

УДК 541.128+541.515+541.572.8544.18+544.3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В 1,3-БУТАДИЕН

© 2019 г. А. М. Гюльмалиев*, В. Ф. Третьяков,
Р. М. Талышинский, А. М. Илолов, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиев РАН, Москва, 11991 Россия

*E-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 21.04.2019 г.

Принята к публикации 21.04.2019 г.

При синтезе 1,3-бутадиена из диметилового эфира (ДМЭ) на катализаторе $\text{Zn-Al}_2\text{O}_3$ установлено, что выход целевого продукта на 20% меньше по сравнению с превращением этилового спирта. Однако результаты термодинамических расчетов показали равную вероятность превращения этилового спирта (ЭС) и ДМЭ и одинаковую температурную зависимость равновесного состава продуктов реакции. Квантово-химическим методом расчета функционала плотности DFT B3LYP/6-31(d) установлено, что дегидратация и дегидрирование в случае ДМЭ протекает с меньшей энергией активацией. Рассмотрено взаимодействие молекул этанола и ДМЭ с кластером Zn_4O_4 . Показано, что, молекула этанола при взаимодействии с оксидом цинка в большей степени подвергается деструкции за счет полярности ОН-связи в молекуле. Установлено, что в отличие от этанола, каталитическая система на основе оксида цинка недостаточно эффективна для обеспечения эффективного протекания реакции превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.

Ключевые слова: термодинамический и квантово-химический расчеты, реакционная способность диметилового эфира и этилового спирта, моделирование каталитического синтеза 1,3-бутадиена.

DOI: 10.1134/S0028242119050071

Реакция Лебедева [1], химизм которой формально сводится к стехиометрическому взаимодействию двух молекул этилового спирта $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ с образованием 1,3-бутадиена, позволяет расширить подобное направление, обозначив его как превращение “оксигенатов”, в частности, ДМЭ [2–5].

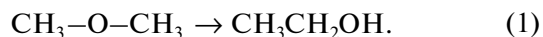
Результаты экспериментальных исследований показывают, что в реакциях синтеза 1,3-бутадиена из ЭС и ДМЭ на каталитической системе $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ при температуре 400°C при времени контакта 2.5 ч выход и селективность 1,3-бутадиена следующие: для ЭС 20 и 50%, для ДМЭ 10 и 35% соответственно. В случае ДМЭ в продуктах в большем по сравнению с ЭС количестве образуется кокс. Возникает вопрос, с чем связано, что два соединения с одинаковой брутто формулой существенно отличаются по реакционной способности.

Данная работа посвящена анализу теоретических аспектов реакций синтеза бутадиена из ЭС и ДМЭ с применением методов химической термодинамики и квантовой химии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен

В табл. 1 приведены термодинамические функции — ΔH (ккал/моль) — энтальпия, ΔS (кал/моль К) — энтропия и ΔG (ккал/моль) — энергия Гиббса — реакций ДМЭ и ЭС [6], а также реакции превращения ДМЭ в ЭС:

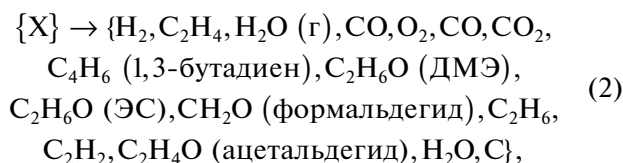


Из данных табл. 1 видно, что в температурном интервале $T = 298\text{—}1000$ К значения термодинамических функций реакции (1) существенно не меняются. По величине ΔH_p и ΔG_p реакция (1) экзотермична и направлена в сторону образования этилового спирта.

Рассмотрим реакции термического разложения ДМЭ и ЭС. Термодинамический расчет температурной зависимости равновесного состава реакций термического превращения проводился по схеме:

Таблица 1. Величины термодинамических функций молекул CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в зависимости от температуры реакции (1): ΔH , ΔG (ккал/моль) и S (кал/моль К)

T, K	CH_3OCH_3			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			Реакции (1)		
	ΔH	S	ΔG	ΔH	S	ΔG	ΔH_p	ΔS_p	ΔG_p
298	–43.99	63.83	–26.99	–56.12	67.54	–40.22	–12.13	3.71	–13.23
300	–44.01	63.93	–26.88	–56.14	67.64	–40.13	–12.13	3.71	–13.25
400	–45.20	68.92	–20.99	–57.32	72.67	–34.60	–12.12	3.75	–13.61
500	–46.24	73.51	–14.81	–58.31	77.36	–28.80	–12.07	3.85	–13.99
600	–47.10	77.83	–8.44	–59.11	81.78	–22.83	–12.01	3.95	–14.39
700	–47.79	81.91	–1.94	–59.76	85.93	–16.73	–11.97	4.02	–14.79
800	–48.34	85.77	4.64	–60.27	89.84	–10.55	–11.93	4.07	–15.19
900	–48.74	89.42	11.30	–60.65	93.52	–4.30	–11.91	4.10	–15.6
1000	–49.03	92.89	17.99	–60.98	97.00	1.98	–11.95	4.11	–16.01



где $X = \text{CH}_3\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Расчеты проводили [7] в два этапа. На первом этапе в состав продуктов включали углерод С (модель полного термолiza), во втором – углерод исключали (модель частичного термолiza). Результаты расчетов приведены на рис. 1. Как следует из рис. 1, температурная зависимость равновесных концентраций ДМЭ и ЭС практически не отличаются.

В модели полного термолiza 1,3-бутadiен незначительно образуется при температуре ниже 300°C, а в модели частичного термолiza до температуры 450°C является основным продуктом.

Квантово-химический анализ индексов реакционной способности ДМЭ и ЭС. Исследование электронной структуры ДМЭ и ЭС проводили квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d) [8] с полной оптимизацией геометрических параметров и расчетом частот нормальных колебаний молекул. Вычисляли следующие энергетические характеристики молекул: $E_0 = E_{\text{elec}} + ZPE$, $E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}}$, $H = E + RT$, $G = H - TS$, где E_{elec} – электронная энергия молекулы, ZPE – энергия нулевых колебаний, E_{vib} – колебательная энергия молекулы при температуре $T = 298 \text{ K}$, E_{rot} – вращательная энергия, E_{transl} – поступательная энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – свободная энергия Гиббса, R – универсальная газовая постоянная.

В табл. 2 приведены результаты расчета электронной структуры молекул ДМЭ и ЭС, а также молекулы H_2O (для сравнительного анализа): малликовские 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:

$$U(r) = -\int \frac{\rho(r_i)}{|r - r_i|} dr_i + \sum_j \frac{|e| Z_j}{|r - r_j|}, \quad (3)$$

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

В табл. 2 МЭП молекул ДМЭ и ЭС 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 регион – районы с низкой плотностью электронов, указаны зеленым цветом. Изолинии вокруг атомов кислорода показывают благоприятные направления их протонирования по неподеленным электронным парам.

Электростатический потенциал наглядно показывает области реакционной способности молекул к электрофильным и нуклеофильным атакам, которые существенно отличаются у ДМЭ и ЭС.

Проведем сравнительный анализ индексов реакционной способности молекул ДМЭ и ЭС, которые определяются по энергиям граничных МО. 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. 3, молекула ДМЭ по

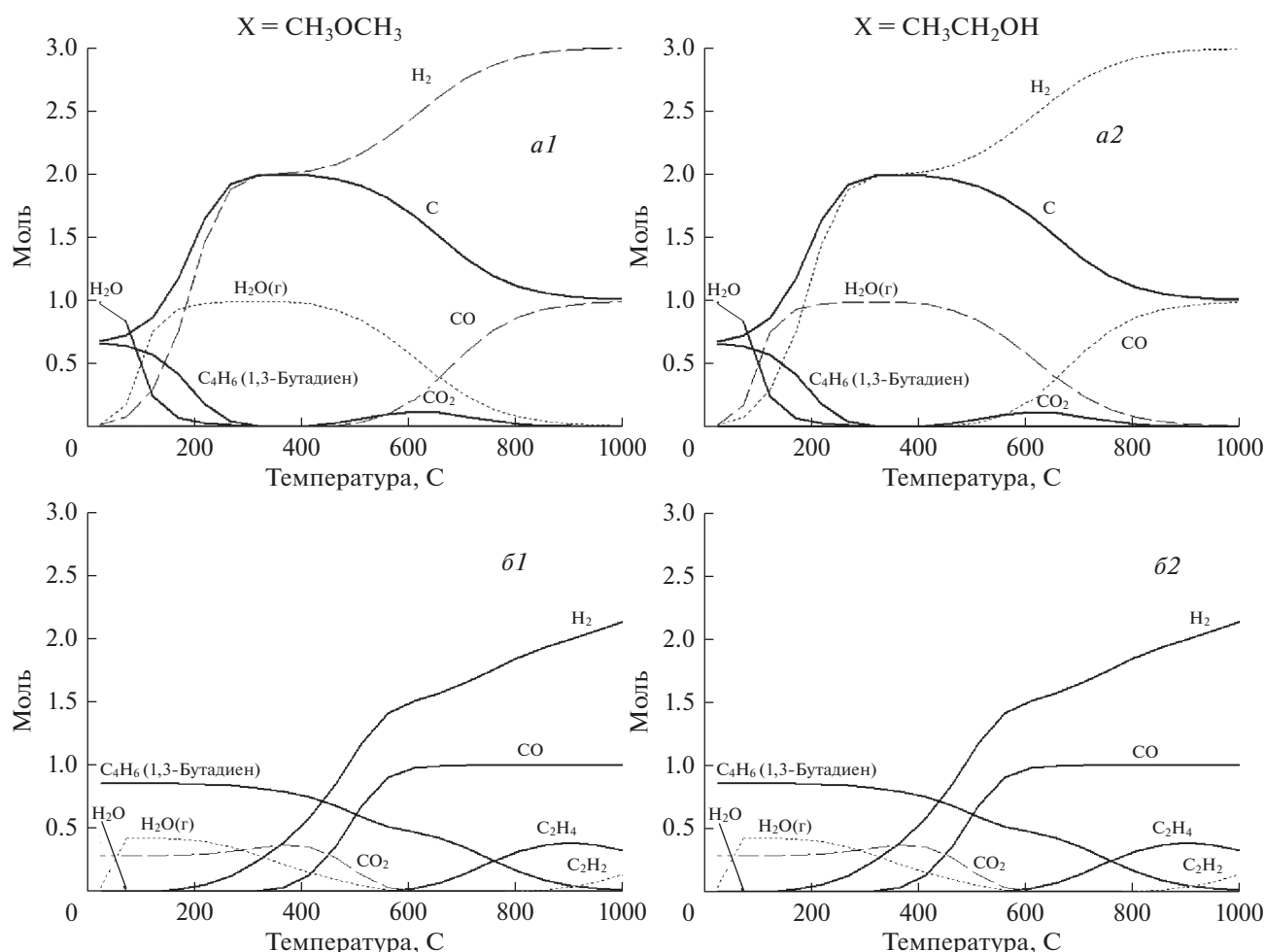


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава реакции (1) для случаев $X = \text{CH}_3\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии (а) и в отсутствие в продуктах углерода (б).

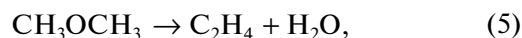
значениям E_n и E_{n+1} лучший донор и худший акцептор электрона, чем молекула ЭС. В табл. 3 приведены значения различных индексов реакционной способности [9, 10] молекул ДМЭ и ЭС:

- ширина “запрещенной зоны” $-\Delta E$ указывает, что ДМЭ более стойка к возбуждению;
- по величине абсолютной электроотрицательности $-\chi$ молекула ЭС более способна притягивать к себе электронную плотность;
- по индексу абсолютной химической жесткости η молекула ДМЭ более стойка к химическим воздействиям;
- индекс электрофильности ω у ЭС больше, чем у ДМЭ.

Квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности элементарных актов превращения реагентов в продукты. Для сравнительного анализа реакций превращения молекул ДМЭ и ЭС проводили квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности элементарных

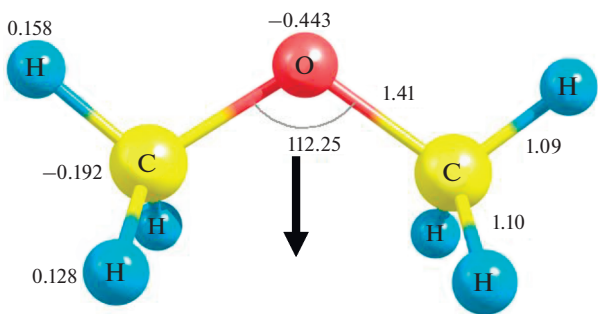
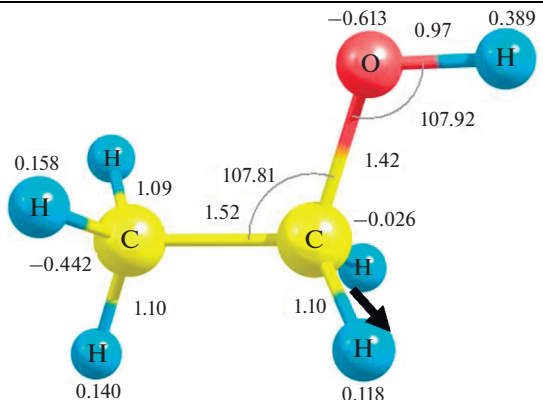
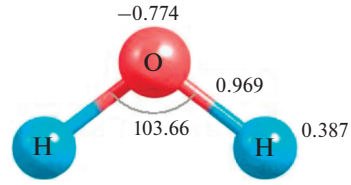
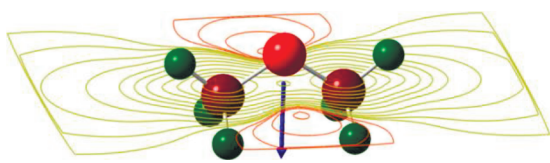
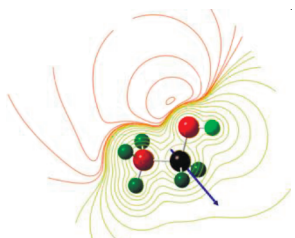
актов превращения реагентов в продукты [10]. Поиск энергии переходного состояния осуществляли методами расчета переходного состояния (TS), линейного транзита (QST2) и квадратичного синхронного транзита (QST3).

Рассмотрели следующие первичные реакции превращения ДМЭ и ЭС (рис. 2):



Данные рис. 2 показывают, что из-за высокой энергии активации ($E = 132.1$ ккал/моль) реакция превращения ДМЭ в ЭС невозможна. Согласно энергетическим характеристикам, реакции превращения их с отрывом H_2O более вероятны, чем

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов электронной структуры ДМЭ и ЭС

CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH
 $\mu = 1.30$ Дебай $E_{\text{elec}} = -155.025$ a.e. $E_0 = -154.945$ a.e. $H = -154.939$ a.e. $G = -154.969$ a.e. $E_n = -6.85$ эВ, $E_{n+1} = 2.51$ эВ, $\Delta E = 9.36$ эВ	 $\mu = 1.08$ Дебай $E_{\text{elec}} = -155.034$ a.e. $E_0 = -154.953$ a.e. $H = -154.948$ a.e. $G = -154.979$ a.e. $E_n = -7.12$ эВ, $E_{n+1} = 2.09$ эВ, $\Delta E = 9.21$ эВ
 $\mu = 2.09$ Дебай $E_n = -7.92$ эВ, $E_{n+1} = 1.70$ эВ, $\Delta E = 9.62$ эВ Контурные карты изопотенциалов	
	

с отрывом H₂; кроме того, в этих реакциях ДМЭ более реакционноспособна, чем ЭС.

Для реакции (4) с профилем поверхности потенциала на рис. 3 в газовой фазе, температурную зависимость констант скоростей прямой $k_1(T)$ и обратной $k_{-1}(T)$ мономолекулярных реакций вычисляли по формуле Эйрига [9]:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right), \text{ 1/с}, \quad (9)$$

где k_B – константа Больцмана, h – постоянная Планка, $\Delta G = G^* - G_p$, G^* – свободная энергия Гиббса переходного состояния, G_p – свободная энергия Гиббса исходного реагента. Учитывая, что для переходного состояния этой реакции энергия Гиббса равна $G^* = -154.8006$ a.e., по

данным табл. 2 для прямой реакции находим $\Delta G_1 = 105.7$ ккал/моль и $\Delta G_2 = 111.9$ ккал/моль. Тогда, по формуле (9), температурная зависимость констант скоростей прямой и обратной реакции равны:

$$k_1(T) = 2.08329 \times 10^{10} T e^{\frac{-53188.8}{T}}, \quad (10)$$

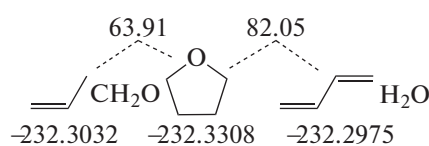
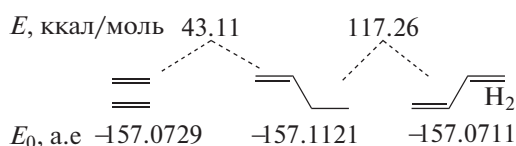
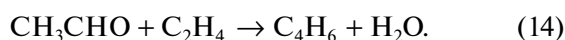
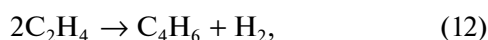
$$k_{-1}(T) = 2.08329 \times 10^{10} T e^{\frac{-56308.7}{T}}. \quad (11)$$

На рис. 3а и 3б приведены поверхности потенциальных энергий, реакции превращения ДМЭ и ЭС, с использованием масс-взвешенных координат (внутренних координат реакции (IRC)), кратчайшим путем соединяющих реагенты с

продуктами через переходные состояния. В обоих случаях продуктами реакций являются формальдегид и метан. Однако, в случае ДМЭ энергия активации составляет $E = 15$ ккал/моль, а в случае ЭС — $E = 69$ ккал/моль.

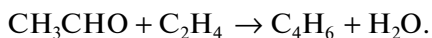
Отметим, что интерес исследователей к проблеме взаимодействия пропилена и формальдегида с целью получения 1,3-бутадиена неуклонно возрастает, что определяет актуальность и практическую значимость этой реакции [11].

Исходя из результатов термодинамических и квантово-химических расчетов, были исследованы следующие реакции получения 1,3-бутадиена:



Судя по энергиям активации второй вариант, по реакции (13) более предпочтителен.

На рис. 4 приведена поверхность потенциальной энергии реакции



По величине энергии активации $E = 60.8$ ккал/моль этот вариант механизма синтеза 1,3-бутадиена, отмеченный Лебедевым в [1], наиболее вероятен.

Интерес представляет также представленная на рис. 4 поверхность потенциальной энергии реакции синтеза ДМЭ из метилового спирта $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ с энергией активации 26 ккал/моль; энергия активации обратной реакции составляет 33 ккал/моль. Эта реакция показывает, что в продуктах превращения ДМЭ образуются различные соединения (например, CH_3OH), которые могут быть промежуточными при синтезе 1,3-бутадиена.

Возникает вопрос, может ли ZnO -содержащий катализатор реакции синтеза из ЭС 1,3-бутадиена, быть также эффективным катализатором для синтеза 1,3-бутадиена из ДМЭ? Чтобы ответить на этот вопрос, исследовали электронную структуру комплексов $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$ (рис. 5):

Согласно данным рис. 5, комплекс $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$ на -25.3 ккал/моль устойчивее, чем комплекс $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$. В обоих

Таблица 3. Индексы реакционной способности ДМЭ и ЭС

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

Величины энергии активации E и электронной энергии с учетом энергии нулевых колебаний E_0 , последовательных элементарных актов двух первых реакций, приведены ниже

случаях, молекулы через атом кислорода с кластером образуют связь $\text{O}-\text{Zn}$. Эффективные малликовские заряды Q на молекулах и на кластере следующие: $(\text{Zn}_4\text{O}_4)^{-0.17}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)^{+0.17}$, $(\text{Zn}_4\text{O}_4)^{-0.04}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})^{+0.04}$, то есть ДМЭ более электронодонорна $Q = -0.17$, чем ЭС $Q = -0.04$. По данным рис. 5 при $E_0(\text{Zn}_4\text{O}_4) = -7417.451$ а.е., энергия взаимодействия ΔE_0 ДМЭ и МС с кластером Zn_4O_4 составляют:

$$\Delta E_0 = E_0(\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4) - [E_0(\text{CH}_3\text{OCH}_3) + E_0(\text{Zn}_4\text{O}_4)] = -28.3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta E_0 = E_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4) - [E_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + E_0(\text{Zn}_4\text{O}_4)] = -48.1 \text{ ккал/моль}.$$

Как следует из рис. 5, при взаимодействии с кластером геометрия ДМЭ практический не меняется, однако у ЭС связь $\text{O}-\text{H}$ разорвана и водород связывается с атомом кислорода кластера.

Отметим, что результаты исследования электронной структуры комплекса $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Mg}_4\text{O}_4$ оказались такими же, как и $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \cdots \text{Zn}_4\text{O}_4$. Следовательно, катализаторы ZnO и MgO не могут быть эффективными катализаторами реакции синтеза 1,3-бутадиена из ДМЭ. Экспериментальные исследования превращения ДМЭ проводились в работах [2, 4].

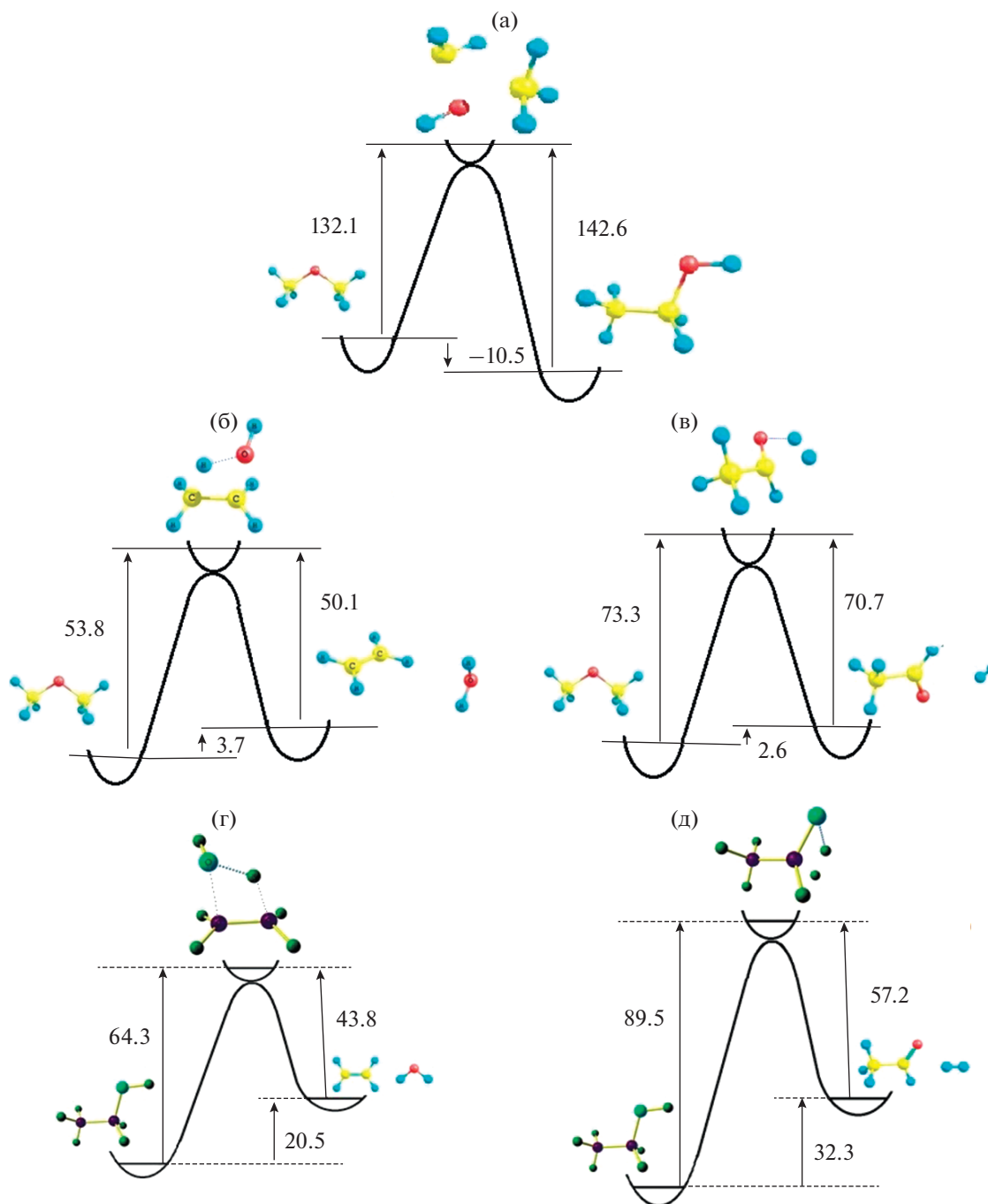


Рис. 2. Профиль поверхности потенциалов реакций превращения: (а) — диметилового эфира в этиловый спирт; (б) и (в) — реакции отщепления воды и водорода от диметилового эфира; (г) и (д) — от этилового спирта соответственно.

Энергию стабилизации комплекса $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdots\text{Zn}_4\text{O}_4$ удобно анализировать в базе естественных связывающих орбиталей (natural bond orbitals — NBO), которые строятся на основе делокализованных МО [12]. Вклады в энергии стабилизации всех возможных взаимодействий между донорными и акцепторными орбиталями определяются с применением теории возмущения вто-

рого порядка. Энергия стабилизации вычисляется с учетом недиагональных элементов матрицы Фока в базе NBO:

$$E(2) = -n_{\sigma} \frac{\langle \sigma / F / \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} = -n_{\sigma} \frac{F_{i,j}^2}{\Delta E},$$

n_{σ} — число электронов на NBO-орбитали ($n = 0, 1, 2$), σ, σ^* — связывающая и разрыхляющая NBO,

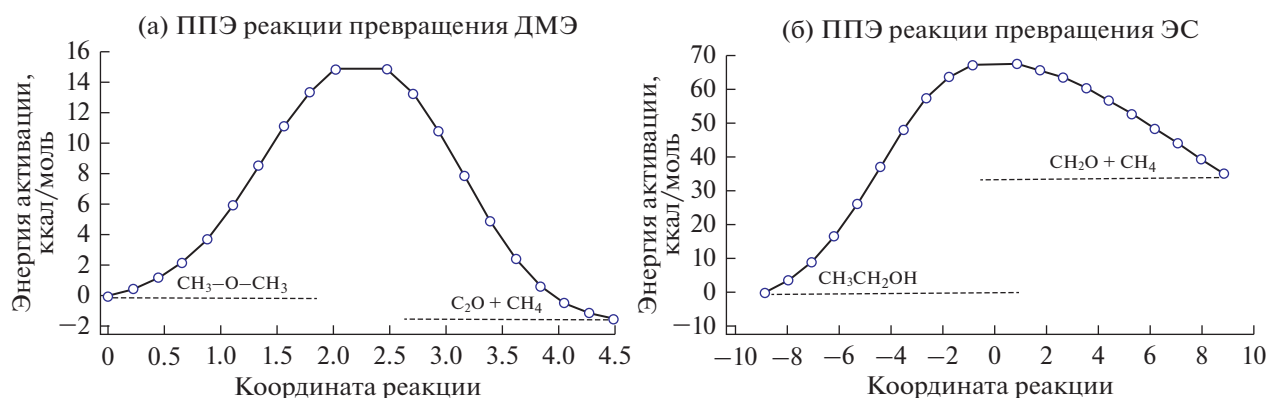


Рис. 3. Поверхности потенциальной энергии реакции превращения ДМЭ и ЭС.

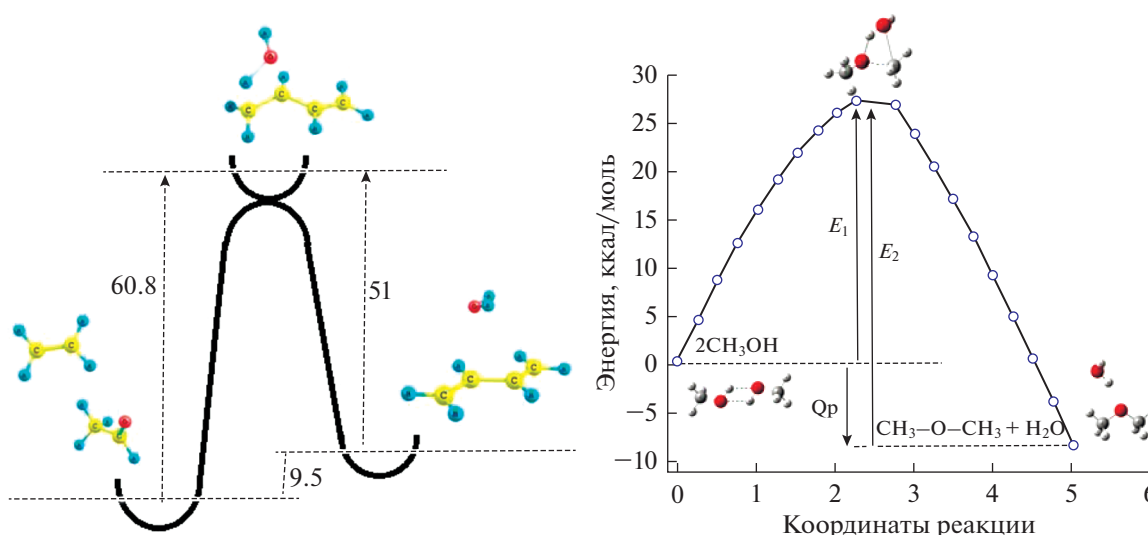


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии реакции $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ (справа).

$\epsilon_\sigma, \epsilon_\sigma^*$ — их энергии соответственно, F_{ij} — матричные элементы матрицы Фока в базисе орбиталей σ . Делокализация электронной плотности между этими орбиталями соответствует стабилизирующему донорно-акцепторному взаимодействию. Если заполненность орбитали высокая (по умолчанию 1.90 электронов), то она называется Льюисовской.

Приведенные данные показывают возможные взаимодействия между “заполненными” (донорными) НБО орбиталями Льюисовского типа и “пустыми” (акцепторными) не Льюисовского НБО типа. В результате таких взаимодействий за счет делокализации электронов квантово-химическая система получает дополнительную стабилизацию. Обычно в литературе приводятся энергии взаимодействия, превышающие 0.5 ккал/моль. В табл. 4 мы привели значения энергии больше 10 ккал/моль.

В табл. 4 приведены следующие одноцентровые и двухцентровые естественные связевые орбитали донорного и акцепторного типа:

- BD — двухцентровая связывающая орбиталь;
- BD* — двухцентровая разрыхляющая орбиталь;
- LP — заполненная одноцентровая орбиталь;
- LP* — незаполненная одноцентровая орбиталь.

Как видно из табл. 4, в энергию стабилизации комплекса большой вклад ($E(2) = 96.71$ ккал/моль) вносит донорно-акцепторное взаимодействие орбиталей LP*(Zn₁₃) и BD*(Zn₁₃—O₁₄).

Отметим, что результаты исследования электронной структуры комплекса $[\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{—Mg}_4\text{O}_4]$ оказались такими же, как и $[\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{—Zn}_4\text{O}_4]$. Следовательно, индивидуальные оксиды ZnO и

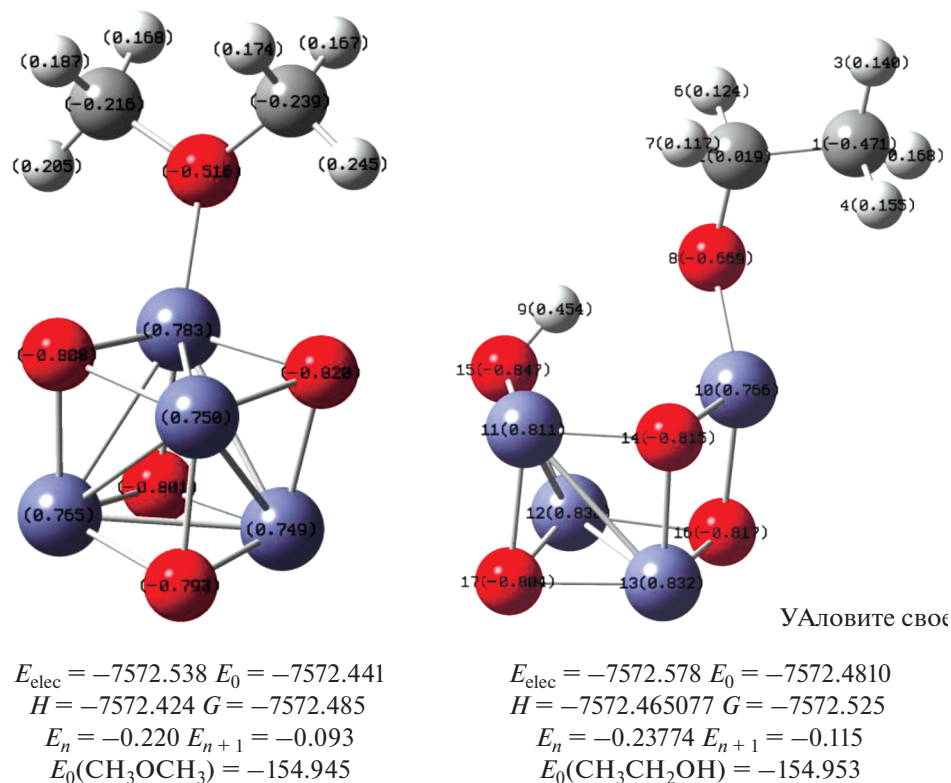


Рис. 5. Электронная структура комплекса $[\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{-Zn}_4\text{O}_4]$ и $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH-Zn}_4\text{O}_4]$. Расчеты проводили в приближении “супермолекулы” с оптимизацией всех геометрических параметров комплексов и проверкой соответствия полученного решения к минимуму энергии.

Таблица 4. Вклады в энергии стабилизации комплекса $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH-Zn}_4\text{O}_4]$ взаимодействия донорных и акцепторных NBO-связей (приведены значения $E(2) > 10$ ккал/моль)*

[CH ₃ CH ₂ OH-Zn ₄ O ₄]				
донорные NBO(<i>i</i>)	акцепторные NBO(<i>j</i>)	$E(2)$, ккал/моль	$E(j) - E(i)$, а.у.	$F(i,j)$, а.у.
BD(1)Zn11–O14	LP*(6)Zn13	10.97	0.58	0.072
BD(1)Zn11–O17	LP*(6)Zn13	12.27	0.57	0.076
BD(1)Zn11–O17	BD*(2)Zn12–O15	13.24	0.54	0.076
BD(2)Zn12–O15	LP*(6)Zn11	59.15	0.60	0.169
BD(1)Zn12–O16	LP*(6)Zn13	10.60	0.58	0.071
BD(1)Zn12–O17	LP*(6)Zn13	10.90	0.57	0.071
BD(1)Zn13–O14	LP*(7)Zn11	11.65	0.51	0.070
BD(1)Zn13–O17	LP*(7)Zn11	10.52	0.51	0.066
LP(2)O8	LP*(6)Zn10	14.38	0.41	0.069
LP*(6)Zn10	LP*(6)Zn11	11.89	0.04	0.050
LP*(6)Zn10	BD*(2)Zn12–O15	10.86	0.01	0.029
LP*(6)Zn11	BD*(1)Zn12–O15	32.24	0.01	0.048
LP*(7)Zn11	LP*(6)Zn13	10.84	0.05	0.055
LP*(7)Zn11	BD*(1)Zn11–O14	43.26	0.04	0.112
LP*(7)Zn11	BD*(1)Zn11–O17	23.70	0.06	0.106
LP*(7)Zn11	BD*(2)Zn12–O15	30.33	0.02	0.056
LP*(6)Zn13	BD*(1)Zn13–O14	96.71	0.01	0.093
LP*(6)Zn13	BD*(1)Zn13–O16	82.03	0.01	0.092
BD*(2)Zn12–O15	BD*(1)Zn12–O15	25.99	0.04	0.095
BD*(2)Zn12–O15	BD*(1)Zn12–O17	24.26	0.04	0.092

MgO не могут быть эффективными катализаторами реакции синтеза 1,3-бутадиена из ДМЭ.

Таким образом, результаты исследования структуры и свойств диметилового эфира и этилового спирта показали:

— температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения диметилового эфира и этилового спирта, при равных термодинамических условиях, практически не отличаются;

— согласно результатам квантово-химических расчетов диметиловый эфир реакционноспособнее этилового спирта. Однако энергия взаимодействия диметилового эфира с поверхностью кластера ZnO в два раза меньше, чем этилового спирта. Поэтому, диметиловый эфир в отличие от этилового спирта на кластере ZnO более склонен к термическому разложению и образованию кокса, приводя к снижению селективности процесса по 1,3-бутадиену.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев С.В. Жизнь и труды. ОНТИ ХИМ. ТЕОРЕТ. Л., 1938. 878 с.
2. Khadzhiev S.N., Maksimov A.L., Tret'yakov V.F.I., Talyshinskii R.M., Ilolov A.M. // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 405.
3. Tret'yakov V.F., Talyshinskii R.M., Ilolov A.M., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 195
4. Хаджиев С.Н., Маганов Н.У., Максимов А.Л., Бабынин А.А., Третьяков В.Ф., Илолов А.М. // Патент РФ № 2666591. Заявл. 17 окт. 2017, № 2017136568, опубл. 12 окт. 2018. Заявитель ИНХС РАН.
5. Цодиков М.В. Каталитические превращения продуктов биомассы в энергоносители. Форум "Открытые инновации" 31 октября–02 ноября 2012, Москва.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
7. HSC Chemistry 6. <http://www.hsc chemistry.net/>.
8. Granovsky A.A. GAMESS. V. 7.1. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. Shubin L. // J. Chem. Sci. V. 117. № 5. September 2005. P. 477.
10. Pearson R.G. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1986. V. 83. P. 8440.
11. Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskii R.M., Gyul'maliev A.M., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 686.
12. Welnhold F. Landis C.R. // Chem. Edu. Res. Pract. 2001. V. 2. № 2. P. 91.