

УДК: 541.1; 544.3; 544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В 1,3-БУТАДИЕН В ПРИСУТСТВИИ $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ КАТАЛИЗАТОРА

А.Л. Максимов¹, В.Ф. Третьяков¹, Ю.Н. Литвишков²,
С.М. Зульфугарова², Р.М. Тальшинский¹, А.М. Илолов¹

¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991, Россия e-mail: talyshinsky@list.ru

²Институт Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Ф. Нагиева НАНА,
AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида 113; e-mail: yuriylit@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019

Аннотация. Впервые изучены кинетические закономерности процесса каталитического превращения диметилового эфира (ДМЭ) в 1,3-бутадиен на $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ – катализаторе, синтезированном в условиях микроволновой термической обработки. Рассмотрены стехиометрические модели механизма исходя из гипотезы о трех равновероятных маршрутах, предполагающих получение дивинила путем параллельного превращения первичного продукта реакции – этанола в ацетальдегид и этилен и последующего их взаимодействия с образованием 1,3-бутадиена; путем взаимодействия образующихся в последовательной схеме превращения ДМЭ формальдегида и пропилена, а также в маршруте, включающим стадию альдольной конденсации ацетальдегида. Установлено, что наилучшей сходимостью с экспериментальными данными по превращению ДМЭ характеризуется кинетическая модель реакции, предложенная на основе стехиометрической матрицы восьми-маршрутного механизма, в которой образованию 1,3-бутадиена предшествует взаимодействие ацетальдегида и этилена. Рассчитаны кинетические параметры, обеспечивающие надежное управление процессом.

Ключевые слова: диметиловый эфир, гетерогенный катализ, кинетика, реакционные маршруты, стехиометрическая матрица, кинетическая модель, механизм превращений, параметры кинетической модели

Doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-135-144

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, в силу сложившегося дефицита в производстве мономеров синтетического каучука, существенно расширяется использование альтернативного нефти углеродсодержащего сырья, в частности таких оксигенатов, как этанол, метанол и диметиловый эфир [1-3].

Так, при конверсии диметилового эфира (ДМЭ), как альтернативного нефтяному источнику сырья, в присутствии гетерогенных катализаторов специально подобранного состава могут быть получены многие базовые мономеры для органического и нефтехимического синтеза. В их числе возможно образование

легких олефинов (этилен, пропилен, бутилены), диенов, а также ароматических углеводородов [4-8].

Однако в научной и патентной литературе отсутствуют сведения о прямом синтезе из ДМЭ диеновых углеводородов, в частности 1,3-бутадиена, являющегося важнейшим исходным мономером в производстве синтетических каучуков общего и специального назначения, синтетических смол, адиподинитрила, себациановой кислоты и др. [9].

Ранее, нами была выявлена высокая активность синтезированных в условиях воздействия микроволнового (2450 МГц) излучения $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализаторов

инициированного превращения этанола в дивинил и установлена возможность, путем подбора параметров излучения, варьирования фазового состава образцов и распределения мелкодисперсных активных компонентов на поверхности носителя, повышения избирательности по целевому диену [10, 11].

Наряду с этим, установлена принципиальная возможность регулирования наноразмерности формирующихся микрокристаллитов оксида цинка на поверхности $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализатора инициированного превращения этанола в дивинил с участием пероксида водорода при воздействии СВЧ-излучения в процессе его приготовления.

Весьма интересными, с точки зрения потенциальной возможности вовлечения ДМЭ в качестве конвертируемого сырьевого источника при получении дивинила, являются результаты исследований [11-12], демонстрирующих возможность при конверсии ДМЭ в

присутствии модифицированных образцов $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализаторов, также синтезированных в условиях воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона [10], образования этилового спирта с селективностью до 20-30%.

Учитывая результаты упомянутых работ, нами в публикациях [10-12] впервые была продемонстрирована возможность получения 1,3-бутадиена из ДМЭ в присутствии модифицированного $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализатора путем промежуточного его превращения в этанол.

В данном исследовании, с целью дальнейшей проработки нового процесса получения 1,3-бутадиена из ДМЭ к практической реализации, приводятся ранее не изученные кинетические закономерности реакции в присутствии $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ катализатора, на основе которых разработана ее кинетическая модель и осуществлен анализ механизма наблюдаемых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетических закономерностей суммарного и частных превращений ДМЭ осуществлялись на безградиентной установке в реакторе с виброожиженным слоем сферического контакта.

Реактор и отдельные узлы установки, работающие при повышенном давлении (до 1,5МПа) выполнены из нержавеющей стали марки 12Х118Н10Т. Компонентный состав катализата определялся хроматографически (хроматограф марки «Кристаллюкс-4000М, колонками длиной 3м, заполненными фазой Porapak Q) и количественно рассчитывался методом внутреннего стандарта [13].

В качестве исходных данных для расчета значений скорости суммарного и частных превращений ДМЭ использовалась выборка результатов хроматографического анализа компонентного состава катализатов

при варьировании температуры реакции в диапазоне 643-693К, 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 1).

В указанном диапазоне варьирования условий ведения реакции была реализована кинетическая область превращений, что доказывалось практически постоянством значений скорости суммарного превращения ДМЭ и избирательности по основным и побочным продуктам, при изменении фракционного состава зерен катализатора и величины линейной скорости потока реагентов.

Конструкция кинетической установки позволяла рассчитывать скорости образования и превращения ключевых компонентов реакции как алгебраические величины по формуле:

$$\pm W_i = \frac{\Delta n_i}{G \times S_{уд} \times \Delta \tau}, \quad (1)$$

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 m^2/g ;
 $\Delta \tau = \tau_{нач} - \tau_{кон}$ - время накопления катализатора после выхода установки на стационарный режим; Δn_i - изменение числа молей i - го вещества, происшедшее за время эксперимента $\Delta \tau$.

Таблица 1. Зависимость скорости суммарного превращения ДМЭ ($W_{ДМЭ}^{\Sigma}$) в присутствии $ZnO/\gamma Al_2O_3/Al$ катализатора и избирательности по продуктам реакции (S_i) от объемной скорости подачи ДМЭ, при варьировании температуры реакции в области 653-693К.

| GHSV, ч ⁻¹ | Скорость суммарного превращения ДМЭ $W_{ДМЭ}^{\Sigma}$ ($\frac{моль}{m^2 \cdot час}$) | Конверсия, ДМЭ $\alpha, \%$ | Избирательность, $S_i, \%$ | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|------------|--------|--------------|--------|----------|-----------------|--------------|----------------------|
| | | | Дивинил | н-бутилены | Этанол | Ацетальдегид | Этилен | Пропилен | Диэтиловый эфир | формальдегид | СО + CH ₄ |
| Температура в контактной зоне, 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 |
| Температура в контактной зоне, 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 | 12.0 | 2.86 | 0.29 | 27.8 | 2.86 | 2.2 | 0.34 | 21.0 |
| Температура в контактной зоне, 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 | 11.8 | 0.18 | 0.23 | 21.7 | 3.15 | 1.3 | 0.16 | 31.3 |

При этом избирательность по ключевым продуктам реакции рассчитывалась как:

$$S_i = \frac{W_i}{W_{ДМЭ}^{\Sigma}} \quad (2)$$

где $W_{ДМЭ}^{\Sigma}$ - скорость суммарного накопления продуктов реакции. превращения ДМЭ; W_i - скорость

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно постулированным стадийным следующими независимыми (базисными) схемам превращения ДМЭ в изученных маршрутами (табл.2).
условиях, реакция может быть описана

Таблица 2. Матрицы стехиометрических коэффициентов базисных маршрутов превращения ДМЭ.
Первый вариант механизма

| Маршрут | Компоненты реакции | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|--------|-----------|-----------|----------|----------|---------|-----|-------|
| | ДМЭ | Этанол | Этилен | Формальд. | Ацетальд. | Бутилены | Пропилен | Дивинил | ДЭЭ | Метан |
| N ₁ | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| N ₂ | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₃ | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| N ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 |
| N ₅ | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 |
| N ₆ | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₇ | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₈ | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Второй вариант механизма

| | | | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|---|----|---|---|---|----|---|
| N ₁ | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₂ | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₃ | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| N ₄ | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₅ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| N ₆ | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| N ₇ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 |
| N ₈ | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

| | | | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|---|----|---|---|---|----|---|
| N ₁ | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| N ₂ | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₃ | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| N ₄ | 0 | 0 | 1 | 0 | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| N ₅ | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₆ | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| N ₇ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 |
| N ₈ | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Третий вариант механизма

При составлении матриц стехиометрических коэффициентов, продукты превращения ДМЭ - монооксид углерода, вода и водород не рассматривались в качестве ключевых, так как они стехиометрически связаны с превращением обозначенных в матрицах компонентов: диэтилового эфира и этилового спирта, и поэтому при увязке скоростей суммарного превращения ДМЭ и скоростей накопления ключевых продуктов реакции со скоростями по маршрутам выбранных базисов в расчет не принимались. Существенным отличием предлагаемых стадийных механизмов суммарного и частных превращений ДМЭ, на основе которых были составлены приведенные

матрицы стехиометрических коэффициентов, являлось представление о маршруте образования целевого продукта – дивинила. При этом принималось во внимание равновероятное превращение в дивинил пропилена и формальдегида (первый вариант механизма), а также этилена и ацетальдегида (второй и третий варианты механизма)

С целью вывода уравнений скоростей по маршрутам, как функции парциальных давлений участников реакции, воспользуемся алгоритмом, предложенным М.И. Темкиным [14], согласно которому скорость реакции по N_i - маршруту запишется как:

$$r^{Ni} = \frac{r_{S_1} \cdot r_{S_2} \cdots r_{S_m} - r_{-S_1} \cdot r_{-S_2} \cdots r_{-S_m}}{\sigma_{S_1} \cdot r_{S_2} \cdots r_{S_m} + r_{-S_1} \cdot \sigma_{S_2} r_{S_3} \cdots r_{S_m} + \cdots + r_{S_1} \cdot r_{-S_2} \cdots r_{-S_{m-1}} \cdot \sigma_{S_m}} \quad (3)$$

где $r_{S_1-S_m}$ и $r_{-S_1-S_m}$ - скорости стадий, составляющих рассматриваемый маршрут в прямом и обратном направлении; $\sigma_{S_1} - \sigma_{S_m}$ - стехиометрические числа соответствующих стадий.

При выводе кинетических уравнений для каждого из рассматриваемых маршрутов реакций, стадия изомеризации ДМЭ в этанол на поверхности ZnO/ γ -Al₂O₃/Al катализатора принималась лимитирующей.

На основании решения (3) относительно последовательности стадий, составляющих маршруты ($N_1 - N_8$) для

первого, второго и третьего вариантов механизма, с учетом адсорбционного равновесия поверхностных концентраций компонентов реакции от их концентрации в газовой фазе ленгмюровского типа [15] было получено соответственно три варианта систем уравнений для наблюдаемых скоростей расходования, образования и накопления ключевых компонентов при конверсии ДМЭ в присутствии ZnO/ γ -Al₂O₃/Al катализатора.

С учетом выражения для эффективной константы скорости по соответствующему реакционному маршруту:

$$k_{ЭФФ}^{N_i} = \sigma_i \cdot k_{N_i} \cdot K_i, \quad (4)$$

где k_{N_i} - константа скорости лимитирующей стадии в маршруте N_i ; K_i - константа адсорбционного равновесия i - компонента; σ_i - стехиометрические коэффициенты по реакционным

маршрутам, на основании приведенной матрицы (табл.2) реализован компьютерный программный комплекс для решения обратной задачи кинетики превращения ДМЭ [16].

Оценка параметров уравнений кинетических моделей в предположении об аррениусовской зависимости констант скоростей реакций:

$$k_i = k_0^i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (5)$$

и констант адсорбционного равновесия:

$$K_i = K_0^i \cdot e^{-\frac{Q_i}{RT}} \quad (6)$$

где k_0^i и K_0^i – предэкспоненциальные множители реакционных констант и констант адсорбционного равновесия; E_i и Q_i – кажущиеся значения энергии активации наблюдаемых превращений и теплоты адсорбции компонентов, осуществлялась на основе массива экспериментальных данных – варьирования

объемной скорости потока реагентов (условного времени контакта), при температуре, 653, 673 и 693К, (табл.1).

Задача определения кинетических параметров реакции сводилась к поиску минимума функции многих переменных (энергетических параметров):

$$\{f_{(x)} / x \in R\} \quad (7)$$

при наличии линейных и нелинейных ограничений в виде равенств:

$$h_i(x) = 0, i=1, \dots, m \quad (8)$$

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

$$g_i(x) \geq 0, i=m+1, \dots, p \quad (9)$$

где R – область пространства переменных, для которых выполнялись условия (8) и (9).

$$R = \{X / h_i(x) = 0, g_i(X) \geq 0 \text{ для всех } i\} \quad (10)$$

Названная экстремальная задача решалась на РС с применением методов скользящего допуска и Пауэлла [17].

В качестве критерия оптимизации применялась функция среднеквадратичных

отклонений между экспериментально наблюдаемыми (табл.) и рассчитанными по уравнениям моделей значениями скоростей превращения и накопления ключевых компонентов реакции:

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{W_{ij}^{эксн} - W_{ij}^{расч}}{W_{ij}^{эксн}} \right]^2 \quad (11)$$

где n – число экспериментов в массивах данных; m – число откликов.

На основании приведенных в таблице (3) определенных численных значений F – критерия, первую и третью кинетические

модели, соответствующие первому и третьему вариантам постулируемого механизма реакции можно признать не удовлетворительными.

Таблица 3. Значения функций среднеквадратичных отклонений между экспериментально наблюдаемыми и рассчитанными по уравнениям кинетических моделей скоростями

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

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

$$\begin{aligned}
 -W_{\text{ДМЭ}}^{\Sigma} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^1 \cdot P_{\text{ДМЭ}}}{1 + K_{\text{ДМЭ}} \cdot P_{\text{ДМЭ}}} \\
 W_{\text{Эта}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^1 \cdot P_{\text{ДМЭ}}}{1 + K_{\text{ДМЭ}} \cdot P_{\text{ДМЭ}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{0,5 k_{\text{ЭФФ}}^3 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^4 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^8 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} \\
 W_{\text{ДЭЭ}} &= \frac{0,5 k_{\text{ЭФФ}}^3 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^5 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^7 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} \\
 W_{\text{АА}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^2 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2} \\
 W_{\text{Див}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2} \\
 W_{\text{Этил}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^4 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^6 \cdot P_{\text{АА}} \cdot P_{\text{Этил}}}{(1 + K_{\text{АА}} \cdot P_{\text{АА}} + K_{\text{Этил}} \cdot P_{\text{Этил}})^2} \\
 W_{\text{Проп}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^7 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} \\
 W_{\text{Бут}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^5 \cdot P_{\text{ДЭЭ}}}{1 + K_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}}} \\
 W_{\text{ФА}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^8 \cdot P_{\text{Эта}}}{1 + K_{\text{Эта}} \cdot P_{\text{Эта}}}
 \end{aligned} \tag{12}$$

В приведенной системе уравнений: $W_{\text{ДМЭ}}^{\Sigma}$ – скорость суммарного превращения диметилового эфира; $W_{\text{Эта}}$ – скорость накопления этилового спирта; $W_{\text{ДЭЭ}}$ – скорость накопления диэтилового эфира; $W_{\text{АА}}$ – скорость накопления ацетальдегида; $W_{\text{Див}}$ – скорость образования дивинила; $W_{\text{Этил}}$ – скорость накопления этилена; $W_{\text{Проп}}$ – скорость образования пропилена; $W_{\text{Бут}}$ – скорость образования бутиленов; $W_{\text{ФА}}$ – скорость образования формальдегида; $k_{\text{ЭФФ}}^i$ – эффективные значения констант скоростей по реакционным маршрутам; K_i и P_i – константы адсорбционного равновесия и парциальные давления реакционных компонентов.

В условиях минимума функции (11) среднеквадратичные отклонения скоростей реакций, рассчитанные по кинетической

модели (12), соответствующей второму варианту 8-маршрутного механизма, от их опытных значений не превышали для суммарного превращения ДМЭ – 5%, накопления этилового спирта – 5%, накопления дивинила – 8%, диэтилового эфира – 7%, ацетальдегида – 8%, формальдегида – 11%, пропилена – 6%, что находится в пределах ошибки эксперимента.

Следовательно, систему кинетических уравнений (12), выведенную в соответствии с предложенным механизмом превращения ДМЭ в присутствии $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ - катализатора, можно принять в качестве удовлетворительно описывающей экспериментальные данные кинетической модели, которая может быть использована при последующем моделировании реакционного оборудования и оптимизации процесса.

Результаты расчета параметров кинетической модели представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты расчета параметров кинетической модели превращения ДМЭ в присутствии ZnO/ γ -Al₂O₃/Al - катализатора

| Константы | Размерность | lgk ₀ | Е кДж/моль | Q кДж/моль |
|-------------|--|------------------|---------------|---------------|
| $k_{эфф}^1$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 9.878 | 120.7 | - |
| $k_{эфф}^2$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 10.213 | 124.3 | - |
| $k_{эфф}^3$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 11.435 | 131.5 | - |
| $k_{эфф}^4$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 12.141 | 134.0 | - |
| $k_{эфф}^5$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 10.578 | 127.7 | - |
| $k_{эфф}^6$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}^2}$ | 12.565 | 137.2 | - |
| $k_{эфф}^7$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 8.452 | 118.7 | - |
| $k_{эфф}^8$ | $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{Ч} \cdot \text{АТМ}}$ | 8.768 | 119.3 | - |
| $K_{ДМЭ}$ | атм ⁻¹ | -0.832 | - | 43.6 |
| $K_{Эта}$ | атм ⁻¹ | -1.233 | - | 32.2 |
| $K_{ДЭЭ}$ | атм ⁻¹ | -1.435 | - | 29.3 |
| $K_{АА}$ | атм ⁻¹ | -0.624 | - | 52.6 |
| $K_{ЭТИЛ}$ | атм ⁻¹ | -0.723 | - | 48.7 |

REFERENCES

1. Ermakov R.V., Plakhotnik V.A., Pisarenko V.N. Research and modeling of the catalytic conversion of methanol and ethanol to olefins. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii - Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2007, vol. 21, no. 1(69), pp. 23-28. (In Russian).
2. Khadzhiev S.N., Magomedova M.V., Peresypkina E.G. Kinetic models of methanol and dimethyl ether to olefins on zeolite catalysts (обзор). *Neftekhimiya - Petroleum Chemistry*. 2015, vol. 55, no. 5, pp. 355–374. (In Russian).
3. Brei V.V., Grebenyuk A.G., Brichka A.V. Study of methanol to hydrocarbons conversion mechanism on zeolites by desorption mass-spectrometry method. *Kataliz i neftehimija - Catalysis and Petrochemistry*. 2003, no. 11, pp. 1-7. (In Russian).
4. Pisarenko E.V. Modeling of the low-temperature process for the synthesis of dimethyl ether from methanol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014, vol. 48, no. 3, pp. 268-273. (In Russian).
5. Tretyakov V.F., Makarfi YU.I., Talyshinsky R.M., Frantsuzova N.A., Torkhovskiy V.N., Antonyuk S.N., Tretyakov K.V. Catalytic conversion of bioethanol in hydrocarbons fuel.

- International Journal of Petrochemical Science & Engineering*. 2016, no. 1(1), pp.18-19.
6. Khadzhiev S.N., Maganov N.U., Maksimov A.L., Babynin A.A., Tretyakov V.F., Ilolov A.M. Patent RF 2 669 561. The method of producing divinyl. 2018.
 7. Musich P.G., Kurina L.N., Vosmerikov A.V. Zr-La-motivated zeolites for the production of synthetic fuel - dimethyl ether. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya - Chemistry for Sustainable Development*. 2014, vol. 22, no. 5, pp. 535-539. (In Russian).
 8. Kitayev L.E. et al. Physico-chemical and catalytic characteristics of zeolite La-H-ZSM-5 in the conversion of dimethyl ether into a mixture of hydrocarbons of the gasoline series: the influence of ion exchange conditions. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2014, vol. 88, no. 3, pp. 396-400.
 9. Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers. Moscow : Nauka Publ., 2002, 696 p.
 10. Talyshinsky R.M., Gulmaliev E.A., Tretyakov V.F., Ilolov A.M., Litvishkov Yu.N., Muradova P.A., Kotelev M.S., Movsumzade E.M. Nanoscale dynamic compensation effect in a heterogeneous catalytic process. *Neftegazokhimiya - Oil and gas chemistry*. 2016, no.1, pp. 45-49. (In Russian).
 11. Tretyakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinsky R.M., Gulmaliev E.A. On the dynamic compensation effect in catalysis. *Neftegazokhimiya - Oil and gas chemistry*. 2016, no.1, pp. 34-37. (In Russian).
 12. Khadzhiev S.N., Maksimov A.L., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M., Ilolov A.M. Chemistry of dimethyl ether: the catalytic synthesis of 1,3-butadiene *Neftekhimiya - Petrochemistry*. 2018, vol. 58, no. 4, pp. 405-414. (In Russian).
 13. Zlatkis A., Pretorius V. Preparative Gas Chromatography. Moscow: Mir Publ., 1974, 409 p.
 14. Temkin M.I. In the book: The mechanism and kinetics of complex reactions. Moscow: Nauka Publ., 1970, pp. 57-72.
 15. Karnaukhov A.P. Adsorption. The texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Nauka Publ., 1999, 470 p. (In Russian).
 16. Koledina KF, Gubaidullin I.M. Software complex for solving inverse problems of chemical kinetics and its implementation in the form of a virtual test bench. Moscow. 2013, pp. 385-398.
 17. Atetkov A.V. Optimization methods: Textbook for universities. Moscow. 2001, 440 p.

KINETIC REGULARITIES OF DIMETHYL ETHER TRANSFORMATION INTO 1,3-BUTADIENE IN THE PRESENCE OF ZnO/ γ -Al₂O₃/Al CATALYST

**A.L. Maksimov¹, V.F. Tretyakov¹, Yu.N. Litvishkov²,
S.M. Zulfugarova², R.M. Talyshinskiy¹, A.M. Ilolov¹**

¹ A. V. Topchiyev Institute of Petrochemical Synthesis of the RAS
Leninskiy Ave., 29, Moscow, 119991, Russia; e-mail: talyshinsky@list.ru

²M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Academy National
Sciences of Azerbaijan
H. Javid ave, 113; AZ 1143, , Baku, Azerbaijan; e-mail: yuriylit@rambler.ru

First explored kinetic regularities of kinetic transformation of dimethyl ether (DME) into 1,3-butadiene on $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ catalyst synthesized in terms of microwave thermic treating. Considered stoichiometric models of mechanism to comply with hypothesis of three equiprobable routes involving divinyl preparation by means of parallel transformation of primary product of the reaction – ethanol into acetaldehyde and ethylene and their subsequent interaction to produce 1,3-butadiene; by means of interaction of subsequently transforming DME formaldehyde and propylene, as well as a route including a stage of aldol condensation of acetaldehyde. It found that a kinetic model of reaction on the basis of stoichiometric matrix of eight-routes mechanism where formation of 1,3-butadiene is preceded by interaction of acetaldehyde and ethylene is notable for the best repeatability with experimental data on DME transformation. Calculated kinetic parameters providing reliable process control.

Ключевые слова: dimethyl ether, heterogeneous catalysis, kinetics, reaction tracks, stoichiometric matrix, kinetic model, transformation mechanism, parameters of kinetic model

ZnO/ γ -Al₂O₃/Al KATALİZATORUNUN İŞTİRAKINDA DİMETİLEFİRİN 1,3-BUTADİENƏ ÇEVRİLMƏSİNİN KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARI

**A.L. Maksimov¹, V.F. Tretyakov¹, Yu.N. Litvişkov²,
S.M. Zülfüqarova², R.M. Talışinski¹, A.M. İlolov¹**

¹REA-nın A.V. Topçiyev adına Neft-kumya Sintezi İnstitutu
Rusiya, 119991 Moskva, Lenin pr.29; e-mail: talyshinsky@list.ru
AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; yuriylit@rambler.ru

Mikrodalğalı termiki emal şəraitində sintez olunmuş $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$ katalizatorunun iştirakında dimetilefirin 1,3-butadienə çevrilməsinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilib. Üç ehtimal olunan marşrutdan çıxış edərək reaksiyanın mexamizminin stexiometrik modelləri müzakirə olunub. Göstərilib ki, dimetilefirin çevrilməsini ən yaxşı xarakterizə edən və eksperimental nəticələrə uyğun olan kinetik modeldə ilkin əmələ gələn məhsul - etanol parallel reaksiyalarla etilenə və asetaldhidə çevrildikdən sonra, onların qarşılıqlı təsirindən 1,3-butadien əmələ gəlir.
Açar sözlər: dimetilefiri, 1,3-butadien, reaksiya marşrutları, kinetik model, çevrilmə mexanizmi.