

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 2024

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

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

Злотский Семён Соломонович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет Российской Федерации»

Файзилов Икром Усманович доктор химических наук, доцент кафедры биоорганической и физколлоидной химии ГОУ «Гаджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино»

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

Защита состоится: «02» сентября 2024 года в 11:30 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

Автореферат разослан «__» _____ 2024г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук**

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 диметилловый 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.

Теоретическая значимость

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 Лебеву 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

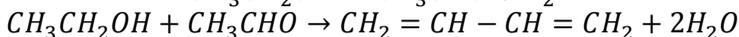
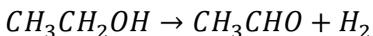
В четвертой главе (обсуждение результатов) показаны кинетические, квантово-химические и термодинамические расчеты целевых и побочных реакций.

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: Al_2O_3-ZnO , ZrO_3-ThO_3 , $Al_2O_3-Cr_2O_3$, Al_2O_3-MgO , Al_2O_3-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 H-ZSM-5/Al₂O₃, 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:

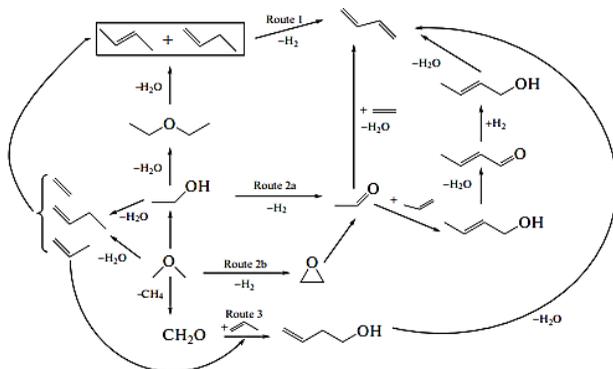


Схема 1. Маршруты образования 1,3-бутадиена из ДМЭ

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)

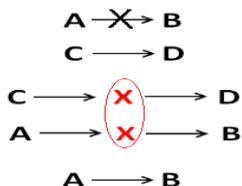
2. Ацетальдегидный механизм (Route – 2a)
3. Реакция Принс конденсации (Route 3)

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.

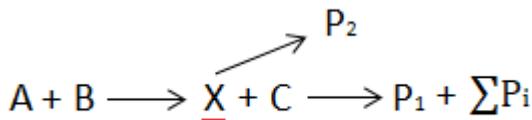
2. Иницированные гетерогенно-каталитические процессы

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 – Х, 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 $I \Delta_{\text{акцептор}} / \Delta_{\text{индуктор}}$.

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 O₂, 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 HO₂ 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	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 x 109
3	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.4 x 1010
4	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	2.7 x 107
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 x 1050

*) 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; $\epsilon = 18,6$ л моль⁻¹ x см⁻¹ при $\lambda = 253, \text{ нм}$ – коэффициента экстинкции для перекиси водорода. Выход радикалов OH[•] 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, $l = 253,7 \text{ нм}$

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).

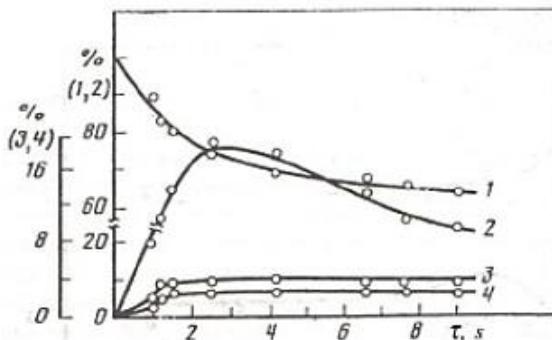


Рисунок 1. Кинетические данные сопряженного процесса дегидрирования циклогексана: 1-циклогексан, 2-циклогексен, 3-бензол, 4 – циклогексадиен

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: H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄. 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 C₆H₁₀, C₆H₈ и C₆H₆ - 19,4%; 3,4% и 2,4%, соответственно. С целью выявления механизма дегидрирования циклогексана необходимо определить характер взаимодействия H₂O₂ с углеводородами, в результате чего образуется неопределенное 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 (H₂O₂) в первичной и вторичной реакции соответственно, r_{ac} – скорость расхода акцептора (C₆H₁₂), 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 свободно-радикальному механизму, при котором активные радикалы OH и HO₂ образуются в первичной реакции - реакции разложения H₂O₂, и расходуются во вторичной - дегидрировании циклогексана. Учитывая, что при высокой температуре концентрация HO₂ радикалов в реакционной системе намного выше, чем концентрация OH радикалов, радикалы HO₂ играют ключевую роль в механизме дегидрирования. В первой реакции, скорость расхода акцептора (C₆H₁₂), 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 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 . 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:

$$-\frac{d[C_6H_{12}]}{d\tau} = k_{eff1}[C_6H_{12}][H_2O_2]$$

$$-\frac{d[C_6H_{10}]}{d\tau} = k_{eff1}[C_6H_{12}][H_2O_2] - k_{eff2}[C_6H_{10}][H_2O_2]$$

$$-\frac{d[C_6H_8]}{d\tau} = k_{eff2}[C_6H_{10}][H_2O_2] - k_{eff3}[C_6H_8][H_2O_2]$$

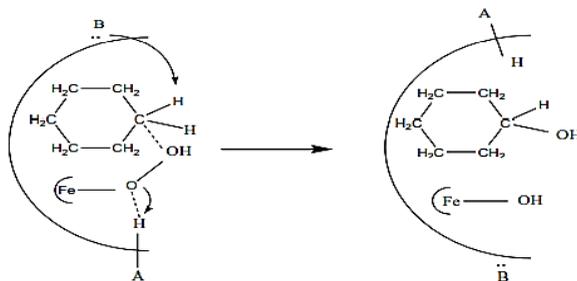
где

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

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

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

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 $FTPhPFe(III) / Al_2O_3$ и $PPFe(III) / Al_2O_3$ в температурном диапазоне 130-250°C, при различных мольных соотношениях $C_6H_{12} : H_2O_2$ (1:1,4, 1:1,8, 1:2,4, 1:3) и



Из схемы видно, что образовался активный промежуточный комплекс гидропероксида (ImtOON), 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 г/г·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 энергоемкость процесса побудила нас заняться поиском новых технических решений, в частности, каталитическим превращением метанола инициированием пероксидом водородом. С учетом полученных закономерностей механизм дегидрирования метанола на коксующей поверхности представлен на рисунке 2:

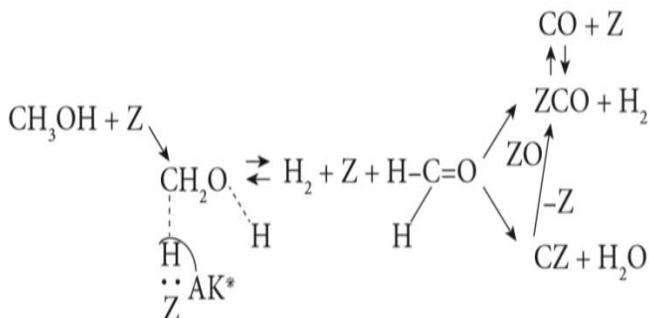


Рисунок 2. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающего на коксующей поверхности

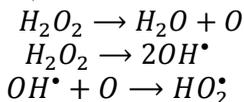
Исследование возможности осуществления инициированной реакции на катализаторе К-1 осуществлялось в температурном диапазоне 700–850° С при времени контакта 1.2 с, объёмном отношении газообразного метанола к азоту в потоке 1 : 1. Количество пероксида водорода составляло 1.0 % мас. в массе раствора, подаваемого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

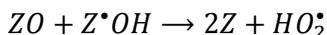


установлены три функции воздействия на целевую реакцию:

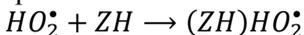
- регенерирующая (участие O[•] радикала);
- модифицирующая поверхность (участие OH[•] радикалов);
- иницирующая (участие HO₂[•] радикалов).

На поверхности катализатора при высоких значениях объёмной скорости потока в проточном реакторе, прежде всего, имеет место протекание равновесной стадии, 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 бутаналя (C₄H₈O). 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 иницированное 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 инициирующими добавками создают каталитические системы нового поколения.

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; $T^{\circ}\text{C}$; $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; H_2O , H_2O_2 (табл. 2).

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 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

2.5 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-SiO₂ и Al₂O₃-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-бутадиен) 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-бутадиена, 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% WO₃/HZSM-5, широко

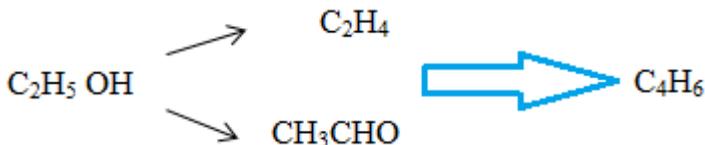
применяемом при синтезе углеводородов из оксигенатов, в том числе из ДМЭ, и на алюмооксидном катализаторе $ZnO/\gamma-Al_2O_3$

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 $GHSV = 100–190 \text{ ч}^{-1}$ ($W_0 = 0,0278–0,0528 \text{ с}^{-1}$), времени контакта всего газообразного потока (ДМЭ с азотом) в диапазоне 1.7–3.3 с, условно 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.

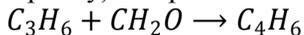
Устойчивость радикала HO_2 определена с привлечением квантово-химического метода. Данный радикал участвует в деокислировании поверхности и инициирует основные маршруты (ускорение медленных стадий) образования 1,3-бутадиена.

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

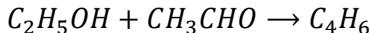
Нами изучены кинетические закономерности и представлен механизм в рамках трех синхронно-образующихся маршрутов образования целевого вещества в процессе каталитической конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в 1,3-бутадиен на $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализаторе. Первый маршрут предполагает превращение ДМЭ 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 1,5МПа), выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18НЮТ. 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 практическим 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, произошедшее за время эксперимента $\Delta \tau$. Основные показатели процесса при варьировании скорости подачи сырья и температуры приведены в таблице 4.

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	12.4	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	11.4	0.23	0.23	21.7	3.15	1.3	0.16	31.3

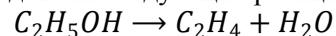
4. Квантово-химический и термодинамический анализ молекул, радикалов реакции превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен

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 V3LYP/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:



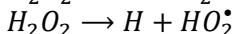
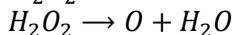
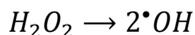
Квантово-химические расчеты показывают, что реакция превращения этанола с образованием этилена и воды энергетически более предпочтительна ($E_{ак} = 64.3$ ккал/моль, $\Delta H = 20.5$ ккал/моль), чем реакции образования ацетальдегида и водорода ($E_{ак} = 83.8$ ккал/моль, $\Delta H = 32.4$ ккал/моль)

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:

$$\alpha_1 H_2O_2 + \alpha_2 H_2O + \alpha_3 HO_2 + \alpha_4 OH = 0$$

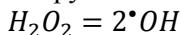
Параметры α_1 и α_2 приняты независимыми, а α_3 и α_4 – линейно зависимыми:

$$\begin{aligned} 2\alpha_1 + 2\alpha_2 &= -\alpha_3 - \alpha_4 \\ 2\alpha_1 + \alpha_2 &= -2\alpha_3 - \alpha_4 \end{aligned}$$

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:

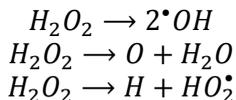


Аналогичным способом при значениях зависимых параметров $\alpha_3=0$, $\alpha_4=1$, $\alpha_2=0$, $\alpha_1=-1/2$ находим вторую независимую реакцию:



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_{XF} и Гиббса G_{XF} при $T=298.15$ К компонентам реакций:

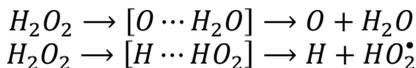


вычисления, которых приведены в табл. 5 и энергия Гиббса образования радикала HO_2 составляет $\Delta G = -8,63$ ккал/моль.

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 , маллиkenовские 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)

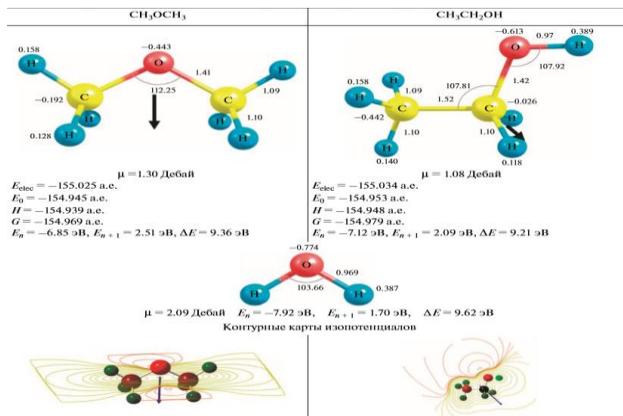
Для интерпретации электрофильных и нуклеофильных свойств молекулы МЭП вычисляется по формуле:

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

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
$\chi = -(E_{нвмо} - E_{взмо})/2$, 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.Талышинский, **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. Талышинский, 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. Talyshinsky, **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. Инициирование 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 Polov**// ChemBioEng Reviews. – 2014. – V.1 – № 5 – P. 1-11.

16. Третьяков В.Ф. Инициированное 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. Инициированное 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. Инициирование 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-бугадиена / 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/Al₂O₃/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. Тальшинский, **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. Тальшинский, **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. Тальшинский // 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. Илолов** // 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. Тальшинский, **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.** / Разработан 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. Тальшинский, **А.М. Илолов** – 2009

39.Патент РФ. №2459788. Способ получения дивинила (варианты) / В.Ф. Третьяков, С.Н. Хаджиев, Р.М. Тальшинский, 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. Тальшинский, **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. Тальшинский // Российская

конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Туапсе.- 2008.- С.127

50. **Илолов А.М.** Некоторые аспекты моделирования кинетики дезактивации гетерогенных катализаторов. / А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, 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». – Туапсе.- 2008. - С. 179

51. **Илолов А.М.** Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид. / А.М. Илолов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, 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. Тальшинский, 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. Тальшинский, 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. Тальшинский // 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. Тальшинский // Тезисы докладов III Российская 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. Талышинский, **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. Талышинский, **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. Талышинский, **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. Талышинский, 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. Талышинский, 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. Талышинский, **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 «Наукоемкие 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 «Наукоемкие 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 «Наукоемкие 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 иницированным 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, иницированная 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 иницированной 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. Тальшинский, **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. Тальшинский, 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. Тальшинский, 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. Тальшинский, 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. Тальшинский, **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. Тальшинский, **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. Ilolov, V.F. Tretiyakov, 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. Французова, 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» - Черногоровка -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 бутадие-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 бутадие-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. / А.М. 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. Тальшинский, 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. Тальшинский, В.Ф. Третьяков // Актуальные проблемы нефтехимии. - 18-21 октября 2016г.

98. Тальшинский Р.М. Механизм превращения пероксида водорода в иницированных гетерогенно-каталитических процессах превращения низших спиртов. / Р.М. Тальшинский, 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.