

УДК 531:530.145



## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ ЭТАНОЛА

*В.Ф.Третьяков<sup>1</sup>, А.М.Гюльмалиев<sup>1</sup>, Р.М.Талышинский<sup>1</sup>,  
А.М.Илолов<sup>1</sup>, Г.О.Эзинкво<sup>1</sup>, А.Д.Будняк<sup>1</sup>, Э.Р.Бабаев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,  
<sup>2</sup>Институт химии присадок им. академика А.М.Кулиева НАН Азербайджана)

Квантово-химическим анализом, с учетом моделирования кинетики процесса превращения этанола, установлено, что медленной стадией в механизме образования дивинила через ацетальдегид является стадия образования ацетальдегида. Полученные результаты позволяют прогнозировать совершенствование каталитической системы путем подбора активных компонентов, подавляющих образование этилена и ускоряющих медленную стадию образования ацетальдегида.

**Ключевые слова:** дивинил, катализ, квантово-химический анализ, ИК-спектроскопия, кинетическая модель.

**E-mail:** ilolov2@gmail.com

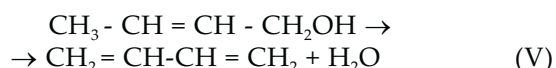
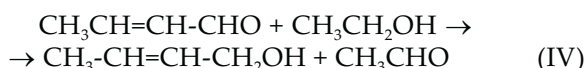
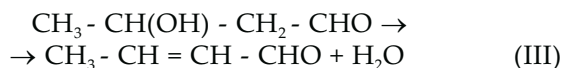
**DOI:** 10.5510/OGP20150400263

### Введение

Различные аспекты реакции получения дивинила, из-за его стратегической значимости, всегда находятся в поле зрения исследователей. Еще в 1926-1928гг. С.В.Лебедев на основании идеи В.Н.Ипатьева [1] разработал ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор для синтеза дивинила из этилового спирта по реакции [2]:



Исходя из механизма, предложенного Гориним – Нияме [3], считается, что эта реакция многостадийная и состоит из следующих этапов:



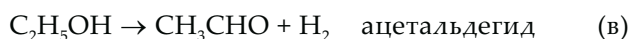
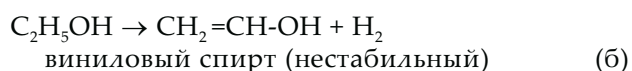
Согласно приведенной схеме реакция состоит из стадий дегидратации, дегидрирования и конденсации. Однако, поскольку наряду с дивинилом, превращение этанола сопровождается рядом других побочных продуктов, активный и селективный катализатор должен быть получен с учетом приведенного механизма. Первым промышленным катализатором, предложенным Лебедевым, являлась система, включавшая кислотный катализатор дегидратации – смесь глины

и диатомита, катализатор дегидрирования – электропроводящий оксид ZnO и основной оксид MgO – катализатор конденсации. Затем работали на ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. Позднее, в 40-х годах японцами был предложен катализатор MgO-SiO<sub>2</sub>, который в соответствии с патентом 1947 г. [4], подавляет этилен и ускоряет образование ацетальдегида, из которого образуется дивинил по классическому механизму Горина. Этот катализатор был усовершенствован в СССР, и цинковый (менее селективный) катализатор, был заменен на промышленный катализатор К-64, прототипом которого была MgO-SiO<sub>2</sub> композиция. Отметим, что наряду с целевым продуктом и этиленом образуются и другие побочные продукты. Известно, что димеризация этилена в бутилены термодинамически затруднена. Возможен также механизм, предложенный самим Лебедевым, когда этилен взаимодействует с ацетальдегидом с образованием дивинила. Вклад образования дивинила по механизмам с участием этилена был оценен нами в работе [5] кинетическим методом. Он не превышает 10-15% от селективности образования дивинила.

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. Дело в том, что параметры медленной стадии реакции этанола в дивинил, по определению, должны сыграть решающую роль в формировании промежуточных стадий, общей скорости процесса, следовательно, и для целенаправленного поиска эффективных катализаторов понижающих ее энергию активации. Целью

подбора катализатора является, как известно ускорение медленной (лимитирующей) стадии процесса [6].

Для выявления медленной реакции методами квантовой химии исследовали следующие реакции:



Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности в валентно-расщепленном базисе B3LYP/6-31g(d,p). Анализ энергетических профилей приведенных реакций проводился по результатам квантово-химических расчетов электронной структуры исходного этанола в основном состоянии и этанола в переходном состоянии. Для детализации термодинамических расчетов для основного и переходного состояния этанола приведены значения энергии нулевых колебаний  $E_{0v}$ , суммы электронных энергий и нулевых колебаний  $E_{эл} + E_{0v}$ , суммы электронных и термических энергий  $E_{эл} + E_{терм}$ , суммы электронных и термических энергий Гиббса  $G = E_{эл} + G_{терм}$ , а также колебательные спектры найденных переходных состояний, подтверждающих их соответствия к «истинному переходному состоянию» [7] согласно доказательству Маррела и Лейдлера [8] и значения констант скоростей реакций по уравнению:

$$k = \frac{k_B T}{hC} \exp\left(-\frac{\Delta_f G}{RT}\right)$$

$T$  - температура (К);

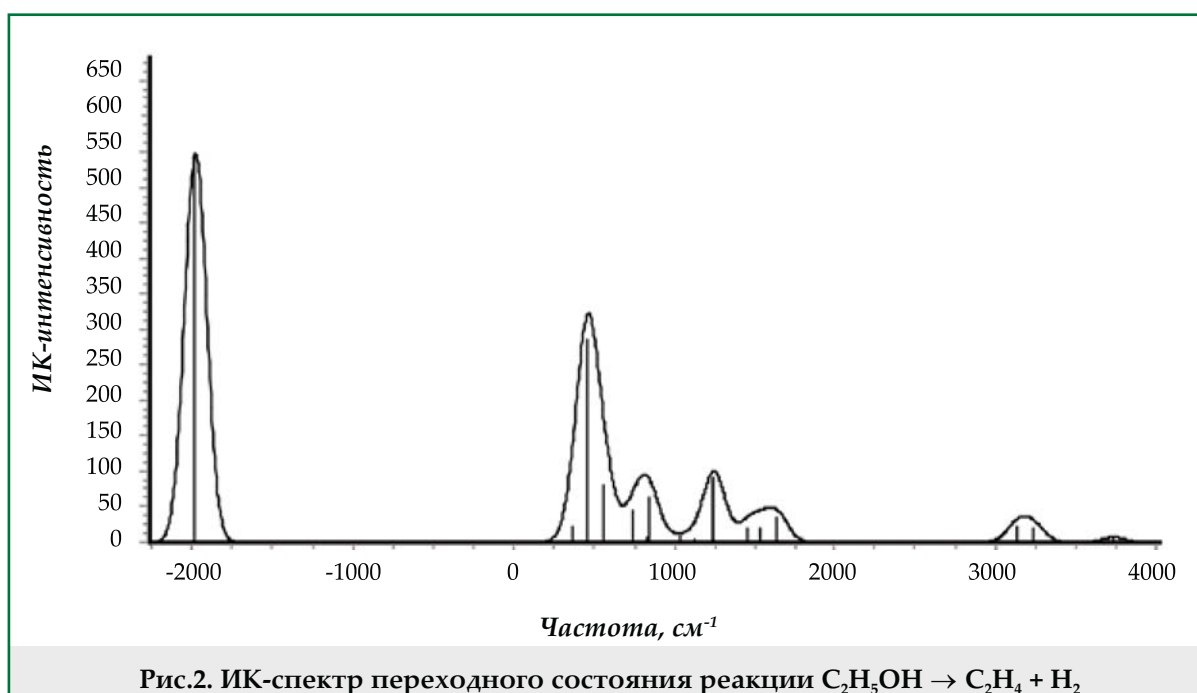
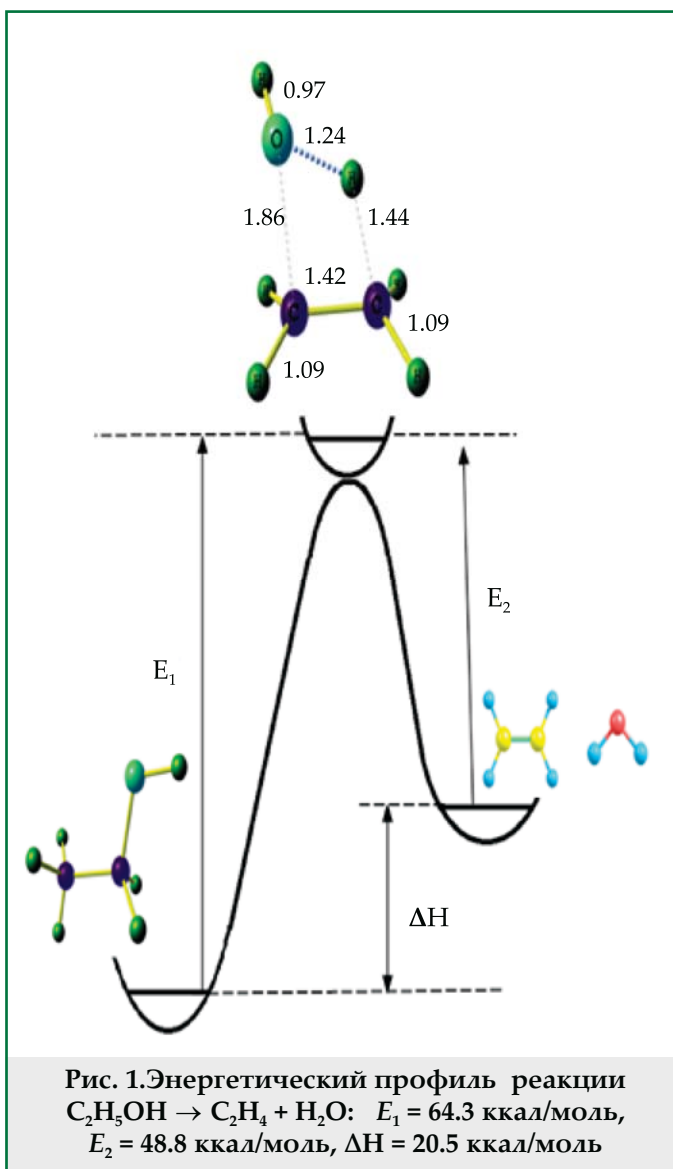
$\Delta_f G$  - энергия Гиббса переходного состояния;

$R$  - газовая постоянная;

$k_B$  - постоянная Больцмана;

$h$  - постоянная Планка;

$C$  - скорость света.

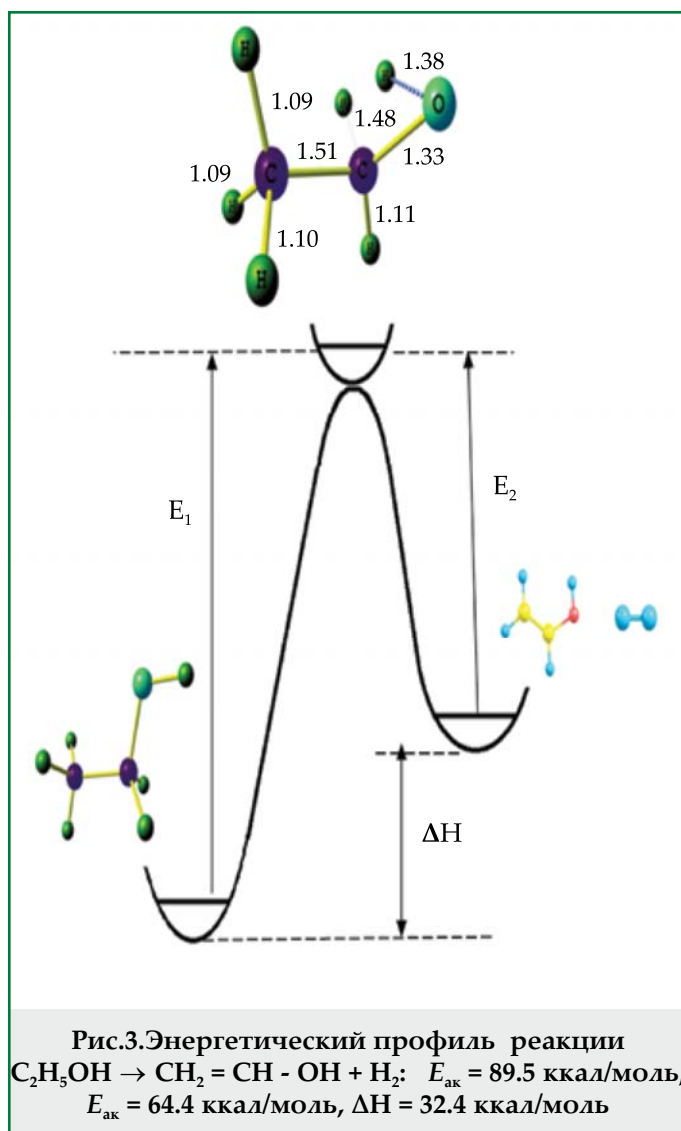


Энергетические характеристики реакции  $C_2H_5OH \rightarrow [C_2H_4 \cdots H_2O]$ 

Таблица 1

Энергия	Этанол	Переходное состояние	$\Delta = 627.5095(E_{П.С.} - E_{Этанол})$ , ккал/моль
$E_0$ , ккал/моль	50.3039	45.2834	-
$E_{эл} + E_0$ , а.е.	-154.9660	-154.8636	64.25697
$E_{эл} + E_{терм'}$ , а.е.	-154.9618	-154.8595	64.19422
$G = E_{эл} + G_{терм'}$ , а.е.	-154.9914	-154.8888	64.38247

Константа скорости реакции  $k_1 = 1.339 \cdot 10^{-45} \text{ c}^{-1}$

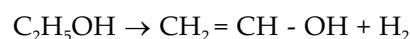
**Результаты квантово-химических расчетов**

Реакция  $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ .

Энергетические характеристики и энергетический профиль реакции приведены в таблице 1 и на рисунке 1 соответственно.

На рисунке 2 приведен ИК – спектр переходного состояния реакции дегидратации этанола. На спектре имеется одна частота с отрицательным значением, что свидетельствует о соответствии спектра к переходному состоянию.

Установлено (рис.3,4, табл.2,3), что переходные состояния в реакциях образования винилового спирта и ацетальдегида характеризуются близкими по значению энергетическими барьерами.

**Реакция образования нестабильного винилового спирта (изомера ацетальдегида):**

$$E_{ак} = 89.5 \text{ ккал/моль}, E_{ак} = 64.4 \text{ ккал/моль}, \\ \Delta H = 32.4 \text{ ккал/моль}$$

Судя по численному значению константы скорости образования винилового спирта, более предпочтительно образование ацетальдегида.

**Реакция образования ацетальдегида:**

Проведенные квантово-химические расчеты показывают, что реакция (а) превращения этанола с образованием этилена и воды энергетически

Энергетические характеристики реакции  $C_2H_5OH \rightarrow [CH_2 = CH-OH \cdots H_2]$ 

Таблица 2

Энергия	Этанол	Переходное состояние	$\Delta = 627.5095(E_{П.С.} - E_{Этанол})$ , ккал/моль
$E_0$ , ккал/моль	50.3039	42.96729	-
$E_{эл} + E_0$ , а.е.	-154.966	-154.8234	89.48285
$E_{эл} + E_{терм'}$ , а.е.	-154.9618	-154.8188	89.73386
$G = E_{эл} + G_{терм'}$ , а.е.	-154.9914	-154.8494	89.10635

Константа скорости реакции  $k = 1.007 \cdot 10^{-63} \text{ c}^{-1}$

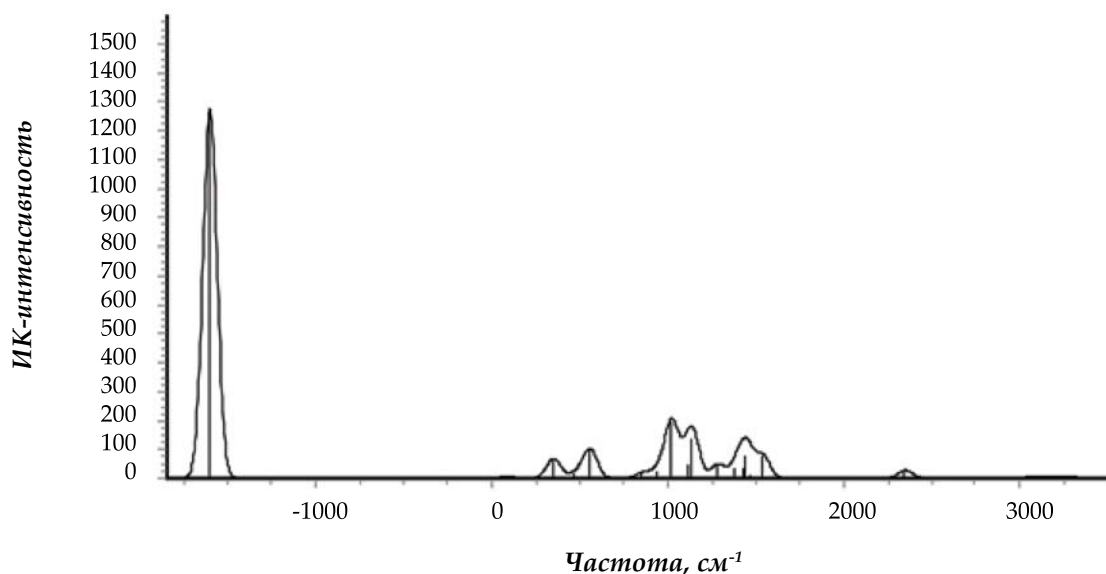


Рис. 4. ИК-спектр переходного состояния реакции  $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-OH + H_2$

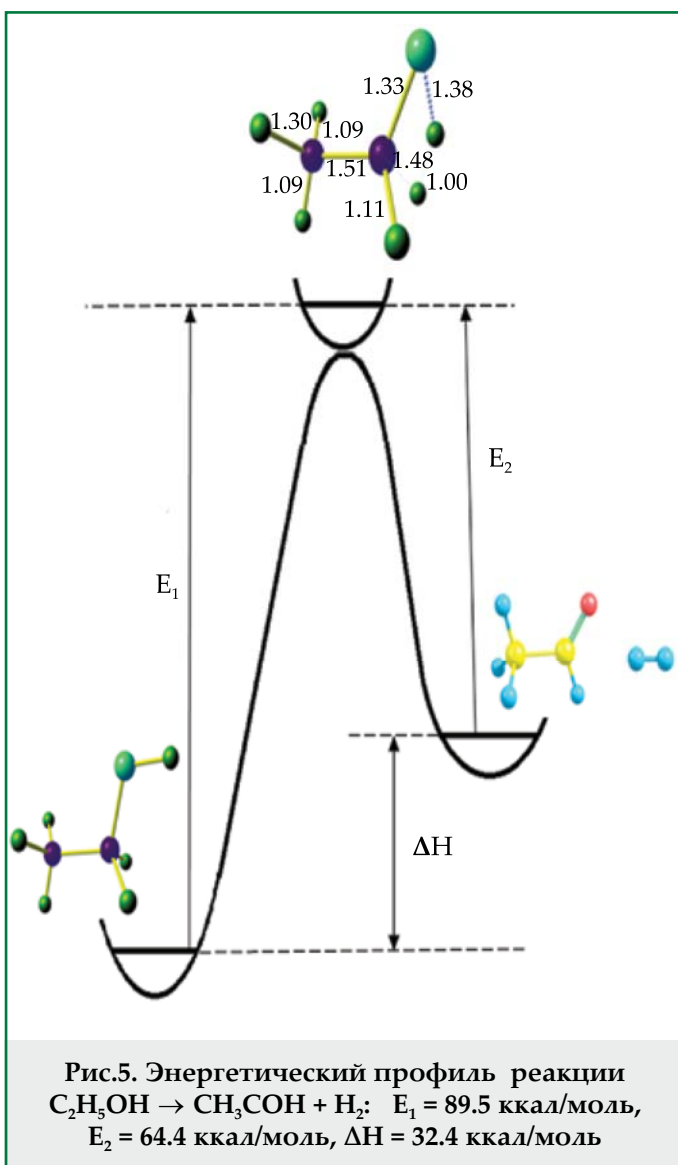


Рис.5. Энергетический профиль реакции  $C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH + H_2$ :  $E_1 = 89.5$  ккал/моль,  $E_2 = 64.4$  ккал/моль,  $\Delta H = 32.4$  ккал/моль

более предпочтительна ( $E_{ак} = 64.3$  ккал/моль,  $k = 1.339 \cdot 10^{-45} \text{ с}^{-1}$ ), чем реакции образования ацетальдегида и водорода ( $E_{ак} = 83.8$  ккал/моль,  $k = 6.591 \cdot 10^{-60} \text{ с}^{-1}$ ) и тем более, чем реакция с образованием винилового спирта и водорода ( $E_{ак} = 89.5$  ккал/моль,  $k = 1.007 \cdot 10^{-63} \text{ с}^{-1}$ ).

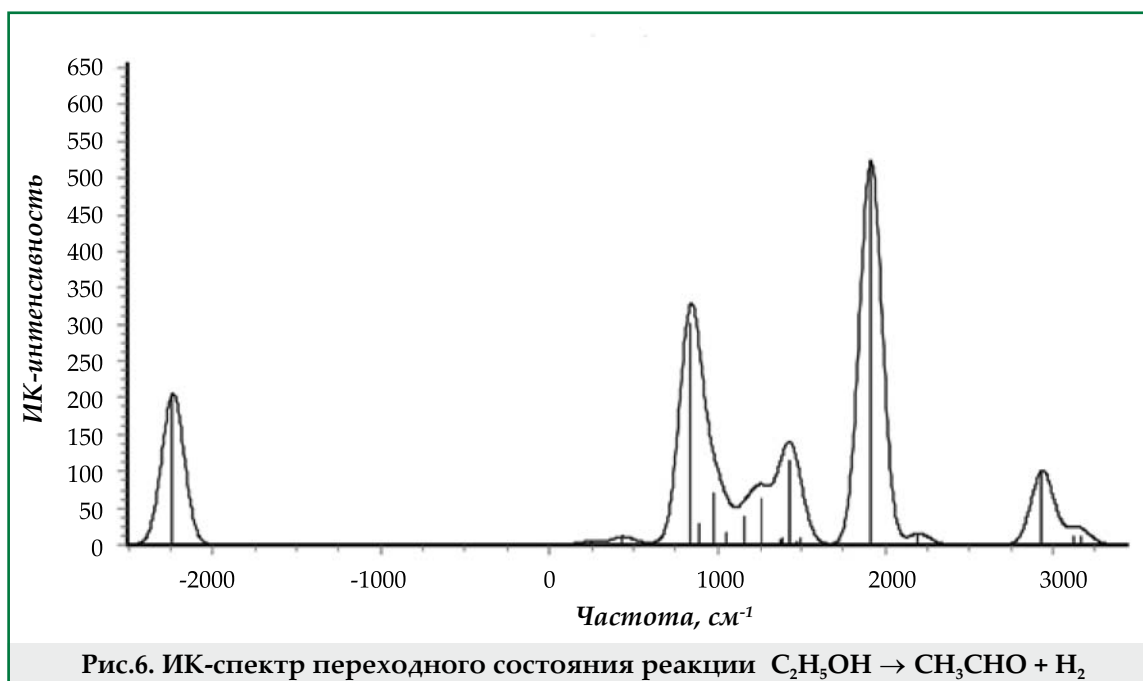
Полученные результаты квантово-химических расчетов согласуются с представлениями о механизме и позволяют уточнить медленную, энергетически невыгодную кинетическую стадию, оценить переходное состояние в активированном комплексе и прогнозировать путь подбора эффективного катализатора превращения этанола в дивинил, связанный с подавлением реакции дегидратации и усилением реакции дегидрирования [9,10].

Таблица 3

Энергетические характеристики реакции  $C_2H_5OH \rightarrow [C_2H_4 \cdots H_2O]$ 

Энергия	Этанол	Переходное состояние	$\Delta = 627.5095(E_{П.С.} - E_{Этанол}),$ ккал/моль
$E_0$ , ккал/моль	50.3039	44.4022	-
$E_{эл} + E_0$ , а.е.	-154.9660	-154.8325	83.77252
$E_{эл} + E_{терм'}$ , а.е.	-154.9618	-154.8285	83.64702
$G = E_{эл} + G_{терм'}$ , а.е.	-154.9914	-154.8577	83.89802

Константа скорости реакции  $k = 6.591 \cdot 10^{-60} \text{ с}^{-1}$



## Литература

## References

1. В.Н.Ипатьев. Исследование термokatалитических реакций превращения спиртов в различные органические продукты //Журнал Русского физико-химического общества. -1901. -Т.33. -С.51
2. С.В.Лебедев. О получении дивинила непосредственно из спирта //Журнал органической химии. -1933. №3. -С.698.
3. С.И.Садых-заде, С.Д.Юльчевская. Дивинил. Б.: Азербайджанское государственное издательство, 1966.
4. D.J.Butterbaugh. Use of magnesia catalysts in the production of butadiene //Patent US 2423681, 1947.
5. V.F.Tretjakov, R.M.Talyshinkii, A.M.Ilolov et al. Initiated conversion of ethanol to divinyl by the Lebedev reaction //Petroleum chemistry. -2014. -V.54. -№3. -P.195-206.
6. С.Л.Киперман. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
7. О.В.Крылов. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига», 2004.
8. В.Г.Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинум, 2010.
9. В.Ф.Третьяков, Р.М.Талышинский. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов. М.: Издательство МИТХТ, 2012.
10. В.Ф.Третьяков, С.Н.Хаджиев, Р.М.Талышинский и др. Способ получения дивинила (варианты) //Патент РФ № 02459788, 2012.

1. V.N.Ipatev. Issledovanie termokatalticheskikh reakciy prevrasheniya spirtov v razlichnye organicheskie produkty //Zhurnal Russkogo fiziko-himicheskogo obshchestva. -1901. -Vol.33. -S.51
2. S.V.Lebedev. O poluchenii divinila neposredstvenno iz spirta //Zhurnal organicheskoy himii. -1933. №3. -C.698.
3. S.I.Sadyh-zade, S.D.Yulchevskaja. Divinil. B.: Azerbaidjanskoe gosudarstvennoe izdatelstvo, 1966.
4. D.J.Butterbaugh. Use of magnesia catalysts in the production of butadiene //Patent US 2423681, 1947.
5. V.F.Tretjakov, R.M.Talyshinkii, A.M.Ilolov et al. Initiated conversion of ethanol to divinyl by the Lebedev reaction //Petroleum chemistry. -2014. -V.54. -№3. -P.195-206.
6. S.L.Kiperman. Fundamentals of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya, 1979.
7. O.V. Krylov. Heterogeneous catalysis. M.: Akademkniga Publ., 2004.
8. V.G.Tsirelson. Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids. M.: Binom, 2010.
9. V.F.Tretjakov, R.M.Talyshinskij. Kinetics and dynamics of heterogeneous catalytic petrochemical processes. Moscow: MITHT Publishing house, 2012.
10. V.F.Tretjakov, S.N.Khadzhiev, R.M.Talyshinskij et al. Method of producing divinyl (versions) //RU Patent No. 02459788, 2012.

### Quantum chemical analysis of reactions in ethanol-divinyl process

*V.F.Tretyakov<sup>1</sup>, A.M.Gyulmaliev<sup>1</sup>, R.M.Talyshynsky<sup>1</sup>,  
A.M.İloloğlu, G.O.Ezinkwo<sup>1</sup>, A.D.Budnyak<sup>1</sup>, E.R.Babaev<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,

<sup>2</sup>Academician A.M.Guliyev Institute of Chemistry of Additives ANAS)

#### Abstract

Based on quantum chemical analysis, relying on simulation the kinetics of ethanol conversion process, it was found that the stage of acetaldehyde formation is the slow one in the mechanism of butadiene formation via acetaldehyde. The results allow predicting the improvement of the catalyst system by selecting the active components that inhibit ethylene formation and accelerate the slow stage of the acetaldehyde formation.

### Etanoldan divinilin alınması prosesindəki reaksiyaların kvant-kimyəvi analizi

*V.F.Tretyakov<sup>1</sup>, A.M.Gülmaliev<sup>1</sup>, R.M.Talışınskiy<sup>1</sup>,  
A.M.İloloğlu, Q.O.Ezinkvo<sup>1</sup>, A.D.Budnyak<sup>1</sup>, E.R.Babayev<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>REA-nın A.V. Topçiyev adına Neftkimya Sintezi İnstitutu,

<sup>2</sup>AMEA-ın akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu)

#### Xülasə

Etanolun çevrilmə prosesinin kinetikasının modelləşdirilməsini nəzərə almaqla, kvant-kimyəvi analiz ilə təyin edilmişdir ki, asetaldehid vasitəsilə divinilin əmələgəlmə mexanizmində ləng mərhələ asetaldehidin əmələgəlməsidir. Əldə edilmiş nəticələr etilenin yaranmasının qarşısını alan və asetaldehidin əmələgəlməsinin ləng mərhələsini sürətləndirən aktiv komponentlərin seçilməsi yolu ilə kataliz sisteminin təkmilləşdirilməsini proqnozlaşdırmağa imkan verir.