

УДК 541.128+541.515+541.572.8;544.18+544.3

## 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

© 2017 г. В. Ф. Третьяков, А. М. Илолов, Р. М. Талышинский,  
А. М. Гюльмалиев\*, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: [gyulmaliev@ips.ac.ru](mailto:gyulmaliev@ips.ac.ru)

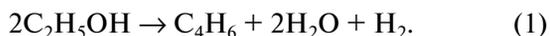
Поступила в редакцию 30.01.2017 г.

Квантово-химическим анализом оценены энергетические характеристики реакции дегидратации и дегидрирования этанола. Установлено, что энергетически выгодной реакцией, является дегидратация этанола. Анализом многомаршрутного разложения пероксида водорода определены энергетические характеристики отдельных реакций образования гидроксильных, пероксидных радикалов, атомов водорода и кислорода. Оценены энергии переходных состояний реакций разложения молекулы  $H_2O_2$  на различные соединения, что позволило прогнозировать поведение сорбционных структур радикалов на поверхности катализатора  $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ , в котором  $ZnO$  отвечает, в основном, за процесс дегидрирования этанола в дивинил.

**Ключевые слова:** этанол, дивинил, катализ, термодинамика, квантово-химический анализ, пероксид водорода, ацетальдегид, этилен.

**DOI:** 10.7868/S0028242117040153

Реакция получения дивинила представляет важный научный и практический интерес из-за его стратегической значимости. В 1926–1928 гг. С.В. Лебедев на основании идеи В.Н. Ипатьева разработал  $ZnO/\alpha-Al_2O_3$  катализатор для синтеза дивинила из этилового спирта по реакции



Согласно механизму, предложенного Гориным–Нияме [1], эта реакция является многостадийной и состоит из этапов дегидрирования (1), дегидратации и конденсации (2–6):



Первым промышленным катализатором, предложенным Лебедевым для одностадийной технологии получения дивинила из этанола, являлась система на основе  $ZnO/\alpha-Al_2O_3$ , приготовленная из смеси глины и диатомита, в которой дегидрирующую функцию выполнял  $ZnO$  с добавлением позже оксида магния, повышающего селективность по дивинилу.

В 40-ых гг. был предложен катализатор  $MgO-SiO_2$  [2], в котором, по мнению авторов  $MgO$  подавляет образование этилена и ускоряет образование ацетальдегида, ответственного за получение дивинила по классическому механизму Горина. Этот катализатор был усовершенствован,

а существующий в то время промышленный катализатор  $ZnO/\alpha-Al_2O_3$ , как менее селективный, заменен на промышленный катализатор К-64, прототипом которого была  $MgO-SiO_2$ -композиция. В этом случае возможна также реализация механизма, предложенного Лебедевым [3], когда этилен взаимодействует с ацетальдегидом с образованием дивинила. Вклад образования дивинила по механизмам с участием этилена был оценен в работе [4] кинетическим методом, который не превышает 10–15% от теоретически возможной селективности образования дивинила.

В работе [4] была исследована кинетика иницированного пероксидом водорода процесса

**Таблица 1.** Материальный баланс процесса превращения этанола в дивинил. Загрузка катализатора 3 см<sup>3</sup>, объемная скорость (LHSV) 3 ч<sup>-1</sup>, температура опыта 400°C, реакционная смесь: этанол + пероксид водорода (1.0 мас. %)

Материальный баланс				
Вещество	взято:		получено:	
	г/ч	мас. %	г/ч	мас. %
CO	–	–	0.44	0.41
CO <sub>2</sub>	–	–	0.04	0.04
CH <sub>4</sub>	–	–	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	–	–	0.54	0.51
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	–	–	3.17	2.99
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	–	–	20.89	19.69
C <sub>5+</sub>	–	–	0.37	0.35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100.00	94.25	55.95	52.73
CH <sub>3</sub> CHO	–	–	1.15	1.08
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	–	–	0.94	0.89
C <sub>6+</sub>	–	–	0.00	0.00
H <sub>2</sub>	–	–	0.39	0.37
H <sub>2</sub> O	5.00	4.71	22.22	20.94
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.1	1.04	–	–
Сумма	106.10	100.00	106.10	100.00

превращения этанола в дивинил на катализаторе ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляющего максимальную активность из всех известных каталитических систем. Механизм превращения инициатора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности катализатора представлен формальными схемами, учитывающих его возможные функциональные действия, включающие наряду с иницированием пероксидными группами, динамическое модифицирование поверхности гидроксильными группами, и саморегенерирующую функцию.

Представляло интерес, с применением квантово-химических расчетов по энергетическим характеристикам оценить вероятность осуществления дегидрирования и дегидратации, которые составляют две основные каталитические функции катализатора превращения этанола в дивинил. В то же время для управления подобного рода каталитическими иницированными процессами необходимо знание основ разложения пероксида водорода на поверхности гетерогенных катализаторов. В этой связи нами была предпринята попытка изучить механизм разложения пероксида водорода с использованием квантово-химического и термодинамического анализа рассматриваемой каталитической системы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура и методика эксперимента.** Реакцию превращения этанола, в том числе в присутствии инициатора – пероксида водорода (0.5–1.0 мас. %), проводили в проточном кварцевом реакторе в температурном интервале 380–420°C. Загрузка катализатора ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакторе составляла 1–3 см<sup>3</sup>, при объемной скорости (LHSV) 2.5–3.5 ч<sup>-1</sup>. Состав продуктов полученного газа и жидкого конденсата после реакции анализировали на приборах марки “Кристалл-2000 М” – хроматограф газовый и Finnigan MAT 95 XL – хромато-масс-спектрометр.

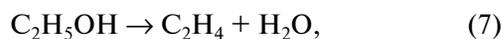
Материальный баланс реакции превращения этанола и состав получаемых продуктов, которые были использованы при квантово-химическом и термодинамическом анализе. при оптимальных параметрах приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамический и квантово-химический анализ реакций дегидрирования и дегидратации этанола в дивинил.** При анализе механизма реакции превращения этанола в дивинил необходимо было учитывать следующие моменты: максимальный мольный выход дивинила не может превышать 50% от исходного сырья; дальнейший механизм процесса будет зависеть от того, какая реакция является, с термодинамической точки зрения, первичной, дегидратации или дегидрирование этанола.

В этой связи, представляло интерес, с применением квантово-химических расчетов по энергетическим характеристикам оценить вероятность осуществления дегидратации и дегидрирования, которые составляют две основные каталитические функции катализатора превращения этанола в дивинил. Параметры кинетически медленной стадии реакции этанола в дивинил, по определению, играют решающую роль в формировании промежуточных стадий и общей скорости процесса, что в совокупности используется для целенаправленного поиска эффективных катализаторов. Целью подбора катализатора является, как известно ускорение лимитирующей стадии процесса [5].

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



Результаты квантово-химических расчетов энергетических профилей потенциальной энергии вдоль координаты реакций (7), и (8) приведены на рис. 1. Расчеты проводились методом функционала плотности в валентно-расщепленном базисе B3LYP/6-31g(d,p).

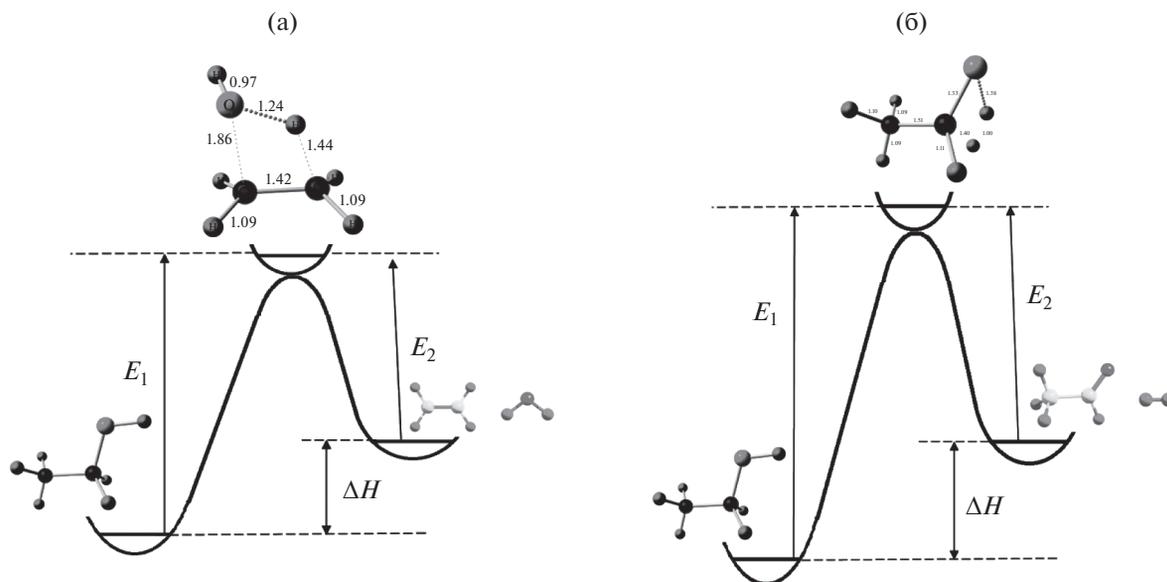
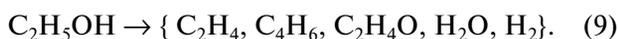


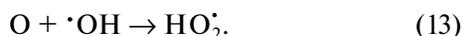
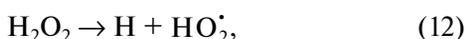
Рис. 1. Энергетические профили потенциальной энергии вдоль координаты реакций (7) и (8):  $a - E_1 = 64.3$  ккал/моль,  $E_2 = 48.8$  ккал/моль,  $\Delta H = 20.5$  ккал/моль) и  $b - E_1 = 89.5$  ккал/моль,  $E_2 = 64.4$  ккал/моль,  $\Delta H = 32.4$  ккал/моль .

Квантово-химические расчеты показывают, что реакция (а) 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 (рис. 2):



Согласно полученным термодинамическим данным, доминирующим продуктом реакции превращения этанола является этилен. Ацетальдегид образуется незначительно. Следовательно, чтобы вести процесс синтеза дивинила из этилена и ацетальдегида по схеме Лебедева [3], эффективный катализатор должен ускорять стадию образования ацетальдегида, снижая ее энергию активации с усилением стадии взаимодействия образующегося этилена с ацетальдегидом.

**Квантово-химический и термодинамический анализ реакции распада  $H_2O_2$  – инициатора в процессе превращения этанола в дивинил.** Реакции разложения пероксида водорода можно представить следующими схемами:



Для нахождения независимых уравнений систему реакций (10–13) представим в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} H_2O_2 \\ H_2O \\ HO_2 \\ OH \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 1 \\ 1 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Число двух независимых реакций равно 2, что соответствует рангу атомной матрицы. Для их на-

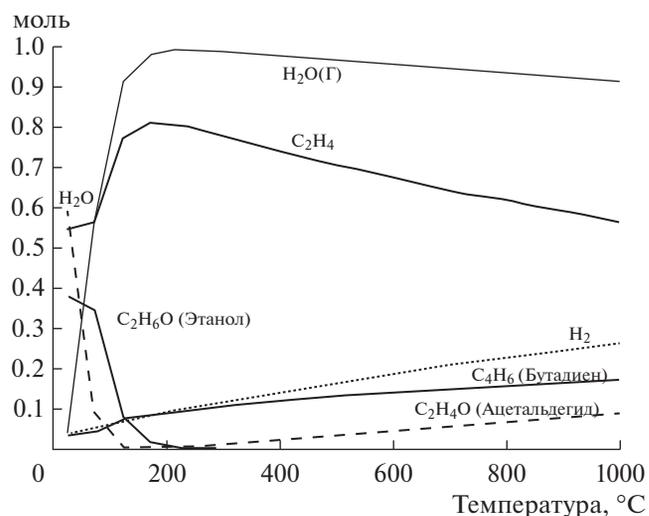


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного образования (моль) компонентов реакции (9).

**Таблица 2.** Энергии Хартри–Фока  $E_{\text{ХФ}}$  и Гиббса  $G_{\text{ХФ}}$  компонентов реакций (10–13)

Компоненты реакции	$E_{\text{ХФ}}$ , а.е.	$G_{\text{ХФ}}$ , а.е.
$\text{H}_2\text{O}_2$	-151.5918527	-151.587729
$\text{H}_2\text{O}$	-76.4474479	-76.443769
$\text{HO}_2^\bullet$	-150.9504077	-150.958458
$^\bullet\text{OH}$	-75.7545274	-75.763015
$\text{H}(^2\text{S})$	-0.5021559	-0.512810
$\text{O}(^3\text{P})$	-75.0853856	-75.100338

хождения, определим стехиометрические коэффициенты  $\alpha_i$  для реакции [6, 7]:

$$\alpha_1\text{H}_2\text{O}_2 + \alpha_2\text{H}_2\text{O} + \alpha_3\text{HO}_2^\bullet + \alpha_4\text{OH} = 0 \quad (15)$$

$$(16)$$

Принято, что параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  независимы, а  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  линейно зависимы:

$$2\alpha_1 + 2\alpha_2 = -\alpha_3 - \alpha_4, \quad (17)$$

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

В этом случае из разности уравнений (4) следует, что  $\alpha_2 = \alpha_3$  и при допущении  $\alpha_3 = 1$ ,  $\alpha_4 = 0$  будем иметь  $\alpha_1 = -3/2$ . Полученные значения  $\alpha_i$  для уравнения (2) дают первую независимую реакцию:



Аналогичным способом при значениях зависимых параметров  $\alpha_3 = 0$ ,  $\alpha_4 = 1$ ,  $\alpha_2 = 0$ ,  $\alpha_1 = -1/2$  из уравнение (2) находится вторая независимая реакция:

**Таблица 3.** Энергии Гиббса  $\Delta G_{298,15^\circ\text{P}}$  основных реакций разложения пероксида водорода

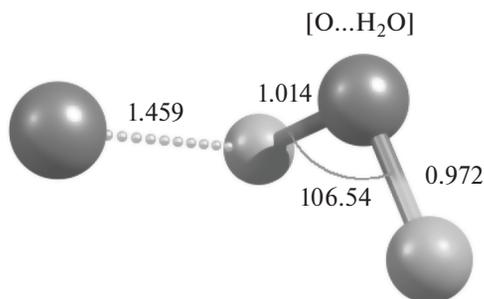
№ п.п.	Реакции	$\Delta G_{298,15^\circ\text{P}}$ ккал/моль
1	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3}\text{HO}_2^\bullet$	-8.63
2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2^\bullet\text{OH}(^2\text{П})$	38.72
3	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$	27.37
4	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{HO}_2^\bullet$	73.08
5	$\text{O}(^3\text{P}) + ^\bullet\text{OH}(^2\text{П}) \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	-59.68
6	$^\bullet\text{OH}(^2\text{П}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet(^2\text{П}) + \text{H}_2\text{O}$	-32.31

Для оценки энергетических характеристик реакций (17–18) в единой системе, расчет электронной структуры всех компонентов провели квантово-химическим методом функционала плотности DFT UB3LYP/6-311g(d,p) [8]. Расчеты выполнены с оптимизацией всех геометрических параметров молекул. Чтобы идентифицировать стационарные точки минимума энергии, в каждой из них проводили анализ колебательных частот.

Значения энергии Хартри–Фока  $E_{\text{ХФ}}$  и энергии Гиббса  $G_{\text{ХФ}}$  при  $T = 298.15\text{K}$  компонентов реакций (10–13) приведены в табл. 2.

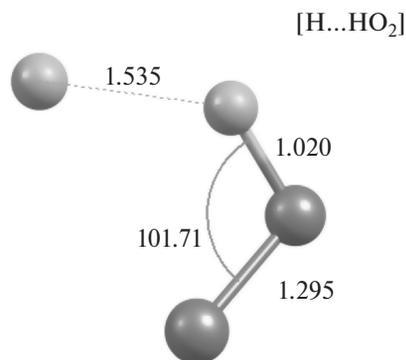
По данным табл. 2 вычислены энергии Гиббса ряда реакций. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, разложение пероксида водорода по первой реакции составляет  $\Delta G = -8.63$  ккал/моль, с образованием радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ , при этом наиболее благоприятны так же пя-



$$E_0 = -151.484729 \text{ а. е.}$$

$$\Delta E = 50.6 \text{ ккал/моль}$$



$$E_0 = -151.365116 \text{ а. е.}$$

$$\Delta E = 125.7 \text{ ккал/моль}$$

**Рис. 3.** Энергии и геометрические параметры – межатомные расстояния (Å) и валентные углы переходных состояний реакций разложения (3) и (4).

Таблица 4. Температурная зависимость термодинамических функций молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и HO<sub>2</sub><sup>•</sup>

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
T, К	U	G	H	C <sub>p</sub>		S		(G-H <sub>298</sub> )/T	
	ккал/моль			кал/моль К					
	расч.	расч.	расч.	расч.	[10]	расч.	[10]	расч.	[10]
298	18.65	3.00	19.24	10.22	10.31	54.49	55.66	-54.50	-55.66
300	18.67	2.90	19.27	10.23	10.33	54.56	55.73	-54.47	-55.67
400	19.54	-2.73	20.33	11.23	11.58	57.64	58.88	-54.92	-56.09
500	20.51	-8.62	21.51	12.14	12.56	60.26	61.57	-55.72	-56.92
600	21.57	-14.76	22.76	12.90	13.31	62.54	63.93	-56.67	-57.90
700	22.70	-21.11	24.08	13.54	13.86	64.56	66.03	-57.64	-58.91
800	23.88	-27.68	25.46	14.07	14.30	66.42	67.91	-58.65	-59.92
900	25.11	-34.39	26.90	14.58	14.69	68.10	69.61	-59.59	-60.90
1000	26.39	-41.29	28.38	15.02	15.02	69.67	71.18	-60.53	-61.85
H <sub>2</sub> O									
298	15.16	2.31	15.75	8.00	8.03	45.10	45.11	-45.10	-45.11
300	15.16	2.22	15.75	8.00	8.03	45.10	45.16	-45.10	-45.12
400	15.17	-2.41	15.77	8.00	8.19	45.15	47.49	-45.10	-45.43
500	15.78	-7.26	16.57	8.14	8.42	47.47	49.35	-45.42	-46.04
600	16.41	-12.27	17.40	8.36	8.68	49.31	50.90	-46.02	-46.72
700	17.06	-17.42	18.25	8.61	8.95	50.86	52.26	-46.70	-47.42
800	17.73	-22.70	19.12	8.87	9.25	52.20	53.48	-47.39	-48.10
900	18.43	-28.10	20.02	9.15	9.55	53.41	54.58	-48.07	-48.76
1000	19.16	-33.6	20.95	9.42	9.85	54.50	55.61	-48.72	-49.39
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>									
298	10.66	-4.64	11.25	8.27		53.31		-53.31	
300	10.67	-4.74	11.27	8.28		53.36		-53.31	
400	11.32	-10.21	12.12	8.81		55.81		-53.64	
500	12.03	-15.89	13.03	9.37		57.84		-54.28	
600	12.80	-21.76	13.99	9.86		59.59		-55.02	
700	13.61	-27.80	15.00	10.29		61.14		-55.79	
800	14.46	-33.99	16.05	10.65		62.54		-56.55	
900	15.34	-40.31	17.13	10.97		63.82		-57.28	
1000	16.25	-46.75	18.24	11.25		64.99		-58.00	

тая и шестая реакции. Реакция (3), разложения пероксида водорода с образованием атомарного кислорода и HO<sub>2</sub><sup>•</sup> термодинамически затруднена (ΔG = 27.37 ккал/моль), так же как и реакция (4), связанная с отрывом водорода (ΔG = 73.08 ккал/моль). Для детального анализа реакций (3, 4) методом QST3 вычислили энергию и геометрические параметры – межатомные расстояния (Å) и валентных углов их переходных комплексов:



Результаты расчетов представлены на рис. 3. Для молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> энергия E<sub>0</sub> = -151.565394 а.е. При этом энергия активации реакции разложения пероксида водорода с отрывом кислорода составляет ΔE = 50.6 ккал/моль, с отрывом водорода ΔE = 125.7 ккал/моль. Следовательно, обе эти реакции при мягких условиях затруднены.

Представляло интерес исследовать взаимодействие пероксида водорода с поверхностью оксидного катализатора ZnO. Так как, ZnO имеет кубическую кристаллическую решетку, то для расчета

Структура	$E_{\text{HF}}$ , а. е.	$E_o + E_{\text{HF}}$	$G_{\text{XF}}$ , а. е.
[ZnO–ZnO]	–3708.952589	–3708.946986	–3708.975735
[ZnO(H)–ZnO(OOH)]	–3860.6513003	–3860.624631	–3860.661209
[ZnO(H)–ZnO(O)]	–3784.8132977	–3784.801006	–3784.833288
[ZnO(H)–ZnO]	–3709.6021821	–3709.591721	–3709.621409

**Рис. 4.** Результаты квантово-химических расчетов взаимодействия молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и частиц ее разложения с кластером  $\text{Zn}_2\text{O}_2$ .

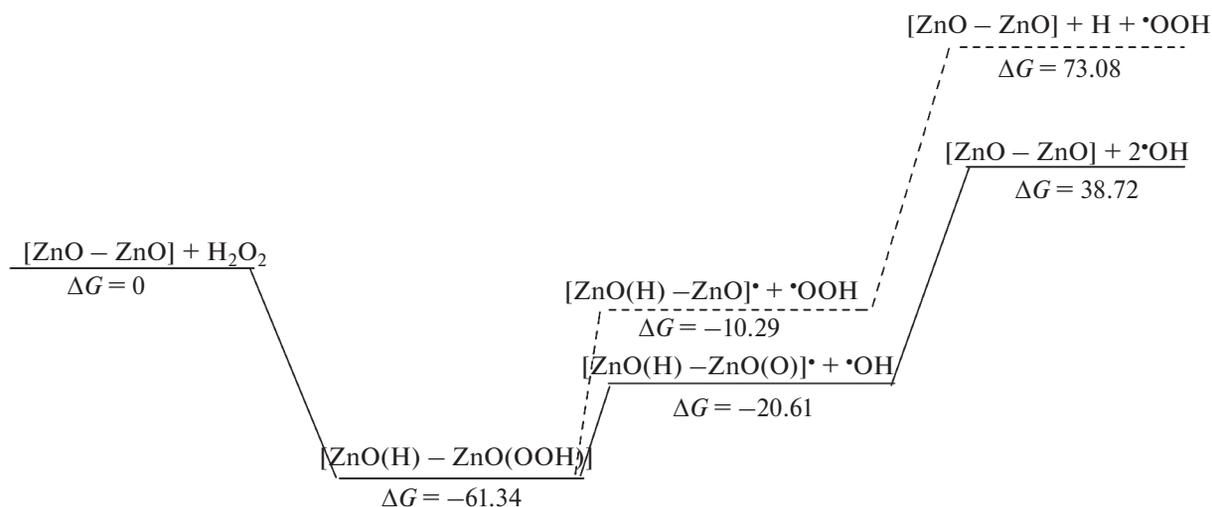


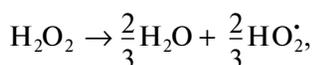
Рис. 5. Энергетическая схема стадий превращения молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности катализатора ZnO.

приняли кластер минимального размера Zn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Структуру кластера оптимизировали отдельно и фиксировали ее в дальнейших расчетах. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

На рис. 5, по данным табл. 2–3 и рис. 4, относительно энергии Гиббса ΔG исходных соединений [ZnO–ZnO] + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, составлена энергетическая схема отдельных стадий превращения пероксида водорода на поверхности катализатора. Из рис. 5 видно, что образование радикала •OH (ΔG = –20.61 ккал/моль) предпочтительнее, чем радикала •OOH (ΔG = –10.29 ккал/моль).

Для установления температурной области благоприятного протекания реакции (6), нами рассчитаны термодинамические функции ее компонентов методом статистической термодинамики с использованием результатов квантово-химического расчета электронной структуры молекул [9, 10].

В табл. 5 приведена температурная зависимость энергии Гиббса для реакции



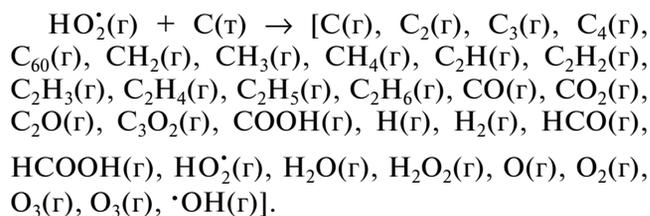
вычисленная по данным табл. 2 и 4. Из приведенных данных видно, что величина ΔG<sub>p</sub> с ростом температуры уменьшается.

Методом термодинамического анализа нами оценена температурная зависимость равновесного состава реакции термического разложения пероксида водорода в системе:



Из результатов расчета, представленных на рис. 6, видно, что выше 120°C равновесный состав состоит из H<sub>2</sub>O в газовой фазе и радикала HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

Поскольку результаты квантово-химических и термодинамических расчетов показывают, что при разложении пероксида водорода образуется устойчивый радикал HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, то представляло интерес установить его влияние на подавление отложения кокса. С этой целью рассмотрели температурную зависимость равновесного состава реакции взаимодействия радикала HO<sub>2</sub><sup>•</sup> с углеродом, в твердой фазе:



Результаты расчетов представлены на рис. 7. Как видно из рисунка с ростом температуры концентрация углерода уменьшается и доходит до нуля при T = 600°C, что подтверждает регенерирующие свойства радикала HO<sub>2</sub><sup>•</sup> в процессе конверсии этанола в дивинил в присутствии инициатора – пероксида водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов позволяют сделать вывод о том, что эффективный катализатор реакции превращения этанола в дивинил должен ингибировать реакции дегидратации, ускоряя реакции дегидрирования и взаимодействия этилена с ацетальдегидом.

Исследование методами квантовой химии и химической термодинамики реакция термического разложения пероксида водорода показало, что в продуктах реакции всегда присутствует

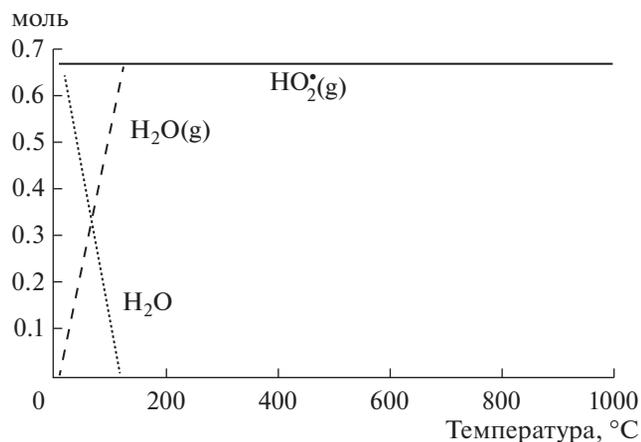


Рис. 6. Температурная зависимость равновесного состава реакции превращения 1 мол  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

устойчивый радикал  $\text{HO}_2^*$ , который может являться инициатором в радикальных реакциях, обеспечивая ускорение медленных стадий образования дивинила и усиливая саморегенерацию коксуемых центров.

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311g(d,p) изучено взаимодействие пероксида водорода с поверхностью катализатора ZnO и установлено, что образование радикала  $\cdot\text{OH}$ , участвующего в модифициро-

Таблица 5. Температурная зависимость энергии Гиббса, реакции разложения перекиси водорода.

T, K	$G_{\text{XF}}(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G_{\text{XF}}(\text{H}_2\text{O})$	$G_{\text{XF}}(\text{HO}_2^*)$	$\Delta G_p$
	ккал/моль			
298	-95122.3	-47969.2	-94727.5	-8.8
300	-95122.4	-47969.3	-94727.6	-8.7
400	-95128.1	-47973.9	-94733.0	-9.8
500	-95134.0	-47978.8	-94738.7	-11.0
600	-95140.1	-47983.8	-94744.6	-12.2
700	-95146.4	-47988.9	-94750.6	-13.3
800	-95153.0	-47994.2	-94756.8	-14.3
900	-95159.7	-47999.6	-94763.1	-15.4
1000	-95166.6	-48005.1	-94769.6	-16.5

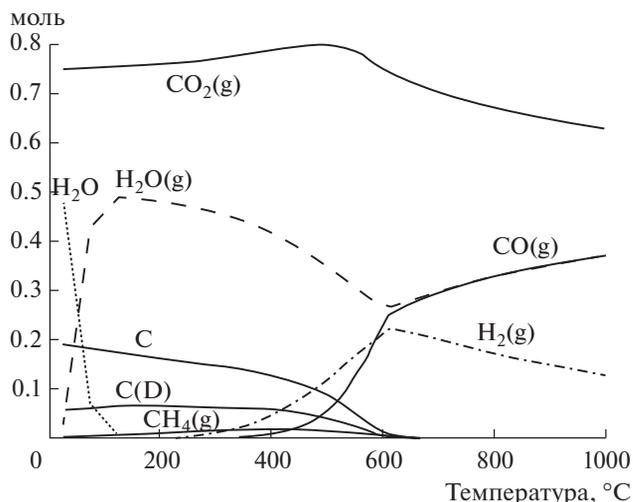


Рис. 7. Температурная зависимость равновесного состава реакции взаимодействия радикала  $\text{HO}_2^*$  с углеродом в твердой фазе.

вании поверхности катализатора, энергетически более выгодно в этом взаимодействии, чем радикала  $\text{HO}_2^*$ .

На основе расчетов методами химической термодинамики температурной зависимости равновесного состава реакции взаимодействия радикала  $\text{HO}_2^*$  с твердым углеродом сделано предположение о возможном его роли в снижении образования кокса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Н.И. Синтетические каучуки. М., 1954.
- Butterbaugh J. Darrel, U., Spence Le Roy // U.S. Patent 2423681.1947.
- Лебедев С.В. Журн. орг. химии. 1931. Т. 3. С. 698.
- Tretjakov V.F., Talyshinsky R.M., Ilolov A.M., Maksimov A.L., Khadzhiiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 195.
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: "Академкнига", 2004. 577 с.
- Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинном, 2010. 496 с.
- Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: МГУ, 1976. 360 с.
- Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>. GAMESS v.7.1
- Гюльмалиев А.М., Малолетнев А.С., Магомедов Э.Э., Кадиев Х.М. // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 3.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.