

УДК: 546+620.97

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10409>

Химия и динамика коксования поверхности в процессе гетерогенно-каталитического превращения этанола и ДМЭ

А.Л. Максимов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>, E-mail: max@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-0866>, E-mail: tretjakov@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3178-6440>, E-mail: talyshinsky@list.ru

Резюме: Изучена специфика коксования поверхности катализаторов на основе оксидов цинка, магния, алюминия и кремния в процессах превращения этанола и диметилового эфира (ДМЭ). Установлено на основе термодинамических расчетов и кинетического эксперимента, что химизм коксования осуществляется в большей мере через метан, вероятность образования которого значительно выше в случае ДМЭ. Полученные результаты подтверждены методом СЭМ и атомно-адсорбционным изучением поверхности катализатора после реакционного цикла. Предложены динамические основы оценки коксования поверхности гетерогенного катализатора.

Ключевые слова: катализатор, этанол, диметилвый эфир, термодинамика, кинетика, микроскопия, атомно-адсорбционный метод, динамика, коксование.

Для цитирования: Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Химия и динамика коксования поверхности в процессе гетерогенно-каталитического превращения этанола и ДМЭ // НефтеГазХимия. 2019. № 3-4. С. 53–60.

DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10409

Благодарность: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Конфликт интересов: Соавтор Максимов А.Л. заявляет, что является главным редактором журнала «Нефтехимия», у остальных авторов конфликт интересов отсутствует.

CHEMISTRY AND DYNAMICS OF SURFACE COKING DURING HETEROGENICALLY CATALYTIC CONVERSION OF ETHANOL AND DME

Anton L. Maksimov, Valentin F. Tretyakov, Rashid M. Talyshinskiy

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>, E-mail: max@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-0866>, E-mail: tretjakov@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3178-6440>, E-mail: talyshinsky@list.ru

Abstract: The specifics of coking the surface of the catalysts on zinc, magnesium, aluminium and silicon oxides in the conversion processes of ethanol and dimethyl ether (DME) have been studied. It has been established on the basis of thermodynamic calculations and kinetic experiment that the coking chemism of the wasp is more developed through methane, the probability of which is much higher in the case of DME. The results obtained are confirmed by the SEM method and atomic adsorption study of the catalyst surface after the reaction cycle. Invention proposes dynamic bases for evaluation of surface coking of heterogeneous catalyst.

Keywords: catalyst, ethanol, dimethyl ether, thermodynamics, kinetics, microscopy, atomic adsorption method, dynamics, coking.

For citation: Maksimov A.L., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M. CHEMISTRY AND DYNAMICS OF SURFACE COKING IN THE PROCESS OF HETERO-GENEIOUS-CATALYTIC CONVERSION OF ETHANOL AND DME. Oil & Gas Cheymistry. 2019, no. 3-4, pp. 53–60.

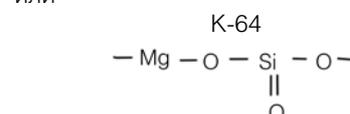
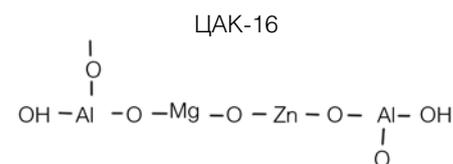
DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10409

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the State Task of TIPS RAS.

Conflict of interest: Co-author Maximov A.L. claims to be the editor-in-chief of Neftekhimiya journal, while other authors have no conflict of interest.

В процессе превращения этанола в дивинил на катализаторе ЦАК-16 или К-64 кокс образуется в количествах, соизмеримых с небалансом по углероду. Поэтому в течение 6 ч эта реакция описывается квазистационарной кинетической моделью, предложенной в работе [1].

Накопление кокса на центре Z, представляющем собой островки включений бинарных фазовых шпинелей



Морфологию и состав поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ проводили на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6390LA, оснащённом энергодисперсионной приставкой. Микроскоп JEOL JSM 6390LA, на котором проводилось исследование, был оснащён энергодисперсионным спектрометром (ЭДС), который сортирует рентгеновские фотоны по их энергии. Анализ спектров позволял провести качественный и количественный состав образца, выполнив картирование одновременно всех элементов в образце, то есть провести рентгеноспектральный микроанализ.

На рис. 1 представлена микрофотография, выполненная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) промышленного магний-кремниевый катализатора К-64. Из фотографии видно, что образец имеет пористую структуру и состоит из частиц, соединенных веществом, имеющим однородную консистенцию.

На рис. 2 в двух масштабах представлены спектры ЭДС исследованно-

го образца, а в табл. 1 – содержание элементов, обнаруженных этим методом [2, 3].

ЭДС спектры (рис. 2) показывают, что в образце присутствуют линии, отвечающие основным элементам – Mg, Si и O, линия Cu, Zn связана с материалом держателя образца (латунь). Присутствие углерода в спектре может быть обусловлено методом подготовки пробы, а также коксом в равновесном промышленном образце. Кроме того, в промышленном образце катализатора обнаруживаются примеси Mo, Fe, Ca, Al и, возможно, Zn.

Фазовый состав образцов был проведен методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемка проводилась на приборе Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм) по точкам с интервалом 0,1 град. и экспозицией 20 с. Регистрация дифрактограмм фиксировалась в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}100^\circ$. Результаты анализа фазового состава получены путем сравнения с данными компьютерной базы данных STOE WinXPOW.

Определение среднего размера (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова–Шеррера

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, K – фактор формы частицы, принятый равным 0,94, θ – дифракционный угол, β – истинное физическое уширение, определяемое как ширина рентгенографической линии на полувысоте. Ошибка измерения D составляла 5%.

Образец промышленный К-64

По данным РФА (рис. 3), промышленный образец К-64 представляет собой разупорядоченную фазу MgO с незначительной примесью SiO_2 . Рассчитан размер ОКР для MgO , $D(\text{MgO}) = 8,2$ нм.

Образец ЦАК-16, синтезированный в лаборатории

По данным РФА (рис. 4) этот образец представляет смесь двух фаз: основной упорядоченной фазы ZnO (размеры ОКР $D(\text{ZnO}) = 42$ нм) и сопутствующей разупорядоченной фазы Al_2O_3 . Все размытые диффузные пики относятся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, из-за сильного наложения линий размеры ОКР для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ рассчитать невозможно.

Таблица 1

Элементный состав промышленного катализатора К-64 производства дивинила из этанола

Элемент	keV	% масс.	Отклонение, %	Атомный, %
C	0,277	4,16	0,37	7,04
O	0,525	33,29	0,24	42,35
Mg	1,253	53,89	0,14	45,12
Al	1,486	0,40	0,29	0,30
Si	1,739	6,35	0,24	4,60
Ca	3,690	0,19	0,24	0,10
Fe	6,398	0,25	0,52	0,09
Zn	8,630	0,80	1,38	0,25
Mo	2,293	0,68	0,53	0,14
Итого:	–	100,00	–	100,00

Рис. 1

Электронная микрофотография промышленного катализатора (на срезе гранулы). Размерность – микрометр (текстура образца)

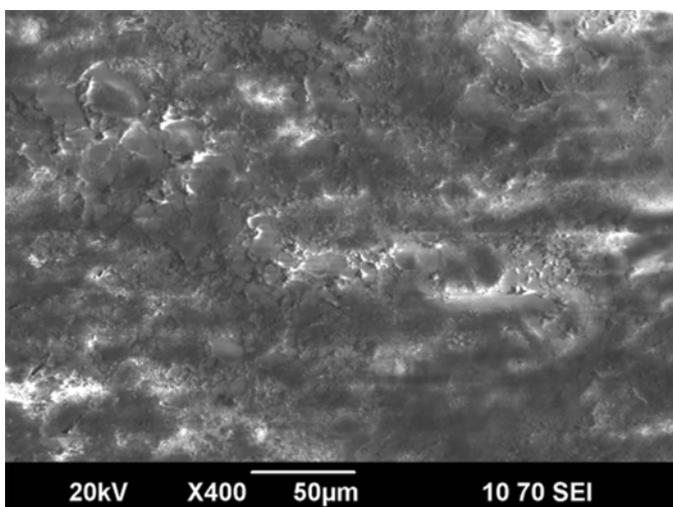


Рис. 2

ЭДС-спектр образца (распределение элементов)

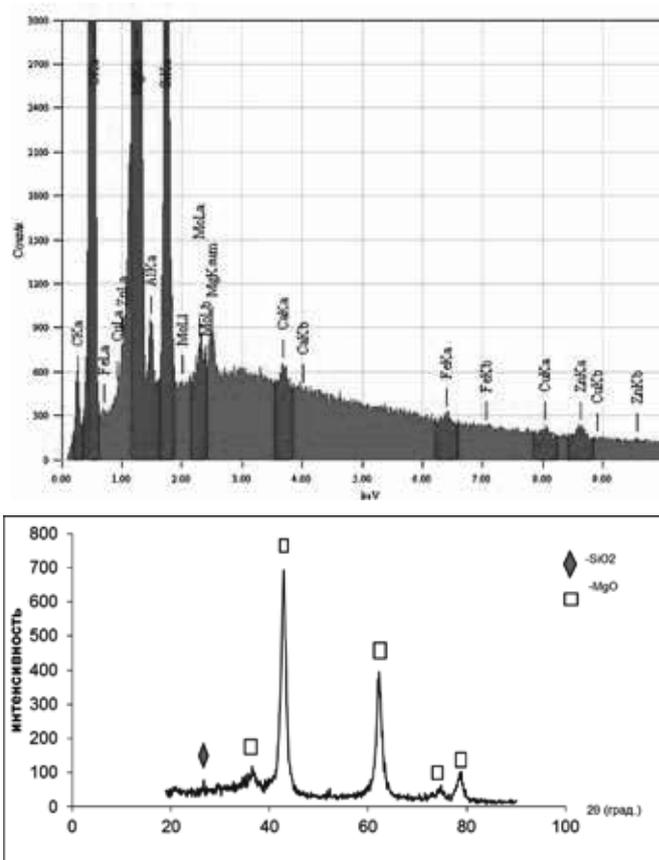
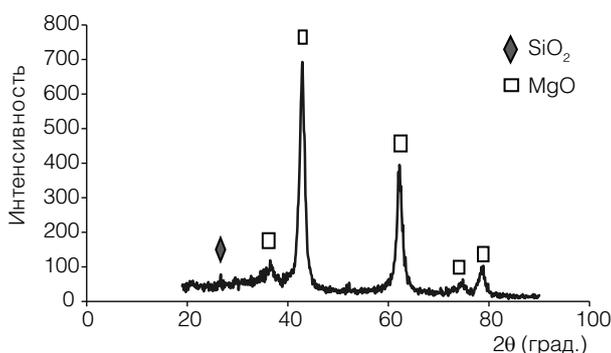


Рис. 3

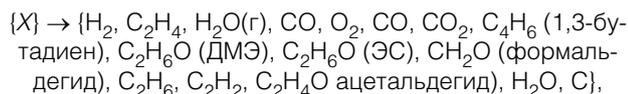
РФА для образца (промышленный K-64)



Отметим, что в отличие от промышленного Mg-Si-образца, характеризуемого выраженной кристаллической структурой вследствие высокотемпературной обработки в ходе синтеза, предложенный нами ZnO/γ-Al₂O₃ наноструктурированный образец В, прокаленный не выше 450–500 °С, рентгеноаморфен в силу высокодисперсного взаимного распределения фаз. Прокаливание его до 1200 °С в течение 10 ч приводит к переходу оксида алюминия в α-форму с образованием образца С. При этом кристаллическая структура проявляется столь же ярко, как и в случае промышленного Mg-Si-образца.

Термодинамический анализ приведенного химизма отложения кокса (в расчетах введен как элементарный углерод) на поверхности гетерогенного катализатора приведен в [4].

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



где X = CH₃OCH₃ и CH₃CH₂OH.

Расчеты проводили в два этапа. На первом этапе в состав продуктов включали углерод С (модель полного термоллиза), во втором – углерод исключали (модель частичного термоллиза). Как следует из данных, представленных на рис. 5, температурная зависимость равновесных концентраций ДМЭ и ЭС практически не имеет различий.

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

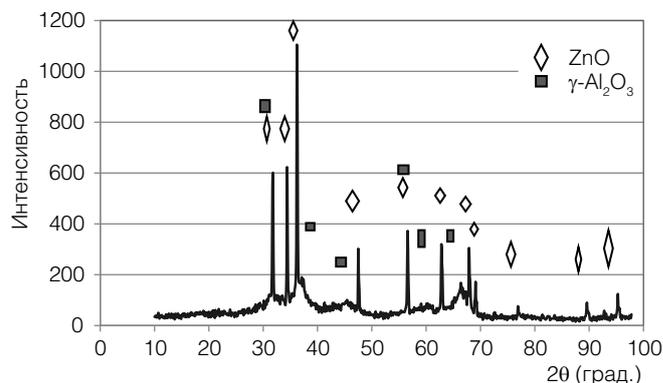
Участие пероксида водорода в модифицировании (гидроксильном) поверхности катализатора во многом предопределяет саморегенерирующие свойства создаваемой в ходе процесса гетерогенно-каталитической системы.

При разложении пероксида водорода с учетом боденштейновского вещества (атомарного кислорода) в системе присутствуют пять веществ – участников реакции (H₂O₂, H₂O, •OH, HO₂• и O), которые состоят из двух элементов (O и H). В этом общем случае число степеней свободы в соответствии с правилом Гиббса равно

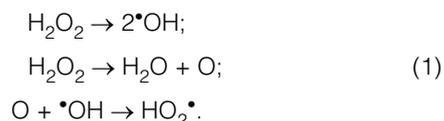
$$5 - 2 = 3,$$

Рис. 4

Данные РФА для стандартного K₂O-ZnO/γ-Al₂O₃ образца, синтезированного в лаборатории



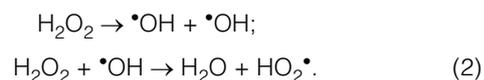
что выражается тремя реакциями, связанными с превращением пероксида водорода:



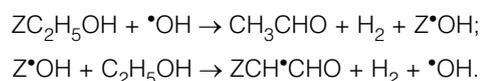
Поскольку современной аппаратурой на сегодняшний день зарегистрировать боденштейновский продукт O не удастся, то при моделировании упрощенного механизма число участников реакции сокращается до четырех:

$$4 - 2 = 2.$$

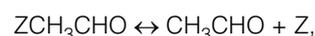
Отсюда при линейной комбинации двух последних реакций образования и превращения атомарного кислорода мы получаем двухмаршрутный эмпирический механизм, предложенный в [5]:



Гипотетическая схема разложения пероксида водорода, описанная нами ранее в [1], дана для наглядного представления о трех функциях пероксида водорода (модифицирующей, иницирующей и саморегенерирующей). В случае реального гетерогенного катализа, протекающего с участием твердой поверхности Z, зарегистрировать методом ЭПР атомарный кислород становится еще сложнее, чем в отсутствие катализатора. Поэтому с учетом работ [6–14] мы можем в первом приближении принять за основу модельный механизм разложения пероксида водорода по схеме (2), имея в виду, что часть реакций указанного типа протекает на поверхности, а часть – в газовом объеме. В сопряжении с реакцией превращения этанола при этом возможна либо атака сопрягающим инициирование и катализ медиатором •OH адсорбированной молекулы этанола, либо налет из газовой фазы молекулы этанола на поверхностный гидроксильный центр Z•OH:



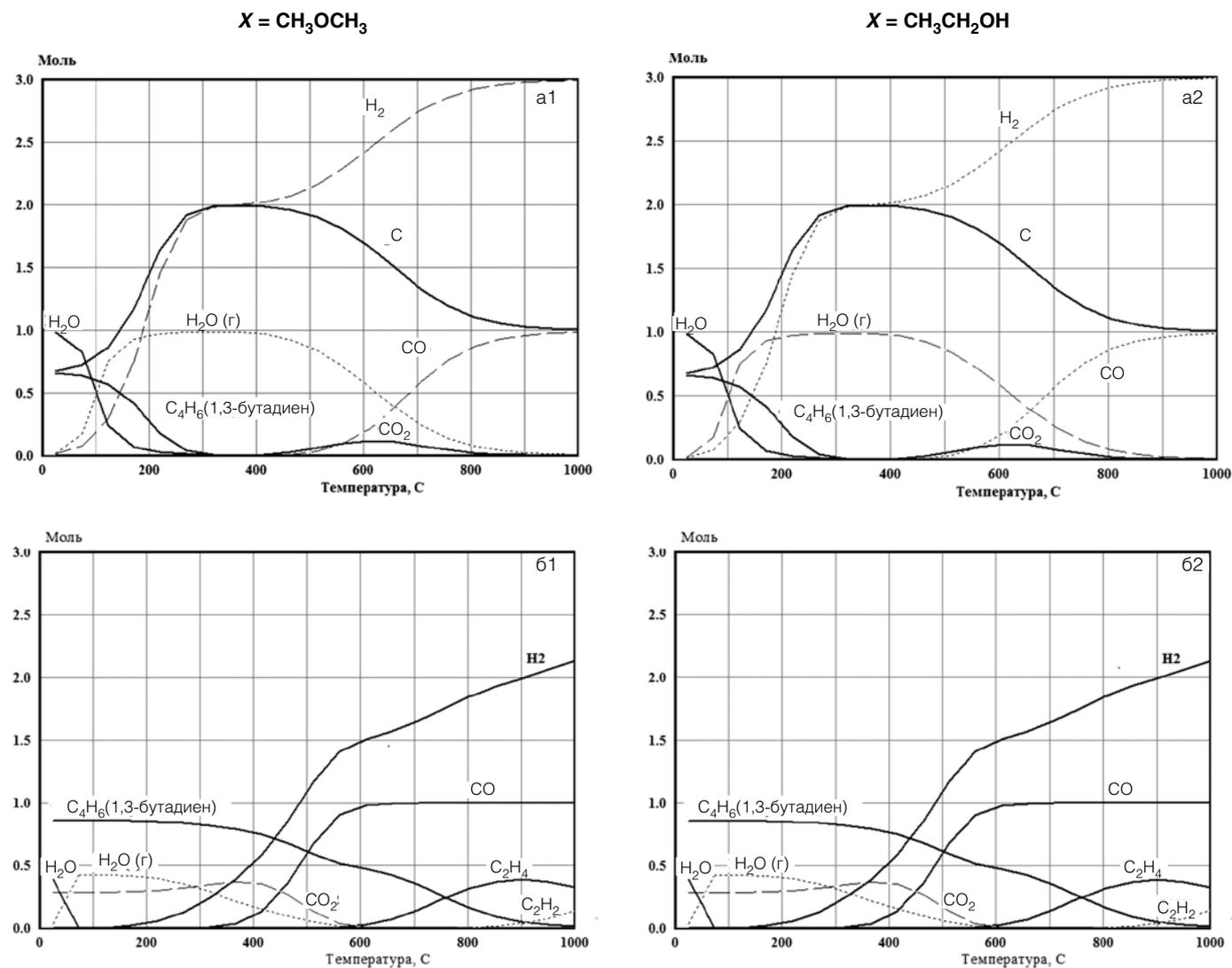
Эти превращения уравниваются стадией



за которой следует этап классического механизма Горина [15] с участием селективного подвижного радикала HO₂•,

Рис. 5

Температурная зависимость равновесного состава реакции 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)



наличие которого существенно ускоряет образование дивинила C_4H_6 :



Наличие пероксида водорода ускоряет при этом регенерационные процессы. Однако во многом саморегенерирующие свойства каталитической системы зависят от природы катализатора, температурной области, профиля температуры по слою и времени контакта. Температурный профиль и скорость эвакуации образующегося дивинила из реакционной зоны существенно зависят от разбавления этанола азотом.

Приведенный механизм влияния пероксида водорода на регенерирующие свойства поверхности, подтвержденный результатами изучения ЭПР-спектров в системе и ИК-спектров поверхности катализатора ЦАК-16 ($\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), находится в согласии с результатами авторов других работ [16–18].

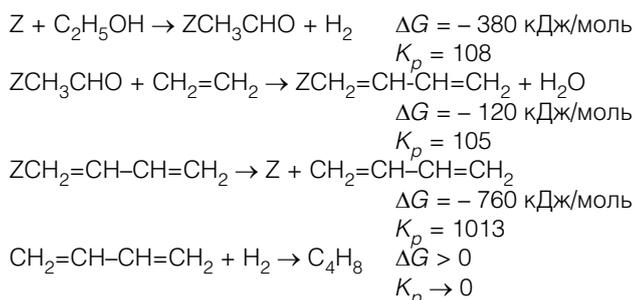
Следует иметь в виду, что при иницировании используется нестехиометрическое по отношению к сырью количе-

ство пероксида водорода. Поэтому механизм в целом осуществляется через медиаторы, концентрация которых не превышает 1% масс. относительно реакционной системы. В то же время концентрация гидроксильных радикалов соизмерима с количеством активных центров на поверхности катализатора.

Реально мы работаем не в индукционной области, а в области иницирования, где, несмотря на более мягкий селективный эффект, достигается более высокая селективность превращения этанола в ацетальдегид и в итоге – в дивинил. Атомарный кислород в равной степени ускоряет и целевые, и побочные превращения (окислительный крекинг бутиленов и этилена). Следует отметить, что более мягкий селективный эффект действия пероксидного радикала $\text{HO}_2 \cdot$ по сравнению с пероксидом водорода в целом может быть объяснен возможностью распада пероксида водорода на атомарный кислород, с одной стороны, и на гидроксильный радикал – с другой. Поэтому в целом целевым радикалом, иницирующим процесс, является $\text{HO}_2 \cdot$. Поскольку при протекании реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 \cdot = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ выделяется гидроксильный радикал, то при его взаимодействии с атомарным кислородом, образующимся при

простом разложении пероксида водорода, вновь образуется пероксидный радикал, то есть при классическом механизме ресурсы пероксидного радикала, инициирующего процесс, должны, строго говоря, пополняться. В этом и проявляется суть сопряжения, осуществляемого через реакцию взаимодействия этанола с пероксидным радикалом, медиатором которого служит гидроксильный радикал.

Выбор медленной стадии с термодинамической точки зрения определяется величиной константы равновесия. Стадии, в которых константа равновесия стремится к нулю, исключаются из рассмотрения. В нашем случае это последняя стадия в катализе. Далее выбирается стадия с минимальным сдвигом равновесия ($K_p = 105$).



Следует обратить внимание на то, что чем ниже отрицательное значение изменения в ходе стадии энергии Гиббса (свободной энергии) по абсолютной величине, тем ниже значение константы равновесия. Поэтому вторая стадия, связанная с разрывом С–Н-связи при отщеплении воды (дегидратация), является лимитирующей с термодинамической точки зрения. В ней $\Delta G = -120$ кДж/моль.

Отметим, что в приведенных расчетах термодинамических параметров не учитываются вклады адсорбционных стадий взаимодействия с поверхностью катализатора. Энергия адсорбции этилового спирта на катализаторе:

$$\Delta E_{ад} = E(Mg_2SiO_4 \dots C_2H_5OH) - [E(Mg_2SiO_4) + E(C_2H_5OH)] = -38,6 \text{ ккал/моль}$$

Поэтому при более точном (квантово-химическом) расчете значения приведенных параметров могут измениться.

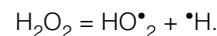
Введение в систему инициатора (например, пероксида водорода) предполагает возможность резкого увеличения числа активных центров катализа, что обеспечивает вероятность получения динамического компенсационного эффекта (ДКЭ), когда модифицирование катализатора может привести к увеличению фактора столкновений при одновременном снижении энергии активации [19, 20]. В результате указанного эффекта при комбинации катализатора и инициатора в каталитической системе ускорение реакции в целевом направлении значительно возрастает. В связи с этим можно говорить о том, что при наличии ДКЭ сильнее меняются кинетические параметры и в итоге скорость процесса.

На подобные явления указано в работах [21–25] при рассмотрении цепных гетерогенно-каталитических процессов.

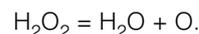
Таким образом, скорость медленной стадии определяется как термодинамическими, так и кинетическими параметрами. Кинетические параметры зависят от типа катализатора и взаимодействия инициатора с ним.

Каталитическая система, исходя из изложенного, представляет собой совокупность катализатора, инициатора и реакционной среды, а управление процессом определяется температурой, давлением, концентрацией реагентов и соотношением инициатора и катализатора.

Мы уже отмечали, что термодинамика разложения пероксида водорода на радикалы идет тяжело. Поэтому механизм их образования объясан наличием катализатора:



Отщепление атомарного кислорода также весьма затруднительно по термодинамическим соображениям:



Наличие на поверхности гидроксильных способствует образованию пероксидных радикалов:

$$H_2O_2 + \bullet OH = H_2O + HO_2$$

T, K	ΔH (Дж)	ΔG (Дж)	Keq
400	-96294,8	-140339,8	2,1185E+18
500	-143904,4	-142911,3	8,5010E+14

Того же следует ожидать от присутствия слабосвязанного с поверхностью атомарного кислорода. При наличии в системе гидроксильных радикалов следует ожидать образования пероксидных радикалов:

$$O + OH = HO_2$$

T, K	ΔH (Дж)	ΔG (Дж)	Keq
500	-288878,3	-227437,0	5,7489E+23
600	-289871,8	-215051,8	5,2657E+18
700	-290671,7	-202516,2	1,2929E+15

Наличие на поверхности катализатора металлов способствует их взаимодействию с пероксидом водорода и водой.

Термодинамика окисления цинка пероксидом водорода и водой. При этом образуются соответствующие оксиды металлов, причем в случае пероксида водорода процессы протекают интенсивнее.

$$Zn + H_2O_2 = ZnO + H_2O$$

T, K	ΔH (Дж)	ΔG (Дж)	Keq
400	-408877,1	-436795,9	1,0921E+57
500	-455344,0	-435356,0	3,0212E+45
600	-455238,0	-431371,2	3,5748E+37
700	-462620,0	-427314,5	7,6877E+31
800	-462868,9	-422253,6	3,7122E+27

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

T, K	ΔH (Дж)	ΔG (Дж)	Keq
400	-107355,4	-86322,1	1,8717E+11
500	-106010,6	-81219,5	3,0530E+08
600	-104715,1	-76384,3	4,4635E+06
700	-110857,6	-71681,4	2,2325E+05
800	-109879,1	-66151,7	2,0852E+04

Попытка иницирования процесса превращения ДМЭ пероксидом водорода по аналогии с этанолом к заметным эффектам не привела: было достигнуто небольшое удлинение реакционного цикла от 30 мин до 2 ч без снижения энергии активации и без увеличения выхода 1,3-бутадиена.

Заметный эффект по удлинению времени реакционного цикла достигнут в способе синтеза катализатора Zn/Al₂O₃/Al с применением СВЧ, предложенном авторами в работе

[26]. На этой каталитической системе были изучены закономерности протекания процесса и рассчитаны в первом приближении кинетические параметры по различным маршрутам, описывающим механизм превращения ДМЭ через этанол и Принс-конденсацию (взаимодействием пропилена с формальдегидом).

При изучении кинетических аспектов дезактивации катализаторов в ходе реакции и при длительной эксплуатации прежде всего необходимо различать процессы обратимой дезактивации и старения контактов.

При обратимой дезактивации наблюдается заметное снижение активности в течение относительно короткого времени, именуемого циклом реакции. В ходе этого цикла в ходе обычной регенерации активность возвращается к первоначальному значению.

При старении, которое происходит в течение астрономического времени, активность снижается чрезвычайно медленно, так что в ходе реакционного цикла его влиянием можно пренебречь. Старение промышленных контактов обычно происходит за один-два года, а затем требуется их замена или реактивация.

Известные модели учитывают функцию дезактивации в полуэмпирической форме без детального обоснования. Учет старения позволяет изыскать пути плавного изменения режимных параметров в течение длительного времени для поддержания заданной производительности и выхода целевых продуктов.

В настоящем разделе мы рассмотрим лишь возможность анализа научно обоснованной динамики процесса, учитывающей дезактивацию, исходя из формы кинетического описания реакции в стационарных условиях. Рассмотрим такую возможность на примере простейших случаев кинетики нулевого и первого порядков.

Уравнение нулевого порядка:

$$-dc / d\tau = kc. \quad (1)$$

Вторая производная концентрации имеет физический смысл торможения реакции, что математически выражается во второй производной концентрации по времени:

$$-d^2c / d\tau^2 = dk / d\tau, \quad (2)$$

то есть функция дезактивации сводится к скорости уменьшения константы скорости определяющей стадии гетерогенного процесса.

Уравнение первого порядка:

$$-dc / d\tau = kc. \quad (3)$$

Вторая производная концентрации в этом случае равна

$$-d^2c / d\tau^2 = cdk / d\tau + kdc / d\tau. \quad (4)$$

Подставив вместо $dc/d\tau$ его значение $(-k c)$, получим

$$\begin{aligned} -d^2c / d\tau^2 &= dk / d\tau - k^2c; \\ -d^2c / d\tau^2 &= c(dk / d\tau - k^2). \end{aligned} \quad (5)$$

Скорость дезактивации является здесь уже функцией двух переменных:

$$-d^2c / d\tau^2 = f(c, k). \quad (6)$$

То есть замедление реакции в общем случае по мере расходования во времени субстрата происходит за счет изменения концентрации и константы скорости. Из приведенного анализа видно, что составляющая, учитывающая дезактивацию, всегда содержит $dk/d\tau$. Таким образом, независимо от формы кинетического уравнения функция дезактивации сводится к изменению во времени константы скорости определяющей стадии маршрута.

Продифференцировав (3) по времени, получим уравнение

$$dk / d\tau = (dk_0 / d\tau)e^{-E/RT} + (de^{-E/RT} / d\tau)k_0, \quad (7)$$

численный анализ которого позволяет в первом приближении исключить первое слагаемое, так как оно как минимум на три порядка ниже второго, изменяющегося по экспоненциальному закону:

$$dk / d\tau = k_0 de^{-E/RT} d\tau, \quad (8)$$

откуда текущее значение константы

$$k = k_0 \int (de^{-E/RT} / d\tau) d\tau. \quad (9)$$

Проще говоря, можно использовать текущее значение энергии активации

$$E = \int (dE / d\tau) d\tau \quad (10)$$

в уравнении Аррениуса.

В зависимости от способа синтеза катализатора и подготовки прекурсора к работе достигается определенное время реакционного цикла без падения активности. В ходе синтеза применяют механохимическую обработку, воздействие СВЧ, выгорающую добавку и среду прокаливания. Каталитическая активность может зависеть от кислотности поверхности, от фазового состава при заданной химической рецептуре. Селективные и саморегенерирующие свойства существенно зависят также и от кремниевого модуля.

Коксование сопровождается изменением валентного состояния модифицирующих компонентов, а наличие инициирующих радикалов изучается с использованием ЭПР.

Реакционная среда в процессах превращения этанола и ДМЭ включает ряд альдегидов, адсорбционные свойства которых существенно отражаются на коксовании поверхности.

Так, в случае превращения этанола ключевым промежуточным продуктом является ацетальдегид, а в случае ДМЭ механизм может протекать через Принс-конденсацию с участием формальдегида. Поэтому имеет смысл изучить превращение указанных альдегидов на цеолитах, катализирующих превращение оксигенатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 3. С. 195–206.
- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Процесс получения дивинила из этанола, катализируемый наноструктурной $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ системой // *Нанотехнологии. Наука и производство*, 2012. № 2(17). С. 31–48.
- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо*, 2012. № 8 (68). С. 16–27.
- Гюльмалиев А.М., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Теоретические аспекты реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира в 1,3-бутадиен // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 529–537.
- Нагиев Т.М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: ЭЛМ, 2001. 403 с.
- Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид // *Нефтехимия*, 2009. Т. 49. № 2. С. 1–7.
- Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. и др. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // *Вестник МИТХТ*, 2009. Т. 4. С. 60–70.
- Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. и др. Иницированное каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо*, 2017. Т. 16. № 8. С. 369–375.
- Патент РФ № 2594564 Катализатор и способ конверсии этанола, метанола и их смеси / Хаджиев С.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. Оpubл. 20.08.2016.
- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2010. № 1. С. 35–40.
- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В. и др. Роль пероксида водорода в реакциях органического и нефтехимического синтеза // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо*, 2012. № 9 (69). С. 16–27.
- Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В. и др. Теоретические основы разработки каталитического получения дивинила из биоэтанола // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо*, 2013. № 3(72). С. 3–6.
- Третьяков В.Ф., Чан Тхи Куинь Ньы, Талышинский Р.М. и др. Иницирование процесса конверсии биоэтанола пероксидом водорода // *НефтегазоХимия*, 2013. № 2. С. 20–24.
- Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. 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 // *Нефтехимия*, 2017. Т. 57. № 4. С. 423–440.
- Горин Ю.А. Значение работ С.В. Лебедева в развитии химии непредельных соединений // *Журн. орг. химии*, 1946. С. 283.
- Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.В. Синтез функциональных производных фурана окислением фуранов и формилфуранов пероксидом водорода // *Известия Академии наук. Сер. химическая*, 2017. № 4. С. 593–599.
- Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 5. hydroxy- and ethoxydihydrofurans and ethoxyfuran – new products from the reaction of furan with hydrogen peroxide // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1998. V. 34. № 8. P. 900–906.
- Серебрянников Л.В. Головкин А.В. Реакция формальдегида с пероксидом водорода. ИК спектры в матрицах из ксенона и расчет интермедиатов и переходных состояний // *Вестник МГУ. Сер. химия*, 2005. Т. 46. № 6. С. 370–377.
- Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. и др. О динамическом компенсационном эффекте в катализе // *НефтегазоХимия*. 2016. № 1. С. 34–37.
- Талышинский Р.М., Гюльмалиев Э.А., Третьяков В.Ф. Наноразмерный динамический компенсационный эффект в гетерогенно-каталитическом процессе // *НефтегазоХимия*. 2016. № 1. С. 45–49.
- Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
- Воеводский В.В., Кондратьев В.Н. Радикалы в цепных реакциях // *Успехи химии*, 1950. Т. 19. № 6. С. 673–696.
- Воеводский В.В. Гетерогенный катализ и цепные процессы // *Химическая наука и промышленность*, 1957. Т. 2, № 2. С. 160–166.
- Молин Ю.Н., Чхеидзе И.И., Каплан Е.П. О механизме высокотемпературного окисления метана в ударных волнах // *Доклады Академии наук СССР*, 1965. Т. 161. № 5. С. 1118–1120.
- Воеводский В.В. Свободные радикалы в современной химии // *Журнал Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева*, 1966. Т. 11. № 2. С. 126–136.
- Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Литвишков Ю.Н. и др. Кинетические закономерности превращения диметилового эфира в 1,3-бутадиен в присутствии $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al_2O_3$ катализатора // *Химические проблемы (Kimiya problemłari)* 2019. № 1 (17). С. 135–144.

REFERENCES

- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. Initiated conversion of ethanol into divinyl by the Lebedev reaction. *Neftekhimiya*, 2014, vol. 54, no. 3, pp.195–206 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. The process of producing divinyl of ethanol, catalyzed by a nanostructured $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ system. *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo*, 2012, no. 2(17), pp. 31–48 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. Scientific and practical aspects of the production of divinyl of bioethanol. *Avto-gazozapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo*. 2012, no. 8 (68), pp. 16–27 (In Russian).
- Gyul'maliyev A.M., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Theoretical aspects of the reactions of the conversion of ethyl alcohol and dimethyl ether to 1,3-butadiene. *Neftekhimiya*, 2019, vol. 59, no. 5, pp. 529–537 (In Russian).
- Nagiyev T.M. *Vzaimodeystviye sinkhronnykh reaktsiy v khimii i biologii* [Interaction of synchronous reactions in chemistry and biology]. Baku, ELM Publ., 2001. 403 p.
- Ilolov A.M., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Thermodynamic analysis of the possibility of conjugate non-oxidative dehydrogenation of methanol into formaldehyde. *Neftekhimiya*, 2009, vol. 49, no. 2, pp. 1–7 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M. Study of conjugated catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide. *Vestnik MITKHT*, 2009, vol. 4, pp. 60–70 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M. Initiated catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Avto-gazozapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo*, 2017, vol. 16, no. 8, pp. 369–375 (In Russian).
- Khadzhiyev S.N., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. *Katalizator i sposob konversii etanola, metanola i ikh smesi* [The catalyst and method for the conversion of ethanol, methanol and their mixtures]. Patent RF, no. 2594564, 2016.
- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. Catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 1, pp. 35–40 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Tret'yakov K.V. The role of hydrogen peroxide in reactions of organic and petrochemical synthesis. *Avto-gazozapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo*, 2012, no. 9 (69), pp. 16–27 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Tret'yakov K.V. Theoretical foundations of the development of the catalytic production of divinyl of bioethanol. *Avto-gazozapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo*, 2013, no. 3(72), pp. 3–6 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Chan Tkhi Kuin' N'y, Talyshinskiy R.M. Initiation of the process of bioethanol conversion with hydrogen peroxide. *NefteGazoKhimiya*, 2013, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
- Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M. Quantum-chemical and thermodynamic analysis of the energy characteristics of the main reactions and the initiator of hydrogen peroxide during the conversion of ethanol to divinyl on the ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Neftekhimiya*, 2017, vol. 57, no. 4, pp. 423–440 (In Russian).

15. Gorin YU.A. The significance of the works of S.V. Lebedev in the development of chemistry of unsaturated compounds. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1946, p. 283 (In Russian).
16. Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.V. Synthesis of functional derivatives of furan by oxidation of furans and formylfurans with hydrogen peroxide. *Izvestiya Akademii nauk*, 2017, no. 4, pp. 593–599 (In Russian).
17. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 5. hydroxy- and ethoxydihydrofurans and ethoxyfuran – new products from the reaction of furan with hydrogen peroxide. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1998, vol. 34, no. 8, pp. 900–906.
18. Serebrennikov L.B. Golovkin A.V. The reaction of formaldehyde with hydrogen peroxide. IR spectra in xenon matrices and calculation of intermediates and transition states. *Vestnik MGU*, 2005, vol. 46, no. 6, pp. 370–377 (In Russian).
19. Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M. On the dynamic compensation effect in catalysis. *NefteGazoKhimiya*, 2016, no. 1, pp. 34–37 (In Russian).
20. Talyshinskiy R.M., Gyul'maliyev E.A., Tret'yakov V.F. Nanoscale dynamic compensation effect in a heterogeneous-catalytic process. *NefteGazoKhimiya*, 2016, no. 1, pp. 45–49 (In Russian).
21. Semenov N.N. *Tsepnyye reaktsii* [Chain reactions]. Moscow, Goskhimtekhnizdat Publ., 1934. 555 с.
22. Voyevodskiy V.V., Kondrat'yev V.N. Radicals in chain reactions. *Uspekhi khimii*, 1950, vol. 19, no. 6, pp. 673–696 (In Russian).
23. Voyevodskiy V.V. Heterogeneous catalysis and chain processes. *Khimicheskaya nauka i promyshlennost'*, 1957, vol. 2, no. 2, pp. 160–166 (In Russian).
24. Molin YU.N., Chkheidze I.I., Kaplan Ye.P. On the mechanism of high-temperature oxidation of methane in shock waves. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1965, vol. 161, no. 5, pp. 1118–1120 (In Russian).
25. Voyevodskiy V.V. Free radicals in modern chemistry. *Zhurnal Vsesoyuznogo khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, 1966, vol. 11, no. 2, pp. 126–136 (In Russian).
26. Maksimov A.L., Tret'yakov V.F., Litvishkov YU.N. Kinetic laws of the conversion of dimethyl ether to 1,3-butadiene in the presence of $ZnO / \gamma-Al_2O_3 / Al_2O_3$ catalyst. *Kimyа problemləri*, 2019, no. 1 (17), pp. 135–144 (In Azerbaijani).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., директор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Третьяков Валентин Филиппович, д.х.н., проф., г.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Тальшинский Рашид Мусаевич, д.х.н., в.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Anton L. Maksimov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Director, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Valentin F. Tretyakov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Chief Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Rashid M. Talyshinsky, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

