной микроструктуры с небольшим разбросом линейных размеров (48–70 нм), а также отсутствие термических напряжений, ограничивающее процесс самоуплотнения микрокристаллитов оксида цинка в более крупные агломераты в условиях реального катализа, что показано на рисунке 3.23.

*Баланс рецептуры катализатора при сканировании внутренней
поверхности катализатора до и после работы*

В соответствии с рецептурой, согласно которой синтезировался катализатор ЦАК-16,

Al_2O_3 – 74.9%

ZnO -25%

K_2O -0/1%,

ожидаемый баланс, приведенный в таблице 3.17 элементов с учетом стехиометрического состава оксидов будет следующим:

Al - 39.62% Zn - 20.14% K – 0.08% O – 40.16%, итого: 100% масс

За вычетом углерода, по которому оценивается распределение кокса на поверхности, можно проверить баланс рецептуры при сканировании. Например, в последней таблице в спектре $2,100-9.23 = 90.77$. Примем это значение за 100, и тогда получим:

Таблица 3.17

Баланс рецептуры при сканировании

Вещество	Al	O	K	Zn	итого
Спектр 2	49.80	28.67	0.12	12.21	90.77
Без углерода	54.86	31.59	0.13	13.45	100
По взвешиванию	40.16	39.62	0.08	20.14	100

Таким образом, в готовом образце в данном месте сканирования внутренней поверхности не достает цинка $20.14-13.45 = 6.69$ % масс.

Для аналитической работы остальных сканированных мест можно использовать указанный расчет. Анализ поверхностного углерода образованного на поверхности катализатора позволяет принять минимальную его концентарцию за ноль в первом приближении.

Как нами было ранее принято катализатор обозначается в виде комплекса $-\text{O}-\text{Al}-\text{OH}$ с учетом нестехиометрических гидроксильных групп образованные в ходе синтеза подложки и реакционной среды.

Такое разъяснение полученных результатов сканирования дает возможность интерпретировать данные по балансу кислорода в катализаторе объем, которого стехиометрически отличается от ожидаемого по рецептуре. Данный метод калькуляции позволяет оценить по избытку кислорода степень гидроксирования поверхности по отношению к ожидаемому по стехиометрии.

Требования к материалам, используемые в производстве катализатора

Требования к ГОСТ по азотнокислородному цинку, оксиду алюминия, нитрату калия, пероксиду водорода, этанолу, которые необходимо соблюдать для контроля качества производимого катализатора и активности:

1. Нитрат цинка, цинк азотнокислый 6-водный $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (нитрат цинка) Ч.Д.А. ГОСТ 5106-77
2. Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Ч.Д.А. ГОСТ 3757-47
3. Оксид алюминия активный гамма ГОСТ 8136-85 (цилиндрический) γ - Al_2O_3 (ИК СО РАН) 2-3 мм
4. Нитрат калия KNO_3 Х.Ч. ГОСТ 4217-65
5. Пероксид водорода 30% ГОСТ 301-02-205-99
6. Этанол ГОСТ 18300-72, ГОСТ 5962-67

Сроки хранения

- нитрата цинка не более 1 года
- нитрата калия – не более 2 лет
- пероксида водорода – на упаковке не более 6 мес. (в защищенном от света месте, в холодильнике). Максимально допустимый срок хранения 2 года со дня изготовления.

ГЛАВА IV. Кинетические расчеты и квантово-химический анализ реакций

4.1. Расчет основных параметров процесса и кинетика конверсии этанола в 1,3-бутадиен

Ниже приведен расчет материального баланса, кинетических закономерностей многомаршрутных реакций. На основе полученных данных по распределению продуктов реакций проведен численный анализ. Проанализированы кинетические данные, классической реакции конверсии этанола в 1,3-бутадиен и реакции инициированная пероксидом водорода.

Расчет материального баланса по маршрутам:

1. $2C_2H_5OH = C_4H_6 + 2H_2O + H_2 \quad (X_1)$
 2. $2C_2H_5OH = C_4H_8 + 2H_2O \quad (X_2)$
 3. $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \quad (X_3)$
 4. $C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \quad (X_4)$
 5. $2C_2H_5OH = C_4H_8O + H_2O + H_2 \quad (X_5),$
- (1)

здесь X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 – мольные доли ключевых веществ участников реакции

Отношение стехиометрического коэффициента продукта к стехиометрическому коэффициенту сырья (этанола) это теоретический мольный (объемный) выход вещества и для 1,3-бутадиена, бутилена и бутаналя (маршруты 1,2, 5) он равен $\frac{1}{2}$ для этилена и ацетальдегида (маршруты 3 и 4) он равен 1:

$$Y_{i \text{ мол}} = \frac{1}{\nu_i}$$

Произведение теоретического объемного выхода на отношение молекулярной массы продукта к молекулярной массе этанола, равной 46 является теоретическим массовым выходом продукта. Для 1,3-бутадиена бутилена и бутаналя (маршруты 1,2 5):

$$Y_{i \text{ масс}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_i}{46}$$

В общем случае

$$Y_{i \text{ масс}} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{M_i}{46}$$

произведение объемной скорости этанола (w_0) на теоретический мольный выход, конверсию и селективность является реальной секундной объемной скоростью образования продукта:

$$w_i = \frac{1}{\nu_i} \cdot \alpha S_i w_0, \quad \frac{\text{л газа}}{\text{л кат с}}$$

произведение массовой скорости этанола (G_0) на теоретический массовый выход, конверсию и селективность является реальной секундной массовой скоростью образования продукта:

$$G_i = \alpha S_i G_0 \cdot \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{M_i}{46}, \quad \frac{\text{г газа}}{\text{л кат с}}$$

Для объемных скоростей газового и жидкого потоков условная размерность является ч^{-1} , однако при расчетах используются единицы для газа л газа/ л кат ч, для жидкости л жидкости/л кат ч соответственно. Время контакта сырья с катализатором выражают в секундах и также оно является обратной величиной объемной скорости (V_0):

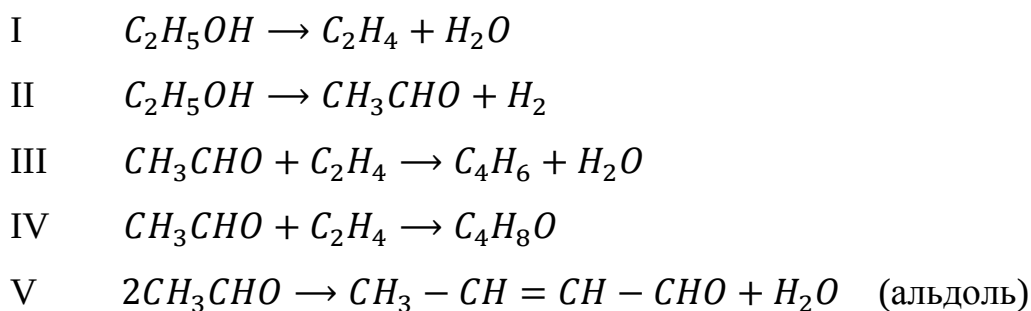
$$\tau = \frac{3600}{V_0}, \text{ с}$$

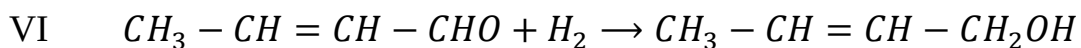
или

$$\tau = \frac{1}{w_0}, \text{ с}$$

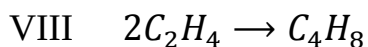
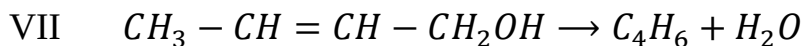
Диапазоны варьирования регулирующих параметров в безградиентном микрореакторе: Объемная скорость жидкого потока на входе в реактор ОСЖ = 2 – 5 ч^{-1} , $T = 380 - 420^\circ \text{C}$.

Перечень реакций, протекающих в системе можно записать как:





(кротильный спирт)



Число степеней свободы системы равно разнице между числом веществ и числом элементов, из которых они состоят - правило Гиббса [188, 189]:

$$G = 10 - 3 = 7$$

Число Гориутти

$$P - G = 1$$

На 1 пустой маршрут превышает число степеней свободы по Гиббсу. В реакциях образования альдоля и кротильного спирта [181, 182], их скорости синтеза и распада равны, что приводит к практически отсутствующему количеству этих продуктов в реакционной смеси. Это явление коррелирует с обходом [183] в графе механизма, который соответствует дополнительному медленному этапу образования 1,3-бутадиена через взаимодействие этилена с исходным этанолом [183, 184]. Механизм распада инициатора - пероксида водорода не учитывается в молекулярной кинетической схеме механизма, однако мы внесли его в детальный анализ последовательного механизма процесса, учитывая предыдущие исследования. В работах Горина и позже Ниями анализируется механизм целевого пути рассматриваемого процесса. В приведенном исследовании мы стремились к эффективному управлению селективностью каталитической реакции с помощью кинетической модели, которая учитывает все основные и побочные пути. Такая теоретически обоснованная кинетическая модель может быть надежным инструментом для управления процессом [186-187]. Эксперимент был проведен в дифференциальном безградиентном микрореакторе в температурном диапазоне 380-420°C и времени контакта с катализатором 2-5 секунд, как в присутствии, так и в отсутствии инициатора H_2O_2 . В систему было загружено 2 см³ катализатора $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы были приготовлены путем пропитки оксида алюминия растворами нитратов цинка и алюминия, а затем прошли процессы сушки и прокаливания. После охлаждения газового потока и конденсата на выходе из реактора они были подвергнуты хроматографическому анализу.

Эксперименты были проведены несколько раз для проверки их воспроизводимости, и полученные данные были усреднены. Результаты эксперимента представлены в таблицах 4.1-4.4.

Таблица 4.1

Скорости по веществам участникам реакции (без H₂O₂)

w ₀ , л/л с	T, °C	w, л/л с	w _i , л/л с					
			C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	Σ
			1	2	3	4	5	
0,203	380	0,060	0,0068	0,0070	0,024	0,0042	0,0005	0,0570
0,203	390	0,067	0,0094	0,0079	0,026	0,0047	0,0007	0,0667
0,203	400	0,089	0,0154	0,0100	0,029	0,0067	0,0009	0,0883
0,203	410	0,097	0,0170	0,0090	0,031	0,0105	0,0006	0,0947
0,203	420	0,107	0,0162	0,0080	0,041	0,0136	0,0003	0,1040
0,305	380	0,096	0,0154	0,0074	0,034	0,0100	0,0019	0,0934
0,305	390	0,108	0,0178	0,0084	0,036	0,0118	0,0026	0,1054
0,305	400	0,122	0,0221	0,0100	0,038	0,0140	0,0031	0,1220
0,305	410	0,138	0,0298	0,0100	0,033	0,0174	0,0026	0,1352
0,305	420	0,143	0,0305	0,0089	0,039	0,0182	0,0023	0,1406
0,508	380	0,129	0,0196	0,0090	0,041	0,0250	0,0003	0,1238
0,508	390	0,141	0,0253	0,0104	0,041	0,0282	0,0004	0,1410
0,508	400	0,156	0,0281	0,0124	0,041	0,0323	0,0008	0,1560
0,508	410	0,170	0,0320	0,0150	0,043	0,0320	0,0009	0,1700
0,508	420	0,201	0,0341	0,0158	0,050	0,0490	0,0011	0,2208

$\sum 2 w_1 + 2 w_2 + 2 w_3 + 2 w_4 + 2 w_5$ – в литрах превращенного этанола (контроль превращенного этанола).

Разница (w - Σ), которая не учитывается, связана с наличием дополнительных неидентифицированных незначительных побочных маршрутов образования продуктов, которые имеют незначительное влияние на эффективность управления кинетикой реакции. При расчете селективности учитывается стехиометрия 1,3-бутадиена, бутиленов и бутаналя, где количество атомов углерода в два раза больше, чем в исходной молекуле этанола:

$$S_i = 100 \cdot \frac{2w_i}{w}, \text{ \% мол}$$

Селективность для этилена и ацетальдегида, которые реагируют с этанолом в эквимольном соотношении, рассчитывается без учета стехиометрической поправки по следующей формуле

$$S_i = 100 \cdot \frac{w_i}{w}, \% \text{ мол}$$

конверсия

$$\alpha = 100 \cdot \frac{w}{w_0}$$

На основе полученных данных проведен расчет селективности процесса (табл. 4.2.)

Таблица 4.2

Анализ селективности по результатам испытания процесса без H₂O₂

ОСЖ ч ⁻¹ LHSV	T, °C	Конвер- сия (α), %	Селективности, %					
			C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	итого:
			1	2	3	4	5	
2	380	29,6	22,7	23,4	39,3	7,0	1,5	93,9
2	390	33,0	28,0	23,6	38,9	7,0	1,8	99,3
2	400	43,8	34,5	22,5	32,5	7,5	2,0	99,9
2	410	47,8	35,1	18,5	32,0	10,8	1,3	97,7
2	420	52,7	30,3	15,0	38,4	12,7	0,6	96,5
3	380	31,5	32,1	15,5	35,4	10,4	4,0	97,4
3	390	35,4	33,1	15,5	33,5	10,9	4,7	97,7
3	400	40,0	36,3	16,4	31,0	11,5	4,2	99,4
3	410	45,2	43,2	14,5	23,9	12,6	3,8	98,0
3	420	46,9	42,7	14,2	27,3	12,7	3,1	100,0
5	380	25,4	30,4	14,0	31,8	19,4	0,5	95,6
5	390	27,8	35,9	14,8	29,1	19,6	0,6	100,0
5	400	30,7	36,0	15,9	26,4	20,7	1,0	100,0
5	410	33,5	37,3	17,6	25,4	18,6	1,1	100,0
5	420	40,0	33,9	15,7	24,9	24,4	1,1	100,0

Пояснения

ОСЖ 2 ч⁻¹ по жидкости соответствует условной объемной скорости по газу

$$V_0 = 1000 \cdot (2 \cdot 0,79 \cdot 0,95 \cdot 22,4) : 46 = 731 \text{ л/л ч (ч}^{-1}\text{)} \quad \underline{w_0 = 0,203 \text{ л/л с}}$$

$$V_0 = \frac{1000 \cdot 2 \cdot 0,79 \cdot 0,95 \cdot 22,4}{46} = 731 \frac{\text{л}}{\text{л} \cdot \text{ч}} \text{ ч}^{-1}$$

3 ч⁻¹ по жидкости соответствует условной объемной скорости по газу

$$V_0 = 1096,4 \text{ л/л ч (ч}^{-1}\text{)} \quad \underline{w_0 = 0,305 \text{ л/л с}}$$

5 ч⁻¹ по жидкости соответствует условной объемной скорости по газу

$$V_0 = 1827,5 \text{ л/л ч (ч}^{-1}\text{)} \quad \underline{w_0 = 0,508 \text{ л/л с}}$$

В единицах скорости w_0 (л/л с)

Скорость превращения этанола суммарно равна

$$w = \frac{w_0 \cdot \alpha}{100}$$

Аналогично рассчитываются показатели процесса, который инициирован пероксидом водорода. Для удобства ориентации в результатах хроматографии можно провести численный анализ концентраций компонентов в газовой фазе. Данные, представленные в таблице ниже, могут быть использованы для этого анализа:

0,0298	0,0100	0,033
C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄

В первом приближении суммарный объем газовой фазы в основном состоит из трех компонентов и составляет 0,0728 л/л в единицу времени. На хроматограмме наблюдается ожидаемая мольная концентрация 1,3-бутадиена, которая составляет приблизительно 41%. Однако не следует путать эту величину с мольной долей 1,3-бутадиена (X_1) в объеме ключевых веществ системы.

* Бутилены выходят двумя пиками.

Таблица 4.3

Скорости по веществам участникам реакции (0,5% H₂O₂)

w ₀ , л/л с	T, °C	w, л/л с	w _i , л/л с					
			C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	Σ
			1	2	3	4	5	
0,203	380	0,063	0,0068	0,0076	0,027	0,0030	0,0009	0,0606
0,203	390	0,072	0,0110	0,0084	0,028	0,0036	0,0008	0,0720
0,203	400	0,094	0,0178	0,0098	0,031	0,0050	0,0008	0,0928
0,203	410	0,108	0,0200	0,0095	0,034	0,0070	0,0008	0,1050
0,203	420	0,110	0,0190	0,0090	0,041	0,0084	0,0011	0,1076
0,305	380	0,105	0,0196	0,0079	0,034	0,0100	0,0020	0,1030
0,305	390	0,112	0,0232	0,0085	0,033	0,0107	0,0028	0,1120
0,305	400	0,128	0,0320	0,0090	0,029	0,0120	0,0028	0,1280
0,305	410	0,145	0,0348	0,0100	0,033	0,0164	0,0024	0,1438
0,305	420	0,150	0,0350	0,0102	0,039	0,0176	0,0015	0,1500
0,508	380	0,136	0,0262	0,0090	0,044	0,0200	0,0008	0,1360
0,508	390	0,147	0,0295	0,0101	0,044	0,0220	0,0005	0,1462
0,508	400	0,168	0,0347	0,0118	0,044	0,0280	0,0009	0,1668
0,508	410	0,195	0,0363	0,0160	0,044	0,0339	0,0011	0,1847
0,508	420	0,220	0,0351	0,0180	0,050	0,0471	0,0012	0,2060

Σ 2 w₁ + 2 w₂ + 2w₃ + 2w₄ + 2 w₅ – в литрах превращенного этанола

Объем безводородного газа (хроматография)

$$\sum \Gamma = w_1 + w_2 + w_3$$

Концентрация дивинила в газовой фазе

$$\frac{w_1}{\sum \Gamma} = \frac{w_1}{w_1 + w_2 + w_3} 100$$

в оптимальных условиях составляет 43%.

Селективности по ключевым продуктам реакции рассчитываются на основе стехиометрии балансового базиса параллельных маршрутов (1),

учитывая отношение молекулярную массу продуктов к молекулярной массе этанола:

$$S_i = \mu_i \frac{w_i}{w} \cdot \frac{M_i}{46}$$

Для 1,3-бутадиена, бутиленов и бутанала стехиометрический коэффициент равен 2, а для этилена и ацетальдегида равен 1.

Таблица 4.4

Анализ селективности по результатам испытания процесса с инициатором (0,5% H₂O₂)

ОСЖ ч ⁻¹ LHSV	Т, °С	Кон. (α), %	Селективность, %					
			C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	итого:
			1	2	3	4	5	
2	380	31,0	21,6	24,0	42,8	4,8	2,8	96,0
2	390	35,5	30,6	23,3	38,6	5,0	2,2	94,5
2	400	46,3	37,9	20,9	32,9	5,3	1,7	98,7
2	410	53,2	37,1	17,6	31,4	6,5	1,5	94,1
2	420	54,2	34,5	16,4	37,2	7,1	0,7	95,9
3	380	34,4	37,3	15,1	32,4	9,3	3,8	89,7
3	390	36,7	41,4	15,1	29,5	9,6	5,0	91,9
3	400	42,0	50,0	14,1	22,9	9,4	3,6	100,0
3	410	47,5	48,0	13,8	22,8	11,3	3,4	99,3
3	420	49,2	46,7	13,6	26,0	11,7	2,0	100,0
5	380	26,8	38,6	13,3	32,1	14,7	0,6	91,9
5	390	28,9	40,1	13,8	30,0	15,0	0,7	99,6
5	400	33,1	41,3	14,1	26,1	16,7	1,1	99,3
5	410	38,4	37,2	16,4	22,6	17,4	1,1	94,7
5	420	43,3	31,9	16,4	22,7	21,4	1,1	93,5

$$S_{\text{див}} = \text{м. в.} \cdot \frac{54}{46}$$

В оптимальных условиях, при скорости подачи реакционной смеси 3 часа-1 и температуре 400°C, селективность, выраженная в массовом выходе разложенного этанола, составляет 50%.

Выход продукта

$$Y = \alpha \frac{S}{100}$$

в оптимальных условиях ~ 21%.

Далее необходимо рассчитать молярные концентрации в реакционной системе компонентов. Базой для расчета служат таблицы 1 и 3, в которых приведены секундные объемные скорости по ключевым веществам участникам реакции. Для этого дополнительно надо определить количество воды и водорода, чтобы сложить вместе в единый объем всю систему компонентов над катализатором в момент реакции. Неключевые вещества (вода и водород) определяются из условий стехиометрии по балансовым уравнениям. Далее по отношению объема каждого компонента к общему суммарному объему определяются парциальные доли (или парциальные давления). Для расчета молярных концентраций компонентов в реакционной системе, можно использовать данные приведенные ниже, которые содержат секундные объемные скорости по ключевым веществам участникам реакции. Для этого необходимо дополнительно определить количество воды и водорода, чтобы объединить их с остальными компонентами в единый объем всей системы. Количество неключевых веществ (воды и водорода) может быть определено на основе стехиометрии с использованием балансовых уравнений. Затем, относительно каждого компонента определяются их парциальные доли (или парциальные давления) путем деления объема каждого компонента на общий суммарный объем системы.

Пример расчета мольных концентраций

w_0 , л/л с	$T, ^\circ\text{C}$	w , л/л с	w_i , л/л с					
			C_4H_6	C_4H_8	C_2H_4	CH_3CHO	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Σ

0,305	410	0,138	0,0298	0,0100	0,033	0,0174	0,0026	0,1352
-------	-----	-------	--------	--------	-------	--------	--------	--------

Для определения остатка этанола в газовой фазе в момент реакции в дифференциальном безградиентном реакторе используем формулу:

$$w = w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (w_0 - w) = 0,305 - 0,138 = 0,167 \frac{\text{л}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Для определения стехиометрического количества воды и водорода относительно наблюдаемых продуктов реакции необходимо знать стехиометрическое соотношение реакций. Стехиометрическое количество воды относительно наблюдаемых продуктов реакции равно $2(X_1 + X_2) + X_3 + X_5$, количество водорода $X_1 + X_2 + X_4 + X_5$ соответственно.

Тогда секундные объемы воды и водорода в контакте с одним литром катализатора будут равны:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 2(w_1 + w_2) + w_3 + w_5 + w_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

$$w_{\text{H}_2} = w_1 + w_4 + w_5$$

$w_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – вода в исходном этаноле

Для примера расчета мольных (объемных) концентраций всех веществ участников реакции используем следующие данные:

Секундные объемы веществ в контакте с 1 л катализатора, л/л с									
$(w_0 - w)$	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	$w_{\text{H}_2\text{O}}$	w_{H_2}	$w_{\text{ноб}}$	Ω_Σ
0,167	0,0298	0,0100	0,033	0,0174	0,0026	0,2592	0,0498	0,0064	0,5770
Мольные доли контактирующих веществ в реакционной каталитической системе									
X	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{H_2}	$X_{\text{ноб}}$	итого:
0,291	0,052	0,014	0,058	0,0304	0,0045	0,452	0,0869	0,0112	1

$$w_{\text{ноб}} = w - \Sigma = 0,138 - 0,1352 = 0,0028 \text{ л/л с (неучтенные в кинетике)}$$

$$W_{C_2H_5OH} = W$$

$$w_{\text{поб}} = w - \sum = 0,138 - 0,1352 = 0,0028 \frac{\text{л}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

$$W_{C_2H_5OH} = W$$

Для расчета мольных долей компонентов в реакционной системе можно использовать следующую формулу:

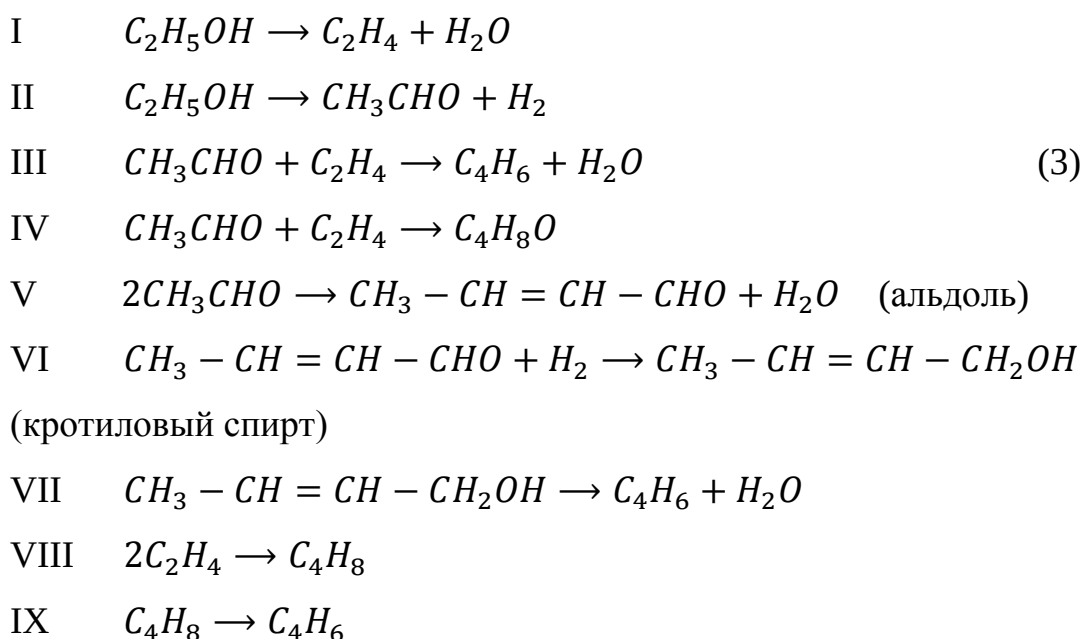
$$X_i = \frac{w_i}{\Omega_{\Sigma}} \text{ мол. долей}$$

Для перевода мольных долей компонентов в массовые доли используем следующую формулу:

$$X_{i \text{ масс}} = \frac{X_i}{\sum X_i M_i}$$

Моделирование кинетики. Анализ стехиометрической модели и стадийная схема механизма

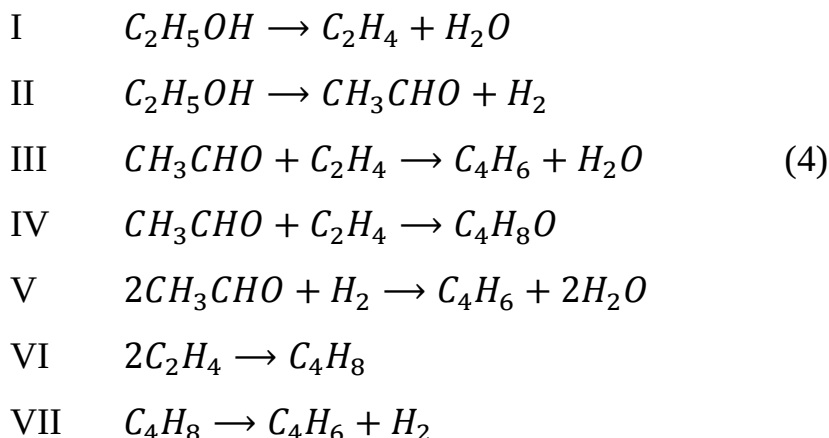
При моделировании кинетики реакции проводится анализ стехиометрической модели и составляется стадийная схема механизма. Для этого начинают с оценки стехиометрического базиса и определения итоговых стехиометрических маршрутов. Итоговые стехиометрические маршруты выбираются из перечня возможных реакций



Учитывая, что альдоль и кротилловый спирт образуются в незначительных количествах и участвуют только во внутреннем стадийном механизме

процесса примем их в качестве боденштейновских продуктов. В результате это приводит к сокращению числа маршрутов стехиометрического базиса. Для кинетических расчетов принимается следующий стехиометрический механизм:

Стехиометрическая модель механизма



Согласно базису маршрутов (4), 1,3-бутадиен может образовываться по трем параллельным механизмам: реакцией ацетальдегида с фрагментами этилена, реакцией двух молекул ацетальдегида и дегидрированием бутиленов. Это предположение основано на влиянии этилена и бутиленов на скорость процесса на катализаторе ZnO/ γ -Al₂O₃ как в присутствии, так и в отсутствие пероксида водорода, исходя из известных представлений Горина и Ниями. Для составления матрицы стехиометрических коэффициентов итоговых кинетических маршрутов на основе принятой схемы, которая базируется на полученных закономерностях в ходе экспериментального исследования катализатора, вещества переносятся в правую сторону химических уравнений. Например:

$$0 = -\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

Ниже приведена таблица 4.5 с матрицей стехиометрических уравнений (4) для итоговых кинетических маршрутов рассматриваемой реакции. Ранг матрицы является мерой количества независимых переменных или степеней свободы системы, которую эта матрица описывает.

Таблица 4.5

Матрица стехиометрических уравнений итоговых кинетических маршрутов (ранг матрицы – число не равных нулю миноров – равен 5)

Маршруты	Вещества					
	C_2H_5OH	C_4H_6	C_4H_8	C_2H_4	CH_3CHO	C_4H_8O
I	-1	0	0	1	0	0
II	-1	0	0	0	1	0
III	0	1	0	-1	-1	0
IV	0	0	0	-1	-1	1
V	0	1	0	0	-2	0
VI	0	0	1	-2	0	0
VII	0	1	-1	0	0	0

Согласно выбранной стехиометрической модели, в системе участвуют 8 веществ, включая воду и водород, которые состоят из трех элементов (С, Н, О). Для решения материального баланса достаточно знать 5 наблюдаемых концентраций ключевых веществ, что следует из правила Гиббса ($8 - 3 = 5$). В случае отсутствия альтернативных механизмов образования 1,3-бутадиена, было бы достаточно 5 линейно независимых итоговых маршрутов. Однако наличие 7 маршрутов свидетельствует о наличии двух "пустых маршрутов" или "объездов", которые математически связаны с наличием линейно зависимых стехиометрических маршрутов. Образование 1,3-бутадиена происходит в III, V и VII маршрутах, что связано с присутствием медленных стадий десорбции 1,3-бутадиена или разрыва С-Н связей в этих маршрутах. Для более наглядного представления о механизме реакции, стехиометрические маршруты базиса необходимо представить в виде стадийной схемы, которая содержится в таблице 4.6. При условии стационарного протекания процесса, суммирование стадий для каждого маршрута с учетом чисел оборотов (стехиометрических коэффициентов) должно приводить к соответствующему реакционному маршруту.

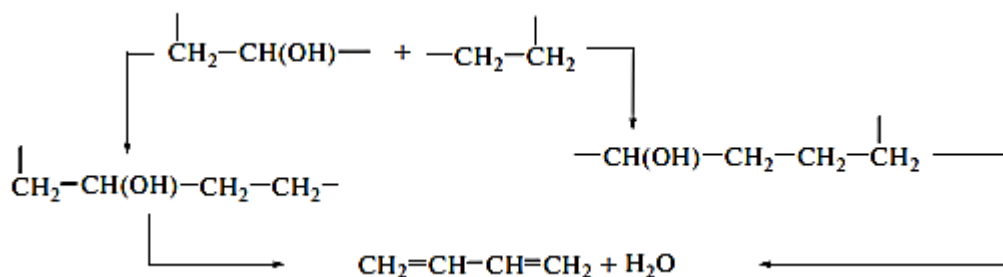
Таблица 4.6

Стадийная схема процесса превращения этанола на $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Стадии		Стехиометрические числа стадий по маршрутам						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0	0	0	0
2*	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Z}$	1	0	0	0	0	-1	0
3*	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ZH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{H}_2$	0	1	0	0	0	0	0
4	$\text{CH}_3\text{CHOZH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{ZH}$	0	1	-1	0	-1	0	0
5	$\text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	1	0	0	0	0
6*	$\text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{ZH}$	0	0	1	0	1	0	0
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{ZO}$	0	0	0	1	0	0	0
8*	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4\text{ZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OZO}$	0	0	0	1	0	0	0
9	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OZO} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{ZO}$	0	0	0	1	0	0	0
10	$\text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHOZH}$	0	0	0	0	1	0	0
11	$\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHOZH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	1	0	0
12	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOZH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	1	0	0
13	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Z}$	0	0	0	0	0	1	0
14	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{Z}$	0	0	0	0	0	1	-1
15*	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{Z} + \text{H}_2$	0	0	0	0	0	0	1
16	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{Z}$	0	0	0	0	0	0	1

Число Гориутти в стадийной схеме реакции рассчитывается следующим образом: $P = S - N + 3$, где S - количество стадий, N - количество интермедиатов, 3 - количество разновидностей центров (Z , ZH и ZO), соответствующих дополнительным условиям стационарности. В данном

случае $P = 7$, что соответствует 7 итоговым стехиометрическим маршрутам в стехиометрическом базисе. Выход 1,3-бутадиена с поверхности катализатора происходит на стадиях 6 и 16 через центры нормального и восстановленного типов (Z, ZH). Детальная химическая последовательность превращений в третьем и пятом маршрутах представлена ниже:



Обратите внимание на три характерных типа центров, которые классифицируются по степени восстановления водородом и реакционной средой - Z, ZH и ZO. Два из них (Z и ZH), предположительно, содержат оксид алюминия и оксид цинка, и отвечают за основное превращение, в то время как на третьем окисленном центре ZO образуются побочные альдегиды и эфиры (такие как следы ДЭЭ и наличие бутанала). Число стадий в схеме равно 16, а количество интермедиатов (промежуточных соединений с поверхностью) составляет 12. Учитывая три дополнительных условия стационарности, связанных с балансовыми уравнениями по сумме типов центров Z, ZH и ZO, число Гориутти равно $16 - 12 + 3 = 7$. Таким образом, матрица стехиометрических чисел стадий имеет ранг, равный 7. С другой стороны, матрица стехиометрических итоговых уравнений имеет ранг, равный 5. Как было отмечено выше, это связано с наличием двух дополнительных пустых маршрутов, которые характеризуются медленными стадиями и оказывают влияние на кинетику образования целевого продукта.

После проведения стехиометрического анализа итоговых уравнений и детальных стадий, включая медленные и быстрые равновесные, обратимые и необратимые стадии, можно перейти к поиску кинетических уравнений, которые связывают скорости потоков веществ с их концентрациями. Основой

для моделирования кинетики являются матрицы стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений и стехиометрических чисел (чисел оборотов) стадий. При моделировании кинетики предполагается детальное стационарное равновесие системы, когда скорости накопления всех интермедиатов равны нулю, и учитываются дополнительные балансовые условия стационарности. В нашем случае у нас три таких условия, так как мы выделили три характерных независимых центра Z, ZH и ZO. По каждому из них сумма концентраций типовых интермедиатов равна 1

$$\sum Z_i = 1; \quad \sum ZH_i = 1; \quad \sum ZO_i = 1$$

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = 0; \quad \frac{dZH_i}{d\tau} = 0; \quad \frac{dZO_i}{d\tau} = 0$$

В представленной стадийной схеме стадии 2, 3, 6, 8 и 15 классифицируются как медленные. В первом приближении скорости по указанным маршрутам считаются равными. Это предположение основывается на высокой степени заполнения поверхности этиленом и ацетальдегидом на центрах восстановленного типа (ZH), а также небольших концентрациях остальных веществ:

$$r_I = k_2 X; \quad r_{II} = k_3 X; \quad r_{III} = k_6; \quad r_{IV} = k_8 X_4; \quad r_V = k_6 X_4; \quad r_{VI} = k_2 X_3;$$

$$r_{VII} = k_{15} X_2$$

Из-за высокой степени заполнения поверхности этиленовыми фрагментами в момент реакции, в III, IV и VI маршрутах, где участвует молекула этилена, концентрации этилена сокращаются. В результате этого, вместо ожидаемого второго кинетического порядка, в выражении скорости для шестого маршрута (r_{VI}) наблюдается первый порядок:

$$r_{VI} = \frac{k_{13} X_3^2}{(1 + b X_3)} = \frac{k_{13} X_3^2}{b X_3} = k_2 X_3$$

Порядок реакции с ацетальдегидом также снижается в третьем и пятом маршрутах из-за высокой степени заполнения его интермедиатами с катализатором. Важно отметить, что численные значения констант скорости стадий отличаются от истинных значений констант, так как они основаны на

выбранной кинетической модели и используются исключительно для управления кинетикой процесса, а не для полного раскрытия механизма реакции. Анализ модели с помощью алгебры и численное изучение экспериментальных данных указывают на зависимость селективности дивинила от образования ацетальдегида и бутиленов:

скорость по 1,3-бутадиену

$$w_1 = r_{III} + r_V + r_{VII}$$

скорость превращения этанола

$$w = r_I + r_{II}$$

селективность по 1,3-бутадиену

$$S = \frac{w_1}{w} \cdot 100, \%$$

Отсюда следует, что формально селективность по дивинилу равна

$$S_1 = \frac{k_6(1 + X_4) + k_{15}X_2}{(k_2 + k_3)X} \cdot 100, \%$$

где X , X_2 и X_4 - концентрации (мольные доли) этанола, бутиленов и ацетальдегида. Таким образом, для управления селективностью процесса в данном случае необходимо учитывать 4 константы скорости (для стадий 1, 3, 6 и 15), а селективность зависит от концентраций этанола, этилена и ацетальдегида в системе. Важно отметить, что при более детальном анализе кинетических уравнений данная формула может быть уточнена. Кроме того, известно, что селективность процесса значительно зависит от конкурентной адсорбции ацетальдегида и бутаналя.

Решение прямой кинетической задачи оптимизации процесса

Инициированный процесс

Для расчета мольных долей веществ участников реакции на основе таблицы 4.7, необходимо знать значения скоростей потоков веществ в системе.

Таблица 4.7

Скорости потоков веществ в системе (с учетом воды в потоке на входе) 5
ключевых веществ участников реакции

T, °C	w ₀ -w, л/л с	w _i , л/л с							
		C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	H ₂ O	H ₂	Сумма, л/л с
		1	2	3	4	5			
380	0,140	0,0068	0,0076	0,027	0,0030	0,0009	0,068	0,011	0,264
390	0,131	0,0110	0,0084	0,028	0,0036	0,0008	0,078	0,015	0,276
400	0,109	0,0178	0,0098	0,031	0,0050	0,0008	0,098	0,024	0,295
410	0,095	0,0200	0,0095	0,034	0,0070	0,0008	0,105	0,028	0,299
420	0,093	0,0190	0,0090	0,041	0,0084	0,0011	0,102	0,029	0,303
380	0,200	0,0196	0,0079	0,034	0,0100	0,0020	0,107	0,032	0,413
390	0,193	0,0232	0,0085	0,033	0,0107	0,0028	0,117	0,037	0,425
400	0,177	0,0320	0,0090	0,029	0,0120	0,0028	0,132	0,043	0,437
410	0,160	0,0348	0,0100	0,033	0,0164	0,0024	0,141	0,053	0,451
420	0,155	0,0350	0,0102	0,039	0,0176	0,0015	0,151	0,053	0,462
380	0,372	0,0262	0,0090	0,044	0,0200	0,0008	0,142	0,047	0,661
390	0,361	0,0295	0,0101	0,044	0,0220	0,0005	0,151	0,052	0,670
400	0,340	0,0347	0,0118	0,044	0,0280	0,0009	0,165	0,064	0,688
410	0,313	0,0363	0,0160	0,044	0,0339	0,0011	0,177	0,071	0,692
420	0,288	0,0351	0,0180	0,050	0,0471	0,0012	0,184	0,083	0,706

По балансовому базису (1):

$$w_{H_2O} = 2(w_1 + w_2) + w_3 + w_5 + w_{H_2O}^0$$

$$w_{H_2O} = 2(w_1 + w_2) + w_3 + w_5 + w_{H_2O}^0$$

* в трех сериях экспериментов, варьируя объемную скорость $w_0 H_2O = (0,011; 0,016; 0,027)$ л/л с, соответственно, были рассчитаны значения потоков этанола 0,203; 0,305; 0,508 л/л с, с использованием следующей формулы:

$$w_{H_2O}^0 = w_0 \cdot \frac{0,05 \text{ л}}{0,95 \text{ л} \cdot \text{с}}$$

$$w_{H_2} = w_1 + w_4 + w_5$$

$$\sum w_i = (w_0 - w) + w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + w_5 + (w_{H_2O} + w_{H_2O}^0) + w_{H_2}$$

– сумма объемов потоков

В таблице 4.8 приведены мольные доли этанола, дивинила, бутиленов, этилена, ацетальдегида, бутаналь, воды и водорода в системе:

$$\text{Этанол} \quad X = \frac{w_0 - w}{\sum w_i}$$

$$\text{дивинил} \quad X_1 = \frac{w_1}{\sum w_i}$$

$$\text{бутилены} \quad X_2 = \frac{w_2}{\sum w_i}$$

$$\text{этилен} \quad X_3 = \frac{w_3}{\sum w_i}$$

$$\text{ацетальдегид} \quad X_4 = \frac{w_4}{\sum w_i}$$

$$\text{бутаналь} \quad X_5 = \frac{w_5}{\sum w_i}$$

$$\text{вода} \quad X_{H_2O} = \frac{w_{H_2O}}{\sum w_i}$$

$$\text{водород} \quad X_{H_2} = \frac{w_{H_2}}{\sum w_i}$$

Материальный баланс процесса

Таблица 4.8

Анализ селективности по результатам испытания процесса с инициатором
(0,5% H₂O₂)

G ₀ , г/л с	T, ° С	Конвер сия (α), %	Селективности, %					
			C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O	итого
			1	2	3	4	5	:
0,417	380	31,0	21,6	24,0	42,8	4,8	2,8	96,0
0,417	390	35,5	30,6	23,3	38,6	5,0	2,2	94,5
0,417	400	46,3	37,9	20,9	32,9	5,3	1,7	98,7
0,417	410	53,2	37,1	17,6	31,4	6,5	1,5	94,1
0,417	420	54,2	34,5	16,4	37,2	7,1	0,7	95,9
0,626	380	34,4	37,3	15,1	32,4	9,3	3,8	89,7
0,626	390	36,7	41,4	15,1	29,5	9,6	5,0	91,9
0,626	400	42,0	50,0	14,1	22,9	9,4	3,6	100,0
0,626	410	47,5	48,0	13,8	22,8	11,3	3,4	99,3
0,626	420	49,2	46,7	13,6	26,0	11,7	2,0	100,0
1,043	380	26,8	38,6	13,3	32,1	14,7	0,6	91,9
1,043	390	28,9	40,1	13,8	30,0	15,0	0,7	99,6
1,043	400	33,1	41,3	14,1	26,1	16,7	1,1	99,3
1,043	410	38,4	37,2	16,4	22,6	17,4	1,1	94,7
1,043	420	43,3	31,9	16,4	22,7	21,4	1,1	93,5

$$G_i = \alpha \cdot S_i \cdot G_0 \cdot \frac{1}{v_i} \frac{M_i}{46}, \frac{\text{г газа}}{\text{л кат с}}$$

$$G_0 = w_0 \frac{46}{22,4} \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

$$0,203 \text{ л/л с} = 0,417 \text{ г/л с}$$

$$0,305 \text{ л/л с} = 0,626 \text{ г/л с}$$

$$0,508 \text{ л/л с} = 1,043 \text{ г/л с}$$

$$G_1 = 0,0771 \text{ г/л с}$$

$$G_2 = 0,0225 \text{ г/л с}$$

$$G_3 = 0,0366 \text{ г/л с}$$

$$G_4 = 0,0236 \text{ г/л с}$$

$$G_5 = 0,0074 \text{ г/л с.}$$

Массовая секундная скорость образования суммы ключевых веществ составляет 0,1672 г/л с.

В данном опыте, массовая секундная скорость превращения этанола равна

$$G = \alpha \cdot G_0 = 0,2692 \text{ г/л} \cdot \text{с}$$

Разница между общей массовой превращаемостью этанола и массовым значением суммы ключевых веществ равна количеству массы, которая образуется в виде воды и водорода. Вычисление воды и водорода производится на основе стехиометрических балансовых уравнений параллельных маршрутов превращения этанола (1):

$$2C_2H_5OH = C_4H_6 + 2H_2O + H_2 \quad G_{H_2O} = 2G_1 \frac{18}{54} \quad G_{H_2} = G_1 \frac{2}{54}$$

$$2C_2H_5OH = C_4H_8 + 2H_2O \quad G_{H_2O} = 2G_2 \frac{18}{56}$$

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \quad G_{H_2O} = G_3 \frac{18}{28}$$

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \quad G_{H_2} = G_4 \frac{2}{44}$$

$$2C_2H_5OH = C_4H_8O + H_2O + H_2 \quad G_{H_2O} = 2G_5 \frac{18}{72} \quad G_{H_2} = G_5 \frac{2}{72}$$

В итоге вода образуется в количестве

$$\sum G_{H_2O} = 36 \left(\frac{G_1}{54} + \frac{G_2}{56} + \frac{G_5}{72} \right) + G_3 \frac{18}{28} = 36(0,001428 + 0,0004 + 0,0001) + 0,0236$$

$$= 0,093 \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{с}},$$

а водород

$$\sum G_{H_2} = 2 \left(\frac{G_1}{54} + \frac{G_4}{44} + \frac{G_5}{72} \right) = 2(0,001428 + 0,00054 + 0,0001) = 0,002$$

итого: $0,1672 + 0,093 + 0,002 = 0,2622$

$$\frac{0,2622}{G} \cdot 100 = \frac{0,2622}{0,2692} \cdot 100 = 97,4\%$$

что в пределах допустимого отклонения. Для полного баланса должна быть учтена вода в исходном сырье ($G_{H_2O}^0 \cong G_0 0,95$)

Теперь, после полного анализа материального баланса и кинетических закономерностей, можно приступить непосредственно к решению обратной кинетической задачи – поиску кинетических констант, исходя из матриц коэффициентов стехиометрического базиса и чисел оборотов стадийной схемы.

Исходными данными для решения задачи являются наблюдаемые значения мольных концентраций веществ участников реакции, селективности и скорости образования ключевых веществ. Для каждого катализатора при одной температуре производится поиск кинетических констант, затем сопоставлением численных значений констант определяются энергии активации по маршрутам. Аналоговая задача конструирования модели осуществляется исходя из стехиометрического базиса и стадийной схемы, в которой отмечены медленные стадии процесса. В соответствии с принятым стехиометрическим базисом и итоговыми кинетическими маршрутами, наблюдаемые скорости по ключевым веществам выражаются через скорости по маршрутам.

$$w = -r_I - r_{II} \quad \text{этанол}$$

$$w_1 = r_{III} + r_V + r_{VII} \quad \text{дивинил}$$

$$w_2 = r_{VI} - r_{VII} \quad \text{бутилены}$$

$$w_3 = r_I - r_{III} - r_{IV} - 2r_{VI} \quad \text{этилен}$$

$$w_4 = r_{II} - r_{III} - r_{IV} - 2r_V \quad \text{ацетальдегид}$$

$$w_5 = r_{IV} \quad \text{бутаналь}$$

Балансовое условие по стехиометрии:

$$\sum w_i = w + 2(w_1 + w_2 + w_5) + w_3 + w_4 = 0$$

Используем для расчета выражения (8):

$$S_i = \frac{r_3 + r_4 + r_7}{r_1 + r_2} \cdot 100, \% \quad (8)$$

В общем виде задача моделирования кинетики решается следующим образом, изложенным ниже.

*Общие принципы моделирования кинетики процесса в реакции
получения 1,3 – бутадиена по Лебедеву*

Вариант механизма	пример 1 (формальная кинетика)
I $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r_1 = k_1X$
II $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	$r_2 = k_3X$
III $CH_3CHO + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$	$r_3 = k_5X_3X_4$
IV $CH_3CHO + C_2H_4 \rightarrow C_4H_8O$	$r_4 = k_8X_3X_4$
V $2CH_3CHO + H_2 \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O$	$r_5 = k_{12}X_4^2$
VI $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	$r_6 = k_{13}X_3^2$
VII $C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$	$r_7 = k_{15}X_2$

Таблица 4.9

Матрица стехиометрических уравнений итоговых кинетических маршрутов
(ранг матрицы – число не равных нулю миноров – равен 5)

Маршруты	Вещества					
	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C ₄ H ₈ O
I	-1	0	0	1	0	0
II	-1	0	0	0	1	0
III	0	1	0	-1	-1	0
IV	0	0	0	-1	-1	1
V	0	1	0	0	-2	0
VI	0	0	1	-2	0	0
VII	0	1	-1	0	0	0

Более детальный механизм и кинетика процесса представляются с помощью стадийной схемы

Таблица 4.10

Стадийная схема процесса превращения этанола на $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Стадии		Стехиометрические числа стадий по маршрутам						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
1*	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0	0	0	0
2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Z}$	1	0	0	0	0	-1	0
3*	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ZH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{H}_2$	0	1	0	0	0	0	0
4	$\text{CH}_3\text{CHOZH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{ZH}$	0	1	-1	0	-1	0	0
5*	$\text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	1	0	0	0	0
6	$\text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{ZH}$	0	0	1	0	1	0	0
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{ZO}$	0	0	0	1	0	0	0
8*	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4\text{ZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OZO}$	0	0	0	1	0	0	0
9	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{ZO}$	0	0	0	1	0	0	0
10	$\text{CH}_3\text{CHOZH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHOZH}$	0	0	0	0	1	0	0
11	$\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHOZH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	1	0	0
12*	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOZH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{ZH} + \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	1	0	0
13*	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Z}$	0	0	0	0	0	1	0
14	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{Z}$	0	0	0	0	0	1	-1
15*	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Z} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{Z} + \text{H}_2$	0	0	0	0	0	0	1
16	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Z} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{Z}$	0	0	0	0	0	0	1

В стационарных условиях достигается равновесное состояние системы, и, в соответствии с принципом микроскопической обратимости стадий, имеем:

$$[\text{Z}] + [\text{C}_2\text{H}_4\text{Z}] + [\text{C}_4\text{H}_8\text{Z}] + [\text{C}_4\text{H}_6\text{Z}] = 1$$

$$[\text{ZH}] + [\text{CH}_3\text{CHOZH}] + [\text{C}_4\text{H}_6\text{ZH}] + [\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHOZH}]$$

$$+ [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOZH}] = 1$$

$$[\text{ZO}] + [\text{C}_2\text{H}_4\text{ZO}] + [\text{C}_4\text{H}_8\text{OZO}] = 1$$

$$\begin{aligned}\frac{d[ZH]}{d\tau} &= -k_3X[ZH] + k_4[CH_3CHOZH] - k_{-4}X_5[ZH] + k_6[C_4H_6ZH] \\ &\quad - k_{-6}X_1[ZH] = 0\end{aligned}$$

$$\frac{d[ZH]}{d\tau} = -k_3X[ZH] + k_4[CH_3CHOZH] - k_{-4}X_5[ZH] + k_6[C_4H_6ZH] - k_{-6}X_1[ZH] = 0$$

$$\frac{d[ZO]}{d\tau} = -k_7X_3[ZO] + k_9[C_4H_8OZO] - k_{-9}X_4[ZO] = 0$$

$$\frac{d[ZO]}{d\tau} = -k_7X_3[ZO] + k_9[C_4H_8OZO] - k_{-9}X_4[ZO] = 0$$

$$\begin{aligned}\frac{d[Z]}{d\tau} &= -k_1X_1[Z] + k_2[C_2H_4Z] - k_{-2}X_3[Z] + k_{14}[C_4H_8Z] - k_{-14}X_2[Z] \\ &\quad + k_{16}[C_4H_6Z] = 0\end{aligned}$$

$$\frac{d[Z]}{d\tau} = -k_1X_1[Z] + k_2[C_2H_4Z] - k_{-2}X_3[Z] + k_{14}[C_4H_8Z] - k_{-14}X_2[Z] + k_{16}[C_4H_6Z] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_6Z]}{d\tau} = k_{15}[C_4H_8Z] - k_{16}[C_4H_6Z] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_6Z]}{d\tau} = k_{15}[C_4H_8Z] - k_{16}[C_4H_6Z] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_8Z]}{d\tau} = k_{13}X_3[C_2H_4Z] - k_{14}[C_4H_8Z] + k_{-14}X_2[Z] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_8Z]}{d\tau} = k_{13}X_3[C_2H_4Z] - k_{14}[C_4H_8Z] + k_{-14}X_2[Z] = 0$$

$$\frac{d[C_2H_4Z]}{d\tau} = k_1X_1[Z] - k_2[C_2H_4Z] + k_{-2}X_3[Z] - k_{13}X_3[C_2H_4Z] = 0$$

$$\frac{d[C_2H_4Z]}{d\tau} = k_1X_1[Z] - k_2[C_2H_4Z] + k_{-2}X_3[Z] - k_{13}X_3[C_2H_4Z] = 0$$

$$\begin{aligned}\frac{d[C_4H_6ZH]}{d\tau} &= k_5X_3[CH_3CHOZH] - k_6[C_4H_6ZH] + k_{-6}X_1[ZH] \\ &\quad + k_{12}[CH_3CH = CHCHOZH][H_2] = 0\end{aligned}$$

$$\frac{d[C_4H_6ZH]}{d\tau} = k_5X_3[CH_3CHOZH] - k_6[C_4H_6ZH] + k_{-6}X_1[ZH] + k_{12}[CH_3CH = CHCHOZH][H_2] = 0$$

$$\frac{d[CH_3CHOZH]}{d\tau} = k_3X[ZH] - k_4[CH_3CHOZH] + k_{-4}X_5[ZH] - k_5X_3[CH_3CHOZH] - k_{10}X_4[CH_3CHOZH] = 0$$

$$\frac{d[CH_3CHOZH]}{d\tau} = k_3X[ZH] - k_4[CH_3CHOZH] + k_{-4}X_5[ZH] - k_5X_3[CH_3CHOZH] - k_{10}X_4[CH_3CHOZH] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_8OZO]}{d\tau} = k_8X_4[C_2H_4ZO] - k_9[C_4H_8OZO] + k_{-9}X_4[ZO] = 0$$

$$\frac{d[C_4H_8OZO]}{d\tau} = k_8X_4[C_2H_4ZO] - k_9[C_4H_8OZO] + k_{-9}X_4[ZO] = 0$$

$$\frac{d[C_2H_4ZO]}{d\tau} = k_7X_3[ZO] - k_8X_4[C_2H_4ZO] = 0$$

$$\frac{d[C_2H_4ZO]}{d\tau} = k_7X_3[ZO] - k_8X_4[C_2H_4ZO] = 0$$

Путем использования алгоритма расчета исключаем концентраций интермедиатов из указанных выше условий стационарности решением системы уравнений. Что позволяет получить соотношения между наблюдаемыми значениями концентраций и константами скоростей отдельных стадий. В результате, с учетом медленных стадий, составляются уравнения, которые связывают скорости по маршрутам и концентрации, то есть кинетические уравнения. Для проверки точности расчетов и сопоставления с экспериментальными значениями скоростей, а также для расчета констант, мы используем уравнения, вытекающие из стехиометрического базиса маршрутов. Это включает в себя матрицу стехиометрических коэффициентов итоговых маршрутов:

$w = -r_1 - r_2$	этанол
$w_1 = r_3 + r_5 + r_7$	дивинил
$w_2 = r_6 - r_7$	бутилены
$w_3 = r_1 - r_3 - r_4 - 2r_6$	этилен
$w_4 = r_2 - r_3 - r_4 - 2r_5$	ацетальдегид
$w_5 = r_4$	бутаналь

$$\sum w_i = w + 2(w_1 + w_2 + w_5) + w_3 + w_4 = 0$$

Альдоль и кротиловый спирт рассматриваются как боденштейновские продукты и служат в качестве интермедиатов. В газовой фазе их концентрация не изменяется, так как скорость накопления этих интермедиатов равна нулю. Единственная скорость, которая может быть наблюдаема непосредственно в эксперименте и соответствует нашей модели, - это скорость образования бутаналя. Следовательно, оценить константу скорости образования бутаналя (k_8) в стадийной схеме довольно просто. Остальные скорости по маршрутам могут быть рассчитаны, определив константы скоростей выбранных медленных стадий и решив уравнения, которые вытекают из условий стационарности системы. Из наблюдаемой скорости четвертого маршрута образования бутаналя ($w_5 = r_4$) мы можем предварительно оценить кинетическую константу, которая численно равна константе восьмой стадии (k_8).

$$k_8 = \frac{w_5}{X_3 X_4};$$

$$k_8 = \frac{w_5}{X_3 X_4}$$

Медленными (определяющими) стадиями реакции являются стадии 1, 3, 5, 8, 12, 13 и 15, так как именно в них происходит разрыв С-Н связи. Вначале численные значения констант оцениваются с использованием специального алгоритма в затравочном опыте. Затем путем расчета по этим значениям и концентрациям при той же температуре в двух других опытах с разными объемными скоростями мы пытаемся получить численные значения скоростей для сравнения. Если модель неудовлетворительно описывает экспериментальные данные, то пробуем ввести в уравнения Ленгмюра знаменатель с концентрацией ацетальдегида при его высоких степенях заполнения поверхности:

все константы делятся на bX_4 , где b равно 1 в затравочном опыте

$$r_1 = \frac{k_1 X}{b X_4}; \quad r_2 = \frac{k_3 X}{b X_4}; \quad r_3 = \frac{k_5 X_3}{b}; \quad r_4 = \frac{k_8 X_3}{b}; \quad r_5 = \frac{k_{12} X_4}{b}; \quad r_6 = \frac{k_{13} X_3^2}{b X_4};$$

$$r_7 = \frac{k_{15} X_2}{b X_4}$$

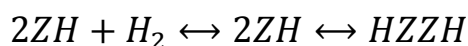
$$k_1^\bullet = \frac{k_1}{b}; \quad k_2^\bullet = \frac{k_2}{b}; \quad k_5^\bullet = \frac{k_5}{b}; \quad k_8^\bullet = \frac{k_8}{b}; \quad k_{12}^\bullet = \frac{k_{12}}{b}; \quad k_{13}^\bullet = \frac{k_{13}}{b}; \quad k_{15}^\bullet = \frac{k_{15}}{b}$$

можно рассмотреть, как псевдоконстанты по семи итоговым стехиометрическим маршрутам.

Можно рассмотреть псевдоконстанты для семи итоговых стехиометрических маршрутов. Однако, такой упрощенный подход не обеспечивает адекватного описания кинетических закономерностей. Адсорбционные коэффициенты классифицируются в зависимости от типа центров, существующих в трех вариантах, связанных с окислительным состоянием поверхности (дальнейшее обсуждение приведено ниже).

Обсуждение механизма реакции на основе кинетических данных

При анализе механизма следует учесть следующие факторы. При наличии образующегося водорода в системе возникает равновесная стадия

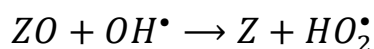
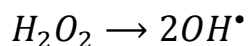


Присутствие данного типа двойного восстановленного центра вызывает конкурентную адсорбцию ацетальдегида и бутанала, что отражается в кинетических выражениях скоростей по маршрутам, протекающим на этом типе центра ZH.

$$r_2 = \frac{k_3 X}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}; \quad r_3 = \frac{k_5 X_3}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}; \quad r_5 = \frac{k_{12} X_4^2}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}$$

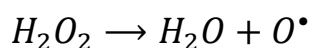
Конкурентная адсорбции ацетальдегида с бутаналем во многом отражается на селективности протекания реакции. Наличие домена $-O-Al-OH$ отражено в механизме реакции центром ZO, на котором происходит образование бутанала.

Центр ZO претерпевает модификацию под воздействием молекул пероксида водорода



При инициировании процесса пероксидом водорода происходят следующие изменения. Высвободившийся центр Z, который отвечает за протекание целевых превращений, ускоряет их ход, а частица $HO_2^\bullet$ инициирует процесс образования дивинила. В результате этого снижается выход бутаналя и повышается селективность процесса по дивинилу. Таким образом, инициирование процесса пероксидом водорода приводит к уменьшению доли поверхностных центров ZO, что ведет к снижению концентрации бутаналя, который конкурирует со сдвоенными восстановленными центрами типа ZH за место на поверхности. Из стадийной схемы видно, что в этом случае протекание стадии 7, за которой следует стадия 8, определяющая скорость образования бутаналя по четвертому наблюдаемому маршруту реакции, блокируется. В стадийной схеме присутствуют пять равновесных десорбционных стадий выхода продуктов в газовую фазу, из которых три происходят в центре Z. Скорость их протекания определяется наиболее медленной стадией выхода ацетальдегида в газовую фазу. Однако опыт показывает, что ацетальдегид сильно адсорбируется на поверхности, поэтому необходимо включать ленгмюровский знаменатель в кинетические выражения для учета этого эффекта. Как видно из полученных данных в табл. 2 и 4, оптимум температуры при переходе к инициированному пероксидом водорода процессу смещается на 10° , от 410 до 400°C . При этом изменяется и распределение концентраций в системе в пользу повышения селективности процесса по дивинилу (от 43 до 50%). Относительно теоретического выхода на разложенный этанол (58,7%), селективность за счет инициирования процесса пероксидом водорода возрастает от 73 до 85%. Эти экспериментально установленные факты объясняются снижением

активационного барьера и ускорением медленных стадий, ответственных за образование 1,3-бутадиена. Полученный эффект снижения энергии активации и повышения селективности процесса мы связываем с наличием в системе радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $^\bullet\text{HO}_2$, инициирующих целевые маршруты образования дивинила и снижающих энергию их активации медленных стадий, ответственных за их протекание. Анализ сопряжения стадий радикализации пероксида водорода. Как указано в таблицах 2 и 4, данные показывают смещение оптимальной температуры при переходе к инициированному процессу пероксидом водорода на 10°C , с 410°C до 400°C . Вместе с этим изменяется распределение концентраций в системе в пользу повышения селективности процесса по 1,3-бутадиену (с 43% до 50%). По отношению к теоретическому выходу на разложенный этанол (58,7%), селективность увеличивается от 73% до 85% благодаря инициированию процесса пероксидом водорода. Эти экспериментальные факты объясняются снижением активационного барьера и ускорением медленных стадий, ответственных за образование 1,3-бутадиена. Полученный эффект снижения энергии активации и повышения селективности процесса связан с наличием радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $^\bullet\text{HO}_2$ в системе, которые инициируют целевые маршруты образования дивинила и снижают энергию активации медленных стадий, отвечающих за эти процессы. Анализ связанных стадий радикализации пероксида водорода подтверждает данное объяснение



Обнаружение трех функций пероксида водорода в отношении основного процесса позволило установить следующее:

Инициирующая функция (с участием радикалов $\text{HO}_2^\bullet$)

Функция модификации поверхности (с участием радикалов $\text{OH}^\bullet$)

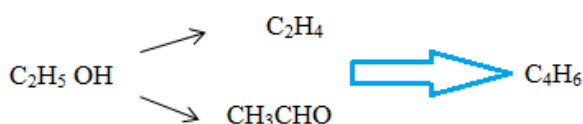
Регенерирующая функция (с участием радикала $\text{O}^\bullet$)

Необходимо отметить, что полное понимание влияния пероксида водорода может быть достигнуто путем сравнения констант, определяющих

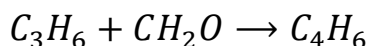
медленные стадии, как для обычного, так и для инициированного процесса. Ожидается снижение активационного барьера для целевых стадий, уменьшение константы скорости для стадии 8, которая отвечает за образование бутаналя по четвертому маршруту, и в целом увеличение селективного вклада ключевых стадий, отвечающих за образование дивинила. Результатом действия инициатора будет повышение селективности процесса и увеличение его скорости при низких энергозатратах. В заключении приводятся рекомендации для работы с программами расчета кинетических параметров в Excel на основе изложенного материала.

4.2 . Кинетические закономерности превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен

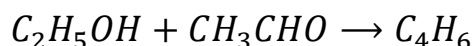
Было исследованы кинетические закономерности и представлен механизм, включающий три параллельных маршрута, для образования 1,3-бутадиена при каталитической конверсии диметилового эфира (ДМЭ) на катализаторе ZnO/ γ -Al₂O₃/Al. Первый маршрут включает превращение ДМЭ в этанол, а затем параллельное превращение этанола в ацетальдегид и этилен [212-215].



Второй маршрут включает последовательное взаимодействие формальдегида и пропилена, образующихся в процессе превращения ДМЭ, с последующей конденсацией по Принсу, в результате которой образуется 1,3-бутадиен.



Альдольная конденсация ацетальдегида с этиловым спиртом:



На основе вычисленных кинетических параметров был определен механизм образования 1,3-бутадиена, и было показано, что экспериментальные данные согласуются с кинетической моделью.

Исследование кинетических закономерностей превращения ДМЭ проводилось на безградиентной установке в реакторе с виброожиженным слоем сферического контакта. Реактор и отдельные компоненты установки работали при повышенном давлении (до 1,5 МПа) и были изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Компонентный состав катализатора определялся с использованием хроматографического метода (хроматограф марки "Кристаллюкс-4000М", колонки длиной 3 м, заполненные фазой Porapak Q), а его количество рассчитывалось методом внутреннего стандарта.

В качестве исходных данных для расчета значений скорости суммарного и частных превращений ДМЭ использовалась выборка результатов хроматографического анализа компонентного состава катализаторов при варьировании температуры реакции в диапазоне 643-693 К, объемной скорости подачи ДМЭ (GHSV) = 100-190 ч⁻¹, мольном отношении азот: сырье = 1-10:1, концентрации пероксида водорода от 0 до 2 % масс. приведено в таблице 4.11

Для расчета скоростей суммарного и частных превращений ДМЭ использовалась выборка результатов хроматографического анализа компонентного состава катализаторов при изменении температуры реакции в диапазоне от 643 до 693 К, объемной скорости ДМЭ (GHSV) от 100 до 190 ч⁻¹, мольном отношении азота к сырью от 1:1 до 10:1, и концентрации пероксида водорода от 0 до 2% масс. Эти данные представлены в таблице 33. В указанном диапазоне изменения условий реакции была исследована кинетическая область превращений, что подтверждалось постоянством значений скорости суммарного превращения ДМЭ и избирательностью основных и побочных продуктов при изменении состава катализатора и скорости потока реагентов. Кинетическая установка позволяла рассчитывать скорости образования и превращения ключевых компонентов реакции в алгебраической форме с использованием следующей формулы:

$$\pm W_i = \frac{\Delta n_i}{G \cdot S_{уд} \cdot \Delta \tau}$$

В уравнении, где W_i - обозначает скорость образования или расхода соответствующего компонента или продукта реакции, нормированную к единице поверхности образца катализатора; G – представляет собой массу использованного катализатора (в граммах); $S_{уд}$ -представляет удельную поверхность катализатора (в метрах квадратных на грамм); $\Delta \tau = \tau_{нач} - \tau_{кон}$ – обозначает время накопления катализата после достижения стационарного режима работы установки; Δn_i – обозначает изменение числа моль i -го вещества, произошедшее в течение эксперимента $\Delta \tau$.

Таблица 4.11

Зависимость скорости суммарного превращения ДМЭ в присутствии ZnO/ γ -Al₂O₃/Al катализатора и избирательности по продуктам реакции (S_i) от объемной скорости подачи ДМЭ, при варьировании температуры реакции в области 653-693 К.

GHSV ч-1	Скорость суммарного превращения $W_{\text{моль}}^{\Sigma}$ /м ² * час	ДМЭ, Х, %	Избирательность, S %								
			Бута- диен	Н- бути- лены	Эта- нол	Ацеталь- дегид	Этилен	Про- пилен	Диэтило- вый эфир	Формаль- дегид	CO+CH ₄
653 K											
100	3.12*10 ⁻⁵	44.0	19.3	0	4.54	0	10.0	0	0	0.34	4.3
150	3.62*10 ⁻⁵	34.0	20.0	3.0	5.9	0.44	33.5	2.9	4.6	0.29	6.1
190	4.05*10 ⁻⁵	30.0	19.2	3.3	8.3	0.23	38.8	2.3	4.0	0.27	7.0
673 K											
100	3.41*10 ⁻⁵	48.0	20.0	0	27.1	0	19.6	0	0	0.52	19.4
150	4.05*10 ⁻⁵	38.0	20.2	3.8	4.3	0.5	28.3	3.4	3.9	0.40	19.3
190	4.72*10 ⁻⁵	35.0	18.3	12.0	2.86	0.29	27.8	2.86	2.2	0.34	21.0
693 K											
100	3.80*10 ⁻⁵	53.5	19.4	3.7	15.9	0	18.9	0	0.2	0.37	17.2
150	4.58*10 ⁻⁵	43.0	19.5	9.3	0.42	0.42	24.0	3.2	3.5	0.19	29.6
190	5.13*10 ⁻⁵	38.0	18.9	11.8	0.23	0.23	21.7	3.15	1.3	0.16	31.3

Согласно предложенным стадийным схемам превращения ДМЭ в исследуемых условиях, реакцию можно описать следующими независимыми (базисными) маршрутами, как указано в таблицах 4.12 (а, б, в).

Таблица 4.12 (а)

Матрицы стехиометрических коэффициентов базисных маршрутов превращения ДМЭ.

Первый вариант механизма

Маршрут	Компоненты реакции									
	ДМЭ	Этанол	Этилен	Формаль-дегид	Ацеталь-дегид	Бутилены	Пропилен	Бутадиен	ДЭЭ	Метан
N ₁	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	1
N ₂	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₃	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
N ₅	0	0	0	-1	0	0	-1	1	0	0
N ₆	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
N ₇	0	0	-2	0	0	1	0	0	0	0
N ₈	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0

Таблица 4.12 (б)

Второй вариант механизма

Маршрут	Компоненты реакции									
	ДМЭ	Этанол	Этилен	Формаль-дегид	Ацеталь-дегид	Бутилены	Пропилен	Бутадиен	ДЭЭ	Метан
N ₁	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	1
N ₂	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₃	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₄	0	-1	1	0	0	0	0	1	0	0
N ₅	0	0	0	0	0	1	0	0	-1	0
N ₆	0	0	-1	0	-1	0	0	1	0	0
N ₇	0	0	0	0	0	1	1	0	-1	0
N ₈	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	1

Таблица 4.12 (в)

Третий вариант механизма

Маршрут	Компоненты реакции									
	ДМЭ	Этанол	Этилен	Формаль-дегид	Ацеталь-дегид	Бутилены	Пропилен	Бутадиен	ДЭЭ	Метан
N ₁	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	1
N ₂	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₃	0	-1	0	0	1	0	0	0	1	0
N ₄	0	0	1	0	-2	0	0	1	0	0
N ₅	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
N ₆	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₇	0	0	0	0	0	0	1	0	-1	0
N ₈	0	0	-2	0	0	1	0	0	0	0

При составлении матриц стехиометрических коэффициентов продуктов превращения ДМЭ (монооксид углерода, вода и водород) не рассматривались в качестве ключевых компонентов. Это связано с тем, что они стехиометрически связаны с превращением диэтилового эфира и этилового спирта, которые уже учтены в матрицах. Поэтому при учете скоростей суммарного превращения ДМЭ и скоростей накопления ключевых продуктов реакции эти продукты не учитывались в расчетах. Существенным отличием предложенных стадийных механизмов суммарного и частных превращений ДМЭ является представление о маршруте образования целевого продукта - бутадиена. Было принято во внимание равновероятное превращение пропилена и формальдегида в бутадиен (первый вариант механизма), а также этилена и ацетальдегида (второй и третий варианты механизма). Для вывода уравнений скоростей по маршрутам, использующим парциальные давления реагентов, был использован алгоритм, предложенный М.И. Темкиным [217]. Согласно этому алгоритму, скорость реакции по Ni-маршруту может быть выражена следующим образом:

$$r^{Ni} = \frac{r_{S1} \cdot r_{S2} \cdots r_{Sm} - r_{-S1} \cdot r_{-S2} \cdots r_{-Sm}}{\sigma_{S1} \cdot r_{S2} \cdots r_{Sm} + r_{-S1} \cdot \sigma_{S2} r_{S3} \cdots r_{Sm} + \cdots + r_{S1} \cdot r_{-S2} \cdots r_{-S_{n-1}} \cdot \sigma_{Sm}}$$

где r_{S1-Sm} и r_{-S1-Sm} - скорости стадий, составляющих рассматриваемый маршрут в прямом и обратном направлении; $\sigma_{S1} - \sigma_{Sm}$ - стехиометрические коэффициенты соответствующих стадий. При выводе кинетических уравнений для каждого из рассматриваемых маршрутов реакций, стадия изомеризации ДМЭ в этанол на поверхности ZnO/ γ -Al₂O₃/Al катализатора была принята в качестве ограничивающей. На основании решения (3) относительно последовательности стадий, составляющих маршруты (N1-N8) для первого, второго и третьего вариантов механизма, с учетом адсорбционного равновесия поверхностных концентраций компонентов реакции от их концентрации в газовой фазе (с учетом модели Ленгмюра), были получены три варианта систем уравнений для наблюдаемых скоростей расходования, образования и накопления ключевых компонентов при конверсии ДМЭ в присутствии катализатора ZnO/ γ -Al₂O₃/Al. С учетом выражения для эффективной константы скорости по соответствующему реакционному маршруту:

$$k_{эфф}^{Ni} = \sigma_i \cdot k_{Ni} \cdot K_i$$

где k_{Ni} – константа скорости лимитирующей стадии в маршруте Ni ; K_i – константа адсорбционного равновесия i – компонента; σ_i – стехиометрические коэффициенты по реакционным маршрутам, на основании приведенной матрицы реализован компьютерный программный комплекс для решения обратной задачи кинетики превращения ДМЭ [219]. На основе представленной матрицы (таблица 2) был разработан компьютерный программный комплекс для решения обратной задачи кинетики превращения ДМЭ. Для оценки параметров уравнений кинетических моделей предполагается аррениусовская зависимость скоростных констант реакций:

$$k_i = k_0^i \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

и констант адсорбционного равновесия:

$$K_i = K_0^i \cdot e^{\frac{Q_i}{RT}}$$

где k_0^i и K_0^i – предэкспоненциальные множители реакционных констант и констант адсорбционного равновесия; E_i и Q_i – кажущиеся значения энергии активации наблюдаемых превращений и теплоты адсорбции компонентов, осуществлялась на основе массива экспериментальных данных – варьирования объемной скорости потока реагентов (условного времени контакта), при температуре, 653, 673 и 693К, приведенных в таблице 4.11. Задача определения кинетических параметров реакции сводилась к поиску минимума функции многих переменных (энергетических параметров):

$$\{f(x)/x \in R\}$$

при наличии линейных и нелинейных ограничений в виде равенств:

$$h_i(x) = 0, i=1, \dots, m$$

(p-m) линейных и (или) нелинейных ограничений в виде неравенств:

$$g_i(x) \geq 0, i=m+1, \dots, p$$

где R – область пространства переменных, для которых выполнялись условия

(8) и (9)

$$R = \left\{ \frac{X}{h_1(x)} = 0, g_i(X) \geq 0 \text{ для всех } i \right\}$$

Для решения упомянутой экстремальной задачи были использованы методы скользящего допущения и Пауэлла на компьютерной системе. В качестве критерия оптимизации применялась функция, основанная на среднеквадратичных отклонениях между экспериментально наблюдаемыми значениями скоростей превращения и накопления ключевых компонентов реакции (из таблицы), и значениями, рассчитанными на основе уравнений моделей:

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{W_{ij}^{\text{эксп}} - W_{ij}^{\text{расч}}}{W_{ij}^{\text{эксп}}} \right]^2$$

Исходя из численных значений критерия F, приведенных в таблице 4.13, можно сделать вывод, что первая и третья кинетические модели, соответствующие первому и третьему вариантам постулируемого механизма реакции, не удовлетворяют требованиям и можно считать их неприемлемыми. Здесь n обозначает число экспериментов в массивах данных, а m - число откликов.

Таблица 4.13

Значения функций среднеквадратичных отклонений между экспериментально наблюдаемыми и рассчитанными по уравнениям кинетических моделей скоростями

Вариант модели	Значение F- критерия
Первый вариант механизма реакции	16.70
Второй вариант механизма реакции	5.45
Третий вариант механизма	34.16

Таким образом, итоговая система кинетических уравнений, выведенных на основе второго варианта механизма реакции, может быть представлена как

$$\begin{aligned}
 -W_{\text{ДМЭ}}^{\Sigma} &= \frac{k_{\text{эфф}}^1 \cdot P_{\text{ДМЭ}}}{1 + K_{\text{ДМЭ}} \cdot P_{\text{ДМЭ}}} \\
 W_{\text{Эта}} &= \frac{k_{\text{эфф}}^1 \cdot P_{\text{ДМЭ}}}{1 + K_{\text{ДМЭ}} \cdot P_{\text{ДМЭ}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{0.5k_{\text{эфф}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^4 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^8 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} \\
 W_{\text{ДЭЭ}} &= \frac{0.5k_{\text{эфф}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^5 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^7 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} \\
 W_{\text{АА}} &= \frac{k_{\text{эфф}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2} \\
 W_{\text{Бут}} &= \frac{k_{\text{эфф}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2} \\
 W_{\text{Этил}} &= \frac{k_{\text{эфф}}^4 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{эфф}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2}
 \end{aligned}$$

$$W_{\text{Проп}} = \frac{k_{\text{эфф}}^7 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}$$

$$W_{\text{Бутилены}} = \frac{k_{\text{эфф}}^5 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}$$

$$W_{\text{ФА}} = \frac{k_{\text{эфф}}^8 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}}$$

В приведенной системе уравнений:

$-W_{\text{ДМЭ}}^{\Sigma}$ – скорость суммарного превращения диметилового эфира;

$W_{\text{Эта}}$ – скорость накопления этилового спирта;

$W_{\text{ДЭЭ}}$ – скорость накопления диэтилового эфира;

$W_{\text{АА}}$ – скорость накопления ацетальдегида;

$W_{\text{Бут}}$ – скорость образования бутадиена;

$W_{\text{Этил}}$ – скорость накопления этилена;

$W_{\text{Проп}}$ – скорость образования пропилена;

$W_{\text{Бутилены}}$ – скорость образования бутиленов;

$W_{\text{ФА}}$ – скорость образования формальдегида;

$k_{\text{эфф}}^i$ – эффективные значения констант скоростей по реакционным маршрутам;

K_i и P_i – константы адсорбционного равновесия и парциальные давления реакционных компонентов.

При минимизации функции (11) и использовании кинетической модели (12), соответствующей второму варианту 8-маршрутного механизма, среднеквадратичные отклонения между рассчитанными значениями скоростей реакций и их экспериментальными значениями оставались в пределах допустимой погрешности эксперимента. Для суммарного превращения ДМЭ отклонение составляло не более 5%, для накопления этилового спирта – не более 5%, бутадиена – не более 8%, диэтилового эфира – не более 7%, ацетальдегида – не более 8%, формальдегида – не более 11%, и пропилена – не более 6%. Таким образом, система кинетических уравнений

(12), разработанная на основе предложенного механизма превращения ДМЭ в присутствии катализатора $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, удовлетворительно описывает экспериментальные данные и может быть использована для моделирования реакционного оборудования и оптимизации процесса. Результаты расчета параметров кинетической модели представлены в таблице 4.14

Таблица 4.14

Результаты расчета параметров кинетической модели превращения ДМЭ в присутствии $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатор

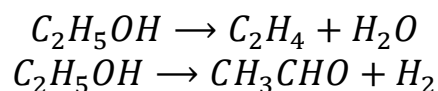
Константы	Размерность	$\text{Lg}k_0$	Е кДж/моль	Q кДж/моль
$k_{\text{эфф}}^1$	моль/м ² *ч*атм	9.878	120.7	
$k_{\text{эфф}}^2$	моль/м ² *ч*атм	10.213	124.3	
$k_{\text{эфф}}^3$	моль/м ² *ч*атм	11.435	131.5	
$k_{\text{эфф}}^4$	моль/м ² *ч*атм	12.141	134.0	
$k_{\text{эфф}}^5$	моль/м ² *ч*атм	10.578	127.7	
$k_{\text{эфф}}^6$	моль/м ² *ч*атм	12.565	137.2	
$k_{\text{эфф}}^7$	моль/м ² *ч*атм	8.452	118.7	
$k_{\text{эфф}}^8$	моль/м ² *ч*атм	8.768	119.3	
$K_{\text{ДМЭ}}$	атм ⁻¹	-0.832		43.6
$K_{\text{Эта}}$	атм ⁻¹	-1.233		32.2
$K_{\text{ДЭЭ}}$	атм ⁻¹	-1.435		29.3
$K_{\text{АА}}$	атм ⁻¹	-0.624		52.6
$K_{\text{Этил}}$	атм ⁻¹	-0.723		48.7

4.3. Квантово-химический и термодинамический анализ молекул, радикалов реакции превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен

В последние десятилетия наблюдается рост интереса к применению квантово-химических методов, которые дополняют и подтверждают экспериментальные результаты, включая методы физико-химического

анализа, такие как рентгенфлуоресцентный анализ (РФА), рентгенфотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Квантово-химический и термодинамический методы анализов основаны на изучении геометрических, энергетических и тепловых характеристик и реакционной способности молекулы, а также взаимодействия молекулы с поверхностью катализатора в рамках катализа, учитывая его структуру. Квантово-химическим методом также можно оценить стабильность образованных радикалов или катализаторов, созданных *in situ*, во времени и пространстве [219-221]. Например, в работе [222] были проведены квантово-химические анализы для оценки энергетических характеристик процессов дегидратации и дегидрирования этанола. С использованием функционала плотности в валентно-расщепленном базисе B3LYP/6-31g(d,p) была определена энергетически наиболее выгодная реакция. Также были выявлены энергии переходных состояний молекулы H_2O_2 при ее распаде на различные соединения, что позволило прогнозировать поведение сорбционных структур радикалов на поверхности катализатора $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для изучения энергетических характеристик процесса были исследованы следующие реакции с использованием методов квантовой химии:



Исходя из результатов квантово-химических расчетов, можно сделать вывод, что реакция превращения этанола в этилен и воду является энергетически более предпочтительной (с энергией активации $E_{\text{ак}} = 64.3$ ккал/моль и изменением энтальпии $\Delta H = 20.5$ ккал/моль) по сравнению с реакцией образования ацетальдегида и водорода (с энергией активации $E_{\text{ак}} = 83.8$ ккал/моль и изменением энтальпии $\Delta H = 32.4$ ккал/моль). На рисунке 4.1 показаны энергетические профили данных реакций вдоль координаты протекания реакции.

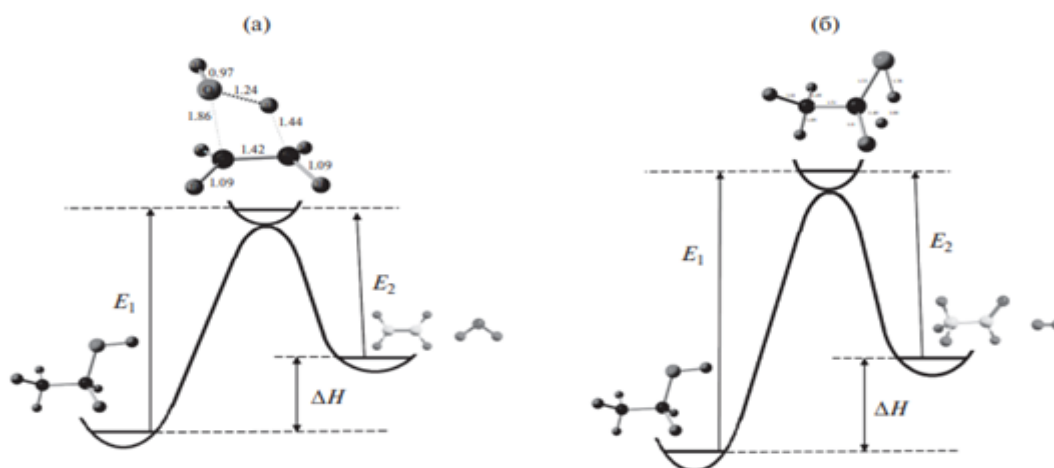


Рисунок 4.1. Энергетические профили потенциальной энергии вдоль координаты реакций (7) и (8):

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что в реакциях превращения этанола количество образующегося этилена будет больше, чем ацетальдегида. Этот результат соответствует результатам термодинамических расчетов реакции превращения этанола, представленным на рисунке 4.2

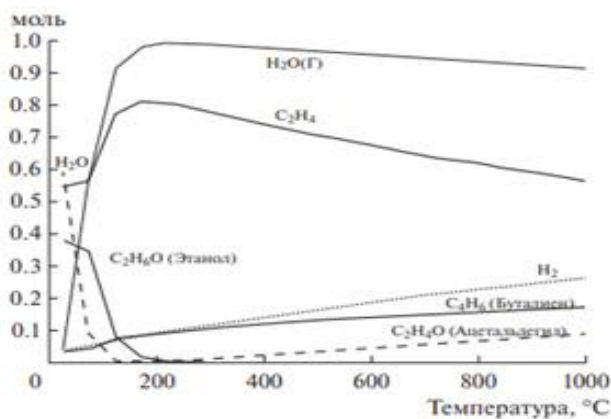
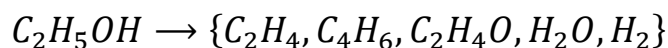


Рисунок 4.2. График температурной зависимости равновесного образования (моль) компонентов реакции

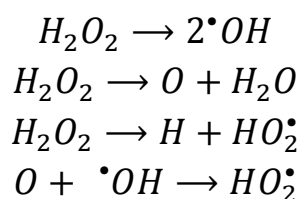
Согласно термодинамической оценке, представленной на рисунке 4.2, в процессе распада этанола преобладающим продуктом является этилен, в то время как образование ацетальдегида происходит в незначительных

количествах. Следовательно, для синтеза 1,3-бутадиена из этилена и ацетальдегида по механизму Лебедева, эффективный катализатор должен ускорять стадию образования ацетальдегида, снижая энергию активации этого процесса и усиливая взаимодействие образующегося этилена с ацетальдегидом.

Квантово-химический и термодинамический анализ реакции распада

H₂O₂- инициатора в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен

Пероксид водорода может разлагаться согласно следующим реакциям:



Для выведения независимых уравнений рассматриваемой последовательности реакций, приведенный ряд реакций может быть представлен в виде следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} H_2O_2 \\ H_2O \\ HO_2^{\bullet} \\ OH \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 22 \\ 21 \\ 12 \\ 11 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix}$$

Для определения двух независимых реакций в матрице, определим стехиометрические коэффициенты α_i для каждой реакции

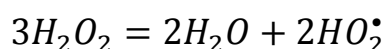
$$\alpha_1 H_2O_2 + \alpha_2 H_2O + \alpha_3 HO_2^{\bullet} + \alpha_4 OH = 0$$

Стехиометрические коэффициенты α_1 и α_2 считаются независимыми, в то время как α_3 и α_4 являются линейно зависимыми:

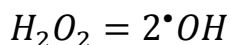
$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = -\alpha_3 - \alpha_4$$

$$2\alpha_1 + \alpha_2 = -2\alpha_3 - \alpha_4$$

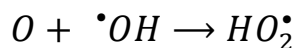
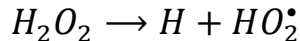
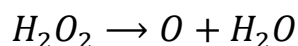
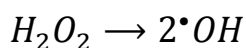
В данном случае, из разности уравнений, можно увидеть, что $\alpha_2 = \alpha_3$. При условии $\alpha_3 = 1$ и $\alpha_4 = 0$, получаем $\alpha_1 = -3/2$. Полученные значения α_i для уравнения (2) определяют первую независимую реакцию



Аналогичным способом, при установленных значениях зависимых параметров $\alpha_3 = 0$, $\alpha_4 = 1$, $\alpha_2 = 0$ и $\alpha_1 = -1/2$, можно определить вторую независимую реакцию



Энергетические характеристики реакций были оценены в рамках единой реакционной системы. Для этого был использован квантово-химический метод функционала плотности DFT UB3LYP/6-311g (d,p), который позволяет рассчитать электронную структуру всех компонентов с учетом оптимизации геометрических параметров молекул. Для идентификации стационарных точек минимума энергии в каждой реакции был проведен анализ колебательных частот. Значения энергий Хартри-Фока (EXF) и энергий Гиббса (GXF) компонентов реакций при температуре 298.15 К представлены следующим образом:



Результаты вычислений, представленные в таблице 4.15 отражают расчеты энергетических характеристик реакций распада пероксида водорода. Особенно интересным является расчет энергии Гиббса образования радикала $HO_2 \cdot$, который составляет $\Delta G = -8,63$ ккал/моль.

Таблица 4.15

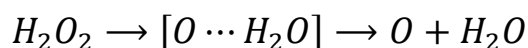
Энергии Хартри-Фока E_{XF} и Гиббса G_{XF} компонентов реакций

Компоненты реакции	E_{XF} а.е.	G_{XF} а.е.
H2O2	-151.5918527	-151.587729
H2O	-76.4474479	-76.443769
HO2	-150.9504077	-150.958458
OH	-75.7545274	-75.763015
H (2S)	-0.5021559	-0.512810
O (3P)	-75.0853856	-75.100338

Энергии Гиббса $\Delta G_{298,p}$ основных реакций разложения пероксида водорода

№ п.п.	Реакция	$\Delta G_{298.15}$, ккал/моль
1	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2/3 \text{H}_2\text{O} + 2/3 \text{HO}^\bullet_2$	-8.63
2	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{OH} (^2\Pi)$	38.72
3	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$	27.37
4	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H} (^2\text{S}) + \text{HO}^\bullet_2$	73.08
5	$\text{O} (^3\text{P}) + \text{OH} (^2\Pi) \longrightarrow \text{HO}_2$	-59.68
6	$\text{OH} (^2\Pi) + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}^\bullet_2$	-32.31

Реакции 5 и 6 также являются наиболее благоприятными. Однако, реакции 3 и 4 представляют термодинамическую сложность, где энергии Гиббса составляют $\Delta G = 27,37$ ккал/моль и $73,08$ ккал/моль соответственно. Для более детального анализа реакций 3 и 4 методом QST3 были проведены вычисления энергии и геометрических параметров. Межатомные расстояния измерялись в ангстремах, а валентные углы переходных комплексов были также учтены



Полученные результаты расчетов представлены на Рисунке 4.3. Энергия молекулы H_2O_2 составляет $E = -151.565394$ а.е. Энергия активации разложения пероксида водорода с отрывом кислорода составляет 50.60 ккал/моль, а с отрывом водорода - 125.7 ккал/моль. Следовательно, эти реакции оказываются затрудненными при мягких условиях

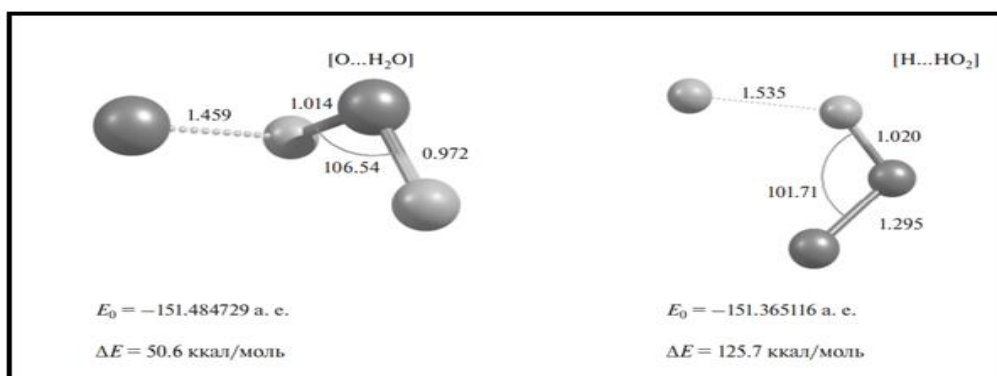


Рисунок 4.3. Энергии и геометрические параметры – межатомные расстояния (Å) и валентные углы – переходных состояний реакций разложения (3) и (4)

Изучение взаимодействия пероксида водорода с поверхностью катализатора и его взаимодействие с продуктами уплотнения (коксом) с применением квантово-химического метода

Исследование взаимодействия пероксида водорода с поверхностью оксида цинка проводилось из-за наличия 25% ZnO в выбранном образце катализатора, где оксид алюминия служил носителем. Для расчетов был выбран кластер Zn_2O_2 с минимальным размером, соответствующий кубической кристаллической решетке ZnO. Структура кластера была оптимизирована и зафиксирована для последующих расчетов. Полученные результаты представлены на Рисунке 4.4.

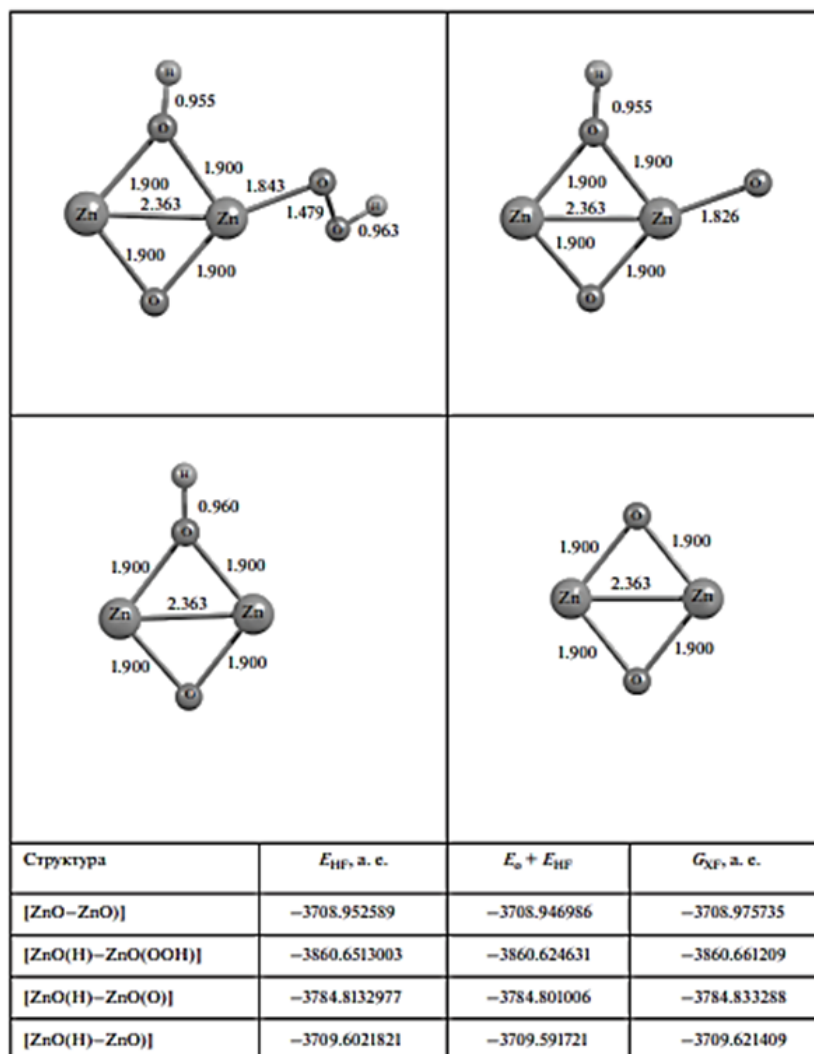


Рисунок 4.4. Результаты квантово-химических расчетов взаимодействия молекулы H_2O_2 и частиц ее разложения с кластером Zn_2O_2

Исходя из представленных данных в таблице 30, 31 и на рисунке 6.8, была составлена энергетическая стадийная схема превращения пероксида водорода на поверхности катализатора с учетом энергии Гиббса ΔG исходных соединений $[\text{ZnO-ZnO}] + \text{H}_2\text{O}_2$. Данная схема приведена на рисунке 4.5.

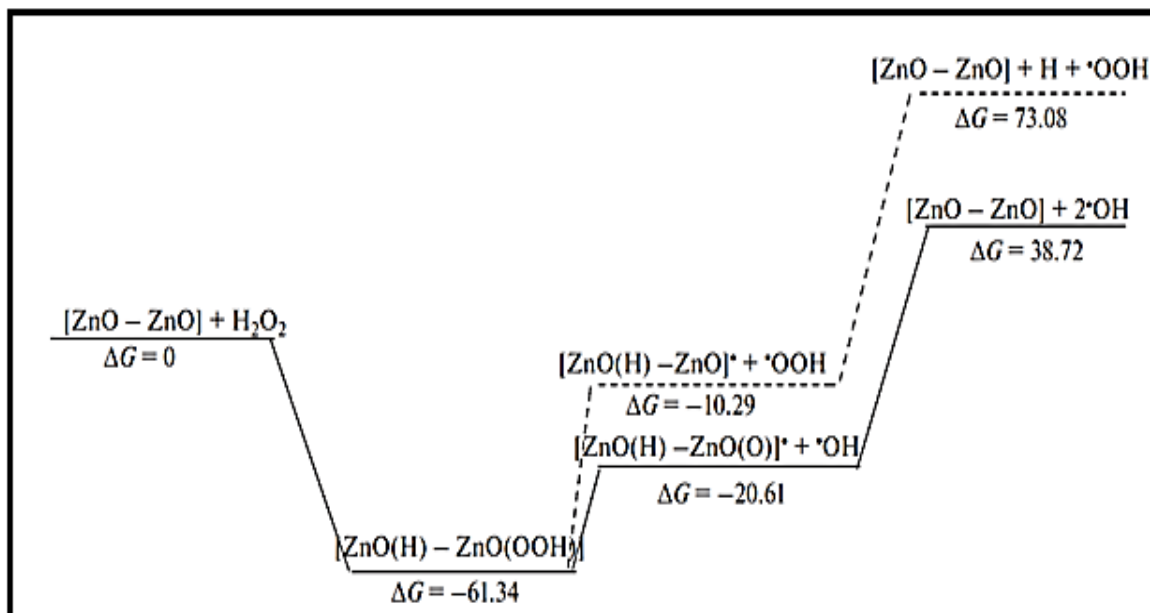


Рисунок 4.5. Энергетическая схема стадий превращения молекулы H_2O_2 на поверхности катализатора ZnO

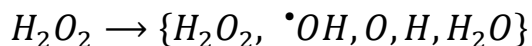
На рисунке 4.5 показано, что образование OH радикала является более предпочтительным ($\Delta G = -20.61$ ккал/моль) по сравнению с образованием OOH радикала ($\Delta G = -10.29$ ккал/моль). Для определения благоприятности протекания реакции были использованы функции компонентов метода статистической термодинамики, основанные на результате квантово-химического расчета электронной структуры молекул [188-189]. Из таблицы 4.17, отображающей температурную зависимость энергии Гиббса реакции разложения перекиси водорода, видно, что значение ΔG уменьшается при повышении температуры.

Таблица 4.17

Температурная зависимость энергии Гиббса

Т, К	$G_{XF} (H_2O_2)$	$G_{XF} (H_2O)$	$G_{XF} (HO_2^\bullet)$	ΔG_p
	ккал/моль			
298	-95122.3	-47969.2	-94727.5	-8.8
300	-95122.4	-47969.3	-94727.6	-8.7
400	-95128.1	-47973.9	-94733.0	-9.8
500	-95134.0	-47978.8	-94738.7	-11.0
600	-95140.1	-47983.8	-94744.6	-12.2
700	-95146.4	-47988.9	-94750.6	-13.3
800	-95153.0	-47994.2	-94756.8	-14.3
900	-95159.7	-47999.6	-94763.1	-15.4
1000	-95166.6	-48005.1	-94769.6	-16.5

Проведен расчет температурной зависимости равновесного состава реакции термического разложения пероксида водорода в системе.



Из полученных результатов, представленных на рисунке 4.6 видно, что при температуре выше 120°C равновесный состав состоит из молекулы H_2O в газовой фазе и радикала

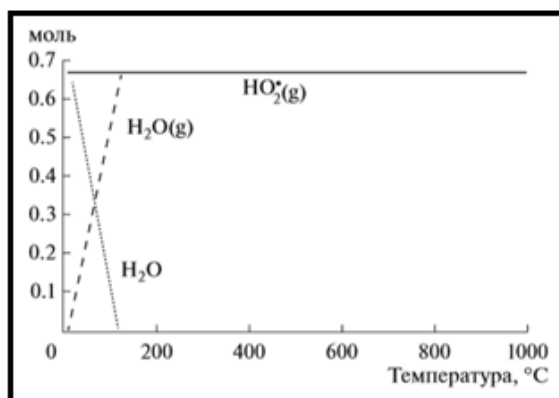
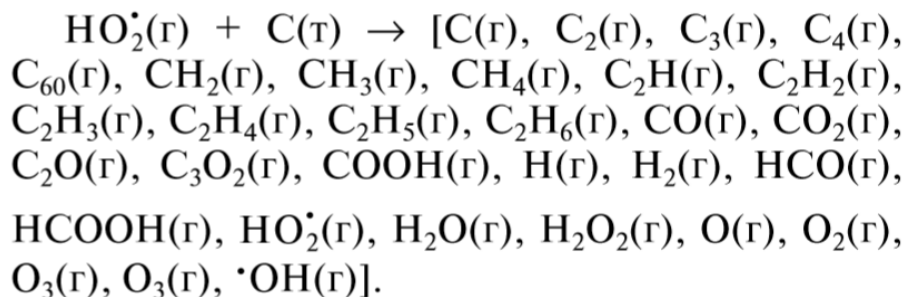


Рисунок 4.6. График температурной зависимости равновесного состава реакции превращения H_2O_2

В свете результатов спектрокинетических, квантово-химических и термодинамических расчетов, которые указывают на образование радикалов OH и NO_2 из молекулы H_2O_2 и их взаимодействие с поверхностью катализатора, увеличивая реакционный цикл процесса, возник интерес изучить взаимодействие равновесного состава разложения пероксида водорода с углеродом в твердой фазе.



Температурная зависимость равновесного состава реакции взаимодействия радикала с углеродом в твердой фазе, представленная на Рисунке 4.7, показывает, что с увеличением температуры концентрация углерода уменьшается и достигает нуля при температуре 600°C . Это подтверждает способность радикала регенерироваться в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен в присутствии пероксида водорода в качестве инициатора.

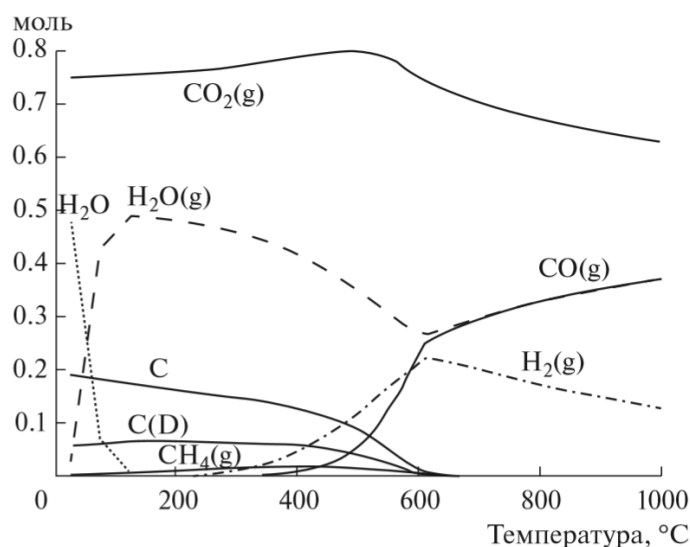
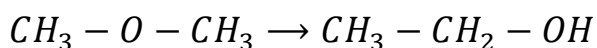


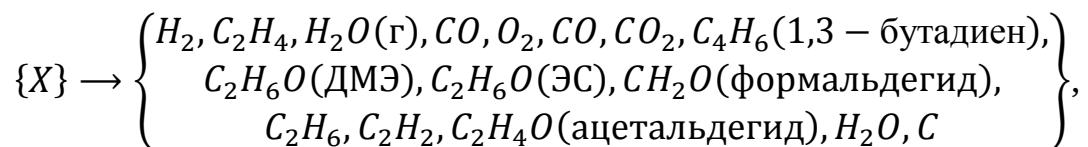
Рисунок 4.7. График температурной зависимости равновесного состава реакции взаимодействия радикала с углеродом в твердой фазе

Термодинамика реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен

В табл.4.18 приведены термодинамические функции – ΔH (ккал/моль) – энтальпия, ΔS (кал/моль К) – энтропия и ΔG (ккал/моль) – энергия Гиббса – реакций ДМЭ и этилового спирта [223], а также реакции превращения ДМЭ в этиловый спирт:



В таблице 4.18 приведены значения термодинамических функций, таких как энтальпия (ΔH) в ккал/моль, энтропия (ΔS) в кал/моль К и энергия Гиббса (ΔG) в ккал/моль, для реакций ДМЭ и этилового спирта, а также для реакции превращения ДМЭ в этиловый спирт. Из данных таблицы 4.18 видно, что в температурном интервале от 298 до 1000 К значения термодинамических функций для реакции (1) практически не изменяются. Реакция (1) является экзотермической, то есть выделяет энергию, и направлена в сторону образования этилового спирта. Далее была проведена термодинамическая оценка равновесного состава реакций термического превращения, используя указанную схему:



где $X = CH_3OCH_3$ и CH_3CH_2OH .

В проведенных расчетах использовались два этапа. На первом этапе была применена модель полного термолiza, в которой углерод С был включен в состав продуктов реакции. На втором этапе была использована модель частичного термолiza, в которой углерод исключался из состава продуктов реакции. Оба этих подхода позволяют оценить термодинамические характеристики реакции и определить равновесный состав продуктов. В модели полного термолiza учитывается влияние углерода на реакцию, в то время как в модели частичного термолiza исключается его влияние. Такой подход позволяет более полно и точно

оценить энергетические параметры и равновесный состав реакций термического превращения.

Таблица 4.18

Величины термодинамических функций молекул CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в зависимости от температуры реакции (1): ΔH , ΔG (ккал/моль) и S (кал/моль К)

T, K	CH_3OCH_3			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			Реакции (1)		
	ΔH	S	ΔG	ΔH	S	ΔG	ΔH_p	ΔS_p	ΔG_p
298	-43.99	63.83	-26.99	-56.12	67.54	-40.22	-12.13	2.71	-13.23
300	-44.01	69.93	-26.88	-56.14	67.64	-40.13	-12.13	3.71	-13.25
400	-45.20	68.92	-20.99	-57.32	72.67	-34.60	-12.12	3.75	-13.61
500	-46.24	73.51	-14.81	-58.31	77.36	-28.80	-12.07	3.85	-13.99
600	-47.10	77.83	-8.44	-59.11	81.78	-22.83	-12.01	3.95	-14.39
700	-47.79	81.91	-1.94	-59.76	85.93	-16.73	-11.97	4.02	-14.79
800	-48.34	85.77	4.64	-60.27	89.84	-10.55	-11.93	4.07	-15.19
900	-48.74	89.42	11.30	-60.65	93.52	-4.30	-11.91	4.10	-15.6
1000	-49.03	92.89	17.99	-60.98	97.00	1.98	-11.95	4.11	-16.01

Из рисунка 4.8 видно, что температурная зависимость равновесных концентраций ДМЭ и этилового спирта практически не отличается при применении модели полного и частичного термолиза. В модели полного термолиза, при температуре ниже 300°C, образование 1,3-бутадиена (ДМЭ) является незначительным. В то время как в модели частичного термолиза, 1,3-бутадиен становится основным продуктом при температурах до 450°C.

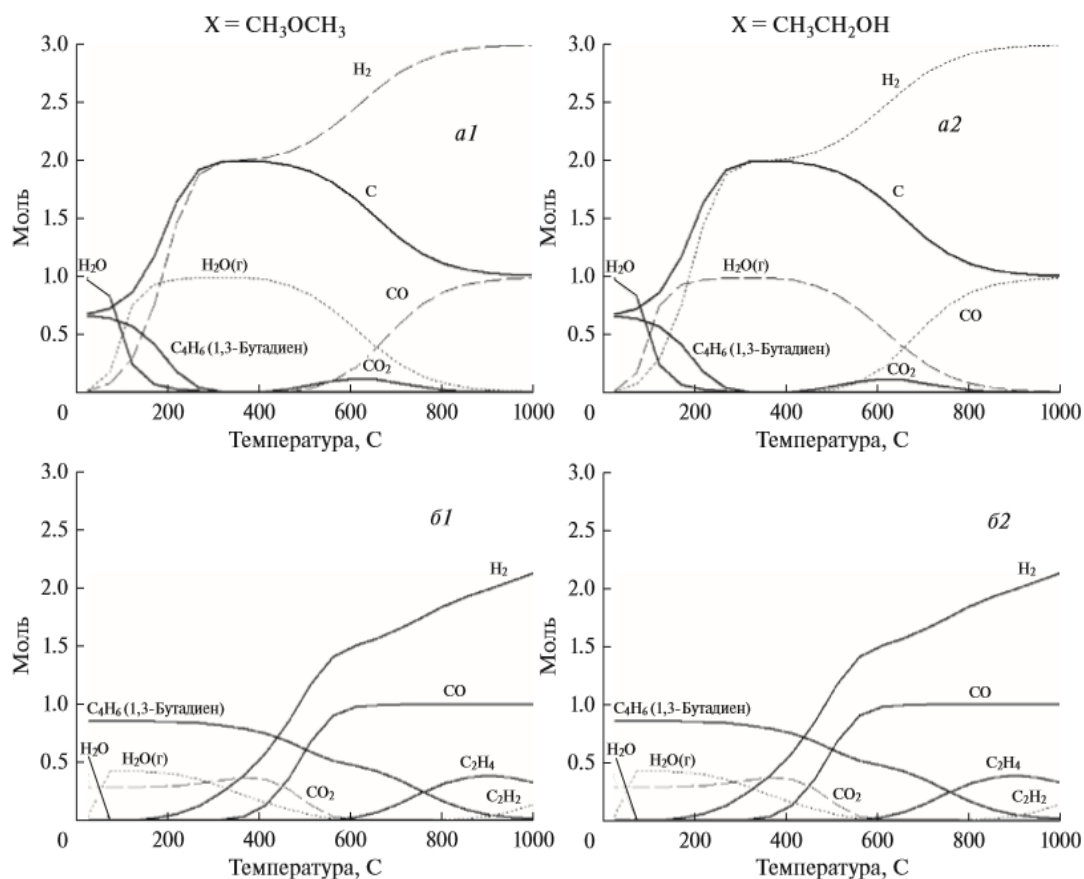


Рисунок 4.8. Температурная зависимость равновесного состава реакции (1) для случаев $X = \text{CH}_3\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии (а) и в отсутствие в продуктах углерода (б).

Квантово-химический анализ индексов реакционной способности ДМЭ и этилового спирта

Электронную структуру ДМЭ и этилового спирта исследовали с использованием квантово-химического метода функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d). В ходе исследования проводили полную оптимизацию геометрических параметров молекул и расчет нормальных колебаний молекул для определения следующих энергетических характеристик:

Eelec: электронная энергия молекулы

ZPE: энергия нулевых колебаний

E_{vib}: колебательная энергия молекулы при температуре $T = 298 \text{ K}$

E_{rot}: вращательная энергия

E_{transl}: поступательная энергия

H: энтальпия

S: энтропия

G: свободная энергия Гиббса

R: универсальная газовая постоянная

В таблице 4.19 приведены результаты расчета электронной структуры молекул ДМЭ и этилового спирта, а также данные для сравнительного анализа молекулы H₂O. В таблице представлены малликовские эффективные заряды на атомах, дипольные моменты и энергетические характеристики, такие как энтальпия (H), энергия Гиббса (G), энергия верхней занятой (E_n) и нижней вакантной (E_{n+1}) молекулярных орбиталей.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП)

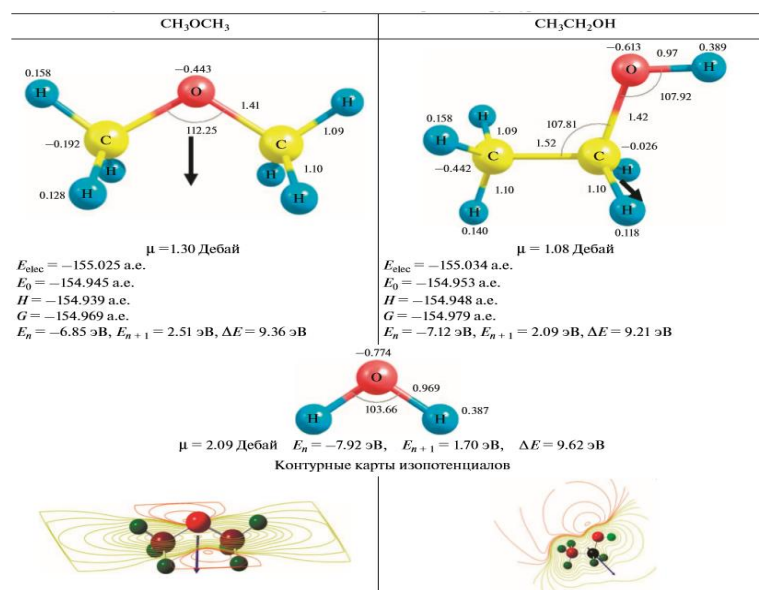
Для оценки электрофильных и нуклеофильных свойств молекулы МЭП проводится расчет индекса электрофильности и индекса нуклеофильности по следующей формуле:

$$\phi(r) = - \int \frac{\rho(r_i)}{|r - r_i|} dr_i + \sum_j \frac{|e|Z_j}{|r - r_j|}$$

где $\rho(r_i)$ – одноэлектронная плотность на ядре с радиус-вектором, r_i – заряд ядра с радиус-вектором.

В таблице 4.19 представлены карты молекулярного электронного потенциала (МЭП) для молекул ДМЭ и этилового спирта. Карты изображены с помощью контурных линий равных потенциалов, так называемых изолиний. Области с отрицательным МЭП обозначены ярким красным цветом и соответствуют зонам высокой плотности электронов, которые представляют собой области сильного притяжения между протоном и точками на поверхности молекулы. Положительные регионы, обозначенные зеленым цветом, представляют области с низкой плотностью электронов. Изолинии вокруг атомов кислорода показывают благоприятные направления для их протонирования с использованием неподеленных электронных пар.

Результаты квантово-химических расчетов электронной структуры ДМЭ и ЭС



Электростатический потенциал ясно демонстрирует области, в которых молекулы проявляют реакционную способность по отношению к электрофильным и нуклеофильным атакам. Эти области существенно отличаются для молекул ДМЭ и этилового спирта. Проведем сравнительный анализ индексов реакционной способности этих двух молекул, которые определяются по энергиям граничных молекулярных орбиталей (МО). В данном случае энергия верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) E_n определяет донорную способность, а энергия нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) E_{n+1} – акцепторную. Из таблицы 6.12 видно, что по значениям E_n и E_{n+1} молекула ДМЭ обладает более выраженной донорной способностью и менее выраженной акцепторной способностью, чем молекула этилового спирта. Таблица 4.20 представляет значения различных индексов реакционной способности [223] для молекул ДМЭ и этилового спирта.

- Разница в энергии запрещенной зоны (ΔE) показывает, что ДМЭ более устойчив к возбуждению

- Молекула этилового спирта обладает более высокой абсолютной электроотрицательностью (χ), что делает ее более способной притягивать к себе электронную плотность.
- По значению индекса абсолютной химической жесткости (η) молекула ДМЭ более устойчива к химическим воздействиям.
- Индекс электрофильности (ω) у этилового спирта выше, чем у ДМЭ

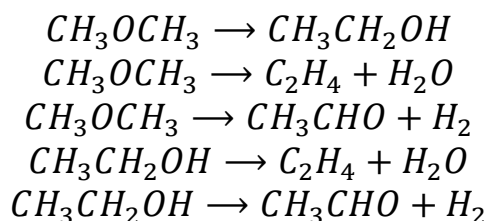
Таблица 4.20

Индексы реакционной способности ДМЭ и ЭС

Индекс	ДМЭ	Этанол
E_p , эВ	-6.85	-7.12
E_{p+1} , эВ	2.51	2.09
$\Delta E = E_{пвмо} - E_{взмо}$, эВ	9.36	9.21
$\square = - (E_{пвмо} - E_{взмо})/2$, ккал/моль	50.04	58.01
$\eta = (E_{пвмо} - E_{взмо})/2$, ккал/моль	107.98	106.11
$\omega = \mu^2 / 2\eta$, ккал/моль	11.59	15.86

***Квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности
элементарных актов превращения реагентов в продукты***

Для сравнительного анализа реакций превращения молекул ДМЭ и этилового спирта был проведен квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности, отражающей элементарные шаги превращения реагентов в продукты. Энергию переходного состояния было определено с использованием методов расчета переходного состояния (TS), линейного транзита (QST2) и квадратичного синхронного транзита (QST3). Были рассмотрены следующие первичные реакции превращения ДМЭ и этилового спирта:



Изображения на рисунке 4.9 показывают, что реакция превращения ДМЭ в этиловый спирт невозможна из-за высокой энергии активации ($E = 132.1$ ккал/моль). Согласно энергетическим характеристикам, реакции превращения ДМЭ и этилового спирта с отрывом H_2O более вероятны, чем с отрывом H_2 . Кроме того, эти реакции показывают, что ДМЭ обладает большей реакционной способностью по сравнению с этиловым спиртом.

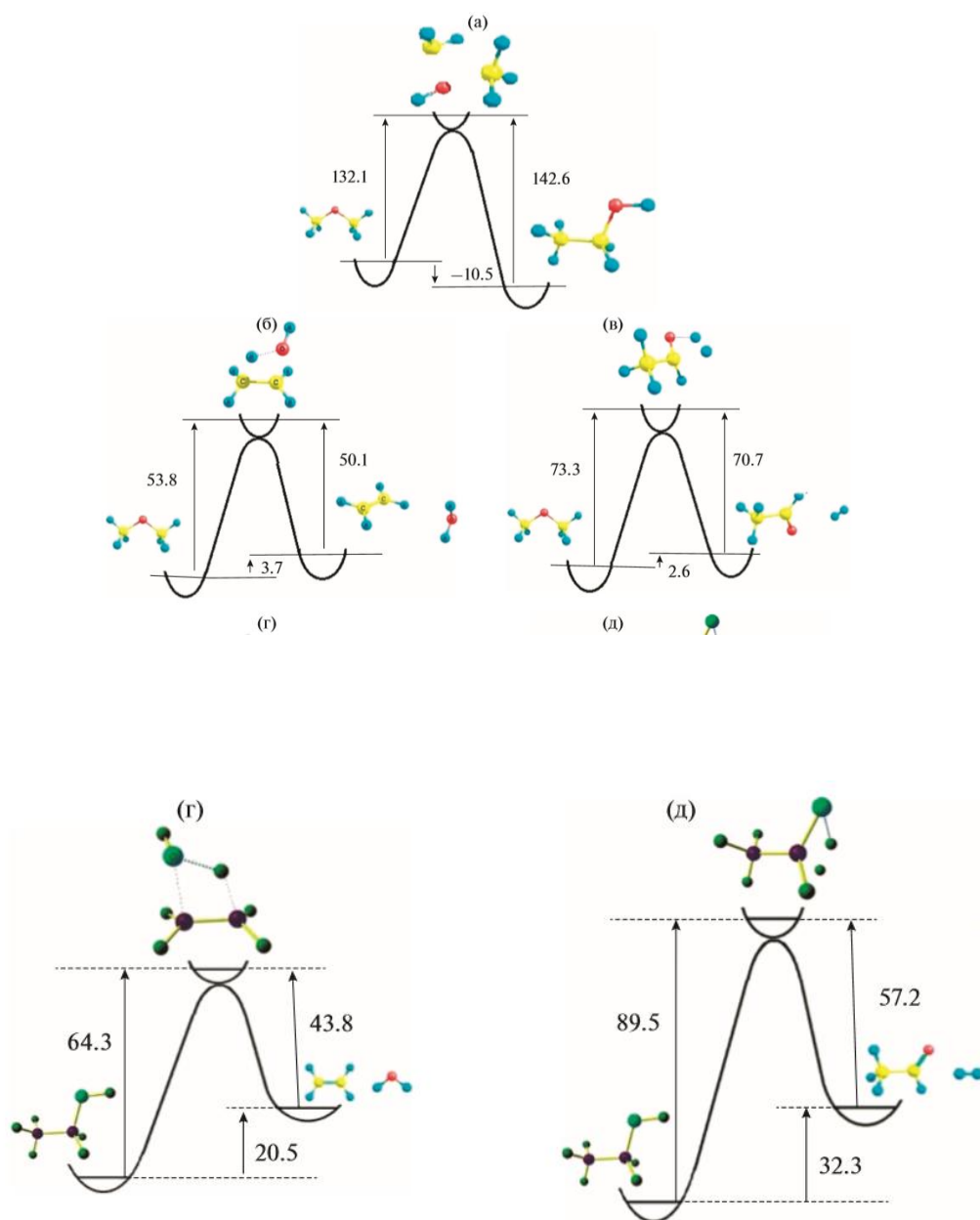
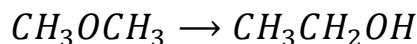


Рисунок 4.9. Профиль поверхности потенциалов реакций превращения: (а) – диметилового эфира в этиловый спирт; (б) и (в) – реакции отщепления воды и водорода от диметилового эфира; (г) и (д) – от этилового спирта соответственно.

Расчет констант скоростей и энергий активации

Для реакции



определение температурной зависимости констант скоростей прямой реакции $k_1(T)$ и обратной реакции $k_{-1}(T)$ в газовой фазе, был проведен расчет с использованием формулы Эйринга. Этот расчет основывался на профиле поверхности потенциала, представленном на рис. 3.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right), \quad \frac{1}{c},$$

где k_B - константа Больцмана, h - постоянная Планка, $\Delta G = G^* - G_r$, G^* - свободная энергия Гиббса переходного состояния, G_r - свободная энергия Гиббса исходного реагента. При учете того, что энергия Гиббса для переходного состояния этой реакции $G^* = -154.8006$ а.е., исходя из данных таблицы 2, получаем $\Delta G_1 = 105.7$ ккал/моль и $\Delta G_2 = 111.9$ ккал/моль. Таким образом, согласно формуле (9), температурная зависимость констант скоростей прямой и обратной реакций будет следующей:

$$k_1(T) = 2.08329 \cdot 10^{10} T e^{\frac{-53188.8}{T}}$$

$$k_{-1}(T) = 2.08329 \cdot 10^{10} T e^{\frac{-56308.7}{T}}$$

На рисунках 4.10 а и 4.10 б представлены поверхности потенциальной энергии для реакций превращения ДМЭ и этилового спирта. Эти поверхности были получены с использованием масс-взвешенных координат (внутренних координат реакции) через кратчайший путь, соединяющий реагенты с продуктами через переходные состояния. В обоих случаях продуктами реакций являются формальдегид и метан. Однако энергия активации для реакции превращения ДМЭ составляет 15 ккал/моль, тогда как для реакции превращения этилового спирта она составляет 69 ккал/моль.

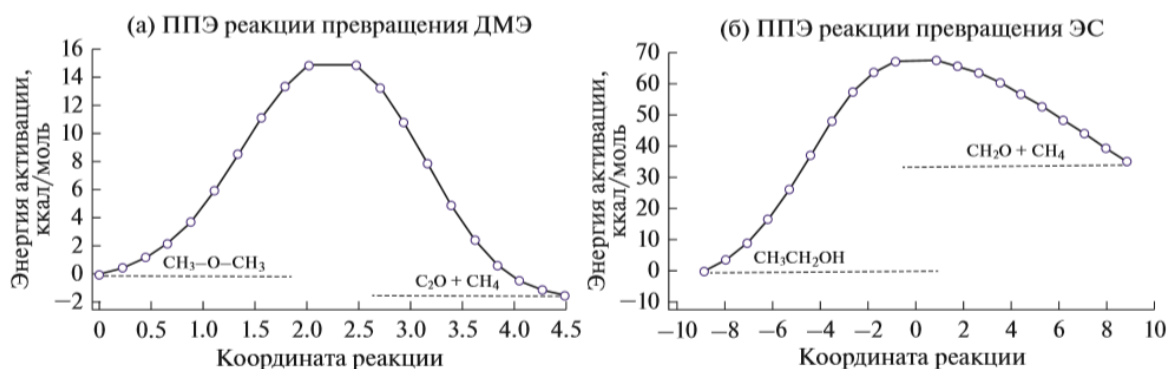
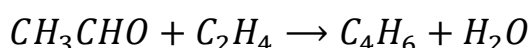
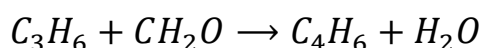
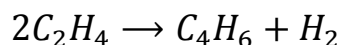
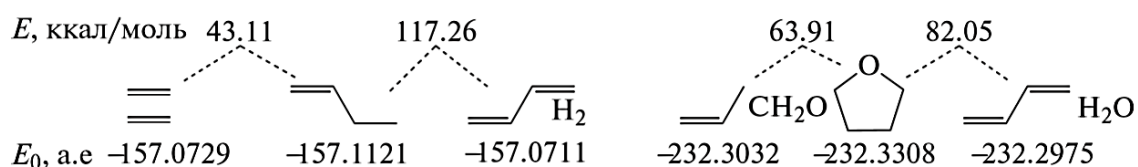


Рисунок 4.10. Потенциальная поверхностная энергия реакции превращения ДМЭ и этилового спирта

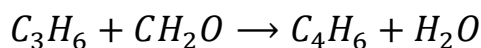
На основе результатов термодинамических и квантово-химических расчетов, а также кинетических и спектрометрических анализов, были исследованы реакции получения 1,3-бутадиена из ДМЭ и этилового спирта



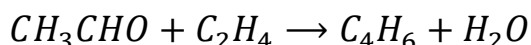
Ниже приведены значения энергии активации (E) и электронной энергии (с учетом энергии нулевых колебаний, E_0) для последовательных элементарных актов двух первых реакций:



Судя по энергиям активации второй вариант по реакции



более предпочтителен. Поверхность потенциальной энергии реакции,



в результате анализа, представленного на (рис. 36), было обнаружено, что величина энергии активации для данного механизма синтеза 1,3-бутадиена составляет $E = 60.8$ ккал/моль. Этот механизм, отмеченный Лебедевым, считается наиболее вероятным. Также представленный на рисунке 4.11

профиль поверхности потенциальной энергии реакции синтеза ДМЭ из метилового спирта вызывает интерес



С учетом энергии активации, равной 26 ккал/моль, происходит превращение ДМЭ с образованием различных соединений, включая например CH_3OH , которые могут служить промежуточными продуктами при синтезе 1,3-бутадиена. Обратная реакция имеет энергию активации в размере 33 ккал/моль. Эти результаты указывают на образование разнообразных соединений в продуктах превращения ДМЭ, которые могут играть важную роль в ходе синтеза 1,3-бутадиена.

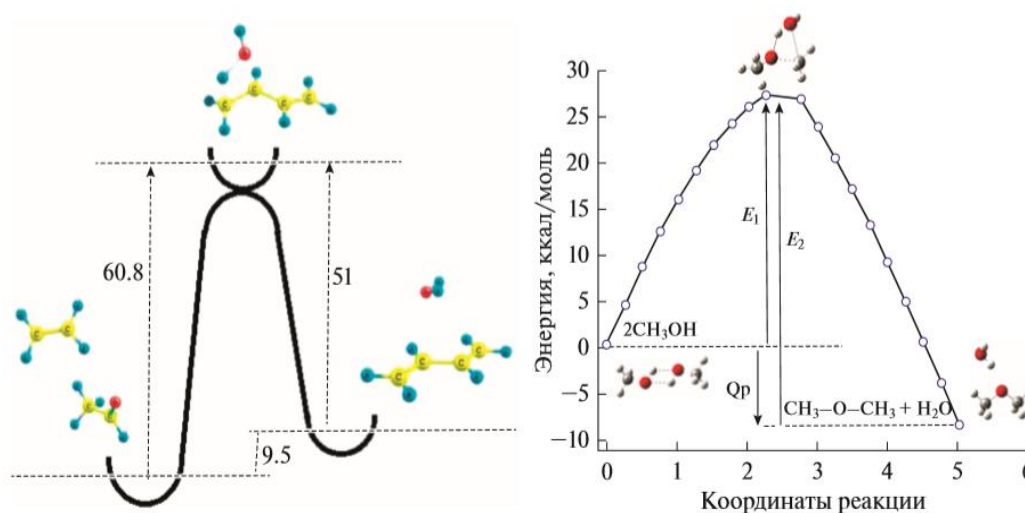
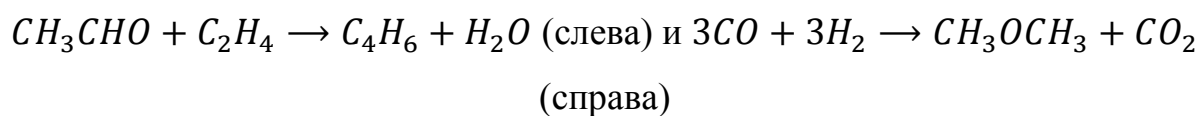


Рисунок 4.11. Поверхность потенциальной энергии реакции



Возникает вопрос о возможности использования ZnO-содержащего катализатора, применяемого для синтеза 1,3-бутадиена из этилового спирта, также в синтезе 1,3-бутадиена из ДМЭ. Для ответа на этот вопрос была проведена исследование электронной структуры комплексов $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$ представленной на рисунке 4.12:

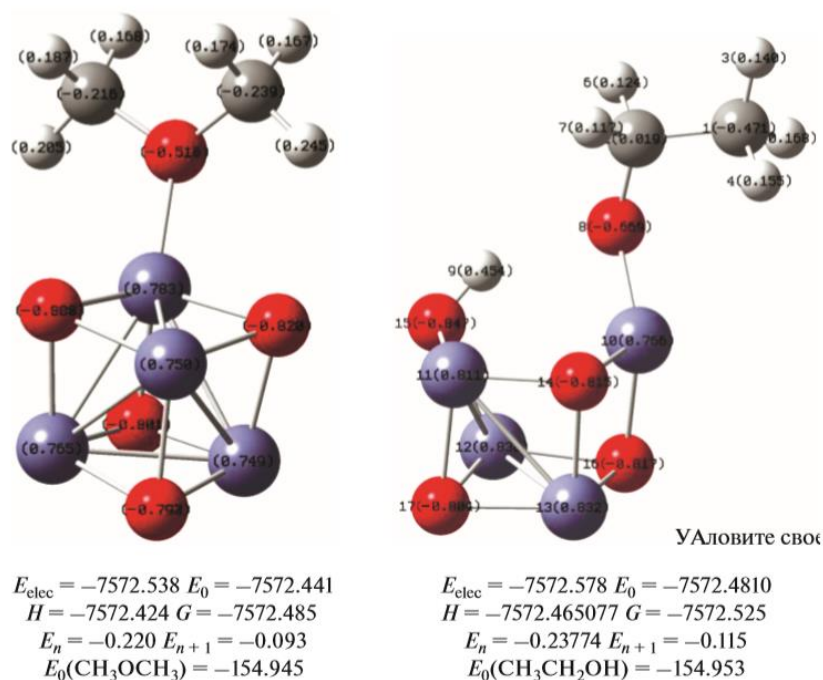


Рисунок 4.12. Электронная структура комплекса $[CH_3OCH_3-Zn_4O_4]$ и $[CH_3CH_2OH-Zn_4O_4]$. Расчеты проводили в приближении “супермолекулы” с оптимизацией всех геометрических параметров комплексов и проверкой соответствия полученного решения к минимуму энергии

Согласно представленным данным Рисунка 4.12, комплекс $CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4$ устойчивее на -25.3 ккал/моль по сравнению с комплексом $CH_3CH_2OH \cdots Zn_4O_4$. Оба комплекса формируют связь O–Zn между молекулой и кластером через атом кислорода. Эффективные малликовские заряды Q для молекул и кластера имеют следующие значения: $(Zn_4O_4) - 0.17$ (CH_3OCH_3) + 0.17, $(Zn_4O_4) - 0.04$ (CH_3CH_2OH) + 0.04. Это означает, что молекула ДМЭ обладает более выраженной электронодонорной характеристикой с $Q = -0.17$, чем молекула этанола с $Q = -0.04$. Согласно данным (рис. 5) с энергией нулевых колебаний $E_0(Zn_4O_4) = -7417.451$ а.е., энергия взаимодействия ΔE_0 между ДМЭ и этанолом с кластером Zn_4O_4 составляет:

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= E_0(CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4) - [E_0(CH_3OCH_3) + E_0(Zn_4O_4)] \\ &= -28.3 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= E_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4) - [E_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + E_0(\text{Zn}_4\text{O}_4)] \\ &= -48.1 \text{ ккал/моль}\end{aligned}$$

Как следует из Рисунка 4.12, при взаимодействии с кластером геометрия ДМЭ практически не меняется, однако у ЭС связь О–Н разорвана и водород связывается с атомом кислорода кластера. Можно проанализировать энергию стабилизации комплекса $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$, используя базис естественных связевых орбиталей (NBO), которые формируются на основе делокализованных молекулярных орбиталей. Вклады всех возможных взаимодействий между донорными и акцепторными орбиталями в энергию стабилизации определяются с применением теории возмущения второго порядка. Вычисление энергии стабилизации учитывает недиагональные элементы матрицы Фока в базисе NBO.

$$E(2) = -n_\sigma \frac{\langle \sigma / F / \sigma^* \rangle^2}{\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_\sigma} = -n_\sigma \frac{F_{i,j}^2}{\Delta E},$$

n_σ – число электронов на NBO-орбитали ($n = 0, 1, 2$), σ, σ^* – связывающая и разрыхляющая NBO

$\varepsilon_\sigma, \varepsilon_{\sigma^*}$ – их энергии соответственно, $F_{i,j}$ – матричные элементы матрицы Фока в базисе орбиталей σ . Делокализация электронной плотности между этими орбиталями соответствует стабилизирующему донорно-акцепторному взаимодействию. Если заполненность орбитали высокая (по умолчанию 1.90 электронов), то она называется Льюисовской. Представленные данные демонстрируют возможные взаимодействия между заполненными донорными орбиталями типа Льюиса и пустыми акцепторными орбиталями не Льюисовского типа. В результате таких взаимодействий происходит делокализация электронов, что приводит к дополнительной стабилизации квантово-химической системы. Обычно в литературе указываются значения энергии взаимодействия, превышающие 0.5 ккал/моль. В таблице 4.21 приведены значения энергии, превышающие 10 ккал/моль.

Таблица 4.21

Вклады в энергии стабилизации комплекса $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH-Zn}_4\text{O}_4]$
 взаимодействия донорных и акцепторных НВО-связей (приведены значения
 $E(2) > 10$ ккал/моль)*

[CH ₃ CH ₂ OH-Zn ₄ O ₄]				
Донорные НВО (i)	Акцепторные НВО (j)	E (2), ккал/моль	E(j)-E(i), а.у.	F (I, j), а.у
DB (1) Zn11-O14	LP*(6)Zn13	10.97	0.58	0.072
DB (1) Zn11-O17	LP*(6)Zn13	12.27	0.57	0.076
DB (1) Zn11-O17	LP*(6)Zn12-O15	13.24	0.54	0.076
DB (1) Zn11-O15	LP*(6)Zn11	59.15	0.60	0.169
DB (1) Zn11-O16	LP*(6)Zn13	10.60	0.58	0.071
DB (1) Zn11-O17	LP*(6)Zn13	10.90	0.57	0.071
DB (1) Zn11-O14	LP*(6)Zn11	11.65	0.51	0.070
DB (1) Zn11-O17	LP*(6)Zn11	10.52	0.51	0.066
LP(2)O8	LP*(6)Zn10	14.38	0.41	0.069
LP*(6)Zn10	LP*(6)Zn11	11.89	0.04	0.050
LP*(6)Zn10	BD*(2)Zn12-O15	10.86	0.01	0.029
LP*(6)Zn11	BD*(1)Zn12-O15	32.24	0.01	0.048
LP*(6)Zn11	LP*(6)Zn13	10.84	0.05	0.055
LP*(6)Zn11	BD*(1)Zn11-O14	43.26	0.04	0.112
LP*(6)Zn11	BD*(1)Zn11-O17	23.70	0.06	0.106
LP*(6)Zn11	BD*(1)Zn11-O15	30.33	0.02	0.056
LP*(6)Zn13	BD*(1)Zn11-O14	96.71	0.01	0.093
LP*(6)Zn13	BD*(1)Zn11-O16	82.03	0.01	0.092
BD*(2)Zn12-O15	BD*(1)Zn11-O14	25.99	0.04	0.095
BD*(2)Zn12-O15	BD*(1)Zn11-O14	24.26	0.04	0.092

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вопросы динамики инициированных реакций

(Увеличение числа факторов соударения молекул с катализатором за счет инициирования)

Увеличение числа факторов соударения молекул с катализатором именуется в классическом катализе кинетическим компенсационным эффектом (ККЭ). При отсутствии инициатора это уравнение именно так и проявляется при модифицировании катализаторов заданного типа, свидетельством чему являются многие работы [224]. В большинстве этих случаев имеет место нарушение ожидаемого кинетического компенсационного эффекта в гетерогенном катализе, при котором обнаруживается симбатная связь между энергией активации и фактором соударений. Так, при наличии в системе инициатора, как будет продемонстрировано нами ниже, в выражение (1) должна вводиться поправка, связанная с комбинаторикой разветвленно-цепных процессов и дополнительными степенями свободы, которые приносят в катализ эти цепные процессы.

$$\ln K_0 = a + bE$$

Следует отметить, что значения, a и b в полуэмпирическом выражении (1) напрямую не связаны с уравнением Аррениуса. В экспериментальных результатах эти значения скорее связаны со структурными особенностями катализаторов. Это называется вкладом индукции в катализ, который оказывает влияние на каталитическую систему. В первом приближении он определяется индукционно-каталитическим факториальным выражением динамического компенсационного эффекта (ДКЭ).

$$\ln K_o = \frac{a}{\Psi} + bE$$

где индукционный фактор

$$\Psi = \frac{(K_o + n!)}{K_o n!} = \frac{1}{K_o} + \frac{1}{n!}, \quad 0 < \Psi < 1$$

K_0 представляет собой количество активных соударений в катализе, n - количество активных мобильных частиц на поверхности катализатора, а $n!$ - фактор активных разветвлений в цепных реакциях (динамический фактор разветвленного цепного процесса, обусловленный соударениями). Уменьшение значения Ψ от 1 до 0 отражает усиление индукции в катализе: $\Psi = 1-0.2$ соответствует классическому гетерогенному катализу, $\Psi = 0.04-0.02$ соответствует инициированию, а $\Psi < 0.01$ соответствует индукции. Когда $n!$ значительно превышает K_0 , выражение, отражающее вклад индукции в катализ, упрощается: $\Psi = 1$, и выражение для динамического компенсационного эффекта (ДКЭ) вырождается в кинетический компенсационный эффект (ККЭ). При сопряжении катализа и инициирования можно наблюдать энергетический резонанс в общей каталитической системе в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен в присутствии инициатора-пероксида водорода, который можно представить следующим образом как показано на рисунке 4.13.

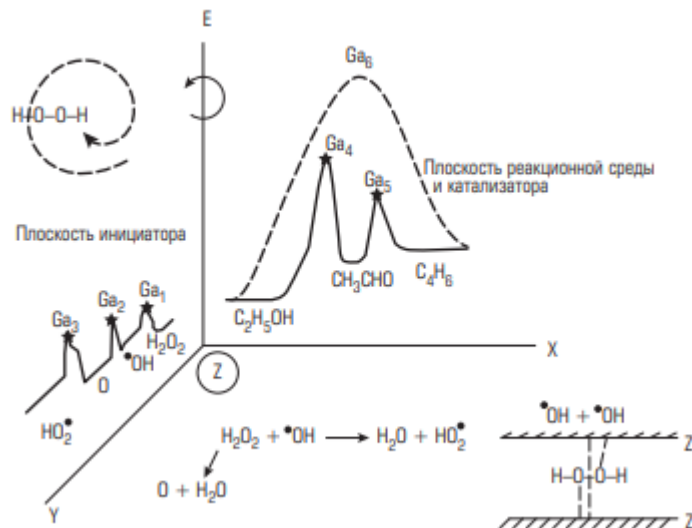


Рисунок 4.13 Трехмерная диаграмма

Диаграмма является трехмерной, где плоскость E - Y отражает инициирование, плоскость E - X - катализ и энергетический барьер, а плоскость Y - X - взаимодействие радикалов с поверхностью катализатора.

Процесс превращения этанола с понижением значений энергетических барьеров в стадийной схеме происходит в плоскости E-Z-X, а индукционные (инициирующие) превращения пероксида водорода - в плоскости E-Z-Y. Сопряжение энергетики между плоскостью целевой реакции и плоскостью индуктора осуществляется по оси энергии (Y). При этом можно предположить, что количество энергетических барьеров, вызванных активными мобильными частицами в инициирующей плоскости, может быть значительно больше, чем количество барьеров в плоскости образования бутадиена-1,3 (C₄H₆).

Теоретические аспекты реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен

При использовании катализатора Zn-Al₂O₃ для синтеза 1,3-бутадиена из диметилового эфира (ДМЭ) обнаружено, что выход целевого продукта на 20% ниже, чем при превращении этилового спирта. Тем не менее, результаты термодинамических расчетов показали, что вероятность превращения этилового спирта и ДМЭ одинакова, а равновесный состав продуктов реакции зависит от температуры одинаково. С использованием квантово-химического метода расчета функционала плотности DFT B3LYP/6-31(d) было установлено, что процессы дегидратации и дегидрирования в случае ДМЭ проходят с меньшей энергией активации. Это указывает на то, что эти шаги реакции более легко протекают в случае ДМЭ, что может объяснить наблюдаемое снижение выхода 1,3-бутадиена при использовании данного сырья.

Рассмотрено взаимодействие молекул этанола и ДМЭ с кластером Zn₄O₄. Показано, что молекула этанола при взаимодействии с оксидом цинка в большей степени подвергается деструкции за счет полярности ОН-связи в молекуле. Установлено, что в отличие от этанола, каталитическая система на основе оксида цинка недостаточно эффективна для обеспечения эффективного протекания реакции превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.

Реакция Лебедева, которая сводится к взаимодействию двух молекул этилового спирта с последующей дегидратацией и дегидрированием для образования 1,3-бутадиена, может быть расширена для превращения других "оксигенатов", включая диметиловый эфир (ДМЭ).

Результаты экспериментальных исследований показывают, что при синтезе 1,3-бутадиена из этилового спирта и ДМЭ на каталитической системе $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ при температуре 380-400°C и времени контакта 2.5 часа, выход и селективность 1,3-бутадиена следующие: для этанола - 20% и 50% соответственно, для ДМЭ - 10% и 35% соответственно. При использовании ДМЭ в продуктах образуется больше кокса по сравнению с использованием этанола. Возникает вопрос: почему два изомера, имеющие одинаковую брутто-формулу, существенно различаются по реакционной способности.

Анализ теоретических аспектов реакций синтеза бутадиена из этилового спирта и ДМЭ с применением методов химической термодинамики и квантовой химии, а также исследования структуры и свойств ДМЭ и этилового спирта, позволяют сделать следующие выводы:

Температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения ДМЭ и этилового спирта при одинаковых термодинамических условиях практически не отличается.

Согласно результатам квантово-химических расчетов, ДМЭ более реакционноспособен, чем этиловый спирт. Однако энергия взаимодействия ДМЭ с поверхностью кластера ZnO в два раза меньше, чем энергия взаимодействия этилового спирта. Из-за этого ДМЭ более склонен к термическому разложению и образованию кокса на кластере ZnO , что приводит к снижению селективности процесса образования 1,3-бутадиена.

Феноменология инициирования в рамках гетерогенного катализа

Понимание катализа в гетерогенных системах требует учета различных стимулирующих факторов, таких как термические, химические, электрохимические, электрокаталитические, фотохимические, фотокаталитические, радиационно-химические и механохимические реакции.

Эти факторы расширяют объект исследования до каталитической системы, где результаты рассматриваются с учетом взаимодействия катализаторов и стимуляторов. Каталитическая система включает в себя не только элементарные стадии, подчиняющиеся принципу микроскопического равновесия, но также и реакционную среду, дополнительные технологические элементы и реакционный аппарат. Несмотря на наличие неравновесных стадий в гетерогенном катализе, систему обычно моделируют как равновесную на дифференциальном уровне, используя уравнения детального равновесия. Каталитический или мембранный реактор могут быть частными случаями каталитической системы, в которых классические определения катализа уже не применимы. В классическом понимании катализа применимы элементарные стадии, подчиняющиеся принципу микроскопического равновесия. Однако при контакте реакционной среды с катализатором могут возникать внутренние сопряженные процессы, приводящие к динамическим явлениям, хотя система с внешней точки зрения может быть описана псевдостационарной кинетической моделью. В гетерогенном катализе могут наблюдаться явления, такие как автокатализ, нелинейные механизмы, тоннельные эффекты, сопряженные-инициированные процессы и радикально-цепные процессы. Описание синергетических эффектов в гетерогенном катализе с учетом всех взаимодействующих явлений является необходимостью для правильной интерпретации полученных результатов. При рассмотрении ферментативного катализа как аналога гетерогенного катализа возникают сложности в интерпретации результатов, если основываться только на катализаторе как части каталитической системы. Ферментативный катализ сам по себе предполагает наличие каталитической системы, а не только отдельного катализатора. В течение длительного времени попытки объединить исследования в области гетерогенного и ферментативного катализа приводили к неудачам, поскольку ферменты были рассматриваемы только как катализаторы специфического действия. Однако в природном катализе

уже существует комбинация катализа с перечисленными выше явлениями, инициирующими химические, энергетические или мембранные процессы. Развитие аналитических приборов для изучения физико-химических и количественных характеристик дало богатую платформу для интерпретации практически всех структурно-поверхностных явлений в гетерогенном катализе. Это привело к феноменологическому "концу" науки о катализе, то есть к достижению полного понимания и описания основных принципов катализа. Поэтому явление катализа необходимо рассматривать в рамках комбинации классического катализа и сопряженных процессов, подобно тому, как это проявляется в ферментативном катализе.

По мнению автора, [225] в основе биологической эволюции лежит механизм ограничения свободы, определяющий эволюцию становления жизни от неорганических соединений к человеку разумному и ведущий нас к концу всего живого. Биохимическая эволюция, рассматривается абстрактно в отрыве от воздействия извне как закрытая система. На самом деле закрытых систем в абсолютном понимании не существует, как и абсолютно пустого пространства и абсолютного отсутствия движения в пространстве.

Основная идея автора, с которой мы согласны, заключается в том, что в живых организмах существует важная пара сопряженных реакций, которые приводят к синергетическому эффекту или самоорганизации системы. С одной стороны, это гидролиз аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), который происходит с поглощением воды, а с другой стороны, сборка полимерных биомолекул, при которой выделяется молекула воды. Интересно, что образование всех важных биологических полимеров из их мономерных звеньев (аминокислот, нуклеотидов или моносахаридов) сопровождается выделением воды. Автор предлагает искать такую пару реакций, которая была бы универсальной и играла ключевую роль в современных биосистемах, что могло бы указывать на ее присутствие при зарождении жизни. Гидролиз АТФ предлагается считать ключевым предбиологическим соединением, так как эта реакция происходит с

выделением большого количества энергии, которая может обеспечить энергией любую другую сопряженную реакцию. Кроме того, индуцирующая реакция, такая как гидролиз АТФ, происходит с повышением энтропии, в то время как основная реакция может протекать с понижением энтропии. Еще одно важное качество индуцирующей реакции заключается в том, что она связана с общим участником реакции, например, с водой. Система отбирает воду, которая выделяется при сборке цепочек аминокислот или нуклеотидов. Для того чтобы обеспечить неизбежное упорядочение, эти реакции должны протекать формально линейно и стационарно. Эти выводы основаны на теории неравновесной термодинамики, разработанной Ильей Пригожиным [226]. Линейность механизма реакции характеризуется результирующим эффектом, который пропорционален воздействию, например, в химических опытах. В результате возникла маленькая молекулярная машина, непрерывно рождающая упорядочение. Суть упорядочения состоит в ограничении свободы. Беспорядок, хаос — это полная свобода, а порядок — ограничение свободы. Развитие феноменологии каталитического синергизма выходит за пределы конкретного предмета, развивая наши представления о происхождении жизни. В биомиметике отмечалось, что гетерогенные катализаторы «учатся» у природных катализаторов (ферментов, или энзимов) самоорганизующей способности. Организация в природе происходила в процессе эволюции. Законы развития жизни неизменны, только в начале развитие жизни было далеко не самым эффективным. Необходимо, чтобы катализатор обеспечивал высокую скорость протекания реакций, внешне сохраняя условия линейности и стационарности. Катализ во всем его многообразии, как в нефтехимии, так и в биологии, является ключом для объяснения перехода от неживой природы к живой, что само по себе выходит за рамки настоящей монографии, позволяя осознать происхождение жизни, поскольку механизм каталитического процесса включает в себя функцию воспроизведения активных центров. В природе аминокислотные последовательности обладают селективными каталитическими свойствами.

Благодаря им упорядочение в мире органических соединений могло продвинуться гораздо дальше, чем при возникновении сопряженных процессов в неорганическом мире. Однако цепочки аминокислот не могли сами себя воспроизводить и размножаться. Поэтому любое достижение упорядочения без каталитической системы было обречено на деградацию. Логика эволюции упорядочения привела к естественному разрешению этого псевдопарадокса: для того чтобы эволюция двинулась дальше, аминокислотные последовательности должны были воспроизводиться опосредованно через нуклеотидные структуры. Для этого должно было установиться соответствие между данной аминокислотой и представляющим ее в мире нуклеотидов определенным набором нуклеиновых оснований. Это соответствие, найденное в ходе эволюции упорядочения, известно как генетический код, обнаруженный методом проб и ошибок, пока не получилось то, что полезно и что устойчиво. С появлением генетического кода завершился этап предбиологической эволюции и начался собственно этап эволюции жизни. Таким образом, с одной стороны, действует природный закон, такой же, как второй закон термодинамики, — закон разупорядочения. А с другой стороны, есть закон непрерывного упорядочения в ловушке устойчивости. Эти два закона связаны, они сопряжены. В основе эволюции жизни лежат стационарные, линейные, а также итеративные, повторяющиеся системы. По мнению автора, [227], если итеративная система линейна, она может жить бесконечно. Но если она содержит нелинейность, то имеет конец. При этом автор полагает, что в нелинейной системе любое возникающее отклонение начинает с каждым повтором увеличиваться. И через какое-то количество итераций начнутся такие отклонения, что они будут сравнимы с сигналом. Эта непохожесть и есть потеря идентичности. Казалось бы, нам нечего опасаться, у нас-то все линейно и так далее. Но идеальных линейных систем не бывает. И эта нелинейность, в конце концов, себя проявит.

ВЫВОДЫ

1. Разработана каталитическая система в присутствии инициатора превращения оксигенов в ценные продукты нефтехимии и органического синтеза с увеличением выхода целевого соединения и реакционного цикла. Показана возможность эффективности применения указанного способа смежных реакций.
2. Изучение кинетических закономерностей и аналитических результатов полученных продуктов при конверсии исходных соединений показывает перспективность использования полученных данных в промышленных условиях.
3. На основе изученных бинарных систем выбрана наиболее эффективная - $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и дальнейшее внесение в неё алюминиевого каркаса для более эффективной СВЧ - термообработки с увеличением прочностных характеристик и формирование «постоянной» структуры.
4. На разработанных катализаторах впервые получен 1,3-бутадиен конверсией диметилового эфира, изучены оптимальные условия проведения процесса и исследованы кинетические закономерности. Показана также эффективность иницирования данного процесса с увеличением времени реакционного цикла.
5. Изучены термодинамические характеристики превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен. Выявлены основные маршруты образования целевого продукта и единый механизм - При конденсация: «ацетальдегид – бутадиен», «формальдегид-бутадиен».
6. Квантово-химическим методом изучено взаимодействие катализатора с пероксидным и гидроксильным радикалами в реакциях превращения оксигенов. Методом химической термодинамики изучена температурная зависимость равновесного состава реакции взаимодействия радикала с углеродом в твердой фазе.
7. Определены протекание иницированной реакции в динамическом срезе и синергетический эффект одновременного увеличения числа фактора соударения активных частиц катализатора с веществами участниками и

снижение образования продуктов уплотнения на поверхности катализатора на основе чего предложена трехмерная энергетическая диаграмма взаимодействия каталитической системы в трех плоскостях – инициирование, катализ, взаимодействие радикалов с поверхностью катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фортов, В.Е. Энергетика России: проблемы и перспективы: Труды научной сессии РАН / В.Е. Фортов, Ю.Г. Леонова // М.: Наука. – 2006. – 499 с.
2. Моисеев, И.И. «Зеленая химия»: траектория развития / И.И. Моисеев // Успехи химии. – 2013. – 82 (7). – С. 616-623.
3. Варфоломеев, С.Д. Биотоплива / С.Д. Варфоломеев, Е.Н. Ефременко, Л.П. Крылова. // Успехи химии. – 2010. – 79 (6). – С. 544-564.
4. Haveren, J. Bulk chemicals from biomass / J. Haveren, E.L. Scott, J Sanders. // Review: Biofuels, Bioproducts and Biorefining. Wiley online library. – 2008. – 2. – P. 41–57.
5. Ragauskas, A.J. The path forward for Biofuels and Biomaterials / A. J. Ragauskas, C. K Williams, B.H. Davison, G. C. Britovsek, C.A. Eckert // Science. – 2006. – 27. – P. 484–489.
6. Huber, G.W. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. / S. Iborra, A. Corma // Chem Rev. – 2006. – 106. – P. 4044–4098.
7. Noordover, A.J. Co-and terpolyesters based on isosorbide and succinic acid for coating applications: synthesis and characterization / A.J Noordover, V.G Staalduinen, R. Duchateau, C.E Koning, R A. Benthem, M. Mak, A. Heise, A.E. Frissen, J Haveren // Biomacromolecules. – 2006. – 12. – P. 3406-3416.
8. Ezinkwo, G.O. Overview of the Catalytic Production of Isoprene from different raw materials; Prospects of Isoprene production from bio-ethanol / V.F Tretjakov G.O. Ezinkwo, R.M. Talyshinky, A.M. Ilolov, T.A. Mutombo // Catalysis for sustainable energy. – 2013. – P.100-111.
9. Третьяков, В.Ф. Получение авиационного топлива конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах / В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский, А. М. Илолов, А. Д. Будняк // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 3. – С. 241-247
10. Варфоломеев, С.Д. Химия биомассы: биотоплива и биопластики / С.Д. Варфоломеев М.: «Научный мир». – 2017. – 790 с.

11. Иброгимов, Д.Э. Эффективные технологии производства биодизеля на основе масла индау - *eruca sativa mill* / Д.Э. Иброгимов, Х.Ш. Гулахмадов, Т.М. Махмудова, Т.С. Маджидов // Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. – 2019. №1. (45). – С. 117-120.
12. Gabov, K. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery / K. Gabov, P. Fardim, F. Silva Junior // *Bioresources*. – 2013. – V.8. – P. 3518-3531.
13. Vohra, M. Bioethanol production: Feedstock and current technologies / M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, & S. Patil. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2014 – 2. (1). – P. 573–584.
14. Hamelinck, C. N. Outlook for advanced biofuels / C. N. Hamelinck, P.C. Faaij // *Energy Policy*. –2006. – 34. – P. 3268–3283.
15. Farrell, A. E. Ethanol can contribute to energy and environmental goals / A. E. Farrell, R. J. Plevin, B. T. Turner, A. D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen // *Science*. –2006. – 311 – P. 506–508.
16. Cardona C.A. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities / C.A. Cardona, O.J. Sanchez // *Bioresource Technology*. –2007. – 98. – P. 2415–2457.
17. Lynd, L.R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy / L. R. Lynd // *Annual Review Energy Environment*. –1996. – 21.– P. 403–465.
18. Cardona, C.A. Energy consumption analysis of integrated flowsheet for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass / C.A. Cardona, O. J. Sanchez // *Energy*. – 2006. –31. – P. 2447-2459.
19. Sujit, K. Bioethanol Production from Food Crops Sustainable Sources / K. Sujit, R. Mohanty, S. Manas // *Interventions and Challenges*. Publisher: Academic Press. – 2018. Ed. 1. Chap. 3 – P. 45-59.
20. Илолов, А.М. Исторические аспекты одностадийного получения дивинила из этанола (обзор) / А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков // *История и педагогика естествознания*. – 2014. – №4. – С.10-15.

21. Илолов, А.М. Исторические и актуальные аспекты получения синтетического каучука / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, Г.О. Эзинкво, // История науки и техники. – 2014. – №8. – С. 36-40.
22. Третьяков, В.Ф. Инициированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева / В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, А.Л. Максимов, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2014. – 54. №3. – С. 195-206.
23. Piccolo, C. Techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose / C. Piccolo, F. Bezzo // Biomass and bioenergy. – 2009. – 33. – P. 478-491.
24. Mussatto, S.I. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production / S.I. Mussatto, G. Dragone, P. Guimaraes, J. Paulo, A. Silva, L.M. Carneiro, I.C. Roberto, A. Vicente, L. Domingues, J.A. Teixeira // Biotechnology Advances – 2010. – 28. – P.817-830.
25. Abbasi, T. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization / T. Abbasi, S. A. Abbasi // Renew Sust Energ Rev – 2010. – 14. – P. 919–937.
26. Alper, H. Engineering yeast transcription machinery for improved ethanol tolerance and production / Alper H., Moxley J., Nevoigt E., Fink G.R., Stephanopoulos G. // Science. – 2006 – 314 – P. 1565–1568.
27. Партоев, К. Экология и продуктивность топинамбура (*Hellanthus tuberosus*) в условиях Таджикистана / К. Партоев, Х.М. Ахмедов, М. Сафармад // «Россия: тенденции и перспективы развития» – 2020 – С. 261-265.
28. Dogu, T. Alcohols as alternatives to petroleum for environmental clean fuels and petrochemicals / T. Dogu, D. Varisli, J. Turk // Chem. – 2007. – V. 31. – P. 551-567.
29. Ancillotti, F. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis / F. Ancillotti, V. Fattore // Fuel Process. Technol. – 1998. – 57. – P. 163-194.
30. Oktar, N. Bioethanol and Blend Properties / N. Oktar K. Murtezaoglu, G. Dogu, I. Gonderten, T. Dogu // Chem. Technol. Biot. – 1999. – 74. – P. 155-161.

31. Steven, H. Isaacs Ethanol Production by Enzymatic Hydrolysis Parametric Analysis of a Base-Case / H. Steven // Process Solar Energy Research Institute A Division of Midwest Research Institute. Report. – 1984. – 64 p.
32. Sudipto, D. Enzymatic hydrolysis of biomass with recyclable use of cellobiose enzyme immobilized in sol-gel coated mesoporous silica / D. Sudipto, D. Berkeschlessel, H. Ji, J. McDonough, Y. Wei. // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2011. – 70. – P. 49–54.
33. Silalertruksa, T. Life cycle GHG analysis of rice straw bio-DME production and application / T. Silalertruksa, H. Shabbir, M. Gheewala, K. Y. Sagisaka // Thailand Applied Energy – 2013 – 112. – P. 560–567.
34. Wang, T. Biomass to dimethyl ether by gasification/synthesis technology—an alternative biofuel production route / T. Wang, L.I. Yuping, M.A. Longlong, W.U. Chuangzhi // Front. Energy. – 2011. – 5(3). – P. 330–339.
35. Ahrenfeldt, J. Production of methanol/DME from biomass EFP06J. / J. Ahrenfeldt, J. Henriksen, U. B. Münster-Swendsen, A. Fink, L. Clausen, J. M. Christensen, K. Qin, W. Lin, P.A. Jensen, A. D. Jensen // Denmark Tekniske Universitet. – 2011. – № R1107 – 261 p.
36. Чанышев, Р.Р. Диметиловый эфир – альтернативный вид нефтегазохимического сырья и топлива / Р.Р. Чанышев, Ф. Ш. Вильданов, Ф. Н. Латыпова, А. В. Мамлиева, Р. Р. Ширязданов // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 4. С. 20–26.
37. Данилов, А.М., Альтернативные топлива: достоинство и недостатки / А.М. Данилов, Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин Проблемы применения // Российский химический журнал. – 2003 – Т. XLVII – №6. – С. 4–11.
38. Гимаева, А.Р. Особенности производства диметилового эфира и его использование в качестве перспективного моторного топлива / А.Р. Гимаева, М.М. Фаттахов, Б.Н. Мастобаев // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т.13. – №3 – С.55–58

39. Косова, Н.И. Процесс получения диметилового эфира из синтез-газа на промышленных катализаторах синтеза и дегидратации метанола: дис. канд. техн. наук.: 02.00.04 / Косова Н.И. – Томск, 2011. – 120 с.
40. Мусич, П.Г. Катализаторы прямого получения диметилового эфира из синтез-газа / П.Г. Мусич, Л.Н. Курина, А.В. Восмерилов // Катализ в промышленности. – 2014. – №6. – С. 33-37.
41. Розовский, А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа / А.Я. Розовский // Российский химический журнал – 2003. – XLVII. – №6. – С. 53-61.
42. De Facto, M. Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation / M. De Facto, M. Capocelli, G. Centi // Chemical Engineering Journal. – V.294. – 2016. – P. 400-409.
43. Diban, N. Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂ / N. Diban // Chem. Eng. Journal. – 2013. – 234. – P. 140-148.
44. Struis, R. A membrane reactor for methanol synthesis / R. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn // J. Memb. Sci. – 1996. – 113(1). – P.93-100.
45. Struis, R. Verification of the membrane reactor concept for the methanol synthesis / R. Struis, S. Stucki // Appl Catal A Gen. – 2001. – 216 (1-2). – P. 117-129.
46. Gallucci, F. An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor / F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile // Chem Eng Process Process Intensif – 2003 – 43(8). – P.1029-1036.
47. Gallucci, F. A theoretical analysis of methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a ceramic membrane reactor / F. Gallucci, A. Basile // Int J Hydrogen Energy. – 2007. – 32 (18). – P.5050-5058.
48. Gorbe, J. Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production / J. Gorbe, J. Lasobras, E. Frances, J. Herduido, M. Menendez, I. Kumakiri, H. Kita // Sep Purif Technol – 2017. – 200 – P. 164-168.

49. Brunetti, A. Methanol Conversion to Dimethyl Ether in Catalytic Zeolite Membrane Reactors / A. Brunetti // ACS Sustain et al. Chem Eng. – 2020 – 8 (28). – P.10471–10479.
50. Yoo, K. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts / K. Yoo, J. Kim, M. Park, S. Kim, O. Joo, K. Jung // Appl. Catal. A. – 2007. – 330. – P. 57–62.
51. Bonura, G. Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO₂ hydrogenation. / G. Bonura, M. Migliori, L. Frusteri, C. Cannilla, G. Giordano, Frusteri F. // J. CO₂ Util. – 2018. – 24. – P. 398-406.
52. Garcia-Trenco, A. The influence of zeolite surface-aluminium species on the deactivation of CuZnAl/ zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis / A. Garcia-Trenco, A. Martinez Feliu // Catalysis Today. – 2014. – 227. – P.144-153.
53. Li H. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5 H. / H. Li, S. He, K. Ma, Q. Wu, Q. Jiao, K. Sun // Appl. Catal. A – 2013. – 450. – P. 152-159.
54. Olah, G.A. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons / G.A. Olah, A. Goeppert, G.S. Prakash // The journal of organic chemistry. –2009. –V.74. (2). – P. 487-498.
55. Catizzzone, E. Ferrierite vs γ -Al₂O₃: The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether / E. Catizzzone, M. Migliori, A. Purita, G. Giordano // J. Energy Chem. – 2019. – 30. – 162-169.
56. Migliori, M. New insights about coke deposition in methanol-to-DME reaction over MOR, MFI- and FER-type zeolites. / M. Migliori, E. Catizzzone, A. Aloise, G. Bonura, L. Gómez-Hortigüel, L. Frusteri, C. Cannilla, F. Frusteri, G. Giordano // J. Ind. Eng. Chem. – 2018. – 68. – C.196-208.

57. Semelsberger T. A. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Semelsberger / T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H.L. Borup // Journal of Power Sources. – 2018. – V. – 156 (2). – 2006 – P. 497-511.
58. Moradi, G. Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas / G. Moradi, J. Ahmadpour, N. Mahdi, F. Yaripour // Industrial & Engineering Chemistry Research – 2008 – 47. (20). – P. 7672-7679.
59. Iliuta, I. Dimethyl Ether Synthesis with in situ H₂O Removal in Fixed-Bed Membrane Reactor / I. Iliuta, F. Larachi, P. Fongarland // Model and Simulations. Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. 49 (15). – P. 6870-6877.
60. Irene Sierra. Deactivation Kinetics for Direct Dimethyl Ether Synthesis on a CuO–ZnO–Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst Javier Ereña. / Sierra Irene, Ereña Javier, T Andrés, Martin Aguayo, Olazar and Bilbao Javier // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. 49 (2). – P. 481-489.
61. Mondal, U. Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over a highly active, selective and stable catalyst containing Cu–ZnO–Al₂O₃ /Al–Zr (1:1)-SBA-15. / U. Mondal, D.Y. Ganapati // Reaction Chemistry & Engineering. – 2022. – 7 (6). – P.1391-1408.
62. Otalvaro, N.D. Kinetics of the Direct DME Synthesis: State of the Art and Comprehensive Comparison of Semi-Mechanistic, Data-Based and Hybrid Modeling Approaches. / N.D. Otalvaro, P.G. Bilir, K. H. Delgado, S. Pitter, J. Sauer. // Catalysts. – 2022. – 12 (3). P.347-351.
63. Otalvaro, N.D. Kinetics of the direct DME synthesis from CO₂ rich syngas under variation of the CZA-to-γ-Al₂O₃ ratio of a mixed catalyst bed / N.D. Otalvaro, G. Sogne, K. H. Delgado, S. Wild, S. Pitter, J. Sauer // RSC Advances – 2021. – 11 (40). – P. 24556-24569.
64. Mejía, C. H. Niobium-based solid acids in combination with a methanol synthesis catalyst for the direct production of dimethyl ether from synthesis gas / C. H. Mejía, D. Verbart, K.P. De Jong // Catalysis Today. – 2021. – V.369. – 77-87.
65. Bayat, M. Asil Efficient in-situ water adsorption for direct DME synthesis: Robust computational modeling and multi-objective optimization / M. Bayat, A. G. Asil //

- Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – V. 83. – P.103587-103590.
66. Baracchini, G. Direct synthesis of dimethyl ether: A simulation study on the influence of the catalyst configuration. / G. Baracchini, M. Klumpp, P. Arnold, R. Dittmeyer // Chemical Engineering Journal – 2020. – V.396. – P. 125155-125159.
67. Ateka, A. Kinetic modeling of CO₂+CO hydrogenation to DME over a CuO-ZnO-ZrO₂ @SAPO-11 core-shell catalyst / A. Ateka, S. Miguel, A. Portillo, J. Bilbao, A. T. Aguayo // Fuel Processing Technology. – 2020 V. 206. P. 106434-106438.
68. Хаджиев, С.Н. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения / С. Н. Хаджиев, М. В. Магомедова, Ю. Ю. Костюкович // пат. РФ. №2528409. Заявл. 2013. опубл. 2014. Бюл. №26.
69. Кипнис, М.А. Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе “Мегамакс” 507/ γ -Al₂O₃ / М.А. Кипнис, П.В. Самохин, И.А. Белостоцкий, Т.В. Туркова // Катализ в промышленности. – 2017 – № 6. – Т. 17. – С.442-449.
70. Сенаратне, Р. Способ сжижения выделений СО₂ и повышения выхода спирта в процессе ферментации синтез-газа / Р. Сенаратне // пат. РФ. 2636342. Заявл. 2013. опубл. 2014. Бюл. 33
71. Матвеева, О. Сырьевой парадокс / О. Матвеева // РБК + Химическая промышленность. – 2018. – №188 (2912). – С. 2-3.
72. Phillips, J. R. Biological production of ethanol from coal synthesis gas / J. R. Phillips, K. T. Klasson, E. C. Clausen, J. L. Gaddy. Applied Biochemistry and Biotechnology. – 1993. – 39-40 (1). – P. 559–571.
73. Gao, J. Thermodynamic analysis of ethanol synthesis from hydration of ethylene coupled with a sequential reaction / J. Gao, Zh. Li, M. Dong, W. Fan, J. Wang // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2020. – 14. – P. 847-856.
74. Sanders, F J. Catalytic vapor-phase hydration of ethylene / F. J. Sanders, B. F. Dodge // Industrial & Engineering Chemistry – 1934. – 26 (2). – P. 208–214.
75. Bodson, A. B. Ethanol Production by catalytic hydration of ethylene / B. A. Bodson, A. D. Loic, F. R. Farcy, A. H. Daryl, L. T. Pastuszenko, J. P. Sacha, R. Julien // Integrated project 2019-2020. – 2020. – 24 p.

76. Hamieh, S. Methanol and ethanol conversion into hydrocarbons over H-ZSM-5 catalyst / S. Hamieh, C. Canaff, K. Tayeb Ben, M. Tarighi, S. Maury, H. Vezin, Y. Pouilloux, L. Pinard. // *Phys. J. Special Topics*. – 2015. – 224. – P. 1817-1830.
77. Tungatarova, S. Conversion of Bio-Ethanol into Olefins and Synthesis-Gas / S. Tungatarova, E. Shaizada, Zh. A. Nauryzbaeva, T. S. Baizhumanova, Z. T. Zheksenbaeva, I. S. Chanysheva // *Chemical engineering transactions*. – 2015. – V. 45. – P. 721-726.
78. Song, Zh. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 Zeolites / Zh. Song, A. Takahashi, N. Mimura, T. Fujitani // *Catal let.* – 2009 – 131 – P. 364-369.
79. Takanashi, A. Difference between the mechanism of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts, W. Xia, Q. Wu, T. Furukawa, I. Nakamura, H. Shimada, T. Fujitani // *Applied Catalysis A: General* – 2013 – 467. – P. 380-385.
80. Булучевский, Е.А. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Е. А. Булучевский, А.В. Лавренов, Л.Ф. Сайфулина // *Термодинамический анализ и кинетическая модель процесса. Химия в интересах устойчивого развития* – 2014 – № 22. – С. 561-567.
81. Triantafillidis, C.S. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, L. Nalbandian, N.P. Mesoporous Mater. – 2001. – 47. – P. 369– 388.
82. Жарова, П.А. Конверсия этанола и глицерина в олефины в присутствии Re и W-содержащих катализаторов / П.А. Жарова, А.В. Чистяков, Д.Е. Завелев, В.В. Кривенцов, Е.П. Якичук, О.С. Крыжовец, О.В. Петракова, Д.В. Дробот, М.В. Цодиков // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2015. – №2. – С. 337-342.
83. Inaba, M. Production of olefins from ethanol bu Fe-supported zeolite catalysts / M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara // *Green Chemistry*. – 2007. – V. 9. – P. 638-646.

84. Inaba, M. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts / M. Inaba, K. Murata, M. Saito // Catal. Lett. – 2006 – 88. P. 135–141.
85. Лунин, В.В. Конверсия этанола на цирконийсодержащем цеолите ZSM-5B / В.В. Лунин, В. Ф. Третьяков, Р.И. Кузьмина, А.Ю. Пилипенко // Вестник Московского Университета Сер. 2 Химия. – 2015 – Т. 56. – № 5. – С. 255-260
86. Яновский, Л.С. Российские авиационные керосины из альтернативного сырья / Л.С. Яновский, Е.П. Федоров, Н.И. Варламова, И.М. Попов, П.В. Бородако, М.Н. Пачина // Наука. – 2012. – № 3. (81). – С. 6-10
87. Третьяков, В.Ф., Способ получения реактивного топлива из биоэтанола / Н.А. Французова, В.Ф. Третьяков, К.В. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов // пат. РФ 2510389. Заявл. 2012. опубл. 2014. Бюл. 39
88. Третьяков, В.Ф. Катализатор получения алкадиенов (варианты) и способ получения алкадиенов с его применением (варианты) / В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев, А. Л. Максимов, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, Г.О. Эзинкво // пат. РФ №2571831. Заявл. 2014. опубл. 2015. Бюл. №35
89. Эзинкво, Г.О. Комплексная каталитическая переработка низших спиртов в основные мономеры синтетического каучука: дис. канд. хим. наук.: 02.00.13 / Эзинкво Г.О. – Уфа. 2016. – 131 с.
90. Ипатьев, В.Н. Исследование термokatалитических реакций превращения спиртов в различные органические продукты / В.Н. Ипатьев // Журнал русского физико-химического общества (ЖРФХО) – 1901 – 51 р.
91. Горин, Ю.А. О механизме контактного превращения спиртов в двухэтиленовые углеводороды / Ю.А. Горин, И.А. Волжинский, О.М. Неймарк // Журнал органической химии – 1946. Т.16. – С. 283-289
92. Bhattacharyya, S.K. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in a fluidized bed, / S.K. Bhattacharyya, N. Avasthi // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1963. – V.2 – P. 45-48.
93. Nishiguchia, T. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone / T. Nishiguchia, T. Matsumotoa, H. Kanaia, K. Utania, Y. Matsumurab, W. Shenc, S. Imamuraa. // Applied Catalysis. – 2005. – A. – P. 273-277.

94. Makshina, E.V. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene / E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P.A. Jacobs, B.F. Sels. // Chemical Society Reviews – 2014. – 43 (22). – P. 7917-7953.
95. Burla, J. Two-step production of 1, 3-butadiene. / J. Burla, R. Fehnel, P. Louie, P. Terpeluk // University of Pennsylvania. Senior Design Report. – 2012. – 197 p.
96. Larina, O. V. Design of Effective Catalysts Based on ZnLaZrSi Oxide Systems for Obtaining 1,3-Butadiene from Aqueous Ethanol. / O. V. Larina, N. D. Shcherban, P. I. Kyriienko, I. M. Remezovskyi, P. S. Yaremov, I. Khalakhan, G. Mali, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk, S. Dzwigaj // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2020. – P. A-L
97. Niiyama, H. Butadiene formation from ethanol over Silica-Magnesia catalyst / H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1972. – V. 45. – P. 655-659
98. Gruver, V., Sun A., Fripiat J.J. Catalytic properties of aluminated sepiolite in ethanol conversion / V. Gruver, A. Sun, J.J. Fripiat // Catalysis Letters – 1995. – V. 34. – P. 359-364.
99. Kazushi, A. The Dehydration and Dehydrogenation of Ethanol Catalyzed by TiO_2 - ZrO_2 / A. Kazushi, H. Sawamura // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1975. – V. 48. P. 3377-3378.
100. Сушкевич, В.Л. Синтез бутадиена-1,3 из этанола на металлосодержащих оксидных катализаторах: дис. канд. хим. наук.: 02.00.15 / Сушкевич В. Л. – Москва. – 2013 – 139 с.
101. Haskell D. M. Butadiene production and purification / D. M. Haskell, Edward H. E., Bradley M. L. // Pat. USA 4054613. decl. 1975. publ. 1977
102. Ohnishi, R. Pronounced Catalytic Activity and Selectivity of $\text{MgO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ for Synthesis of 1,3-Butadiene from Ethanol / R. Ohnishi, R. T. Akimoto, K. Tanaba // J. Chem. Soc., Chem. Commun – 1985 – P.1613-1614.
103. Тшисвака, М. Иницированный каталитический процесс получения дивинила из этанола: дис. канд. хим. наук.: 02.00.13. / Тшисвака М. – Москва – 2015 – 130 с.

- 104.Третьяков, В.Ф. Способ получения дивинила (варианты) / В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев, Р.М.Талышинский, А.Л. Максимов, А.М. Илолов // пат. РФ. №2459788. Заявл. 2010; опубл. – 2012. Бюл. №16.
- 105.Dughaither, A.S. Conversion of Dimethyl-Ether to Olefins Over HZSM-5: Reactivity and Kinetic Modeling / A.S. Dughaither // Electronic Thesis and Dissertation Repository. – 2014. – 189 p.
- 106.Kitaev, L.E. Physicochemical and catalytic characteristics of La-H-ZSM-5 zeolite in converting dimethyl ether to the mixtures of gasoline hydrocarbons / L.E. Kitaev, Z.M. Bukina, V.V. Yushchenko, D. A. Ionin, N.V. Kolesnichenko, S.N. Khadzhiev // Effect of ion exchange conditions. Rus. J. Phys. Chem. A. – 2014. – 88 (3). – P. 381-385.
- 107.Khadzhiev, S.N. Mechanism of Olefin Synthesis from Methanol and Dimethyl Ether over Zeolite Catalysts / S.N. Khadzhiev, M.V. Magomedova, E.G. Peresypkina // A Review. Petroleum Chemistry. – 2014. – 54 (4). – P. 245-269.
- 108.Yang, T. Magnesium Modified Mesh-TYPE Cu/ γ -Al₂O₃/Al Catalysts: Low Acid Density Catalysts for Methanol Steam Reforming / T. Yang, G. Zhang, Qi Z., Bin L., Li Z. // Catalysis Letters. – 2020. – 150 (10). – P. 2978-2990.
- 109.Froment, G.F. Zeolite Catalysis in the Conversion of Methanol into Olefins / G.F. Froment, W. Dehertog, A.J. Marchi // Catalysis – 1992 – 9 – P. 1–64.
- 110.Magomedova, M. Dimethyl Ether to olefins over modified ZSM-5 catalysts stabilized by hydrothermal treatment. / M. Magomedova, E. Galanova, I. Davidov, M. Afokin, A. Maximov // Catalysts. – 2019. – 9. 485. – P. 1-1
- 111.Колесниченко, Н.В. Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия / Н.В. Колесниченко, Т.И. Горяинова, Е.Н. Бирюкова, О.В. Яшина, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2011 – Т. 51 №1.– С. 56-61
- 112.Родионов, А.С. Исследование превращения диметилового эфира на цеолитных катализаторах HZSM - 5 Al₂O₃ методом высокотемпературной ИК-Фурье диффузного отражения in situ / А.С. Родионов, Г.Н. Широбокова, Г.Н.

- Бондаренко, Ю.В. Павлюк, Н.В. Колесниченко, Т.Н. Батова, Е.Н. Хиврич, С.Н. Хаджиев, Родионов А.С // Нефтехимия – 2013 – Т.53. №5. – С.357-363.
- 113.Родионов, А.С. Влияние температуры на механизм и продукты превращения диметилового эфира на поверхности цеолитных катализаторов / А.С. Родионов Г.Н. Широбокова, Г.Н. Бондаренко, Н.В. Колесниченко, Ю.В. Павлюк // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.37. №7. С.24-29.
- 114.Будняк, А.Д. Получение этанола каталитической конверсией ДМЭ / А.Д. Будняк, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев // Сборник тезисов. Конференция, посвященная 85-летию Н.А. Платэ. 2014- С-117.
- 115.Fang, Y.W. Aromatization of dimethyl ether over Zn/H-ZSM-5 Catalyst. / Y. W. Fang, J. Tang, X. C. Huang, W. B. Shen, Y. B. Song, C.Y. Sun // Chinese J. Catal. 2010. V. 31. №3. P. 264–266
- 116.Голубев, К.Б. Превращение оксигенатов в ароматические углеводороды на промышленном цеолитном катализаторе: сравнение этанола и диметилового эфира / К. Б. Голубев, С. П. Беденко, А. Д. Будняк, А. М. Илолов, В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский, А. Л. Максимов, С. Н. Хаджиев. Журнал прикладной химии. – 2019 – В.7. – С. 854-859
- 117.Хаджиев, С.Н. Химия диметилового эфира: каталитический синтез 1,3-бутадиена / С.Н. Хаджиев. А. Л. Максимов, В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский, А. М. Илолов // Нефтехимия. – 2018. – Т.58. №4. – С.405-414
- 118.Хаджиев, С. Н. Способ получения дивинила / С. Н. Хаджиев, Н.У. Маганов, А.Л. Максимов, А.А. Бабынин, В. Ф. Третьяков, А.М. Илолов // пат. РФ. № 2669561. Заявл. 2018. Опубл 2018. бюл. 29
- 119.Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский // 2002- С-696
- 120.Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 1981- С- 608

- 121.Шурупов, О.К. Автореферат. Совершенствование технологии выделения бутадиена-1,3 из бутадиенсодержащих фракций методом хемосорбции: дис. канд. тех. наук.: 02.00.13 / Шурупов О.К. – Уфа. – 2019. – 128 с.
- 122.Крючков, А.П. Общая технология синтетических каучуков / А.П. Крючков // Госхимиздат. – 1954 – 325 с.
- 123.Dolgikh, Yu. L. Conversion of ethylene to butadiene in and higher hydrocarbons in the absence of a catalyst. / Yu. L. Dolgikh, N. I. Il'chenko, N. V. Pavlenko // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1995. – V. 31. – P. 82-87.
- 124.Dolgikh, Yu.L. Kinetic peculiarities of the heterogeneous-homogeneous conversion of ethylene to butadiene / Yu. L. Dolgikh, N. I. Il'chenko, N. V. Pavlenko // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1995. – V. 31. – P. 40-44.
- 125.Claude, W. Wm. Butadiene production process overview / W. Wm. Claude // Chemico-Biological Interactions. – 2007 – V. 166. – P. 10-14.
- 126.Кальнер, В.Д. Из истории катализа. Люди, события, школы М.: Калвис. – 2005 – 563 с.
- 127.Садых-заде С.И. Дивинил / С.И. Садых-заде, С.Д. Юльчевская // Баку: азербайджанское государственное издательство – 1966 – 159 с.
- 128.Смирнов, Н.И. Производство синтетического каучука из этилового спирта / Н. И. Смирнов // ОНТИ Ленинград – 1936 – 347 с.
- 129.Литвин, О.Б. Основы технологии синтеза каучуков / О.Б. Литвин // М.: Химия 1972 – 526 с.
- 130.Башкатов, Т.В. Технология синтетических каучуков / Т.В. Башкатов // Л.: Химия 1987 – 360 с.
- 131.Kurokawa, H. Dehydrogenation of n-Butane to Butenes and 1, 3-Butadiene over PtAg/Al₂O₃Catalysts in the Presence of H₂ / H. Kurokawa, H. Namoto, A. Horinouchi, M. Sato, M. Usui, H Ogihara and H Miura // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2018. V.6. – P. 6-24
- 132.Bocanegra, S.A. Behavior of Bimetallic PtSn/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Controlled Surface Reactions in the Selective Dehydrogenation of Butane / S.A.

- Bocanegra, S.R. de Miguel., I. Borbath, J.L. Margitfalvi, O.A. Scelza // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2009 – 301 – P. 52-60.
133. Bocanegra, S.A. Highly Selective and Stable Bimetallic Catalysts Supported on Different Materials for n-Butane Dehydrogenation / S.A. Bocanegra, A. Ballarini, P. Zgolicz, O.A. Scelza, S.R. de Miguel // Catal. Today – 2009 – 143 – P. 334-340.
134. Medinsky Michele A. The use of toxicologic data in mechanistic risk assessment: 1,3-butadiene as a case study / A. Medinsky Michele, A. Bond James, W. Himmelstein Matthew // Int Arch Occup Environ Health. – 1996. – V. 199668. – P. 415-420.
135. Crone, S. Method for producing butadiene from n-butane S. Crone, C. Klanner, G. Shlinder, M. Duda, F. Borgmeier // Pat. USA. № 7417173 B2 Decl. 2006. Publ 2007.
136. Назаров, А.А. Получение бутадиена дегидрированием бутанов и бутиленов / А.А. Назаров, Д.Ф. Юлбарисов, С.И. Поникаров // Вестник казанского технологического университета. Т. 16. - №3. 2013 – С- 95-98.
137. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука / Л.А. Аверко-Антонович // М.: Химия, Колос. 2008- С- 357
138. Ji Chul Jung. Oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene over multicomponent bismuthmolybdate / Ji Chul Jung, Howon Lee, Jeong Gil Seo, Sunyoung Park, Young-Min Chung, Tae Jin Kim, Seong Jun Lee, Seung-Hoon Oh, Yong Seung Kim and In Kyu Song // Catalysis Today. V. 141. 2009- P- 325-329.
139. Angelici, C. Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk / C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P. C. Bruijninx // Chemicals. – ChemSusChem – 2013 – 6 – P. 1595–1614.
140. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemical, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. – 2007 – 107 – P. 2411 – 2502.
141. Zakzeski, J. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemical / J. Zakzeski, P. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, Chem. Rev. 2010 – 110 – P. 3552 – 3599.

142. Muller, P. Mechanistic Study on the Lewis Acid Catalyzed Synthesis of 1,3-Butadiene over Ta-BEA Using Modulated Operando DRIFTSMS / P. Muller, S. P. Burt, A. M. Love, W. P. McDermott, P. Wolf, I. Hermans // *ACS Catal.* – 2016 – 6 – P. 6823–6832.
143. Patel, A. D., Meesters K. den Uil, H. de Jong, E. Blok, K. Patel M. K. Sustainability Assessment of Novel Chemical Processes at Early Stage: Application to Biobased Processes. *Energy Environ. Sci.* – 2012 – 5 – P. 8430–8444.
144. White, W.C. Butadiene Production Process Overview / W. C. White // *Chem. Biol. Interact.* – 2007. – 166. P. 10–14.
145. Makshina, E.V. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the on-Purpose Synthesis of Butadiene / E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs, B. F. Sels // *Chem. Soc. Rev.* – 2014 – 43 – P. 7917–7953.
146. Sushkevich, V.L. Ethanol Conversion into Butadiene over Zr-containing Molecular Sieves Doped with Silver / V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, E. Taarning // *Green Chem.* – 2015. – 17. – P. 2552–2559.
147. Sushkevich, V.L. Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene / V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova // *ChemSusChem.* – 2016. – 9. P. 2216–2225.
148. Yan, T. Mechanistic Insights into One-Step Catalytic Conversion of Ethanol to Butadiene over Bifunctional Zn–Y/Beta Zeolite. / T. Yan, W. Dai, G. Wu, S. Lang, M. Hunger, N. Guan, L. Li. // *ACS Catalysis.* – **2018** – 8 (4). – P. 2760-2773.
149. Беденко, С.П. Реакция принса на гетерогенных катализаторах (обзор) / С.П. Беденко, К.И. Дементьев, В.Ф. Третьяков, А.Л. Максимов // *Нефтехимия.* – 2020. Т. – 60. №4. – С. 433-441.
150. Ponomareva, O.A. Isoprene Synthesis from Formaldehyde and Isobutylene in the Presence of Aluminum- and Niobium-Containing BEA Catalysts / O.A. Ponomareva, D.L. Chistov, P.A. Kots, V.R. Drozhzhin, L.I. Rodionova, I.I. Ivanova // *Pet. Chem.* – 2020 – 60. – P. 942-949.

151. Dumitriu, E. Selective Synthesis of Isoprene Prins Condensation Using Molecular Sieves / E. Dumitriu, V. Hulea, T. Hulea, C. Chelaru, S. Kaliaguine // *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 94. 1994- P-1997-2004.
152. Vasiliadou, E.S. Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene Prins condensation E.S. Vasiliadou, N.S.Gould, R.F. Lobo // *ChemCatChem*. – 2017. – V. 9. – P. 4417-4425.
153. Pavel, A. One Step Butadiene Synthesis via Gas-Phase Prins Condensation of Propylene with Formaldehyde over Heteropolyacid Catalysts / A. Pavel, A. Kots, M. Artsiusheuski, V. Grigoriev, I. I. Ivanova. // *ACS Catalysis*. – 2020. – V. 10. – P. 15149-15161.
154. Hosler, D. Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica. / D. Hosler, S. L. Burkett, M. J. Tarkanian // *Science. New Series*. – 1999 – V. 284. №. 5422. – P. 1988-1991.
155. Кулуев, Б.Р. Натуральный каучук, его источники и составные части / Б.Р. Кулуев, Р. Р. Гарафутдинов, И. В. Максимов, А.М. Сагитов, Д. А. Чемерис, А.В. Князев, З.Р. Вершинина, Ах. Х. Баймиев, А. А. Мулдашев, Ал. Х. Баймиев, А.В. Чемерис // *Биомика*. – 2015. – Т. 7 – № 4. – С. 224-283.
156. Белый, Е.Г. Каучук и его роль в мировой экономике и политике / Белый Е.Г. // *Каучук и каучуконосы*. – 1936 – Т.1. – С.13-31.
157. Гусев, М.В., Бутенко Р.Г. Физиология и биохимия растений-каучуконосов / М.В. Гусев, Р.Г. Бутенко М. // *Изд-во Московского университета* – 1983. – 173 с.
158. Шайдаков, В.В. Свойства и испытания резин / В.В. Шайдаков // *М.: Химия*. – 2002 – 227 с.
159. Иванова, М.С. Хозяйственно значимые виды – агахасум Wigg (одуванчик) Алтайской горной страны / М.С. Иванова, С.В. Смирнов // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*. Барнаул. – 2009. – №1 (51). – С. 26-28.
160. Брук, Л.Г. Сопряженные реакции: новые возможности старой идеи / Л.Г. Брук, О.Н. Темкин // *Кинетика и катализ*. – 2016 – Т. 57. №3. – С. 275-296

161. Семенов, Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов // М. Наука. – 1986 – 535 с.
162. Моисеев, И.И., Окисление СО в уксусной кислоте / И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик, О.Н. Гентош, М.Н. Жаворонков, Ю.А. Паздерский, И.В. Калечиц, Т.А. Стромнова, Л.С. Щербакова // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 237. – С. 645.
163. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). М.: Металлургия, 1984
164. Shilov, A.E. Semenov and the chemistry of the 20th century (to 100th anniversary of his birth)/ A. E. Shilov // Pure & Appl. Chem. – 1997. – V. 69 (4) – P. 857-863.
165. Третьяков, В.Ф. О динамическом компенсационном эффекте в катализе / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, Э. А. Гюльмалиев // Нефтегазохимия. Кинетика и катализ. – 2016 – С. 34-39
166. Алдошин, С.М. Газохимия XXI века и теория разветвленно-цепных процессов Наследие Семенова и новое поколение газохимических процессов / С.М. Алдошин, В.С. Арутюнов, В.И. Савченко, И.В. Седов, Н.Н. // Нефтегазохимия. – 2015 – С. 60-67.
167. Воеводский, В.В. Физика и химия элементарных химических процессов / В.В. Воеводский // М.: Наука. – 1969 – 414 с.
168. Акулов, Н.С. Теория цепных процессов / Н.С. Акулов // Гостехиздат. – 1954 – 336 с.
169. Nagiev, T.M. Highly effective ironporphyrin-immobilized catalytic systems for the processes of hydroxylation and epoxydation of low alkanes and alkenes /T.M. Nagiev, L. M. Gasanova, S.Z. Zulfugarova, Ch. A. Mustafaeva, A. A. Abbasov // Chemical Engineering Communications – 2003 – 190 (5-8). – P. 726-748
170. Третьяков, В.Ф. Способ получения формальдегида / В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов // пат. РФ № 2404959. заявл. 2009. опубл. 2010. Бюл. № 33
171. Третьяков, В.Ф. Иницированное каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, Н.А. Французова, А.В. Рагуткин, А.А. Латышков, Е.Ю. Сорокина // АГЗК+АТ. – 2017. – Т.16 № 8 С. 369-375

- 172.Капралова, Г.А. Новый способ получения метанола из метана / Г.А. Капралова, Ю.А. Курский, В.Г. Федотов // ДАН. – 2006. Т. 410. № 6 (8) – С. 763-766
- 173.Капралова, Г.А. Окисление этана в смеси воздуха и трихлорида бора / Г.А. Капралова, А.М. Чайкин, Г.А. Абакумов, Ю.А. Курский // Хим. физ. – 2009. – Т. 28. № 1. – С. 95-99
- 174.Синев, М.Ю. Механизм парциального окисления метана / М.Ю. Синев, В.Н. Корчак, О.В. Крылов // Успехи химии. – 1989. – LVIII В.1. – С. 38-57
- 175.Шилов, Н. О сопряженных реакциях окисления / Н. О. Шилов // М.: Товарищество типографии А.Н. Мамонтова. – 1905. – 304 с.
- 176.Нагиев, Т. М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии / Т. М. Нагиев // Баку: ЭЛМ – 2001. 404 с.
- 177.Пискарев, И.М. Инициирование и исследование свободно-радикальных процессов в биологических экспериментах: монография/ И. М. Пискарев, И. П. Иванова, А. Г. Самоделкин, М. Н. Иващенко // М.: – 2016. – 140 с.
- 178.Абдуллаева, А.С. Сопряженные процессы на основе реакции окисления оксида углерода / А.С Абдуллаева, Е.А. Тимашова, Е.Ю. Букина, И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин // Вестник МИТХТ. Теоретические основы химической технологии. – 2008 – Т.3 №4. – С.63-69
- 179.Азатян, В.В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности / В. В. Азатян // Т. LIV. В.1. – 1985 – С. 33-60
- 180.Азатян, В.В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах / В.В. Азатян // Химические методы управления. М.: Москва. – 2020. – 360 с.
- 181.Aghamammadova S., I. Nagieva, L. Gasanova, T. Nagiev Kinetics and Mechanism of the Reaction of Coherently Synchronized Oxidation and Dehydrogenation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide / S. Aghamammadova, I. Nagieva, L. Gasanova, T. Nagiev // MATEC Web of Conferences – 2016. -С.1-5.
- 182.Березин, И.В. Исследования в области ферментативного катализа и инженерной этимологии / И.В. Березин // М.: Наука – 1990 – 382 с.

183. Shuke Wu., Radka Snajdrova, Jeffrey C. Moore, Kai Baldenius, Uwe T. Bornscheuer *Biocatalysis: Enzymatic synthesis for industrial applications*. Wiley-vch. 2010. P. 1-31
184. Макарова, Е.И. Ферментативный гидролиз целлюлоз, полученных гидротермической обработкой мискантуса и плодовых оболочек овса / Е.И. Макарова, В.В. Будаева, Е.А. Скиба, Г.В. Сакович. // Катализ в промышленности (Биокатализ). – 2013. – № 6. – С. 68-72.
185. Темкин, О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ: кинетические аспекты / О.Н. Темкин // Академкнига. – 2008. – 918 с.
186. Жермен, Ж. Гетерогенный катализ / Ж. Жермен // Иностранная литература – 1961. – 258 с.
187. Казанский, Б.В. Современные представления о механизмах гомогенного и гетерогенного кислотного катализа: сходства и различия / Б.В. Казанский // Успехи химии. – 1988 – Т. 57. № 12. – С. 1937-1962
188. Roduner, E. Understanding catalysis / E. Roduner // Chem. Soc. Rev. – 2014. – 43. – P. 8226-8239.
189. Balandin, A.A. Modern State of the Multiplet Theory of Heterogeneous Catalysis / A. A. Balandin // Advances in Catalysis – 1969 – V.19. – P. 1-210.
190. Третьяков, В.Ф. Иницирование гетерогенно-каталитических процессов / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский // Lambert Academic Publishing. – 2018 – 352 с.
191. Хаджиев, С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии / С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2011 – Т.51 (1). С. 3-15
192. Хаджиев, С.Н. Применение цеолитов в катализе / С.Н. Хаджиев, Л.Г. Агабалян, Б.И. Зюба // Сб. материалов 1 Всесоюзной конференции. – 1976. – Ч. 1. – С. 16
193. Хаджиев, С.Н., Крекинг неопентана на цеолитах типа Y С.Н. Хаджиев С.Н. Гайрбеков Т.М., Топчиева К.В., Россинский А.М. // Доклады АН СССР. – 1985 – Т. 281. № 4. – С. 864-865.

194. Ола, Г.А. Карбокатионы и электрофильные реакции / Г.А. Ола // Успехи химии. – 1975 – Т. XLIV – В. 5. – С. 793-867.
195. Долгова, О.В. Использование золь-гель методов получения катализаторов пиролиза для синтеза углеводородных наноструктур / О.В. Долгова // Университет им. В.И. Вернадского. – 2006 – №3 (5). – С. 191-195.
196. Taniguchi, T., Methanol conversion reaction over MFI ferroaluminosilicate Nano Crystal / Yoneta K., Nakaoka S., Nakasaka Y., Yokoi T., Tago T., Masuda T. // Catal. Lett. – 2016. – V. 146. – P. 442-451.
197. Jia, C.J. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein / C.J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.H. Lu, F. J. Schüth // Catal. – 2010. – V. 269. – P. 71-79.
198. Сашкина, К.А. Разработка методов синтеза и исследование физико-химических и каталитических свойств новых материалов на основе цеолитов и SiO_2 с иерархической системой пор: дис. канд. хим. наук.: 02.00.15 / К. А. Сашкина // Новосибирск. – 2016 – 111 с.
199. Илолов, А.М. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид, инициированное пероксидом водорода: дис. канд. хим. наук.: 02.00.03, 02.00.13 / А.М. Илолов // Москва. – 2010 – 139 с.
200. Мамедова, Г.А. Гидротермальный синтез цеолита ZSM-10 / Г.А. Мамедова // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2018 – № 5. – С. 125-133.
201. Князева, Е.Е. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор) / Е. Е. Князева, С. В. Коннов, И. И. Иванова // Нефтехимия. – 2019. Т. 59. №3. С. 333-349.
202. Литвишков, Ю.Н. Микроволновый синтез Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ катализаторов с нано-структурированным активным компонентом и их активность в реакции деалкилирования толуола с водяным паром / Ю.Н. Литвишков, П.А. Мурадова, В.Ф. Третьяков, С.М. Зульфугарова, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, Н.В. Шакунова, Ю.Р. Нагдалиева // Наногетерогенный катализ. – 2019 – Т. 4. №1. – С. 64-69.

- 203.Рахманкулов, Д.Л. Применение микроволновой техники в лабораторных исследованиях и промышленности / Д.Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова, В.В. Зорин // Журн. прикладной химии. – 2002 – Т. 75. № 9. – С. 1409–1416.
- 204.Будняк, А.Д. Декатирование цеолита структуры MFI с применением электрического поля постоянного тока / А. Д. Будняк, С. П. Беденко, Р. М. Талышинский, В. Ф. Третьяков, А. М. Илолов // Современные молекулярные сита. – 2019. – Т.1 (2). – С.1-5.
- 205.Талышинский, Р.М. Наноразмерный динамический компенсационный эффект в гетерогенно-каталитическом процессе / Р.М. Талышинский, Э.А. Гюльмалиев, В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Ю.Н. Литвишков, П.А. Мурадова, М.С. Котелев, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2016. – №1. – С. 45-48.
- 206.Третьяков, В.Ф. Инициированное каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, Н.А. Французова, А.В. Рагуткин, А.А. Латышков, Е.Ю. Сорокина // АГЗК+АТ. – 2017. Т.16 № (8) – С.369-375.
- 207.Илолов, А.М. Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.С. Лермонтов // Нефтехимия. – 2008 – Т. 49. № 2. – С. 144-149.
- 208.Илолов, А.М. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид, инициированное пероксидом водорода: дис. канд. хим. наук.: 02.00.03, 02.00.13 / А.М. Илолов // Москва. – 2010 – 139 с.
- 209.Третьяков, В.Ф. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов / В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский // М. 2012 – 236 с
- 210.Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман // Наука. – 1964 – 608 с.
- 211.Климова, В.А. Физико-химические принципы выбора катализаторов и температурных параметров синтеза бутадиена-1,3 / В.А. Климова, И.Ю.

- Климова, В.А. Козловцев, В.А. Навроцкий, А.В. Навроцкий // Изв. ВолгГТУ. Серия. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2010. №2.– С. 72-78.
- 212.Максимов, А.Л. Кинетические закономерности превращения диметилового эфира в 1,3-бутадиен в присутствии $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ / А.Л. Максимов, В.Ф. Третьяков, Ю.Н. Литвишков, С.М. Зульфугарова, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов // KIMIYA PROBLEMLERI – 2019 – 1 (17) – С. 135-144.
- 213.Ermakov, R.V. Research and modeling of the catalytic conversion of methanol and ethanol to olefins. / R.V. Ermakov, V.A. Plakhotnik, V.N. Pisarenko // Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii - Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology. – 2007. – V. 21, № 1(69). P. 23-28. (In Russian).
- 214.Khadzhiev, S.N., Kinetic models of methanol and dimethyl ether to olefins on zeolite catalysts / S.N. Khadzhiev, M.V. Magomedova, E.G. Peresypkina // Neftekhimiya - Petroleum Chemistry. – 2015 – 55. – № 5. – P. 355-374. (In Russian).
- 215.Brei, V.V. Study of methanol to hydrocarbons conversion mechanism on zeolites by desorption massspectrometry method. / V.V. Brei, A.G. Grebenyuk, A.V. Brichka // Kataliz i neftehimija - Catalysis and Petrochemistry – 2003. № 11. P. 1-7 (In Russian).
- 216.Pisarenko, E.V. Modeling of the lowtemperature process for the synthesis of dimethyl ether from methanol / E.V. Pisarenko // Theoretical Foundations of Chemical Engineering – 2014. – 48. № 3 – P. 268-273 (In Russian)
- 217.Temkin, M.I. The mechanism and kinetics of complex reactions. / M. I. Temkin // Moscow: Nauka Publ. – 1970 – P. 57-72
- 218.Koledina, K.F. Software complex for solving inverse problems of chemical kinetics and its implementation in the form of a virtual test bench. / K.F. Koledina, I.M. Gubaidullin // Moscow – 2013. – P. 385- 398
- 219.Семенченко, В.К. Гиббс и его основные работы по термодинамике и статистической механике (К 50-летию со дня смерти) / В.К. Семенченко // Успехи химии. – 1953. – Т. 22. В. 10. – С. 127-132.

220. Gibbs J, W. Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics. / J. W. Gibbs // Yale Bicentennial Publications. C. Scribner's Sons – 1902. 207 p.
221. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке // М.: Мир. – 1971. – 807 с.
222. Третьяков, В.Ф. Квантово-химический и термодинамический анализ энергетических характеристик основных реакций и инициатора пероксида водорода в процессе превращения этанола в дивинил на $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, А.М. Гюльмалиев, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2017 – Т. 57. – № 4. – С. 423–440.
223. Гюльмалиев, А.М. Теоретические аспекты реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен / А.М. Гюльмалиев, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. № 5. – С. 529-537.
224. Третьяков, В.Ф. О динамическом компенсационном эффекте в катализе / В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, А.М. Гюльмалиев // Нефтегазохимия. Кинетика и катализ. – 2016. – №1. – С. 34-37.
225. Костина, Г. Общая судьба сложных соединений в нашей Вселенной / Г. Костина, А. Механик // Эксперт. – 2007 – №8. (549). – С. 23-27.
226. Пригожин, И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. / И Пригожин, И. Стенгерс // М.: Прогресс – 1986. – 432 с.
227. Крылов, О.В. Современная наука: близкий конец или завершение очередного этапа? / О.В. Крылов // Российский химический журнал. – 2007 – Т. LI. №3. С. 71-78.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Утверждаю:

Директор Электрогорского
Института Нефтепереработки (ЭЛИНП)
ОКНИНА НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

Elg_ELINP@rambler.ru

сайт : WWW.ELINP.ru

142530, Московская обл.,

г. Электрогорск, ул. Буденного, 5

т. (49643) 3-30-37,

ф. (49643) 3-30-38

2013



**АКТ ИСПЫТАНИЯ
катализатора $K_2O-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ (ЦАК-16)
для промышленного процесса получения
дивинила из биоэтанола**

13 мая – 10 октября 2013 г.

В соответствии с календарным планом, с 13 мая по 10 октября 2013 г. в ЭЛИНП проводились испытания катализатора $K_2O-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ (ЦАК-16) в процессе получения дивинила из этанола на пилотной установке ЭЛИНП.

Целью испытаний было подтверждение лабораторных данных по активности разработанного в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН катализатора ЦАК-16 как в отсутствие, так и в присутствии пероксида водорода, предназначенного для инициирования образования дивинила, а также выдача рекомендаций Ефремовскому заводу синтетического каучука (ОАО ЕЗСК) для проектирования оптимального реакторного узла с учетом специфики разрабатываемого процесса в рамках договора №8/5-1 по 5 этапу.

**ПОКАЗАТЕЛИ ИСПЫТАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ
ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ ЭТАНОЛА**

При испытании процесса на пилотной установке в изученном интервале варьирования параметров концентрация дивинила использовалась как критерий оптимизации.

По концентрации дивинила в газовой фазе оптимизировались регулирующие параметры процесса, температура и объемная скорость по жидкому потоку, в диапазонах $385\div410^\circ\text{C}$ и $2,0\div3,2\text{ ч}^{-1}$, соответственно.

При 395°C и объемной скорости по жидкому потоку $3,0\text{ ч}^{-1}$, концентрации этанола в сырье 92,5% и концентрации инициатора (H_2O_2) в сырье 1% получены следующие

затели испытания активности катализатора ЦАК-16, сопоставленные с результатами, полученными нами на промышленном катализаторе К-16. Результаты приведены в таблице:

Таблица. Основные показатели испытания каталитической активности катализаторов в процессе получения дивинила из этанола. Температура процесса 395°C.

Показатели	Катализатор ЦАК-16		Катализатор К-16
	Объемная скорость по жидкому потоку, ч ⁻¹		
	3,0	1,0	
	в присутствии инициатора	в отсутствие инициатора	в промышленности
Выход дивинила на пропущенный этанол, %	20	18	18,4
Селективность, %	47	42	44
Конверсия, %	42,5	42,9	42
Время реакционного цикла*, час	200	6	8

* без регенерации и без падения активности.

На первом этапе испытаний (май-июнь 2013 г.) в качестве инициатора процесса использовался технический 50%-ный раствор пероксида водорода (дата изготовления 02.02.2013, ГОСТ 177 88), а на втором этапе (сентябрь - октябрь) - 30%-ный раствор пероксида водорода (ОСЧ., медицинский, ГОСТ 177 88 от 12.09.2013).

Максимальный выход дивинила на разложенный этанол относительно теоретического в присутствии пероксида водорода (30%-ный раствор ТУ2611-003-25665344-2008, партия №16, дата изг. 12.09.2013) составил 81% (при выходе на пропущенный этанол и селективности по дивинилу, соответственно, 20 и 47%).

В ИНХС РАН при загрузке 15 мл катализатора ЦАК-16 в кварцевый реактор, объемной скорости по жидкому потоку 3 ч⁻¹, температуре 395°C, концентрации этанола в сырье 95% при использовании 37%-ного раствора пероксида водорода пероксида водорода (ОСЧ., мед. ГОСТ 177 88) выход дивинила составил 22,5% при селективности 50%. Выход дивинила на разложенный этанол относительно теоретического составлял при этом 85%.

На втором этапе испытаний (сентябрь-октябрь 2013 г.) на пилотной установке ЭЛИНП при диаметре реактора 2,5 см, длиной в 1 м слоя катализатор объемом 100 мл и высотой 15 см был расположен между первой и второй секциями нагрева печи, где обеспечивался изотермический профиль.

Экспериментально установлено, что в кварцевом лабораторном и в пилотном металлическом реакторах результаты по выходу и селективности совпадают. При этом наличие кварцевой насадки под слоем катализатора в количестве 3,5:1 по отношению к катализатору в обоих случаях приводит к некоторому увеличению концентрации диэтилового эфира в продуктах реакции.

Существенное влияние на активность оказывает качество пероксида водорода. Ранее в ИНХС РАН наиболее надежные результаты воздействия пероксида водорода на процесс были

получены с использованием 37% -ного раствора пероксида водорода (ГОСТ 177-88), который обеспечивает образование радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $^\bullet\text{HO}_2$, необходимых для инициирования процесса. Использование 30%-ного или 50%-ного раствора пероксида водорода в пилотном металлическом реакторе дает заниженные показатели по выходу дивинила, на 2-3% ниже и по селективности – на 4-5% ниже. По-видимому, примеси в растворе пероксида водорода (антиоксиданты и ингибиторы) снижают вероятность образования радикалов, что приводит к снижению инициирующего действия пероксида водорода. Также необходимо отметить, что использование этанола с содержанием воды более 6% приводит к снижению выхода дивинила за счет уменьшения концентрации пероксида водорода в исходной реакционной смеси. Следовательно, для эффективной реализации процесса получения дивинила из этанола в условиях инициирования его пероксидом водорода *необходимо использовать этанол не менее 95%-ной чистоты и 37%-ный раствор пероксида водорода* с получением путем смешения сырья и инициатора на входе в реактор 1% H_2O_2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На основании полученных результатов, в соответствии с требованиями ЕЗСК при создании стандартного металлического реактора объемом загрузки катализатора 15 см³ необходимо учесть, что слой катализатора должен располагаться в изотермическом поле, а продукты реакции должны сразу попадать в закалочную зону. Испарительная и закалочная зоны не должны быть загружены насадкой (кварц или фарфор), поскольку процесс протекает по гомогенно-гетерогенному механизму. При этом 30% верхнего объема реактора служит в качестве испарительной зоны, в которой происходит активация инициатора с образованием радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $^\bullet\text{HO}_2$ в свободном объеме. Объем закалочной зоны, расположенной под слоем катализатора, не должен превышать 10% объема реактора.

Таким образом, для изготовления реактора в ЕЗСК предложены следующие рекомендации, изложенные в приложении к акту испытаний.

ПРИЛОЖЕНИЕ К АКТУ ИСПЫТАНИЙ

Рекомендации для изготовления лабораторного металлического реактора в ОАО ЕЗСК:

Внутренний диаметр металлического реактора 2 см

Толщина стенки реактора 1 мм

Загрузка катализатора 15 см³

Внешний диаметр кармана термопары – 3 мм (карман создать снизу)

Внутренний диаметр кармана термопары 2 мм

Толщина стенки кармана термопары 0,5 мм

Эффективный объем реактора 25 см³

Свободное сечение реактора

$$\pi (D^2 - d^2)/4 = \pi (D + d) (D - d)/4 = 3,14 (2 + 0,3) (2 - 0,3)/4 = 3,07 \text{ см}^2$$

$$\text{Высота эффективной части реактора } 25 : 3,07 = 8,1 \text{ см} = 81 \text{ мм.}$$

Высота слоя катализатора с учетом пространства, занимаемого объемом кармана термопары в реакционном пространстве:

4,8 см = 48 мм (при загрузке 15 см³ катализатора).

Высота гайки сверху реактора **16 мм**. Высота контр-гайки-держателя **16 мм**

Чертеж установки для организации исследований в металлическом реакторе на заводе ЕЗСК подготовлен для составления регламента процесса.

Заключение

Эффект воздействия пероксида водорода на выход дивинила и создание непрерывного процесса на катализаторе ЦАК-16 подтвердился.

При разработке промышленного процесса должны учитываться качество раствора пероксида водорода, этанола (не менее 95%) и конструктивные особенности реактора, в соответствии с полученными экспериментальными результатами в ЭЛИНП.

Технолог ОПУ ЭЛИНП



Агаронов В.С.

Начальник аналитической лаборатории
ОПУ ЭЛИНП



Алшин А.И.

Главный научный сотрудник ИНХС РАН



Третьяков В.Ф.

Ведущий научный сотрудник ИНХС РАН



Талышинский Р.М.

Научный сотрудник ИНХС РАН



Илолов А.М.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 540 333** (13) **C1**

(51) МПК
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013157307/04, 24.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.12.2013

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2454388 C1, 27.06.2012. RU 2189858
C1, 27.09.2002 . RU 2294799 C1, 10.03.2007 .
CN 102371178 A, 14.03.2012. CN 102372535 A,
14.03.2012

Адрес для переписки:

119571, Москва, пр-кт Вернадского, 86, МИТХТ,
управление инновационной деятельности и
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Французова Наталья Алексеевна (RU),
Илолов Ахмадшо Мамадшоевич (RU),
Талышинский Рашид Мусаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова" (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
(RU)

(54) СПОСОБ ИНИЦИИРОВАННОГО НЕПРЕРЫВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ЭТАЛОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
инициированного непрерывного каталитического
получения ароматических углеводородов из
этанолa на катализаторе HZSM-5 при 400-420°C
и объемной скорости 1-2 ч⁻¹. При этом процесс
каталитической конверсии проводят в
присутствии инициатора - пероксида водорода,
при его концентрации в этаноле 0,5-1,5%, процесс
проводят непрерывно без регенерации на

катализаторе с силикатным модулем 50% при
мольном отношении SiO₂:Al₂O₃ = 1:1 и составом,
% масс.: Al₂O₃ - 62,0, SiO₂ - 37,0, WO₃ - 0,85, K₂O
- 0,15. Одновременное использование
катализатора и инициатора приводит к
синергетическому эффекту, благодаря которому
выход органической фазы возрастает от 25 до
35%. 1 з.п. ф-лы, 3 пр.

RU 2 540 333 C1

RU 2 540 333 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11) 2 495 017 (13) C1

(51) МПК

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 15/00 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 21/10 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111885/04, 28.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.03.2012

(45) Опубликовано: 10.10.2013 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Третьяков В.Ф., Макаффи Ю.И., Талыпинский Р.М., Французова Н.А., Третьяков К.В. Каталитические превращения биоэтанола: Обзор. - Вестник МИТХТ, 2010, т.5, №4. RU 2323777 C1, 10.05.2008. CN 101564696 A, 28.10.2009. US 4698452 A1, 06.10.1987. CN 101954291 A, 26.01.2011.

Адрес для переписки:

119571, Москва, пр-кт Вернадского, 86,
МИТХТ, управление инновационной
деятельности и интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Талыпинский Рашид Мусаевич (RU),
Французова Наталья Алексеевна (RU),
Третьяков Кирилл Валентинович (RU),
Илолов Ахмадшо Мамадшоевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова" (МИТХТ имени М.В.
Ломоносова) (RU)

(54) СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДВИНИЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтехимической промышленности, а именно к каталитической переработке биоэтанола в ценные продукты нефтехимии, в частности в высокомолекулярные ароматические углеводороды. Технический результат достигается тем, что каталитическую конверсию этанола или смеси этанол-бутанол (3:1) проводят при температуре 400-420°C, объемной скорости подачи низкомолекулярных спиртов по жидкому сырью 2 ч⁻¹ на цеолитсодержащем катализаторе следующего состава:

ZnO - 1-2% масс.

γ -Al₂O₃ - 6-7% масс.

K₂O - 0,05-0,1% масс.

MgO - 2-3% масс.

SiO₂ - 2-3% масс.

HZSM-5 - остальное, % масс.

Реакцию конверсии биоэтанола проводят в проточных адиабатических реакторах непрерывного действия. Продукты конверсии биоэтанола гидрируют в реакторе автоклавного типа объемом 250 см³ при 250-300°C, 10 МПа. Технический результат - повышение селективности процесса конверсии биоэтанола и одновременное получение дивинила в газовой фазе и ароматических углеводородов в жидкой фазе. 3 пр.

RU 2 495 017 C1

RU 2 495 017 C1



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 571 831** (13) **C1**

(51) МПК

B01J 23/04 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/14 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

C07C 11/18 (2006.01)

C07C 11/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014153083/04, 26.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2014

(45) Опубликовано: 20.12.2015 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2459788 C2, 27.08.2012. Ryuichro Ohnishi и др. В "Pronounced Catalytic Activity and Selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for Synthesis of Buta-1,3-diene from Ethanol". J.Chem.Soc, Chem.Comm., 1985, стр.1613-1614, табл.1. RU 2514425 C1, 24.04.2014. RU 2440962 C1, 27.01.2012. GB 959744 A, 03.06.1964.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
ИНХС РАН, зав. пат. гр. Заславской Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Хаджиев Саламбек Наибович (RU),
Максимов Антон Львович (RU),
Талышинский Рашид Мусаевич (RU),
Илолов Ахмадшо Мамадшоевич (RU),
Энзинкво Годвин Оньекачукву (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАДИЕНОВ (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАДИЕНОВ С ЕГО ПРИМЕНЕНИЕМ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтезу основных мономеров синтетического каучука, в частности бутадиена-1,3 и изопрена каталитическим превращением низших спиртов. Описан катализатор получения алкадиенов из низших спиртов состава, мас. %: Na₂O - 0,1÷0,3, MgO - 30÷40, SiO₂ - остальное и другой катализатор получения алкадиенов из низших спиртов состава, мас. %: K₂O - 0,1÷0,3, ZnO - 25÷35, γ-Al₂O₃ - остальное. Указанные катализаторы используют в одностадийном способе получения алкадиенов - бутадиена-1,3 и изопрена превращением смеси

этанола с н-бутанолом или пропанолом при мольном отношении этанола к бутанолу или пропанолу, равном (0,5÷1):1 низших спиртов при повышенной температуре в присутствии инициатора, содержащего пероксид водорода H₂O₂ и азот N₂ при мольном соотношении низшие спирты: H₂O₂:N₂, равном 1:(0,01÷0,02):(0,5÷1). Технический результат - одностадийное получение из спиртов смеси алкадиенов - бутадиена-1,3 и изопрена, пригодной как мономеры для получения высококачественного синтетического каучука, при сохранении селективности. 4 н.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

RU 2 571 831 C1

RU 2 571 831 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 594 564** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
B01J 29/46 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)
C07C 15/24 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015118258/04, 18.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.05.2015

(45) Опубликовано: 20.08.2016 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 589903 A3, 25.01.1978. RU 2495017
C1, 10.10.2013. RU 2454388 C1, 27.06.2012. RU
2172212 C1, 20.08.2001. WO 2012174205 A1,
20.12.2012. CN 102371178 A, 14.03.2012.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29,
ИНХС РАН, зав. пат. гр. Заславской Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Хаджиев Саламбек Наирович (RU),
Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Талышинский Рашид Мусаевич (RU),
Илолов Ахмадшо Мамадшоевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
(RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА, МЕТАНОЛА ИЛИ ИХ СМЕСИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения
ароматических углеводородов из спиртов, а
именно к катализатору конверсии этанола,
метанола или их смеси в ароматические
углеводороды. Катализатор содержит цеолит
HZSM-5, ZnO и дополнительно содержит Fe₂O₃ и
MgO при следующем составе в расчете на оксиды,
мас. %: Al₂O₃ - 1,0-1,3; Fe₂O₃ - 0,05-0,10; MgO - 0,05-

0,10; ZnO - 0,05-0,10; SiO₂ - остальное. Также
предложен способ конверсии этанола, метанола
или их смеси в ароматические углеводороды.
Изобретение позволяет повысить содержание
нафталинов в продукте при высокой
селективности по ароматическим соединениям. 2
н. и 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 4 пр.

2 5 9 4 5 6 4 C 1

RU 2 5 9 4 5 6 4 C 1



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07C 11/167 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017136568, 17.10.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.10.2017

Дата регистрации:
12.10.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.10.2017

(45) Опубликовано: 12.10.2018 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29,
ИНХС РАН, зав. группой патентных
исследований и патентной защиты Заславской
Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Хаджиев Саламбек Наирович (RU),
Маганов Наиль Ульфатович (RU),
Максимов Антон Львович (RU),
Бабынин Александр Александрович (RU),
Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Илолов Ахмадшо Мамадшоевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2459788 C2, 27.08.2012. WO
2014160825, 02.10.2014. RU 2405763 C1,
10.12.2010. CN 102942435 A, 27.02.2013. JP
2017088597 A, 25.05.2017. JP 2013245163 A,
09.12.2013.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА

(57) Реферат:

Изобретение раскрывает способ получения дивинила путем превращения кислородсодержащего органического вещества при повышенной температуре в присутствии катализатора, включающего оксид цинка ZnO, оксид калия K₂O, оксид магния MgO и γ-оксид алюминия γ-Al₂O₃, характеризующийся тем, что в качестве органического вещества используют диметиловый эфир ДМЭ, или смесь ДМЭ с метанолом, или смеси ДМЭ с метанолом и водой с использованием разбавителя при мольном отношении разбавитель : кислородсодержащее органическое вещество = 0-10:1, применением в качестве разбавителя азота или синтез-газа или

температуре 370-420°C в присутствии предварительно активированного катализатора следующего состава, мас. %:

ZnO	20-24
MgO	4-6
K ₂ O	0,15-0,30
γ-Al ₂ O ₃	остальное

Технический результат - расширение сырьевой базы для производства дивинила, использование диметилового эфира, производимого из альтернативных источников углеродсодержащего сырья, для нефтехимического синтеза. 2 з.п. ф-лы, 38 пр.

RU 2 669 561 C1

RU 2 669 561 C1


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**
(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
(21)(22) Заявка: **2010148026/04, 26.11.2010**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **26.11.2010**(43) Дата публикации заявки: **10.06.2012** Бюл. № 16

Адрес для переписки:

**119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
ИНХС РАН, рук. пат. гр. Г.Ф. Ивановой**

(71) Заявитель(и):

**Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (RU)**

(72) Автор(ы):

**Третьяков Валентин Филиппович (RU),
Хаджиев Саламбек Наирович (RU),
Тальшинский Рашид Мусаевич (RU),
Максимов Антон Львович (RU),
Илолов Ахмадшо Мамаджоевич (RU)**
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА (ВАРИАНТЫ)
(57) Формула изобретения

1. Способ получения дивинила превращением этанола в присутствии оксидного катализатора, содержащего оксид цинка и γ -оксид алюминия, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит оксид калия, диоксид кремния и оксид магния при следующем исходном составе, мас. %:

ZnO	25-35
SiO ₂	3-5
MgO	3-5
K ₂ O	1
γ -Al ₂ O ₃	Остальное

2. Способ получения дивинила превращением этанола в присутствии оксидного катализатора, содержащего оксид цинка и γ -оксид алюминия, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит диоксид кремния и оксид магния при следующем исходном составе, мас. %:

ZnO	25-35
SiO ₂	3-5
MgO	3-5
K ₂ O	1
γ -Al ₂ O ₃	Остальное

а превращение этанола осуществляют путем химического инициирования в присутствии пероксида водорода, взятого в количестве, обеспечивающем его содержание в этаноле 0,8-1,5 мас. %.

RU 2010148026 A

RU 2010148026 A