

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

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

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

\*E-mail: [Gyulmaliev@ips.ac.ru](mailto: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 Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. 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  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  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 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 –  $\Delta H$  (ккал/моль) – энтальпия,  $\Delta S$  (кал/моль К) – энтропия и  $\Delta G$  (ккал/моль) – энергия Гиббса – реакций ДМЭ и ЭС [6], а также реакции превращения ДМЭ в ЭС:

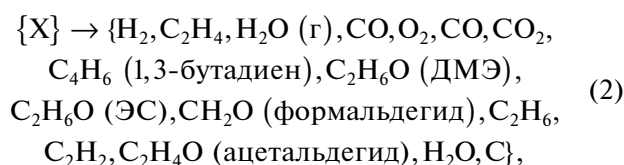


Из данных табл. 1 видно, что в температурном интервале  $T = 298\text{--}1000$  К значения термодинамических функций реакции (1) существенно не меняются. По величине  $\Delta H_p$  и  $\Delta G_p$  реакция (1) экзотермична и направлена в сторону образования этилового спирта.

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  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  в зависимости от температуры реакции (1):  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  (ккал/моль) и  $S$  (кал/моль К)

$T, \text{K}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			Реакции (1)		
	$\Delta H$	$S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$S$	$\Delta G$	$\Delta H_p$	$\Delta S_p$	$\Delta G_p$
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 термоллиза), во втором – углерод исключали (модель частичного термоллиза). Результаты расчетов приведены на рис. 1. Как следует из рис. 1, температурная зависимость равновесных концентраций ДМЭ и ЭС практически не отличаются.

В модели полного термоллиза 1,3-бутадиев незначительно образуется при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$ , а в модели частичного термоллиза до температуры  $450^\circ\text{C}$  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  $E_{\text{elec}}$  – электронная энергия молекулы,  $ZPE$  – энергия нулевых колебаний,  $E_{\text{vib}}$  – колебательная энергия молекулы при температуре  $T = 298 \text{ K}$ ,  $E_{\text{rot}}$  – вращательная энергия,  $E_{\text{transl}}$  – 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  $\text{H}_2\text{O}$  (для сравнительного анализа): малликеновские 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

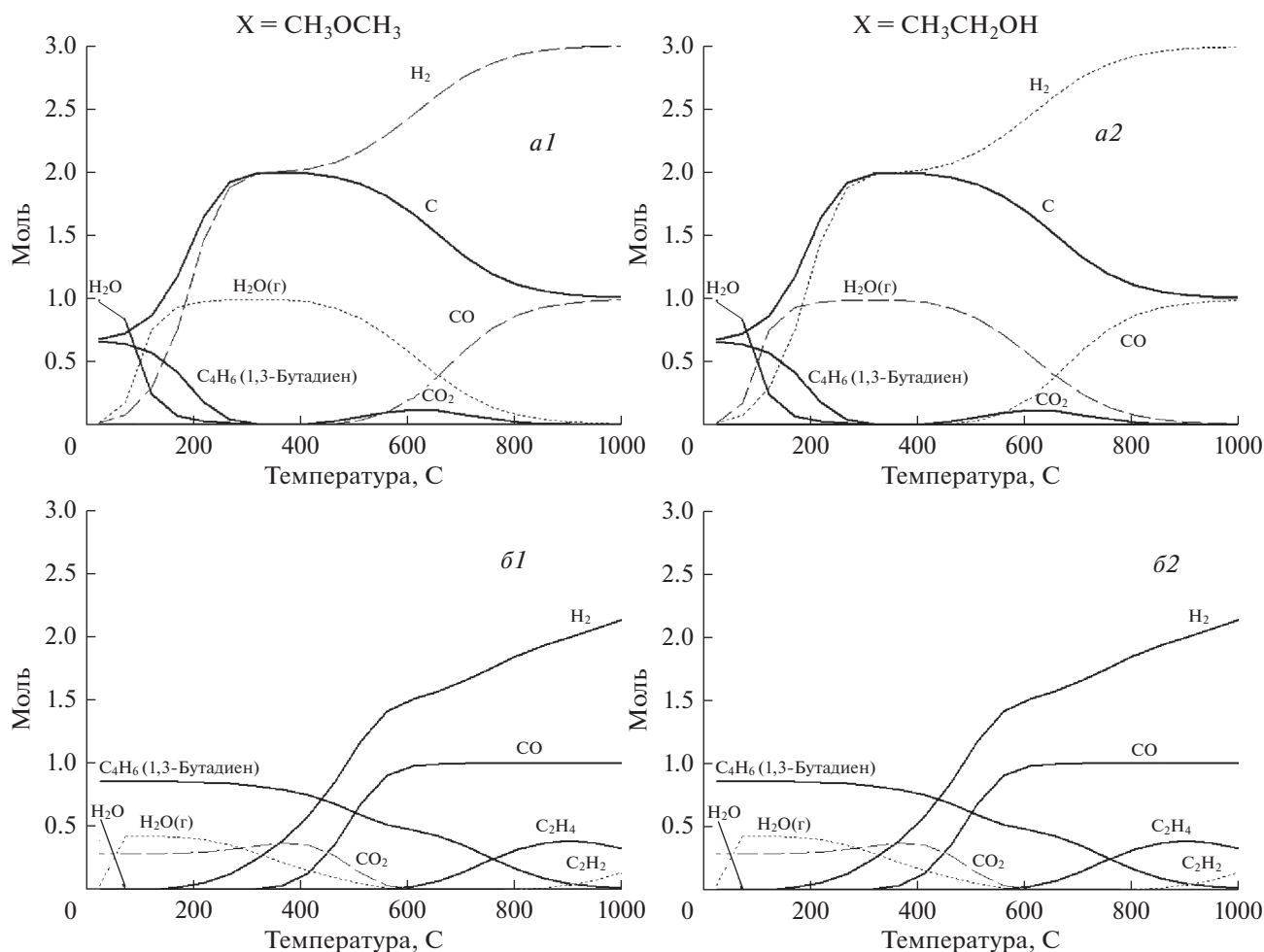


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава реакции (1) для случаев  $X = \text{CH}_3\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  в присутствии (а) и в отсутствие в продуктах углерода (б).

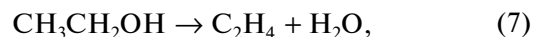
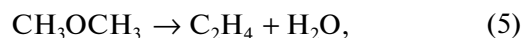
значениям  $E_n$  и  $E_{n+1}$  лучший донор и худший акцептор электрона, чем молекула ЭС. В табл. 3 приведены значения различных индексов реакционной способности [9, 10] молекул ДМЭ и ЭС:

- 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  $\eta$  молекула ДМЭ более стойка к химическим воздействиям;
- индекс электрофильности  $\omega$  у ЭС больше, чем у ДМЭ.

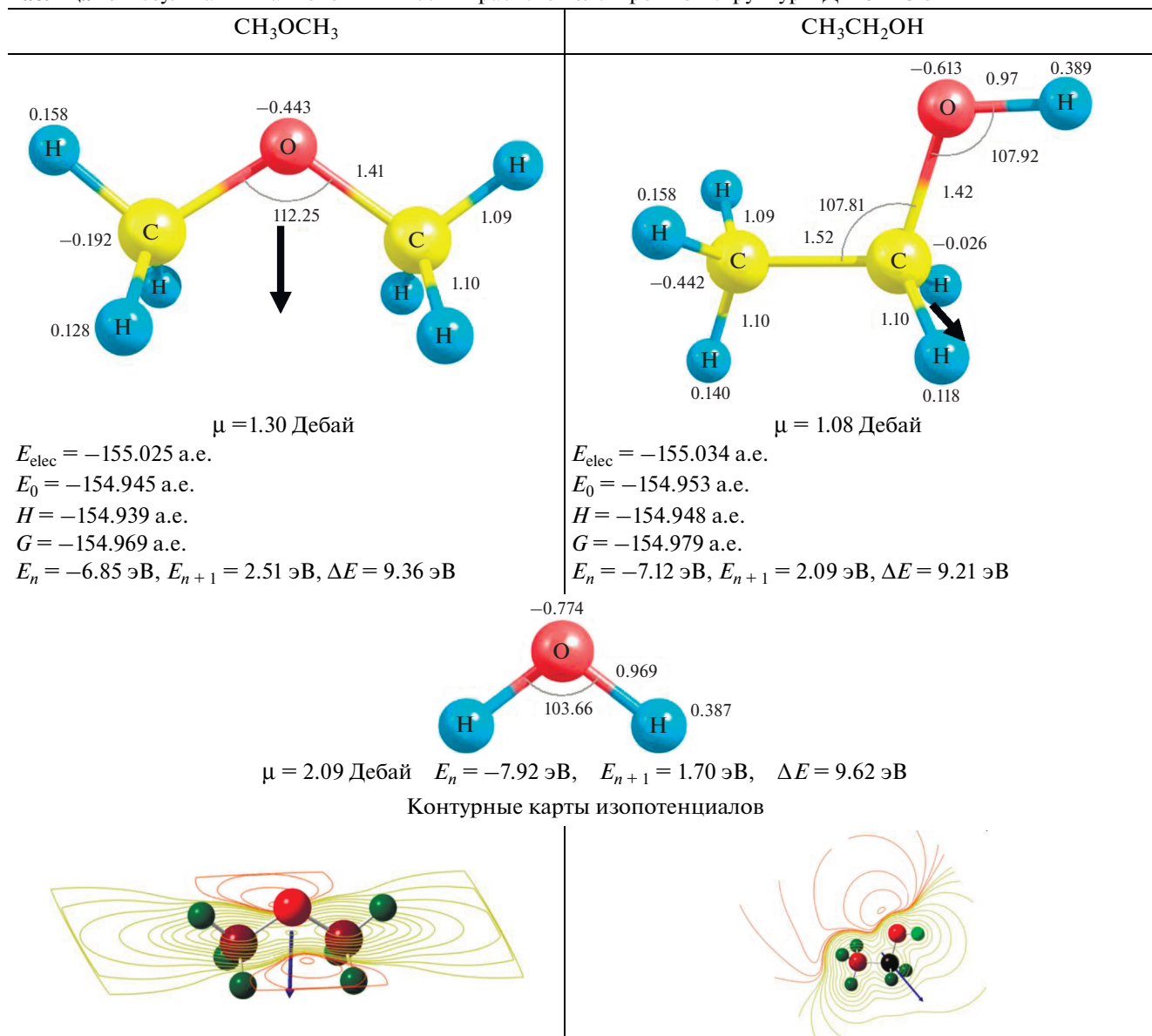
**Квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности элементарных актов превращения реагентов в продукты.** Для сравнительного анализа реакций превращения молекул ДМЭ и ЭС проводили квантово-химический расчет энергии потенциальной поверхности элементарных

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  $\text{H}_2\text{O}$  более вероятны, чем

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

с отрывом  $\text{H}_2$ ; 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]:

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

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:

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

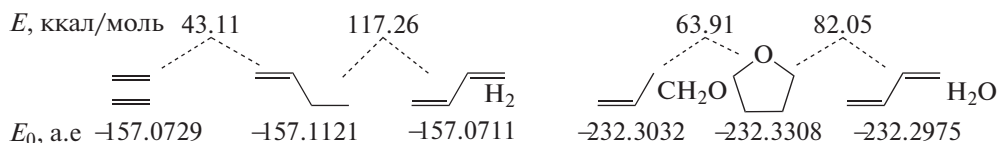
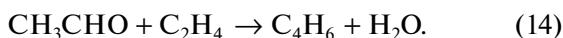
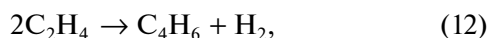
$$k_{-1}(T) = 2.08329 \times 10^{10} T e^{\frac{-56308.7}{T}}. \quad (11)$$

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  $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$  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  $CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4$  и  $CH_3CH_2OH \cdots Zn_4O_4$  (рис. 5):

Согласно данным рис. 5, комплекс  $CH_3CH_2OH \cdots Zn_4O_4$  на  $-25.3$  ккал/моль устойчивее, чем комплекс  $CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4$ . В обоих

Таблица 3. Индексы реакционной способности ДМЭ и ЭС

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

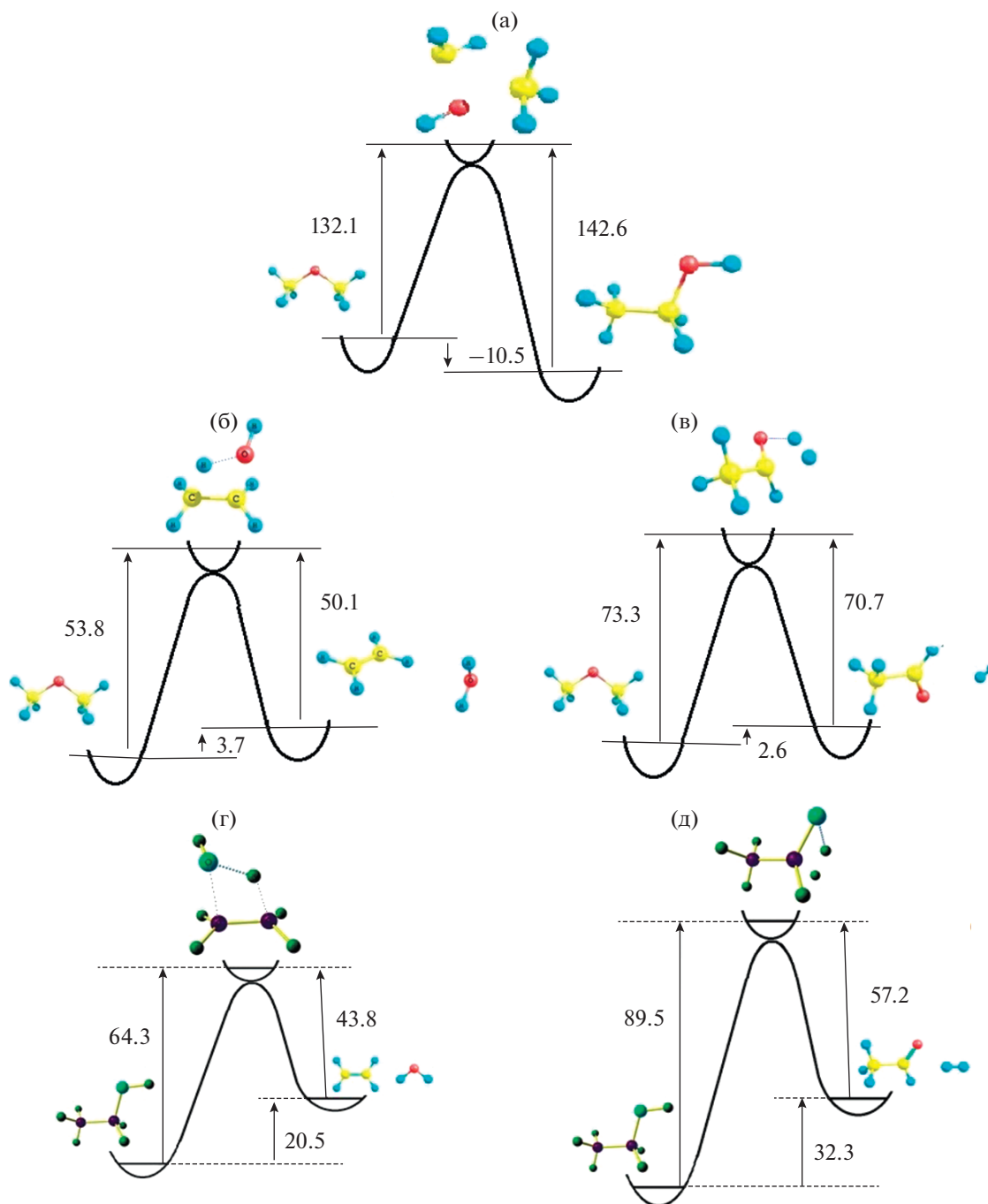
случаях, молекулы через атом кислорода с кластером образуют связь  $O-Zn$ . Эффективные малликовские заряды  $Q$  на молекулах и на кластере следующие:  $(Zn_4O_4)^{-0.17}(CH_3OCH_3)^{+0.17}$ ,  $(Zn_4O_4)^{-0.04}(CH_3CH_2OH)^{+0.04}$ , то есть ДМЭ более электронадонорна  $Q = -0.17$ , чем ЭС  $Q = -0.04$ . По данным рис. 5 при  $E_0(Zn_4O_4) = -7417.451$  а.е., энергия взаимодействия  $\Delta E_0$  ДМЭ и МС с кластером  $Zn_4O_4$  составляют:

$$\Delta E_0 = E_0(CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4) - [E_0(CH_3OCH_3) + E_0(Zn_4O_4)] = -28.3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta E_0 = E_0(CH_3CH_2OH \cdots Zn_4O_4) - [E_0(CH_3CH_2OH) + E_0(Zn_4O_4)] = -48.1 \text{ ккал/моль.}$$

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

Отметим, что результаты исследования электронной структуры комплекса  $CH_3OCH_3 \cdots Mg_4O_4$  оказались такими же, как и  $CH_3OCH_3 \cdots Zn_4O_4$ . 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:

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

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

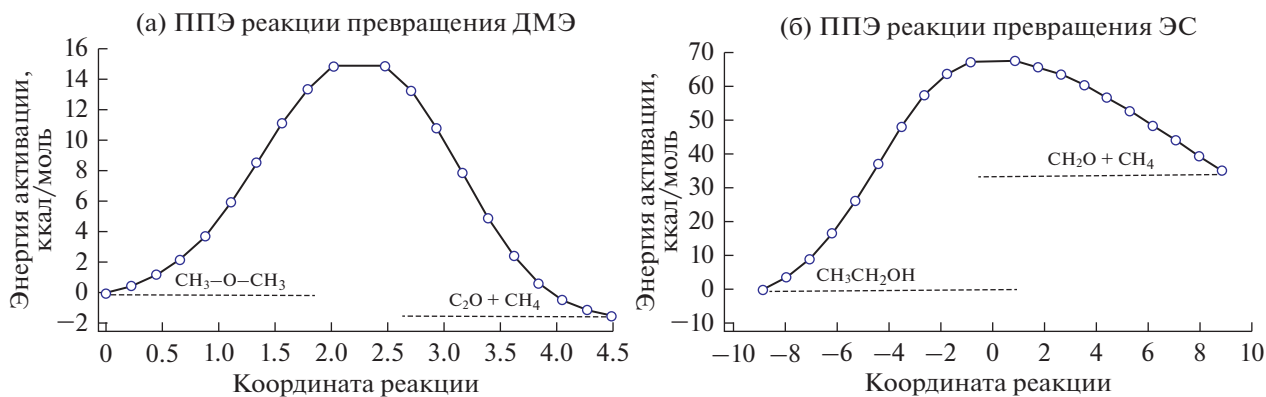


Рис. 3. Поверхности потенциальной энергии реакции превращения ДМЭ и ЭС.

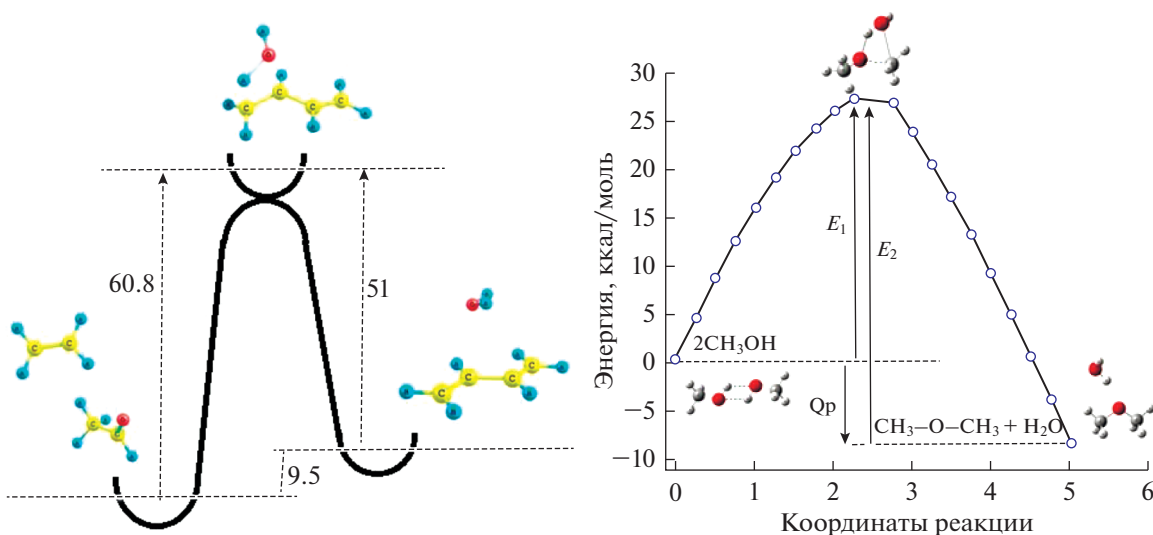


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии реакции  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (слева) и  $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$  (справа).

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

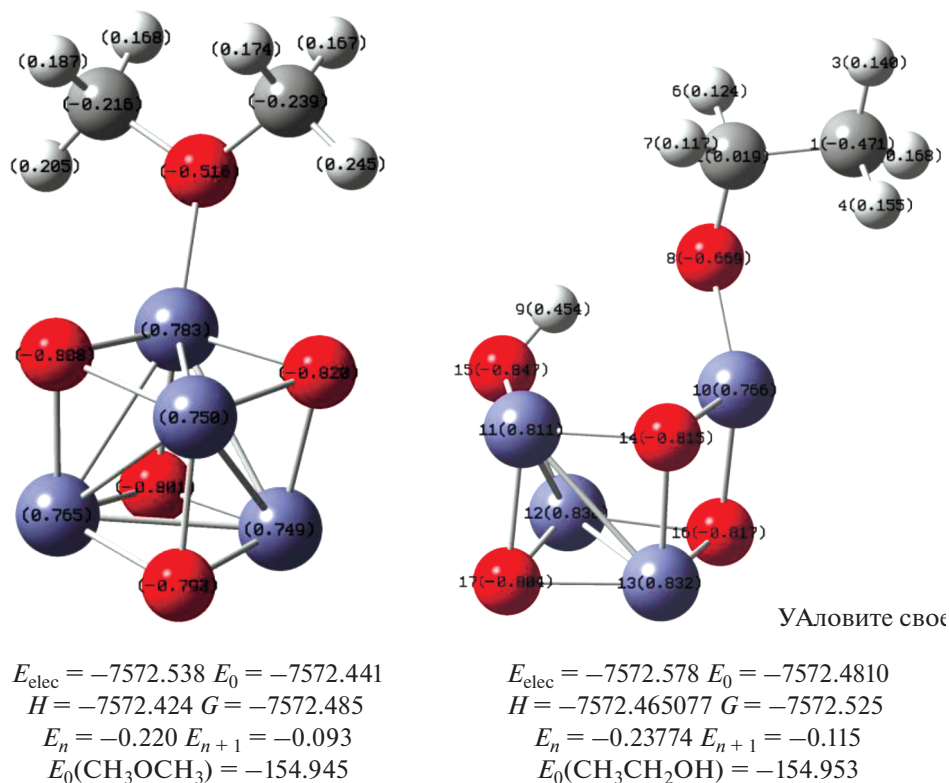
Приведенные данные показывают возможные взаимодействия между “заполненными” (донорными) НБО орбиталями Льюисовского типа и “пустыми” (акцепторными) не Льюисовского НБО типа. В результате таких взаимодействий за счет делокализации электронов квантово-химическая система получает дополнительную стабилизацию. 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:

- $\text{BD}$  – двухцентровая связывающая орбиталь;
- $\text{BD}^*$  – двухцентровая разрыхляющая орбиталь;
- $\text{LP}$  – заполненная одноцентровая орбиталь;
- $\text{LP}^*$  – 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  $\text{LP}^*(\text{Zn}_{13})$  и  $\text{BD}^*(\text{Zn}_{13}-\text{O}_{14})$ .

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  $\text{ZnO}$  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)\*

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH-Zn}_4\text{O}_4]$				
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. *Подиков 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.hscchemistry.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. *Welhold F. Landis C.R.* // Chem. Edu. Res. Pract. 2001. V. 2. № 2. P. 91.