

На правах рукописи



ИЛОЛОВ АХМАДШО МАМАДШОЕВИЧ

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

1.4.3 - Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Душанбе 2023

Работа выполнена в Агентстве по химической, биологической радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана

Официальные оппоненты: **Агабеков Владимир Енокович** - доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, заведующий отделом физико-химии тонкопленочных материалов Института химии новых материалов НАН Беларуси

Тишков Владимир Иванович доктор химических наук, профессор кафедры химической энзимологии ФГБОУ ВО «Московского государственного университета им М. В. Ломоносова»

Злотский Семён Соломонович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимского государственного нефтяного технического университета Российской Федерации»

Ведущая организация: Российский государственный университет нефти и газа (национальный государственный университет) имени И.М. Губкина

Защита состоится: «04» марта 2024 года в 9:00 часов на заседании диссертационного совета **73.1.002.03** при ГНУ Института химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина НАНТ» www.chemistry.tj

Авторефера разослан «__» _____ 2023г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент**

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Известно, что 1,3-бутадиен (дивинил) синтезируют 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 диметилвый 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 применения совокупности физико-химических методов, что приводит к комплексному подходу исследований.

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 вышеуказанных каталитических систем, стимулируют поиск инициаторов, обеспечивающих высокую производительность по целевым продуктам и длительные реакционные циклы 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.

Цель исследования - создание инициированных каталитических процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен на основе изучения обнаруженных синергетических эффектов в гетерогенно-каталитических системах, сочетающих действие алюмооксидных

катализаторов и пероксида водорода путем кинетического, квантово-химического и термодинамического анализа.

Для решения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка эффективного способа синтеза 1,3-бутадиена на основе этанола;
- исследование механизмов и физико-химических аспектов синтеза 1,3-бутадиена, полученного на основе этилового спирта
- разработка нового способа синтеза 1,3-бутадиена на основе диметилового эфира;
- изучение механизмов реакции синтеза 1,3 – бутадиена на основе диметилового эфира;
- изучение кинетических закономерностей реакций синтеза 1,3-бутадиена из этанола и диметилового эфира;
- использование квантово-химических методов для оценки энергетических характеристик радикалов - инициатора пероксида водорода, молекул этилового спирта и диметилового эфира;
- исследование химической термодинамики равновесного состава реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира и влияние радикалов на продукты уплотнения, имеющие место на поверхности катализатора;
- масштабирование процесса от лабораторных условий (10 см^3) к пилотным (100 см^3).

Научная новизна исследований:

Впервые показан возможный сопряженный с действием инициатора механизм образования 1,3-бутадиена из этанола и ДМЭ с привлечением детальной кинетики для каждого процесса и сравнительные характеристики каждого процесса, анализ механизмов образования целевого соединения. Показано влияние пероксида водорода на поверхность катализатора в объеме реактора с анализом полученных радикалов с учетом квантово-химического и термодинамических методов.

Разработаны селективные высокопроизводительные модифицированные каталитические системы на основе оксидов алюминия и цинка для процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен, работающие непрерывно в присутствии пероксида водорода.

В результате исследований выявлены три основные функции пероксида водорода: иницирующая, модифицирующая и регенерирующая, обеспечивающие блокирование кокса, которое подтверждено кинетическим, квантово-химическим и термодинамическим методами.

Предложена кинетическая модель многомаршрутного процесса получения 1,3-бутадиена как 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 значимость работы заключается в:

-разработке новых катализаторов на основе бинарных цинк-алюминиевых систем, с определенными физико-химическими характеристиками, которые могут быть рекомендованы для использования в промышленности;

-использование полученных результатов как научной основы для новых каталитических реакций конверсии оксигенатов

-использование методов расчета реакций на кафедрах по специальностям органического и нефтехимического синтеза, кинетика и катализ

-разработке процессов превращения этилового спирта и диметилового эфира на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов защищенная патентами Российской Федерации (№2459788, №2509759, №2669561)

-подтверждении актами испытаний предложенных каталитических систем ОАО «ЭЛИНП» (Электрогорский Институт нефтепереработки имени академика С.Н. Хаджиева)

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения распределения полученных соединений от скорости подачи сырья и концентрации инициатора (корреляция между концентрацией пероксида водорода в реакторном объеме и выходом целевого соединения).

- закономерности вариации кинетических параметров реакций в зависимости от температуры и скорости подачи сырья

- результаты зависимости физико-химических характеристик (размер пор, удельная поверхность, размер кристаллической фазы) цинк-

алюминиевых катализаторов от мощности нагрева микроволнового излучения

- результаты исследования механизмов целевых и инициированных реакций основе кинетических, ИК – спектрометрических *in situ* данных

Личный вклад автора заключается в постановке задач, целей, разработке теоретических моделей, экспериментальных методик исследований, расчетов, анализ и оформление полученных данных в виде научных публикаций

Степень достоверности и апробация исследования. Степень достоверности работы обеспечена совокупностью современных физико-химических методов исследований, в соответствии с современными литературными данными и теоретическими воззрениями.

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, посвященная 75-летию со дня рождения академика АН РБ Д.Л. 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. Основные результаты отражены в 106 научных работ, в том числе 30 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, в 12 журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science: «Нефтехимия»; «Catalysis communication»; «Вестник МИТХТ»; «Нефтепереработка и Нефтехимия»; «Нефтегазохимия»; «Нефтехимия»; «Известия Академии Национальной Наук Таджикистана»; «Промышленное производство и использование эластомеров»; АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо 55 научных работ, опубликованных в материалах международных и всероссийских конференций и симпозиумов, защищено 9 патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 227 наименований и приложения. Работа изложена на 265 страницах компьютерного набора, включая 38 рисунков, 18 схем и 38 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении рассмотрены процессы превращения этанола и ДМЭ в ценные продукты нефтехимии и использование этанола и ДМЭ в качестве альтернативы нефти. Определены цель, задачи работы, показана научная новизна результатов.

В первой главе приведен литературный обзор каталитических процессов на основе биомассы (этанол, диметиловый эфир), где основными соединениями являются олефины, ароматические соединения, углеводороды бензинового и керосинового рядов, бутadiен, изопрен, с учетом синтеза образцов гетерогенных катализаторов. Приведены разновидности сопряженных и цепных реакций с учетом их развития в окислительных процессах, биохимии, нефтехимии, органической химии, анализ полученных радикалов в гомогенно-гетерогенных процессах.

Во второй главе описаны методы синтеза целевого продукта, приведены аппаратное оформление, аналитические приборы, методы расчетов целевых реакций и образованных активных частиц при использовании инициатора. Описаны методика синтеза катализаторов, физико-химические методы анализа структурных и поверхностных характеристик синтезируемых катализаторов и реакций.

В третьей главе приведены инициированные процессы превращения метанола, этанола и диметилового эфира в целевой продукт, проанализированы оптимальные условия проведения процессов, показан синтез и физико-химический анализ образцов катализаторов

В четвертой главе (обсуждение результатов) показаны кинетические, квантово-химические и термодинамические расчеты целевых и побочных реакций.

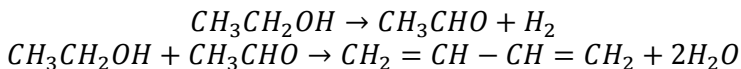
Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

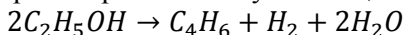
1. Синтез 1,3-бутадиена из этанола и ДМЭ

Впервые синтез 1,3-бутадиена из этилового спирта на лабораторном уровне с использованием металлического алюминия при

селективности 5% был осуществлен в 1905 г. затем данная реакция была доведена до промышленного уровня в две стадии по методу Остромысленского:



где полученный ацетальдегид на первой стадии добавлялся в исходное сырье с дальнейшей его конверсией в целевой продукт. Прямая конверсия и детальное изучение механизма реакций образования 1,3-бутадиена и других веществ участников проводилась исследователями Лебедев, Горин, Нияма, и др., которые установили важность двухкомпонентного состава катализатора для увеличения выхода 1,3-бутадиена т.к. в основе механизма его образования лежат две функции катализатора дегидрирование и дегидратация, в связи, с чем использовались бинарные катализаторы различных оксидов металлов: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{ZrO}_3\text{-ThO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, MgO-SiO_2 и более современные носители цеолитов разновидностей ВЕА где в качестве промотеров используются Ta, Zr, Ag.



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

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

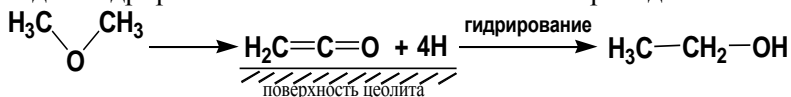
Б – дегидратации этанола в этиленовые фрагменты, дегидрированию этанола в ацетальдегид, взаимодействие ацетальдегидного и этиленового фрагментов, которые приводят к образованию воды и 1,3-бутадиена;

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

ДМЭ является ценным сырьем для получения топлив, ароматических углеводородов, олефинов и в то же время является межклассовым изомером этанола. На основе данных оксигенатов синтезируются идентичные продукты, хотя они имеют разную структуру молекул и условия проведения процессов. Синтез 1,3-бутадиена из ДМЭ в одну стадию является новой реакцией в органической химии.

Впервые 1,3-бутадиен из ДМЭ был получен, где основным критерием оптимизации процесса являлась скорость подачи сырья и среда инертного газа. Возможность изомеризации ДМЭ в этанол показано в работах на цеолитном катализаторе $\text{H-ZSM-5/Al}_2\text{O}_3$,

промотированном металлами Rh и Mg. С учетом гидрирующей способности на Rh-содержащих катализаторах Rh-HZSM-5/Al₂O₃ происходит гидрирование кетена в этанол по ниже приведенной схеме:



При регистрации ИК - спектров поверхностей магний- и родий-содержащих цеолитов, 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, что говорит о возможности образования этанола через кетены. Предполагаемый механизм образования 1,3-бутадиена из диметилового эфира идет по следующей схеме:

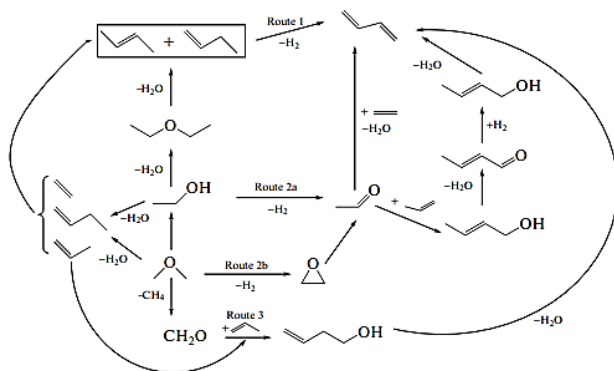


Схема 1. Маршруты образования 1,3-бутадиена из ДМЭ

Анализ распределения продуктов по реакции превращения диметилового эфира и изучение промежуточных соединений позволили предположить формирование целевого вещества по трем основным маршрутам:

- 1- Дегидрирование бутиленов (Route – 1)
- 2- Ацетальдегидный механизм (Route – 2a)
- 3- Реакция Принс конденсации (Route 3)

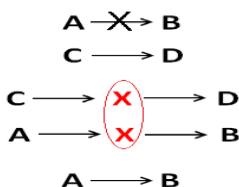
Сырье для получения ДМЭ имеет достаточно широкий охват, что делает процессы на его основе более интересными с точки зрения

экономики, через стадию газификации пищевых и техногенных отходов, биомассы.

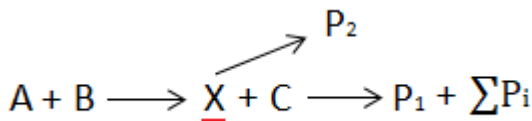
2. Иницированные гетерогенно-каталитические процессы

2.1 Сопряженные реакции в органическом синтезе

Принцип работы сопряженных реакций заключается в следующем: если химическая реакция самостоятельно не идет, то при совмещении ее с активной реакцией образуется общий интермедиат (промежуточный продукт), снижая энергию активации основной реакции, образуя целевой продукт как показано на упрощенной схеме:



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



Реакция $A+C=P_1$, изначально имеющая термодинамические и кинетические ограничения «зажигается» с реакцией $A+B=P_2$ и не имеющая эти ограничения, при этом образуется гамма других продуктов $\sum i$ за счет побочных реакций. Эффективность сопряжения (индукции) определяется отношением прореагировавшего акцептора к индуктору в количественном эквиваленте $I_{\Delta \text{акцептор}} / \Delta i_{\text{индуктор}}$.

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. Радикалы могут формироваться в гомогенных, гетерогенных, гомогенно-гетерогенных средах. Их распространение происходит как на внутренней поверхности, так и в объеме реакторов. В гетерогенных процессах образованные радикалы также взаимодействуют с поверхностью

катализатора. 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.

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

Известно, что пероксид водорода распадается на активные радикалы OH и HO_2 и используется в качестве ускорителя лимитирующей стадии «не идущей» 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	К _i , л / (моль с)
1	$2H_2O_2 + 2h\nu \longrightarrow 2OH^\bullet + H_2O_2$	*)
2	$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	5.5×10^9
3	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow O_2 + H_2O$	1.4×10^{10}
4	$OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	2.7×10^7
5	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	3.7
6	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	8.3×10^{50}

*) Скорость реакции $\frac{dH_2O_2}{dt} = \varphi \times \frac{I_a}{V}$

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

Схема 2. Схема реакций разложения перекиси водорода и дальнейших взаимодействий активных частиц, образующихся при распаде перекиси водорода под действием УФ-излучения, $l = 253,7$ нм

Образование гидроксильных радикалов происходит за счет пероксида водорода в УФ-диапазоне. Её 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.

Так как реакции распада пероксида водорода и окисление углеводородов протекают одновременно их называют когерентно-синхронизированными. 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 на Рисунке 1).

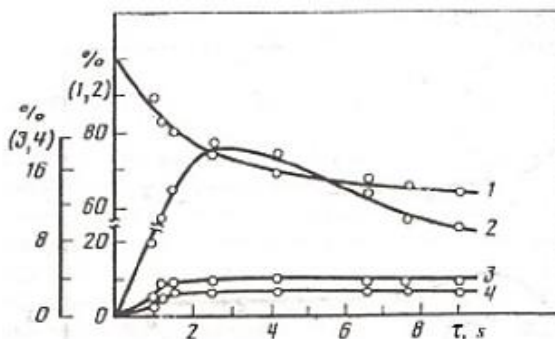


Рисунок 1. Кинетические данные сопряженного процесса дегидрирования циклогексана: 1-циклогексан, 2-циклогексен, 3-бензол, 4 – циклогексадиен

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 сравняются, 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:

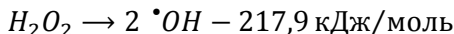
$$D = v \left(\frac{r_1}{r_{ac}} + \frac{r_2}{r_{ac}} \right)^{-1}$$

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 v (в нашем случае $v = 1$). Значение детерминанты, рассчитанной с использованием экспериментальных данных, $D \approx 0,1$ указывает на индуцированный характер дегидрирования циклогексана.

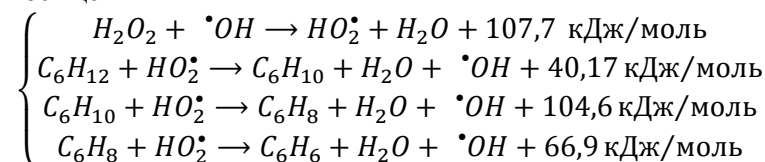
В условиях высокотемпературного газофазного окисления циклогексана пероксидом водорода реакция протекает по свободнорадикальному механизму, при котором активные радикалы OH и HO_2 образуются в первичной реакции - реакции разложения H_2O_2 , и расходуются во вторичной - дегидрировании циклогексана. Учитывая, 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 v (в данном случае $v = 1$). 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 HO₂. Затем эти радикалы расходуются во вторичной реакции, которая представляет собой дегидрирование циклогексана. Следует отметить, что при высокой температуре концентрация радикалов HO₂ в реакционной системе значительно превышает концентрацию радикалов OH. В связи с этим, радикалы HO₂ играют ключевую роль в механизме дегидрирования:

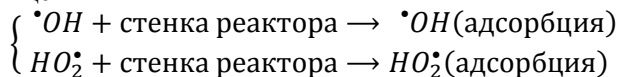
Начало цепи



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:

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_6H_{12}]}{d\tau} &= k_{eff1}[C_6H_{12}][H_2O_2] \\ -\frac{d[C_6H_{10}]}{d\tau} &= k_{eff1}[C_6H_{12}][H_2O_2] - k_{eff2}[C_6H_{10}][H_2O_2] \\ -\frac{d[C_6H_8]}{d\tau} &= k_{eff2}[C_6H_{10}][H_2O_2] - k_{eff3}[C_6H_8][H_2O_2] \end{aligned}$$

где

$$k_{eff1} = 10^{24,9} \exp(-264000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

$$k_{eff2} = 10^{23,9} \exp(-222000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

$$k_{eff3} = 10^{22,8} \exp(-205000RT) \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

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 железопорфириновых 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 $130\text{-}250^\circ\text{C}$, 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). Возможный механизм циклогексана когерентно-синхронизированное окисление, учитывая параллельно-последовательную природу окисления и дегидрирования, можно выразить схемой:

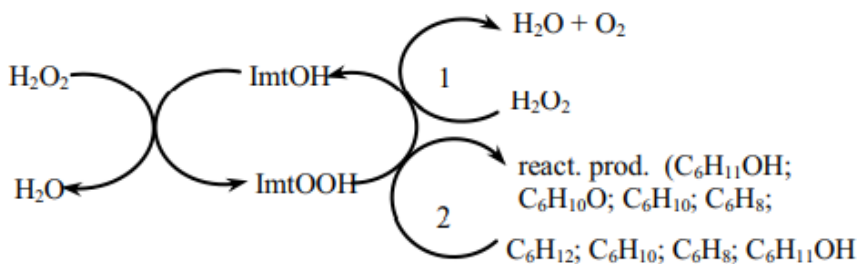
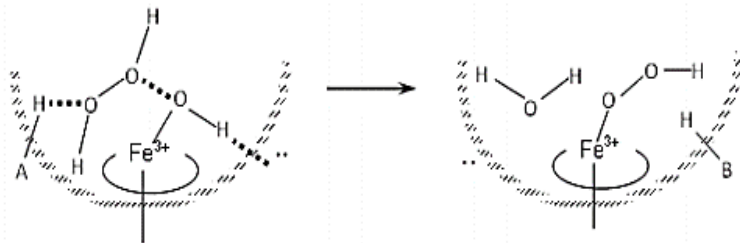


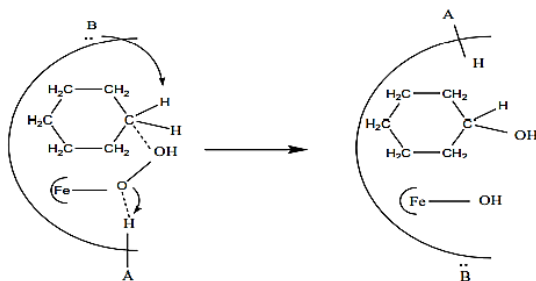
Схема 3. Механизм сопряженного процесса в присутствии OH и OOH радикалов

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 HOO_2 , является ключевым активным центром для синхронизации каталазы (первичной реакции) и монооксигеназы (вторичных реакций).

2.3 Иницированный процесс превращения метанола в формальдегид

Дегидрирование метанола в формальдегид является модельной реакцией, с помощью которой удобно изучать эффекты химической индукции и сопряжения. Каталитическая активность катализатора К-1 без влияния инициаторов была изучена с целью дальнейшего сопоставления показателей процесса с применением иницирующих реагентов реакции.

В табл. 1. показано влияние температуры, времени контакта и начальной концентрации метанола на производительность и селективность процесса в отсутствие и с применением пероксида водорода. Производительность катализатора К-1 в рассмотренном температурном интервале при варьировании времени контакта и разбавлении метанола азотом, была не выше $2.12 \text{ г/г}\cdot\text{ч}$, а селективность образования формальдегида не превышала 43 %. Для достижения 50 %-ой степени превращения требовались повышенные начальные концентрации метанола и высокие температуры, что приводило к снижению активности катализатора в течение первых минут реакционного цикла. Выход формальдегида, селективность процесса и конверсия при 850°C составили, по результатам предварительного изучения реакции, соответственно $\text{VCH}_2\text{O} = 4.16 \%$, $\text{SCH}_2\text{O} = 17.7 \%$ и $\text{X} = 23.5 \%$. Выход и селективность при 900°C достигали 21.3 и 42.3 %, соответственно.

Таблица 1. Влияние температуры, времени контакта, концентрации пероксида водорода и начальной концентрации метанола на показатели процесса (катализатор К-1)

Опыт	T°С	Co, %	τ, с	X, %	S ₁ , %	S ₂ , %	Содержание инициатора
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 стабильно
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 это значение входит метан, до 3 % отн

**В это значение входит CO₂ до 3 % отн

*** диоксид углерода

Высокая энергоёмкость процесса побудила нас заняться поиском новых технических решений, в частности, каталитическим превращением метанола иницированием пероксидом водородом. С учетом полученных закономерностей механизм дегидрирования метанола на коксующей поверхности представлен на рисунке 2:

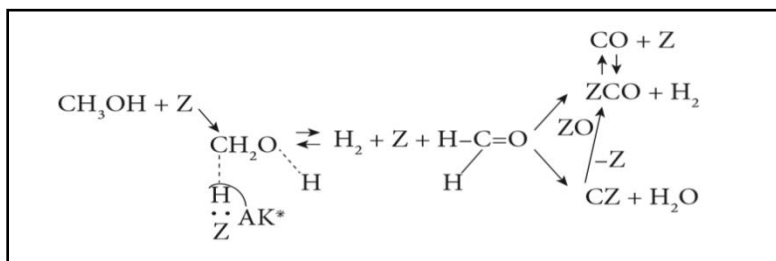


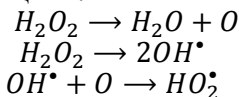
Рисунок 2. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающего на коксующейся поверхности

Исследование возможности осуществления иницированной реакции на катализаторе К-1 осуществлялось в температурном диапазоне 700–850° С при времени контакта 1.2 с, объёмном отношении газообразного метанола к азоту в потоке 1 : 1. Количество пероксида водорода составляло 1.0 % мас. в массе раствора, подаваемого с метанолом.

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

В процессе превращения этанола в бутадиен-1,3 при использовании пероксида водорода в качестве инициатора до 5% по отношению к сырью, на ряду с увеличением выхода целевого продукта наблюдались положительные эффекты по увеличению времени реакционного цикла и снижению температуры на 20°С, в то же время изменяется перераспределение концентраций участвующих веществ-участников, экспериментальные-кинетические исследования показывают снижение энергии активации. В качестве катализаторов были использованы бинарные системы ZnO/Al₂O₃, MgO/SiO₂, полученные OH[•] и [•]HO₂, радикалы взаимодействовали как на поверхности катализаторов так и в объеме реактора при малом времени «жизни», за счет высокой скорости потока 3 ч⁻¹ на образце ЦАК-16 (ZnO/γ-Al₂O₃) в то время как К-64 (MgO-SiO₂) эффект не проявлялся из-за низкой скорости 1-1,5 ч⁻¹.

Распад пероксида водорода при вышеуказанных условиях приводит к следующим реакциям:

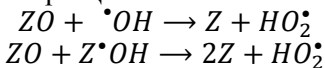


установлены три функции воздействия на целевую реакцию:

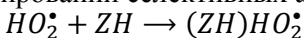
- регенерирующая (участие O[•] радикала);
- модифицирующая поверхность (участие OH[•] радикалов);
- иницирующая (участие HO₂[•] радикалов).

На поверхности катализатора при высоких значениях объёмной скорости потока в проточном реакторе, прежде всего, имеет место протекание равновесной стадии, $Z + \cdot OH \leftrightarrow Z \cdot OH$, которое обеспечивает динамическое насыщение поверхности ЦАК-16 гидроксильными группами.

При этом активный центр Z, ответственный за образование бутадиена-1,3, становится селективнее в связи с известной корреляцией активности с кислотностью. С другой стороны, гидроксильные радикалы участвуют в модифицировании окисленного центра ZO, ответственного за образование бутанола (C_4H_8O). Участие гидроксильных радикалов возможно в равной мере, как в объеме, так и на поверхности катализатора ЦАК-16:



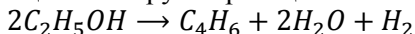
Таким образом через медиатор ZOH в рамках рассмотренных представлений осуществляется инициированное сопряжение основных реакций образования бутадиена-1,3 и превращений пероксида водорода в объеме и на поверхности по нелинейному механизму. Образующиеся пероксидные радикалы могут в свою очередь участвовать в динамическом модифицировании селективных активных центров ZH:



ускоряя стадии, протекающие с участием центров типа ZH.

С учетом рассмотренной интерпретации механизма сопряжения становится более понятной и детальной предложенная кинетическая модель, включающая граф механизма и стехиометрический базис итоговых маршрутов.

Для получения целевой брутто-реакции



На основе проведенного кинетического анализа, дополненного детальным обсуждением механизма в настоящей работе, были уточнены некоторые феноменологические аспекты сопряжения химических реакций в гетерогенном катализе.

Научные основы каталитических процессов с использованием инициирующего химического сопряжения базируются на комплексном термодинамическом и кинетическом анализе пускового механизма реакции, с привлечением данных о физико-химических свойствах поверхности. Нами показано, что водяной пар гасит цепной процесс образования ключевых радикалов, ответственных за пусковой индукционный механизм инициирования. В результате проведенного исследования предложен процесс инициированного каталитического превращения этанола в дивинил, образование воды в котором лимитировано минимальным количеством вводимого пероксида водорода, в связи с чем, такой модифицированный процесс имеет явные

преимущества перед обычным превращением этанола в дивинил, являясь перспективным технологическим решением проблемы.

Изучение инициированного каталитического процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен позволило уточнить понятие каталитическая система, как комбинацию катализатора, реакционной среды, индуктора и инициатора, характеризуемой в общем случае наличием химического сопряжения - эффективного динамического свойства реального катализа. Изучены кинетические закономерности процесса инициированного дегидрирования метанола, на основании которых предложена кинетическая модель реакции и сопоставлены рассчитанные кинетические. Установлено, что дальнейшее развитие технологии каталитических процессов идет прежде всего по пути создания наноструктурных катализаторов, которые в комбинации с иницирующими добавками создают каталитические системы нового поколения.

Таблица 2. Основные показатели процесса (этанол в 1,3-бутадиен) с применением инициатора на наиболее селективных образцах катализаторов

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

При исследовании процесса инициированного каталитического превращения этанола в 1,3-бутадиен нами была обнаружена множественность стационарных состояний (МСС) на катализаторах К-64 и ЦАК-16 в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен в разных диапазонах температур и оценена их устойчивость и эффективность с учетом диапазонов изменения управляющих параметров процесса: LHSV; T °C; N₂:C₂H₅OH; H₂O, H₂O₂ (табл. 2).

2.5 Каталитическое дегидрирование ДМЭ в 1,3 – бутadiен 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 приведены основные показатели процесса: конверсия, селективность, выход целевого вещества по пропущенное и разложенное сырье. 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 по вышеуказанным показателям на 5% выше и также наблюдается рост рабочего цикла катализатора в пять раз.

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

№	Показатель	Промышленный образец ОАО «ЕЗСК» конверсии этанола	Синтезированный образец	
			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-бутadiена, т	2,27	2	2
6	Непрерывность, ч	10	10	50
7	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	100	150	150

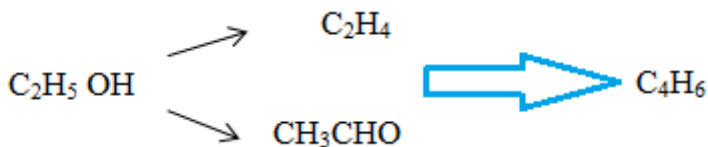
Учитывая, что в механизме превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен не исключена межклассовая изомеризация ДМЭ в этанол, нами были проведены эксперименты по получению этанола из ДМЭ на цеолитсодержащем катализаторе 10% $\text{WO}_3/\text{HZSM}-5$, широко применяемом при синтезе углеводородов из оксигенатов, в том числе из ДМЭ, и на алюмооксидном катализаторе $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Эффект пероксида водорода – инициатора изучался в оптимальных условиях процесса при мольном разбавлении его азотом 10:1, температуре 623–693 К, объемной скорости по газообразному ДМЭ $\text{GHSV} = 100\text{--}190 \text{ ч}^{-1}$ ($\text{W}_0 = 0,0278\text{--}0,0528 \text{ с}^{-1}$), 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. 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.

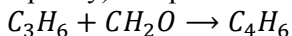
Устойчивость радикала HO_2 определена с привлечением квантово-химического метода. Данный радикал участвует в деоксигенировании поверхности и инициирует основные маршруты (ускорение медленных стадий) образования 1,3-бутадиена.

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

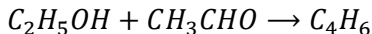
Нами изучены кинетические закономерности и представлен механизм в рамках трех синхронно-образующихся маршрутов образования целевого вещества в процессе каталитической конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в 1,3-бутадиен на $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ катализаторе. Первый маршрут предполагает превращение ДМЭ в этанол и дальнейшее параллельное превращение этанола в ацетальдегид и этилен:



Второй – взаимодействие, образующихся в последовательной схеме превращения ДМЭ, формальдегида и пропилена (конденсация по Принсу) с образованием 1,3-бутадиена:



Альдольная конденсация ацетальдегида с этиловым спиртом:



На основе расчетов кинетических параметров выявлен механизм образования 1,3-бутадиена и выявлена сходимость экспериментальных данных и кинетической модели. Исследование кинетических закономерностей суммарного и частных превращений ДМЭ осуществлялись на безградиентной установке в реакторе с виброоживленным слоем сферического контакта. Реактор и отдельные узлы установки, работающие при повышенном давлении (до 1,5 МПа), выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Компонентный состав катализатора определялся хроматографически (хроматограф марки «Кристаллюкс-4000М») и количественно рассчитывался 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. (таблица 4).

В указанном диапазоне варьирования условий ведения реакции была реализована кинетическая область превращений, что доказывалось практически постоянством значений скорости суммарного превращения ДМЭ и избирательности по основным и побочным продуктам, при изменении фракционного состава зерен катализатора и величины линейной скорости потока реагентов. Конструкция кинетической установки позволяла рассчитывать скорости образования и превращения ключевых компонентов реакции как алгебраические величины по формуле:

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

где W_i – скорость образования или расходования соответствующего компонента или продукта реакции, нормированная к единице поверхности образца катализатора; G – навеска катализатора, (г); $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора м²/г; $\Delta \tau = \tau_{нач} - \tau_{кон}$ – время накопления катализата после выхода установки на стационарный режим; Δn_i – изменение числа молей i -го вещества, происшедшее за время эксперимента $\Delta \tau$.

Таблица 4. 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.

GH SV ч-1	Скорость суммарного превращения $W_{\Sigma}^{\text{моль}} / \text{м}^2 \cdot \text{час}$	ДМЭ, X, %	Избирательность, S %								
			Бутадиен	Н-бутилены	Этанол	Ацетальдегид	Этилен	Пропилен	Диэтиловый эфир	Формальдегид	CO+CH ₄
653 К											
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 К											
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.	2.86	0.29	27.8	2.86	2.2	0.34	21.0
693 К											
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.	0.23	0.23	21.7	3.15	1.3	0.16	31.3

Основные показатели процесса при варьировании скорости подачи сырья и температуры приведены в таблице 4.

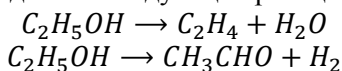
4. Квантово-химический и термодинамический анализ молекул, радикалов реакции превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен

Использование квантово-химических методов в последнее десятилетие набирает обороты, что связано с усилением исследования и подтверждения экспериментальных результатов с физико-химической точки зрения наряду с РФА, РФЭС, ИК-спектроскопией, СЭМ.

Квантово-химический метод сводится к анализу геометрических, энергетических характеристик и реакционной способности взятой молекулы, а в рамках катализа производится анализ связи взаимодействия молекулы с поверхностью катализатора с учетом его структуры. Оценку стабильности образованных радикалов, либо *in situ*

созданных катализаторов во времени и пространстве также можно осуществить квантово-химическим методом. Квантово-химическим анализом оценены энергетические характеристики реакции дегидратации и дегидрирования этанола и установлена энергетически наиболее выгодная из них методом функционала плотности в валентно-расщепленном базисе B3LYP/6-31g(d,p), также выявлены энергии переходных состояний молекулы инициатора H_2O_2 при распаде его на различные соединения, что позволило прогнозировать поведение сорбционных структур радикалов на поверхности катализатора $ZnO/\gamma-Al_2O_3$.

Для выявления энергетических характеристик процесса методами квантовой химии исследовали следующие реакции:



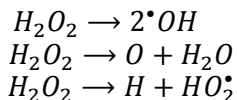
Квантово-химические расчеты показывают, что реакция превращения этанола с образованием этилена и воды энергетически более предпочтительна ($E_{ак} = 64.3$ ккал/моль, $\Delta H = 20.5$ ккал/моль), чем реакции образования ацетальдегида и водорода ($E_{ак} = 83.8$ ккал/моль, $\Delta H = 32.4$ ккал/моль)

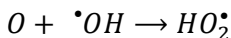
Согласно этим данным, в реакциях превращения этанола количество этилена в продуктах реакции будет больше, чем ацетальдегида, что хорошо согласуется с данными термодинамических расчетов реакции превращения этанола.

По термодинамической оценке, распада этанола, доминирующим продуктом распада этанола является этилен, в то время как ацетальдегид образуется незначительно. Следовательно, для синтеза 1,3-бутадиена из этилена и ацетальдегида (фрагментов) по схеме (механизму) Лебедева, эффективный катализатор должен ускорять стадию образования ацетальдегида, снижая ее энергию активации с усилением стадии взаимодействия образующегося этилена с ацетальдегидом.

4.1 Квантово-химический и термодинамический анализ реакции распада H_2O_2 - инициатора в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен

Распад пероксида водорода можно представить следующими реакциями:

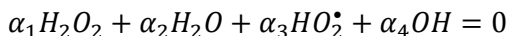




Для определения независимых уравнений вышеуказанный ряд реакций представим в виде следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} H_2O_2 \\ H_2O \\ HO_2 \\ OH \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 22 \\ 21 \\ 12 \\ 11 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix}$$

Число двух независимых реакций и ранг матрицы равен 2. Для нахождения двух независимых реакций определим α_i – стехиометрические коэффициенты реакций:

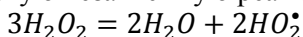


Параметры α_1 и α_2 приняты независимыми, а α_3 и α_4 – линейно зависимыми:

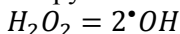
$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = -\alpha_3 - \alpha_4$$

$$2\alpha_1 + \alpha_2 = -2\alpha_3 - \alpha_4$$

В данном случае из разности уравнений следует, что $\alpha_2 = \alpha_3$, а при допущении $\alpha_3=1$, $\alpha_4=0$ будем иметь $\alpha_1 = -3/2$. Полученные значения α_i для уравнения дают первую независимую реакцию:

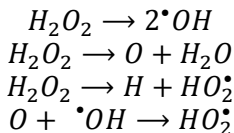


Аналогичным способом при значениях зависимых параметров $\alpha_3=0$ $\alpha_4=1$ $\alpha_2 = 0$ $\alpha_1 = -1/2$ находим вторую независимую реакцию:



Оценка энергетических характеристик реакций в единой реакционной системе, расчет электронной структуры (с учетом оптимизации геометрических параметров молекул) всех компонентов проводили квантово-химическим методом функционала плотности DFT UB3LYP/6-311g (d,p). Для идентификации стационарных точек минимума энергии в каждой из них проводили анализ колебательных частот.

Значения энергий Хартри-Фока E_{HF} и Гиббса G_{HF} при $T=298.15$ К компонентам реакций:

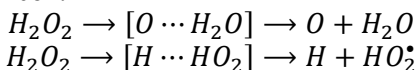


вычисления, которых приведены в табл. 5 и энергия Гиббса образования радикала HO_2^{\bullet} составляет $\Delta G = -8,63$ ккал/моль.

Таблица 5. Энергии Хартри-Фока E_{XF} и Гиббса G_{XF} компонентов реакций

Компоненты реакции	E_{XF} а.е.	G_{XF} а.е.
H_2O_2	-151.5918527	-151.587729
H_2O	-76.4474479	-76.443769
HO_2	-150.9504077	-150.958458
OH	-75.7545274	-75.763015
H (2S)	-0.5021559	-0.512810
O (3P)	-75.0853856	-75.100338

Для более детального анализа реакции 3,4 методом QST3, были вычислены энергия и геометрические параметры, где межатомные расстояния измерялись в ангстремах, а также валентные углы переходных комплексов:



По полученным результатам расчетов энергия молекулы H_2O_2 составляет $E = -151.565394$ а.е.; энергия активации разложения пероксида водорода с отрывом кислорода составляет 50,60 ккал/моль, с отрывом водорода 125,7 ккал/моль. Следовательно, данные реакции затруднены при мягких условиях.

4.2 Квантово-химический анализ индексов реакционной способности

ДМЭ и этилового спирта

Исследование электронной структуры ДМЭ и этилового спирта проводили квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрических параметров и расчетом частот нормальных колебаний молекул. Вычисляли следующие энергетические характеристики молекул:

$$E_0 = E_{elec} + ZPE, E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{transl}, H = E + RT,$$

$$G = H - TS$$

где E_{elec} – электронная энергия молекулы, ZPE – энергия нулевых колебаний, E_{vib} – колебательная энергия молекулы при температуре $T = 298$ К, E_{rot} – вращательная энергия, E_{transl} – поступательная энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – свободная энергия Гиббса, R – универсальная газовая постоянная.

В табл. 6. приведены результаты расчета электронной структуры молекул ДМЭ, этилового спирта, и для сравнительного анализа молекулы H_2O , малликеновские эффективные заряды на атомах,

дипольные моменты и энергетические характеристики, энтальпии H , энергии Гиббса G , энергии верхней занятой E_n и нижней вакантной E_{n+1} молекулярных орбиталей.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП)

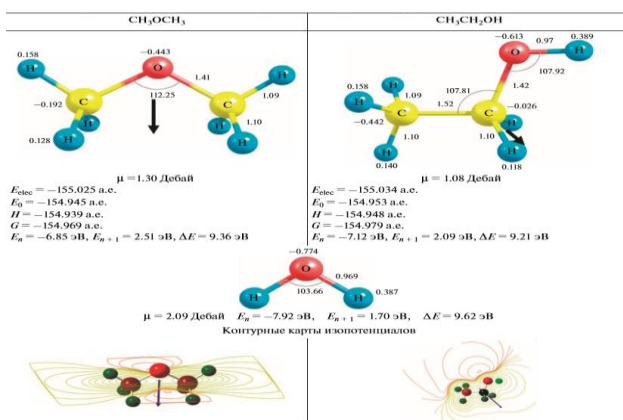
Для интерпретации электрофильных и нуклеофильных свойств молекулы МЭП вычисляется по формуле:

$$V(r) = - \int \frac{\rho(r_i)}{|r - r_i|} dr_i + \sum_j \frac{|e|Z_j}{|r - r_j|}$$

где $\rho(r_i)$ – одноэлектронная плотность на ядре с радиус-вектором, r_i – заряд ядра с радиус-вектором.

В таблице 6. МЭП молекул ДМЭ и этилового спирта изображен в виде карты с контурными линиями равных потенциалов (изолинии). Области с отрицательным МЭП соответствуют зонам высокой плотности электронов, представляющим сильное притяжение между протоном и точками на поверхности молекулы, и имеют яркий красный цвет. Положительные регионы – районы с низкой плотностью электронов, указаны зеленым цветом. Изолинии вокруг атомов кислорода показывают благоприятные направления их протонирования по не поделенным электронным парам.

Таблица 6. Результаты квантово-химических расчетов электронной структуры ДМЭ и этилового спирта



Электростатический потенциал наглядно показывает области реакционной способности молекул к электрофильным и нуклеофильным атакам, которые существенно отличаются у ДМЭ и этилового спирта. В таблице 7 приведены значения различных индексов реакционной способности молекул ДМЭ и этилового спирта:

- ширина “запрещенной зоны” – ΔE указывает, что ДМЭ более стойка к возбуждению;
- по величине абсолютной электроотрицательности χ молекула этилового спирта более способна притягивать к себе электронную плотность;
- по индексу абсолютной химической жесткости η молекула ДМЭ более стойка к химическим воздействиям;
- индекс электрофильности ω у этилового спирта больше, чем у ДМЭ

Проведем сравнительный анализ индексов реакционной способности молекул ДМЭ и этилового спирта, которые определяются по энергиям граничных молекулярных орбиталей.

Таблица 7. Индексы реакционной способности ДМЭ и этилового спирта

Индекс	ДМЭ	Этанол
E_n , эВ	-6.85	-7.12
E_{n+1} , эВ	2.51	2.09
$\Delta E = E_{нвмо} - E_{взмо}$, эВ	9.36	9.21
$\square = - (E_{нвмо} - E_{взмо})/2$, ккал/моль	50.04	58.01
$\eta = (E_{нвмо} - E_{взмо})/2$ ккал/моль	107.98	106.11
$\omega = \mu^2 / 2\eta$, ккал/моль	11.59	15.86

Так как энергия верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) E_n определяет донорную способность, а энергия нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) E_{n+1} – акцепторную, то согласно данным табл. 7, молекула ДМЭ по значениям E_n и E_{n+1} лучший донор и худший акцептор электрона, чем молекула этилового спирта.

ВЫВОДЫ

- Разработана каталитическая система в присутствии инициатора превращения оксигенатов в ценные продукты нефтехимии и органического синтеза с увеличением выхода целевого соединения и реакционного цикла. Показана возможность эффективности применения указанного способа в смежных реакциях.

- Изучение кинетических закономерностей и аналитических результатов полученных продуктов при конверсии исходных соединений показывает перспективность использования полученных данных в промышленных условиях.

- На основе изученных бинарных систем выбрана наиболее эффективная - ZnO/Al_2O_3 и дальнейшее внесение в неё алюминиевого каркаса для более эффективной СВЧ - термообработки с увеличением прочностных характеристик и формирование «постоянной» структуры.

- На катализаторах $ZnO/Al_2O_3/Al$ конверсией диметилового эфира получен 1,3-бутадиен, в условиях инициирования и выявлены основные кинетические закономерности

- Выявлены основные маршруты, механизм и термодинамические характеристики процессов превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен по принципу Принс конденсации ацетальдегид – бутадиен», «формальдегид-бутадиен»

- По данным квантово-химических расчетов и химической термодинамики показано, что при взаимодействии радикалов с углеродом приводит к регенерации поверхности катализатора.

- Отмечено, что при инициирование гетерогенно-каталитических процессов происходит синхронная активация катализатора и снижение кинетического компенсационного эффекта

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛАХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК РФ:

1. Третьяков В.Ф. Методы анализа формальдегида / В.Ф. Третьяков Р.М.Тальшинский., **А.М. Илолов**, И.А. Голубева, Н.И. Ковалева, Н.А. Французова, М.С. Якимова // Вестник МИТХТ (Bulletin Lomonosov Institute of Fine Chemical technologies) – 2008. – Т .3. – №6. – С. 3-13.

2. **Илолов А. М.** Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид / **А.М. Илолов**, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.С. Лермонтов // Нефтехимия (Petroleum chemistry) –2009. – Т .49. – №2. – С. 17-19.

3. Третьяков В.Ф. Влияние диоксида углерода сопряженного дегидрирования метанола / В.Ф. Третьяков, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский // Доклады Академии Наук Республики Таджикистан. – 2009. – Т.52. – № 2. С. 124 - 130.

4. Третьяков В. Ф. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода / **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова // Вестник МИТХТ (Bulletin Lomonosov Institute of Fine Chemical technologies). – 2009. – Т.4. – С. 60-70.

5. Третьяков В. Ф. Термодинамический и кинетический анализ химического сопряжения с реакцией дегидрирования метанола в формальдегид / **А.М. Илолов**, Н.А. Французова, Р.М. Тальшинский, А.С. Попов // Вестник МИТХТ (Bulletin Lomonosov Institute of Fine Chemical technologies). – 2009. – Т.4 – №6. С.83-84.

6. Третьяков В.Ф. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, К.В. Третьяков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №1. – С. 35-39.

7. Третьяков В.Ф. Влияние нанодисперсности фазовой структуры гетерогенных катализаторов на кинетические факторы реакций / В.Ф. Третьяков Р.М. Тальшинский., **А.М. Илолов**, К.В. Третьяков, Литвишков Ю.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. № 12. – С. 44-46.

8. Тальшинский Р.М. Биоэтанол-стратегия развития в топливном и нефтехимическом комплексах / Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** // АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо – 2012. – №6 (66). – С. 14-24.

9. Тальшинский Р.М. Роль пероксида водорода в реакциях органического и нефтехимического синтеза / АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо // В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо – 2012. – №9 (69). – С. 24-30.

10. Третьяков В.Ф. Термодинамический и кинетический анализ селективности реакции получения дивинила по С.В. Лебедеву / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Тшисвака М. Промышленное производство и использование эластомеров – 2012. № 14. – С. 7-10.

11. Ezinkwo G.O. Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator / G.O Ezinkwo, V.F.Tretyakov, R.M. Talyshinky, **А.М. Iolov**, T.A. Mutombo // Catalysis Communications – 2014. – V.45. – P. 207-212

12. Ezinkwo G.O, Overview of the catalytic production of isoprene from different raw materials; Prospects of Isoprene production from bio-ethanol / V.F. Tretyakov R.M. Talyshinky, **А.М. Илолов**, Т.А. Mutombo // Catalysis for sustainable energy – 2013. – V.1 –P. 100-111.

13. Чан Тхи Куинь Ньы. Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии пероксида водорода / Чан Тхи Куинь Ньы, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова // Вестник МИТХТ (Bulletin Lomonosov Institute of Fine Chemical technologies). – 2013. – Т.8 – №6 – С. 37-41.

14. Третьяков В.Ф. Иницирование процесса конверсии биоэтанола пероксидом водорода / В.Ф. Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова // Нефтегазохимия. – 2013. – В. 2. – С. 20-23.

15. Godwin O. Ezinkwo. Fundamental issues of catalytic conversion of bio-ethanol into butadiene / Godwin O. Ezinkwo Valentine Philippovich Tretyakov, Auwal Aliyu, **Akhmadsho Mamdshoevich Iolov**// ChemBioEng Reviews. – 2014. – V.1 – № 5 – P. 1-11.

16. Третьяков В.Ф. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, А.Л. Максимов, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия (Petroleum chemistry). – 2014. –Т.54. – №2. – С.1-12.

17. **Илолов А.М.** Исторические и актуальные аспекты получения синтетического каучука / А.М. Илолов В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, Г.О. Эзинкво // История науки и техники. – 2014. – №8. – С.36-42

18. Третьяков В.Ф. Иницированное каталитическое превращение этанола в дивинил: термодинамика, кинетика и механизм / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.М. Гюльмалиев, **А.М. Илолов**, Г. О. Эзинкво // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2014. – № 3. – С.12-20

19. **Илолов А.М.** Исторические аспекты одностадийного получения дивинила из этанола (обзор) / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков // История и педагогика естествознания. – 2014. – №4. – С.10-15.

20. Полетаева О.Ю. Направления переработки различных видов сырья (нефти, газа, сланца и угля) для производства углеводородов / О.Ю. Полетаева, **А.М. Илолов**, Д.Ж. Латыпова, И.З. Мухметзянов, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсум-заде, А.В. Бородин // Нефтегазохимия. – 2014. – № 3. – С.8-14

21. Полетаева О.Ю. Основные направления повышения производства топлива из углеводородного сырья / О.Ю. Полетаева, И.З.

Мухметзянов, **А.М. Илолов**, Д.Ж. Латыпова, А.В. Бородин, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 2 – С.3-10.

22.Третьяков В.Ф. Иницирование и индукция - неотъемлемые стадии катализа / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** // АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо. – 2015. – Т.99 – № 6. – С.3-8.

23.Третьяков В.Ф., Термодинамическая оценка кинетического маршрута димеризации этилена в бутилены в процессе превращения этанола в дивинил на катализаторе ЦАК-16 / В.Ф. Третьяков, М. Тшисвака, А.Д. Будняк, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский // АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо. – 2015. – № 4 (97) – С.3-10

24.Третьяков В.Ф. «Квантово-химический анализ реакций в процессе получения дивинила из этанола» / В.Ф.Третьяков, А.М.Гюльмалиев, Р.М.Тальшинский, **А.М.Илолов**, Г.О.Эзинкво, А.Д.Будняк, Э.Р.Бабаев // Proceedings. Научные труды. – 2015. – №4 – С. 69-74

25.Третьяков В.Ф., О динамическом компенсационном эффекте в катализе **А.М.Илолов**, Р.М.Тальшинский, Э.А. Гюльмалиев. Нефтегазохимия. – 2016. –№1– С.34-37

26.Третьяков В.Ф. Квантово-химический и термодинамический анализ энергетических характеристик основных реакций и инициатора пероксида водорода в процессе превращения этанола в дивинил на ZnO/Al_2O_3 – катализаторе В.Ф. Третьяков **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский, А.М. Гюльмалиев, С.Н. Хаджиев. Нефтехимия (Petroleum chemistry). – 2017.–Т. 57 – № 4– С. 1-9

27.Хаджиев С.Н. Химия диметилового эфира: каталитический синтез 1,3-бутадиена / С.Н. Хаджиев А.Л. Максимов, В.Ф.Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** // Нефтехимия (Petroleum chemistry). – 2018. – Т.58. – №4. – С.405-414

28.Третьяков В.Ф. Превращение ДМЭ на медьсодержащих катализаторах / В.Ф.Третьяков, С.П. Беденко, **А.М. Илолов**, И.А. Курашов, Р.М. Тальшинский // АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо. – 2018. – Т.17. – №5. –С.209-211

29.Литвишков Ю.Н. Микроволновый синтез Ni-Co-Cr/ Al_2O_3 / Al -катализаторов с наноструктурированным активным компонентом и их активность в реакции деалкилирования толуола с водяным паром / П.А. Мурадова, В.Ф. Третьяков, С.М. Зульфугаров, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.В. Шакунова, Ю.Р. Нагдалиева. Наногетерогенный катализ. – 2019. –Т.4 – №1 – С.64-69.

30.Максимов А.Л. Кинетические закономерности превращения диметилового эфира в 1,3-бутадиен в присутствии $ZnO/\gamma Al_2O_3/Al$ катализатора А.Л. Максимов, В.Ф. Третьяков, Ю.Н. Литвишков, С.М. Зульфугарова, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов..** КИМУА PROBLEMLERI. – 2019. – №1 (17) – С. 135-143.

31.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. 1-9.

32.Третьяков В.Ф. Биомасса – сырье для получения топлив различного назначения и мономеров синтетического каучука / В.Ф. Третьяков, **А.М. Илолов**, А.Д. Будняк, Р.М. Талышинский // АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо – 2019. – Т.18 - №5 – С.223-231

33.Budnyak A.D. Decationation of MFI Zeolite with the Use of Direct-Current Electric Field / A. D. Dudnyak, S.P. Bedenko, R.M. Talyshinskii, V.F. Tretyakov, **А.М. Iolov** // Petroleum Chemistry – 2019. – V. 59 – №. 8 – P. 870–874.

34.Третьяков В.Ф. О механизме каталитического превращения этанола и низших спиртов в мономеры синтетического каучука (краткое сообщение) / В.Ф. Третьяков Б.В. Пешнев, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов** // Нефтегазохимия. Кинетика и катализ. – 2020. – №3-4 – С. 55-57

35.**Илолов А. М.** /Межклассовые изомеры в синтезе 1,3-бутадиена // Нефтегазохимия. – 2021. – № 3-4 – С. 43–46.

36.**Илолов А. М.** / Разработка каталитического процесса производства дивинила из этанола // Нефтегазохимия. – 2021. – № 3-4 – С. 51–55.

37.**Илолов А.М.** Катализ и синтез катализаторов // Известия национальной академии наук Таджикистана. – 2022. – №2 –С.5-10

ПАТЕНТЫ

38.Патент РФ. №2404959. Способ получения формальдегида. / В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов** – 2009 –

39.Патент РФ. №2459788. Способ получения дивинила (варианты) / В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев, Р.М. Талышинский, А.Л. Максимов, **А.М. Илолов** – 2012 –

40.Патент РФ. 2509759. Способ одновременного получения ароматических углеводородов и дивинила в присутствии инициатора пероксида водорода В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов**

Н.А. Французова, К.В.Третьяков, В.С. Ряховский, В.Н. Забористов – 2014

41.Патент РФ 2510389 Способ получения реактивного топлива из биоэтанола / В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, К.В.Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** – 2014 –

42.Патент РФ. 2540333. В.Ф. Способ иницированного непрерывного каталитического получения ароматических углеводородов из этанола / В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский – 2014 –

43.Патент РФ 2571831. Катализатор получения алкадиенов и способ получения алкадиенов с его применением (варианты) / В.Ф. Третьяков С.Н. Хаджиев, А.Л. Максимов, Р.М. Тальшинский, А.М. Илолов, Г.О. Эзинкво – 2014 –

44.Патент РФ 2594564 Катализатор и способ конверсии этанола, метанола и их смеси / С.Н. Хаджиев, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.М. Илолов – 2016

45.Патент РФ. 2669561С1. С.Н. Хаджиев, В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Н. У. Маганов, А.Л. Максимов, А.А. Бабынин / Способ получения дивинила – 2018

46.Патент РТ. 1253. Способ получения диметилового эфира из синтез-газа / А.М. Илолов, Д.Э. Иброхимзода, С.С. Саидрахмонзода, Т.М.Махмудова, А.Ш. Махмудов, И.Э. Иброгимов, П.М. Насрединова, Т.Н. Зайнидинов– 2022

ТЕЗИСЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

47.Третьяков В.Ф. Иницирование процесса дегидрирования метанола в формальдегид. / В.Ф. Третьяков, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский // Сборник тезисов IV семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации». – П. Листвянка Иркутской области – 13-16 апреля – 2010. – С. 122

48.**Илолов А.М.** Эффекты сопряжения и дезактивация катализаторов в процессе неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид. / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.С. Лермонтов // Первая всероссийская научно-техническая конференция «Альтернативные источники химического сырья и топлива». - Уфа.- 2008.-С.44

49.**Илолов А.М.** Эффекты сопряжения и дезактивация катализаторов в процессе неокислительного дегидрирования метанола в

формальдегид. / А.М. Илолов, Р.М. Талышинский // Российская конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Тупсе.- 2008.-С.127

50.Илолов А.М. Некоторые аспекты моделирования кинетики дезактивации гетерогенных катализаторов. / А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков // Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Тупсе.- 2008. - С. 179

51.Илолов А.М. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид. / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.С. Лермонтов // Международная научно-техническая конференция «Научные химические технологии – 2008». - Волгоград.- 2008.- С.80

52.Tretyakov V.F. Formaldehyde formation during non-oxidative dehydrogenation of methanol. / V.F. Tretyakov, А.М. Илолов, R.M. Talyshinskiy, A.S. Lermontov // XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18. 29 september-3 october 2008. – Malta. 2008. - P. 478.

53.Макарфи Ю.И. Конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах. / Ю.И. Макарфи, М.С. Якимова, В.И. Ерофеев, Л.М. Коваль, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, А.С. Лермонтов // Тезисы докладов 5 ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». - Звенигород. – 2008г.-С.168

54.Якимова М.С. Получение водородсодержащего газа на цеолитных катализаторах. / М.С. Якимова, Ю.И. Макарфи, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, А.С. Лермонтов // Тезисы докладов 5 ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». - Звенигород. – 2008г. - С.170

55.Илолов А.М. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода. / А.М. Илолов, А.С. Третьяков, Р.М. Талышинский // VII Бакинская Международная конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана. - Баку. – 2009г. -С. 91-92

56.Илолов А.М. Иницирование прямого каталитического дегидрирования метанола в формальдегид перекисью водорода. / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский // Тезисы докладов III Российской конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»,

посвященная 75-летию посвященная со дня рождения академика Н. А. Платэ. - 27 – 30 октября 2009 г.- С. 276-277

57.Третьяков В.Ф. Конверсия биоэтанола на цеолитных катализаторах. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова, В.И. Ерофеев // 6-ая Всероссийская цеолитная конференция. Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. Тезисы докладов. – Звенигород - 14-16 июня 2011г. - С. 65-66

58.Третьяков В.Ф. Инициирование дегидрирования метанола в формальдегид пероксидом водорода. / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** // Тезисы докладов, XXII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», посвященная 70-летию академика АН РБ, профессора Д.Л. Рахманкулова. - г. Уфа - 23 – 25 ноября 2009г.- С. 36-37

59.Третьяков В.Ф. Каталитическое превращение биоэтанола на цеолитах. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова, И. Ерофеев // Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной международному году химии. «Успехи синтеза и комплексообразования», секция «Физическая химия», устные доклады (20 мин). - М., РУДН - 18-22 апреля 2011г. - С. 320

60.Третьяков В.Ф. Биоэтанол – сырьё для моторных топлив и нефтехимии. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова, **А.М. Илолов** // Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Тезисы докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Т.4. –Волгоград - 25-30 сентября 2011г. - С.170

61.Третьяков В.Ф. Биоэтанол – сырьё для моторных топлив и нефтехимии. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В.Третьяков, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова, **А.М. Илолов** // Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Тезисы докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Т.4. –Волгоград - 25-30 сентября 2011г. - С.170

62.Третьяков В.Ф. Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова, В.И. Ерофеев // Российский конгресс по катализу «Роскатализ» - Москва - 3-7 октября УДСП-4. 2011г.- С.247

63.Третьяков В.Ф. Конверсия биоэтанола в углеводородные моторные топлива. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков,

Чан Тхи Куинь Ньы, Н.А. Французова, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов** // Тезисы докладов. XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии - 2012» - Тула - 21-25 мая 2012г. - С. 104

64.Третьяков В.Ф. Получение олефинов и ароматических углеводородов из биоэтанола. / В.Ф. Третьяков, К.В. Третьяков, Б.Р. Никитеев, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский // Тезисы докладов. XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии - 2012» - Тула - 21-25 мая 2012г. - С. 105

65.Тшисвака Мутомбо. Разработка каталитического процесса получения дивинила из этилового спирта по методу С.В. Лебедева. / Тшисвака Мутомбо, А.М. Илолов, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков // Тезисы докладов. XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии - 2012» - Тула - 21-25 мая 2012г. - С. 107

66.Третьяков Ф. Получение биотоплива каталитической конверсией этанола в комбинации с низшими спиртами. / Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, К.В. Третьяков, Ю.И. Макарфи, Н.А. Французова, **А.М. Илолов**. // III Международная научно-техническая конференция Альтернативные источники сырья и топлива (Аист 2011) - 24-26 мая. - Минск, Беларусь. 2011 г. - С.43

67.Третьяков В.Ф. Получение топлив специального назначения каталитической конверсией биоэтанола. / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, Ю.И. Макарфи, К.В. Третьяков, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сборник научных трудов, - Минск. «Беларусская навука» 2011г.- С.394-397

68.Третьяков В.Ф. Получение формальдегида инициированным дегидрированием метанола. / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, К.В. Третьяков, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сборник научных трудов, - Минск. «Беларусская навука» 2011.- С.398-407

69.Илолов А.М. Конверсия метанола в формальдегид, инициированная перовскидом водорода. / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, К.В. Третьяков, Н.А. Французова, В.Ф. Третьяков // Тезисы докладов Международной конференции «Химическая технология» ХТ 12, Т.3, - Москва -18-23 марта, 2012г. - С. 453-455

70.Тальшинский Р.М. Получение дивинила инициированной каталитической конверсией этанола. / Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, К.В. Третьяков, В.Ф. Третьяков // Тезисы докладов

Международной конференции «Химическая технология» ХТ 12, Т.3, - Москва -18-23 марта. 2012г.- С. 531

71.Третьяков В.Ф. Роль биоэтанола в развитии сырьевой базы для нефтехимии / В.Ф. Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, М. Тшисвака, К.В. Третьяков, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Французова // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» - 18-21 сентября. -Звенигород. 2012г.- С.402-403

72.**Илолов А.М.** Получение дивинила из этилового спирта по методу С.В.Лебедева на новых наноструктурированных катализаторах / А.М. Илолов, М. Тшисвака, К.В. Третьяков, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» -18-21 сентября - Звенигород. 2012г.- С.404-405

73.Tretyakov V.P. Autoclave hydrogenation of bioethanol conversion products. / V.P. Tretyakov, K.V. Tretyakov, Q.N. Tran Thi, A.M. Polov, R.M. Talyshinsky, N.A. Frantsuzova // XX International conference of chemical reactors «Chemreactor-20». - Luxemburg. December 3-7. 2012.- P.2

74.Третьяков К.В. Получение олефинов и ароматических углеводородов из биоэтанола. / К.В. Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, Н.А.Французова, **А.М. Илолов**, Р.М. Талышинский, Б.Р. Никитеев, В.Ф. Третьяков. // Тезисы доклада VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии. - 3-6 октября. - Баку 2012г.- С.186

75.**Илолов А.М.** Инициированный каталитический процесс получения дивинила из этилового спирта по методу С.В. Лебедева. / А.М. Илолов, М. Тшисвака, К.В. Третьяков, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков. // Тезисы доклада VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии. - 3-6 октября. - Баку 2012г. - С.188

76.**Третьяков В.Ф.** Получение моторных топлив каталитической конверсией биоэтанола. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, Н.А. Французова, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов**. // Тезисы доклада VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии. - Баку - 3-6 октября. 2012г.- С.189

77.**Третьяков В.Ф.** Стратегия использования биоэтанола в энергетике и нефтехимии. / В.Ф. Третьяков, И.Ю. Макарфи, К.В. Третьяков Чан Тхи Куинь Ньы, Н.А. Французова, Р.М. Талышинский, **А.М. Илолов**. // Тезисы доклада Международной конференции, посвященной 50-летию Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения. Современные проблемы химической физики. - 9-12 октября. - Ереван. С.32

78.**Polov A.M.** One – step catalytic conversion of bio-ethanol into 1,3-butadiene in the presence of an initiator. / A.M. Polov, V.F. Tretyakov, R.M.

Talyshinsky, M. Tshiswaka, G.O. Ezinkwo, Sedghe Rouhi Babak, Mahamat Abdel-djabar Terab. // Second «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» Lund, Sweden. July 22-28. 2013. P.44

79.Третьяков В.Ф. Конверсия биоэтанола в дивинил и компоненты моторного топлива. / В.Ф. Третьяков, К.В. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**, Н.А. Фрпнцузова, Г.О. Эзинкво. // IV Международная научно-техническая конференция «АИСТ» - Минск, Беларусь май - 28-30. 2013г.- С.27

80.**Илолов А.М.** Использование пероксида водорода в качестве инициатора в процессе превращения этанола в дивинил по методу С.В. Лебедева. / А.М. Илолов, М. Тшисвака, Г.О. Эзинкво, С.Т. Розиев, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский. // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи физической химии» - Черноголовка -19-24 май 2013г. - С.53

81.**Илолов А.М.** Конверсия этанола в дивинил – новый виток развития / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев. // Научно технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». - 20-23 мая Пушкин - Санкт-Петербург. 2014г. - С.131-132

82.**Илолов А.М.** Макрокинетические факторы в процессах превращения низших спиртов. / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков. // Тезисы докладов XI Международной конференции молодых ученых по нефтехимии. Памяти академика В.М. Грязнова. -16-19 сентября - г. Звенигород. 2014г.- С.99

83.**Илолов А.М.** Процесс превращения этанола в бутadiен-1,3 в присутствии инициатора. / А.М. Илолов, Г.О. Эзинкво, М. Тшисвака, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова, В.Ф. Третьяков. // Тезисы докладов XXVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной Химии» Реактив-2014, посвященной 75-летию со дня рождения академика АН РБ Дилюса Лутфуллича Рахманкулова. – Уфа - 23-25 сентября 2014г. - С.135

84.**Илолов А.М.** Иницирующий эффект в реакции образования ароматических углеводородов из этилового спирта. / А.М. Илолов, Чан Тхи Куинь Ньы, Г.О. Эзинкво, М. Тшисвака, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков. // Тезисы докладов XXVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной Химии» Реактив-2014, посвященной 75-летию со дня рождения академика АН РБ Дилюса Лутфуллича Рахманкулова. – Уфа - 23-25 сентября 2014г.- С.218

85. **Polov A.M.** Strategic and fundamental process for the production of butadiene-1.3 and isoprene via the conversion of lower alcohols. Abstracts XXI International conference of chemical reactors «Chemreactor-21» Delft, the Netherlands, September 22-25, 2014. P.219

86. Тальшинский Р.М. Механизм каталитического превращения этанола в бутадиен-1,3 / Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков, **А.М. Илолов**, Г. Эзинкво, К.В. Третьяков. // Научная конференция ИНХС РАН, посв. 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ. Сборник тезисов, Д-39. - М.: 2014г. - С 62

87. Будняк А.В. Получение этанола каталитической конверсией ДМЭ. / А.В. Будняк, **А.М. Илолов**, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев. // Научная конференция ИНХС РАН, посв. 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ. Сборник тезисов, Д-91. - М.: 2014г. - С 114

88. **Илолов А.М.** Синтез катализатора и процесс превращения этанола в дивинил в условиях Сларри-реактора. / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев // Научная конференция ИНХС РАН, посв. 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ. Сборник тезисов, Д-92. -М.: 2014г. - С 115

89. Эзинкво Г.О. Стратегический и фундаментальный процесс для комбинированного получения основных мономеров в химических промышленности превращением низших спиртов. / Г.О. Эзинкво, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, **А.М. Илолов**. // II российский конгресс по катализу «Роскатализ». Сборник тезисов. Том II. - 2-5 октября 2014г. - С. 313

90. **Илолов А.М.** Получение авиационного топлива конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах./А.М.Илолов,В.Ф., Третьяков, Р.М.Тальшинский, К.В. Третьяков, Н.А. Французова, А.Д. Будняк. // 7-я всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» - Звенигород -16-18 июня 2015г. - С 10

91. **Polov A.M.** The use of lower alcohol mixtures for the combined catalytic synthesis of monomers for the production of elastomers and synthetic rubber. / A.M. Polov G.O. Ezinkwo, V.F.Tretiyakov, R.M. Talyshinsky, // Third International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-3 September -6-11, 2015, Catania, Sicily.- Italy. P. 145

92. Будняк А.Д. Изучение влияния рециркуляции побочных продуктов на селективность процесса превращения биоэтанола в дивинил. / А.Д. Будняк, **А.М. Илолов**, Р.М. Талишинский, К.Ф. Третьяков, В.Ф. Третьяков. // V Международная научно-техническая

конференция Альтернативные источники сырья и топлива «АИСТ». - 26-28 мая - Минск, Беларусь. 2015г. - С.74

93. **Илолов А.М.** Получение изопрена из биоэтанола и его смесей со спиртами C₃-C₄. / А.М. Илолов, Г.О. Эзинкво, Н.А. Французова, Р.М. Талишинский, В.Ф. Третьяков // V Международная научно-техническая конференция Альтернативные источники сырья и топлива «АИСТ». - 26-28 мая - Минск, Беларусь. 2015 г.- С.73

94. **Илолов А.М.** Компенсационные эффекты в гетерогенном катализе. / А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, Ю.Н. Литвишков, В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - 26-30 сентября. – Екатеринбург. 2016 г. - С. 124

95. **Polov A.M.** Conversion of ethanol in the presence of an initiator. / А.М. Polov, K.V. Tretiyakov, N.A. Francuzova, R.M. Talyshinsky, V.F. Tretiyakov. // XXII International conference of chemical reactors «Chemreactor -22». 2016 P. -381

96. **Polov A.M.** Microwave Radiation in Chemistry and Its Innovation / А.М. Polov Gyulmaliev E.A. Borisov V., Tretiyakov V.F, Talyshinsky R.M. // ICOTECH. 43rd Annal Meeting. Porto. 2016 P. 68

97. **Илолов А.М.** Изучение конверсии спиртов C₂-C₄ в бутadiен и изопрен на MgO-SiO₂ катализаторе. / А.М. Илолов, Р.М. Талышинский, В.Ф. Третьяков // Актуальные проблемы нефтехимии. -18-21 октября 2016г.

98. Талышинский Р.М. Механизм превращения пероксида водорода в инициированных гетерогенно-каталитических процессах превращения низших спиртов. / Р.М. Талышинский, А.Д. Будняк, В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов. // Тезисы докладов IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии.- Баку- 4 – 5 октября 2016г.

99. **Илолов А.М.** Дизельное топливо на основе биомассы. / А.М. Илолов, Ибрагимов Д.Э. // XII Российская конференция. «Актуальные проблемы нефтехимии» - г. Грозный - 5-9 октября 2021 г.