

УДК 541.128

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ

© 2024 г. А.Л. Максимов^а, А.М. Гюльмалиев^а, Х.М. Кадиев^{а*}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail:kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023

После доработки 21.06.2023

Принята к публикации 30.06.2023

Методами квантовой химии DFT b3lyp исследована электронная структура комплекса *n*-гексан с кластерами алюмосиликатов ZSM-5 и H-ZSM-5 в модели «супермолекула». Установлено, что в случае, когда заряд комплекса $q=0$ и окружение атома Al имеет тетраэдрическую структуру, водород, оторванный от *n*-гексана, образует H₂O с OH-группой от окружения Al. В случае, когда атом Al находится в тригональном гибридном состоянии sp^2 , являясь сильным кислотным центром льюисовского типа, он способен оторвать от изомера гидрид-ион водорода, который, присоединяясь к атому алюминия, меняет его гибридное состояние на sp^3 . Скорость реакций гидрокрекинга изомеров α в зависимости от размеров пор сопоставлены со скоростью в зависимости от электрофильности изомеров ω , вычисленной методом DFT b3lyp/6-311g(d,p). Показано, что зависимости α от параметра разветвления изомеров и от индекса электрофильности ω идентичны, при этом интерпретация результатов различается: в первом случае изменением размеров пор, во втором — электронным строением алюмосиликатов и самих изомеров.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, превращение изомеров гексана, кластеры алюмосиликатных катализаторов ZSM-5, индекс реакционной способности.

DOI: 10.31857/S0044453724020112, EDN: RCZZKK

ВВЕДЕНИЕ

Алюмосиликатные катализаторы широко применяются в различных промышленных процессах в нефтехимии и нефтепереработке. Для получения разветвленных алканов, которые используются в качестве октаноповышающих добавок к моторным топливам, используются процессы каталитического крекинга и алкилирования на алюмосиликатных катализаторах. Для снижения температуры застывания масел и дизельного топлива в нефтехимической промышленности используются процессы каталитической депарафинизации с применением цеолитных катализаторов. Особый интерес представляет то, что структурные особенности алюмосиликатных катализаторов позволяют модифицировать их с целью получения продуктов с прогнозируемыми свойствами [1–4].

Следует также отметить, что многообразие структур и свойств алюмосиликатных

катализаторов, обуславливающих различия механизмов химических реакций, протекающих при их использовании, осложняют интерпретацию результатов экспериментальных данных. При этом вопросы «причина — следствие» трактуются интуитивно, что приводит порою к противоречивым выводам.

Цель данной работы — анализ реакции изомеризации *n*-гексана на катализаторе ZSM-5 с применением методов квантовой химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экспериментальных данных использованы результаты работы [4] по исследованию скорости реакций гидрокрекинга изомеров гексана на катализаторе ZSM-5 в зависимости от их топологического параметра — степени разветвленности. Примечательно, что авторами с «осторожным оптимизмом» делается

вывод о том, что такая зависимость свидетельствует о роли размеров пор в структуре катализатора. В данной работе предпринята попытка провести анализ закономерности превращения изомеров гексана с позиции электронного строения алюмосиликатных катализаторов.

Для решения поставленной задачи применили пакет квантово-химических программ [5] с использованием методов теории функционала плотности DFT b3lyp в базисах 6-31g(d), 6-31g(d,p), 6-311g(d,p). Расчеты молекул и кластеров катализаторов проводили с оптимизацией всех геометрических параметров с подтверждением стационарности найденного минимума энергии отсутствием мнимых частот в колебательном спектре. Электронная структура комплексов (молекула алкана + кластер катализатора) исследовалась в приближении «супермолекулы».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квантово-химический расчет энергии взаимодействия гексана с поверхностью катализатора ZSM-5 проводился в кластерном приближении. Рассматривались адсорбция и хемосорбция изомеров гексана на поверхности катализатора по значению локального минимума энергии в модели «супермолекулы». Следует отметить, что физическая адсорбция, как и конденсация, не требуют энергии активации. Однако в таких узкопористых адсорбентах, как цеолиты, может наблюдаться медленное поглощение, скорость которого лимитируется не самим процессом адсорбции, а скоростью диффузии паров в узких порах [6]. При локальном взаимодействии молекулы с активным центром катализатора происходит хемосорбция, что позволяет в кластерном приближении достаточно успешно моделировать факторы, влияющие на активность катализатора, и прогнозировать направления его модификации [7]. Кластерное приближение имеет свои недостатки, одним из которых является вопрос замыкания граничных «висячих валентностей» на поверхности катализатора [8, 9]. Однако многие задачи в рамках кластерного приближения можно успешно решить, определив положение и характер активных центров поверхности по минимуму электронной энергии при фиксированном соотношении Si/Al с соблюдением правила Левенштейна.

Электронные структуры содалитовой ячейки T24 алюмосиликатов $\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ и $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ рассчитаны полуэмпирическим методом PM6 (рис. 1). Из результатов расчета видно, что наличие двух атомов алюминия в структуре $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ существенно влияет на энергию верхней занятой E_n - и нижней вакантной E_{n+1} -орбиталей, на величину малликовско-го заряда на атомах кремния $Q_{(-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)}$, мостиковых атомах кислорода $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)}$ и атомах кислорода гидроксильных групп $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{H})}$. При этом в их ИК-спектрах в положениях частот колебаний различной природы наблюдаются соответствующие изменения (рис. 1, а и б). Естественно, что при таком разнообразии в природе поверхностных атомов алюмосиликатных катализаторов реакции превращения алканов в их присутствии могут идти по разным механизмам, включающим радикальный, анион-радикальный, катион-радикальный, карбокатионный и карбоанионный.

Радикальный механизм в реакциях термолитиза осуществляется в основном при гомолитическом разрыве связей, а другие механизмы могут быть результатом электронно-донорных и электронно-акцепторных взаимодействий. Представляет интерес с применением современных квантово-химических методов выявить роль активных центров алюмосиликатных катализаторов в реакциях превращения алканов, определяемых поверхностными атомами и атомными группами типа Si и Al и соотношением Si/Al, их валентным окружением: мостиковый кислород $-\ddot{\text{O}}-$, протонированный мостиковый кислород $-\overset{\text{H}^+}{\ddot{\text{O}}}-$ и $-\ddot{\text{O}}\text{H}^-$ группы в различных положениях.

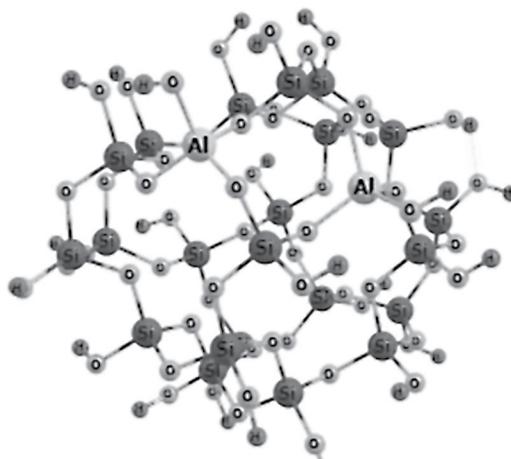
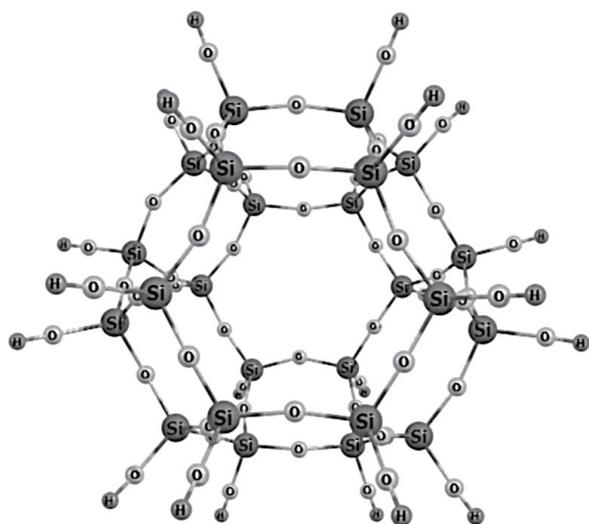
Рассмотрим роль окружения атомов Si и Al в их тригональном и тетрагональном гибридных состояниях в составе алюмосиликатов в реакциях каталитического превращения алканов. Для дальнейших рассуждений представлены электронные конфигурации валентных оболочек и гибридных состояний атомов Si и Al (табл. 1). При тетраэдрическом окружения атом Al может образовать три ковалентные связи и одну координационную связь за счет приобретенной извне электронной пары: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (заряд комплекса q при степени окисления входящих в комплекс атомов $q_{\text{Al}} = 3+$, $q_{\text{O}} = 2-$ и $q_{\text{H}} = 1+$ равен: $q = q_{\text{Al}} + 4q_{\text{O}} + 4q_{\text{H}} = -1$).

$\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$; sod (*t*-toc), T24

(a)

$\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$

(б)



$E_n = -9.75 \text{ эВ}$
 $E_{n+1} = -0.10 \text{ эВ}$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} = 0.66$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} \sim -0.34$ (-0.36)
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{H})} \sim -0.48$

$E_n = -9.93 \text{ эВ}$
 $E_{n+1} = -0. =]33 \text{ эВ}$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} \sim 3.1$
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)} \sim -1.6$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Al}-\text{o}-)} \sim 2.6$
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{H})} \sim -1.2$
 $Q_{(-\text{Al}-\text{O}-\text{H})} \sim -0.99$

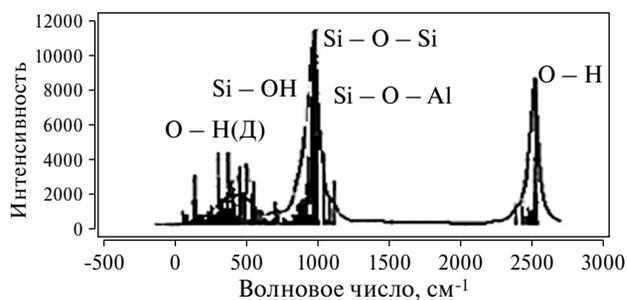
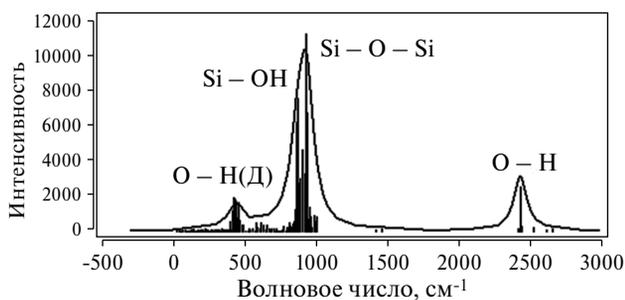


Рис. 1. Результаты расчета электронной структуры кластеров $\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ (а) и $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ (б).

Таблица 1. Электронные конфигурации валентных оболочек и гибридных состояний атомов Si и Al

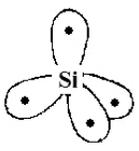
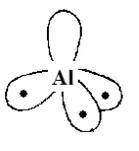
Атом	Электронная конфигурация	sp^3 - Гибридизация	Гибридные орбитали	Структура
Si	$[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{P}^2$	$te^1te^1te^1te^1$		$\text{Si}(\text{OH})_4$
Al	$[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{P}^1$	$te^1te^1te^1te^0$		$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Таблица 2. Расчет энергии атомизации $DE_{\text{ат}}$ молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ методом opt freq ub3lyp/6-31g(d,p)

Терм основного состояния атома	ϵ_i , а.е.	$\sum \epsilon_i$, а.е.	E_0 , а.е.	$\Delta E_{\text{ат}}$, ккал/моль	Заряды атомов $q_{\text{Si, Al}}$
$\text{Si}(^3P_0)$	-289.377	- 591.621	$[\text{Si}(\text{OH})_4]_{q=0, M=1}$ $E_0 = -592.934$.	823.9	+1.056
$\text{H}(^2S_{1/2})$	-0.500	- 469.051	$[\text{Al}(\text{OH})_3]_{q=0, M=1}$ $E_0 = -470.127$	675.2	+1.098
$\text{Al}(^2P_{1/2})$	-242.368	- 544.612	$[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2}$ $E_0 = -545.792$	740.5	+0.942
$\text{O}(^3P_2)$	-75.061	- 544.612	$[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=-1, M=1}$ $E_0 = -545.938$	832.1	+0.797

Примечание. $M=2S+1$ мультиплетность; S – полный спин; 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль.

Энергетическая устойчивость возможных структур окружения атомов Si и Al является одной из основных характеристик каталитических свойств алюмосиликатов. Устойчивость структур можно оценить по величине энергии их атомизации $DE_{\text{ат}}$, определяемой как энергии эндотермических реакций разложения молекул на атомы, находящихся в состоянии их основных электронных термов. При температуре $T = 0$ К вычислены значения энергии атомизации $DE_{\text{ат}}$ молекул алюмосиликатов по формуле:

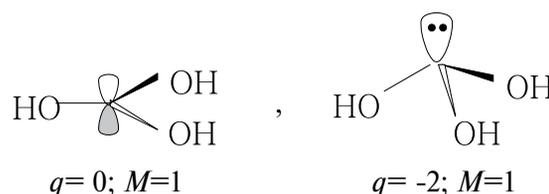
$$E_{\text{ам}} = \sum \epsilon_i - E_0.$$

Здесь и далее E_0 – электронная энергия атомов с учетом энергии нулевых колебаний; ϵ_i – энергия основного терма атома; M – мультиплетность терма.

Из результатов расчета следует, что молекула $\text{Si}(\text{OH})_4$ на 83.4 ккал/моль прочнее, чем $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2}$. Согласно реакции $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2} + e = [\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=-1, M=1}$ анион на $\Delta E = -91.6$ ккал/моль устойчивее, чем нейтральная молекула. Для сравнения также рассчитана величина $DE_{\text{ат}}$ для молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$ (табл. 2).

Сравнение малликеновских зарядов на атомах Si и Al в молекулах $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ показывает, что заряд $q_{\text{Si}} = +1.056$ больше, чем $q_{\text{Al}} = +0.797$ (табл. 2). Судя по значениям зарядов, атом кремния больше подвержен нуклеофильной атаке, чем атом алюминия. Кислородный атом в случае радикала $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ заряжен более отрицательно (-0.721), чем в $\text{Si}(\text{OH})_4$ (-0.597). Отметим, что в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ (плоская структура) атом Al имеет sp^2 , а после принятия

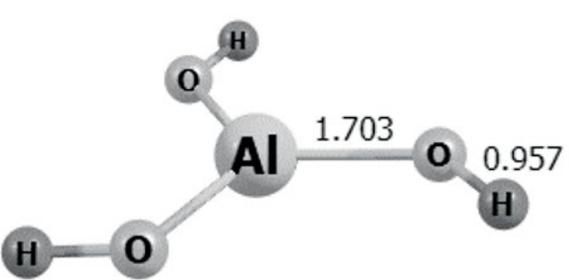
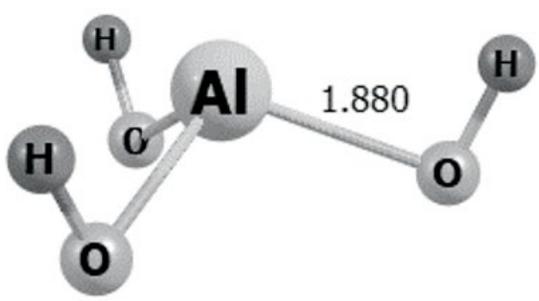
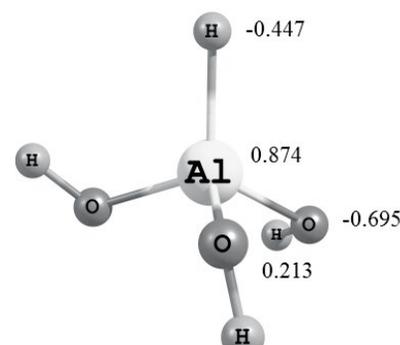
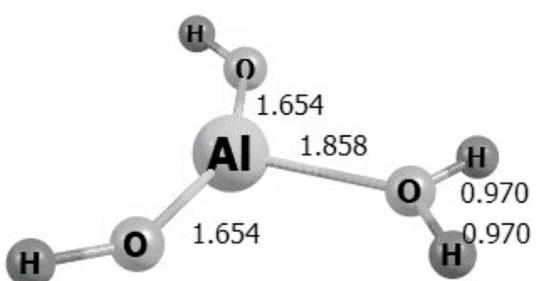
электронной пары на свободную $3P$ -орбиталь атома Al меняет гибридизацию на sp^3 и молекула $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ принимает тетраэдрическую структуру:



Структуры молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ оптимизированы по методу DFT b3lyp/6-311g(d,p) (табл. 3). В молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ атом Al является кислотным центром типа Льюиса, а в молекуле $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ – основным центром. В молекуле $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ связи Al–O длиннее, чем в $\text{Al}(\text{OH})_3$. Представляют интерес реакции присоединения к $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидрид-иона водорода и протона. Оптимизированные структуры показывают, что в первом случае гидрид-ион атакует атом Al, образуя тетраэдрическую структуру, а во втором протон присоединяется к атому кислорода и образуется плоская структура, которая на -135.7 ккал/моль устойчивее. Отсюда следует вывод, что реакция присоединения гидрид-иона водорода к молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ на $DE_0 = -196.6$ ккал/моль выгоднее, чем присоединение протона.

Реакции превращения *n*-алканов изучали на примере гидрокрекинга гексана. По результатам экспериментальных данных гидрокрекинга изомеров гексана на катализаторе ZSM-5 отмечено, что важно определить, как селективность процесса превращения зависит от формы углеводорода, и поставлены вопросы [4]:

Таблица 3. Оптимизированные структуры молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3^{-2}$, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^+$

<p>$\text{Al}(\text{OH})_3; q = 0, M = 1$</p>	<p>$\text{Al}(\text{OH})_3^{-2}; q = -2, M = 1$</p>
 <p>$E_0 = -470.127029$ а.е. $E_n = -0.31038$ а.е. $E_{n+1} = -0.02178$ а.е.</p>	 <p>$E_0 = -469.9287$ а.е. $E_n = 0.2376$ а.е. $E_{n+1} = 0.336$ а.е. $\Delta E = 122.7$ ккал/моль</p>
<p>Реакция присоединения гидрид-иона водорода $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^-$</p>	<p>Реакция присоединения протона $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^+$</p>
 <p>$q = -1, M = 1$ $E_0 = -470.762268$ а.е.</p>	 <p>$q = 1, M = 1$ $E_0 = -470.439404$ а.е.</p>

• почему на некоторых цеолитах гидрокрекинг *n*-алканов селективен?

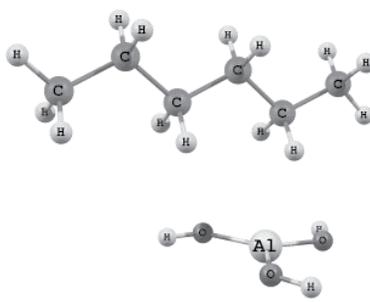
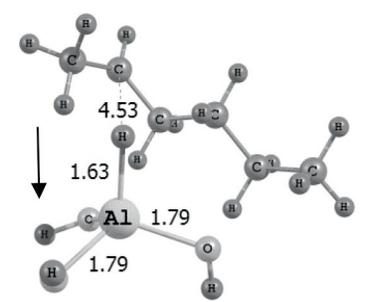
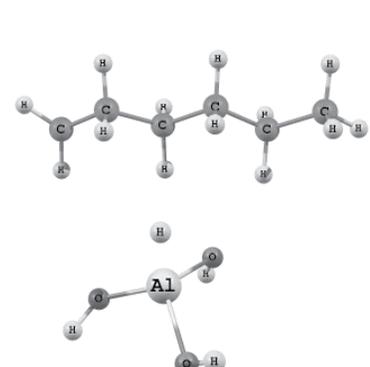
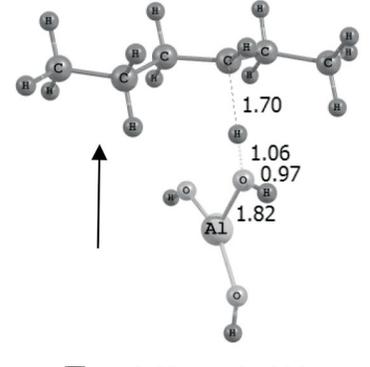
• почему некоторые цеолитные катализаторы крекинга активны в реакции депарафинизации, а другие катализаторы – в реакции изомеризации?

Справедливо отмечено, что «точный характер эффектов селективности является предметом некоторых дискуссий».

Для анализа механизма взаимодействия алканов со структурными фрагментами алюмосиликатов $\text{Al}(\text{OH})_x$ в качестве модели рассмотрены взаимодействия нейтральной молекулы, катиона и аниона *n*-гексана с молекулой $\text{Al}(\text{OH})_3$

(табл. 4). Результаты квантово-химических расчетов по методу DFT b3lyp/6-31lg(*d,p*) в модели «супермолекулы» показывают, что энергия адсорбции нейтральной молекулы *n*-гексана на $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет $DE(\text{адсорбции}) = -3.1$ ккал/моль, а в случае, когда заряд комплекса (*n*-гексан + $\text{Al}(\text{OH})_3$) равен $q = -1$, энергия образования комплекса составляет $DE_0 = 4.2$ ккал/моль. Водород, отщепленный от вторичного атома углерода *n*-гексана, координируется на $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}]^-$, а при отрыве водорода от первичного углеродного атома энергия образования комплекса составляет $DE_0 = 8.5$ ккал/моль. Следовательно, энергия отрыва водорода от первичного

Таблица 4. Результаты квантово-химического расчета взаимодействия анион- и катион-радикалов *n*-гексана с молекулой Al(OH)₃ (стрелками указаны направления переноса электронной плотности в комплексе молекула – катализатор)

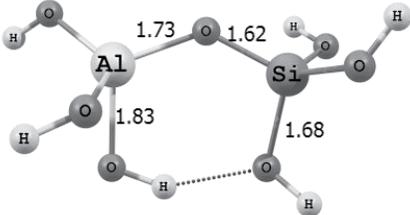
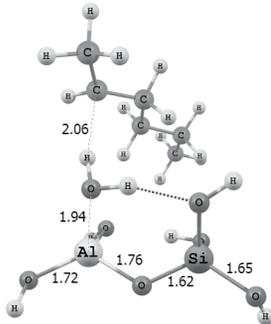
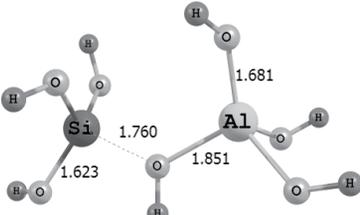
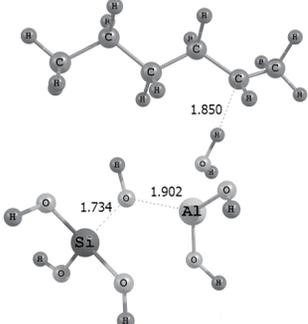
 <p> $E_0 = -707.097194$ а.е. $q = 0, M = 1$ $E_0(n\text{-C}_6\text{H}_{14}) = -236.965149$ а.е. $E_0[\text{Al}(\text{OH})_3] = -470.127029$ а.е. $\Delta E(\text{адсорбции}) = -3.1$ ккал/моль </p>	 <p> $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = -0.1435;$ $\sum q_i(\text{Cat}) = -0.8565$ $E_0 = -707.090525$ а.е. $q = -1, M = 2$ $\Delta E_0 = 4.2$ ккал/моль </p>
 <p> $E_0 = -707.083653$ а.е. $q = -1, M = 2$ $\Delta E = 8.5$ ккал/моль </p>	 <p> $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.1385;$ $\sum q_i(\text{Cat}) = 0.86148$ $E_0 = -706.781059$ а.е. $q = 1, M = 2$ </p>

углеродного атома *n*-гексана на 4.3 ккал/моль больше, чем от вторичного. В случае, когда заряд комплекса составляет $q = 1$, оторванный от вторичного атома углерода водород координируется на атоме кислорода Al(OH)₃, но при этом электронная плотность комплекса смещается к радикалу C₆H₁₃[•]. Таким образом, в зависимости от заряда комплекса при $q = -1$ осуществляется механизм с отрывом гидрид-иона от *n*-гексана с образованием карбокатиона, а при $q=1$ – отрыв протона с образованием карбоаниона *n*-гексана.

Результаты расчетов взаимодействия *n*-гексана со структурными моделями алюмосиликатов, выполненные методом b3lyp/6-31g(d) с оптимизацией всех геометрических параметров в модели «супермолекула» с зарядом, равным

$q=0$ и $q=1$, показывают, что в случае $q=0$, когда окружение атома Al имеет тетраэдрическую структуру, водород, оторванный от *n*-гексана с OH-группой окружения Al, образует H₂O. При этом атом Al меняет гибридизацию с тетраэдрической на тригональную (табл. 5). Следует отметить, что гидроксильные группы Si в аналогичной реакции не участвуют. Радикал *n*-гексана C₆H₁₃[•] имеет высокий положительный заряд $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.4569$, т.е. образуется карбокатион. Реакция экзотермическая $DE_0 = -17.7$ ккал/моль. В случае H-ZSM-5, когда «супермолекула» имеет заряд $q=1$, механизм отрыва водорода аналогичен случаю $q=0$, но отток электронной плотности происходит на радикал C₆H₁₃[•] и реакция более экзотермична, чем в первом случае: $DE_0 = -27.8$ ккал/моль.

Таблица 5. Результаты расчета энергии взаимодействия молекулы *n*-гексана с моделями поверхности алюмосиликатов

$\text{Si(OH)}_3\text{-O-Al(OH)}_3$ $q = 0; M=2$	$\text{Si(OH)}_3\text{-O-Al(OH)}_3 + n\text{-гексан}$ $q = 0; M=2$
 <p> $E_0 = -1062.316245$ $\text{H-C}_6\text{H}_{14}$ $E_0 = -236.895326$ </p>	 <p> $E_0 = -1299.239793$ а.е., $\Delta E_0 = -0.028222$ а.е. = -17.7 ккал/моль $\sum q_i (\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.4569$; $\sum q_i (\text{Cat}) = -0.4569$ </p>
$\text{Si(OH)}_3\text{-OH}^+\text{-Al(OH)}_3$ $q = 1; M=2$	$\text{Si(OH)}_3\text{-OH}^+\text{-Al(OH)}_3 + n\text{-гексан}$ $q = 1; M=2$
 <p> $E_0 = -1062.634308$ </p>	 <p> $E_0 = -1299.574005$ а.е., $\Delta E_0 = -0.044371$ а.е. = -27.8 ккал/моль $\sum q_i (\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.1480$; $\sum q_i (\text{Cat}) = 0.8520$ </p>

Таким образом, в случае, когда атом Al находится в тригональном гибридном состоянии sp^2 , он является сильным льюисовским кислотным центром и способен оторвать от изомера *n*-гексана гидрид-ион водорода, который, присоединяясь к атому алюминия, меняет его гибридное состояние на sp^3 .

Реакция отрыва водорода от алканов на алюмосиликатах зависит от заряда q комплекса [катализатор + алкан] и может идти по разным механизмам:

- в случае ZSM-5 отрыв водорода от нейтральной системы $q = 0$ происходит по радикальному механизму избирательно по слабым C–H-связям, атом водорода присоединяется

к -ОН-группе из окружения атома алюминия и образует H_2O и радикал $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$, который несет большой положительный заряд;

- в случае H-ZSM-5, когда заряд системы $q = 1$, реакция отрыва водорода аналогично случаю с ZSM-5, с той только разницей, что отток электронной плотности происходит от катализатора к радикалу $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$.

Можно допустить, что реакции превращения изомеров гексана на цеолитных катализаторах будут многостадийными. После первой эндотермической стадии реакции (адсорбции) стадия хемосорбции, протекающая с затратами энергии, является определяющей. В последующих стадиях реакции превращение изомеров

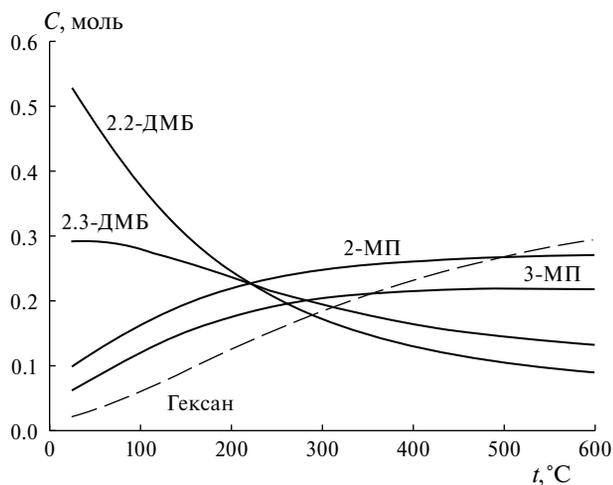


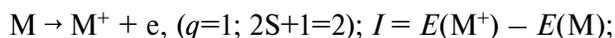
Рис. 2. Зависимости от температуры равновесных числа молей изомеров *n*-гексана при давлении $P=0.1$ МПа.

на поверхности катализатора будет зависеть от электронной структуры самих изомеров. Следовательно, реакционную способность изомеров в реакциях крекирования можно рассматривать как функцию и термодинамической устойчивости, и различных квантово-химических индексов реакционной способности самих изомеров.

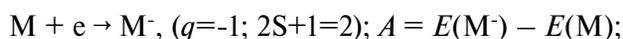
Результаты температурной зависимости равновесного состава 1 моля *n*-гексана при давлении 0.1 МПа при температуре ниже 200 °С показывают, что равновесные концентрации изомеров закономерно разнятся, а в области 300 °С они отличаются незначительно (рис. 2) [10]. Можно предположить, что в этой температурной области селективное превращение изомеров из-за термодинамических ограничений практически не осуществимо.

Так как цеолитные катализаторы в основном заряжены, для установления характера реакций превращения изомеров на них в зависимости от их электронного строения необходимо для каждого изомера рассматривать реакцию образования:

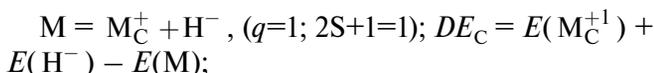
-катиона



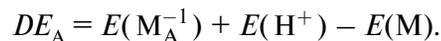
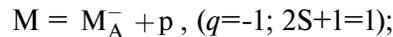
-аниона



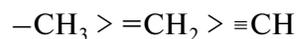
-карбокатиона



-карбоаниона



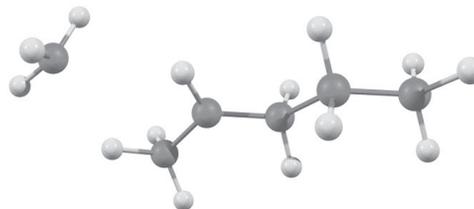
Полученные результаты по механизму превращения *n*-гексана на катализаторах ZSM-5 и H-ZSM-5 можно распространить и на другие алканы. При этом следует учитывать, что энергия отрыва водорода от алканов в ряду первичного, вторичного и третичного углеродного атома уменьшается [11]:



и отрыв водорода от атомов изомеров должен произойти избирательно по величине энергий связей, согласно приведенному ряду.

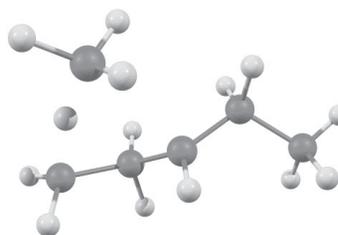
Ниже приведены энергии активации реакций превращения *n*-гексана изомеры и геометрия переходного состояния:

n-гексан \rightarrow 2-метилпентан;



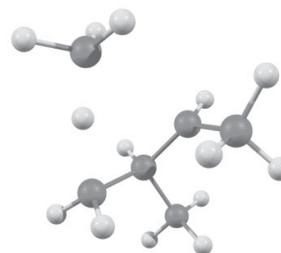
$$E_{ак} = 108.8 \text{ ккал/моль}$$

n-гексан \rightarrow 3-метилпентан;



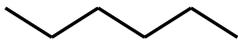
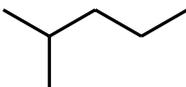
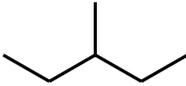
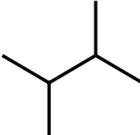
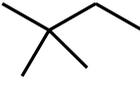
$$E_{ак} = 99.8 \text{ ккал/моль}$$

n-гексан \rightarrow 2,3-дметилбутан.



$$E_{ак} = 66.7 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 6. Относительная скорость крекирования изомеров гексана и индексы реакционной способности

№ п/п	Изомер C ₆ H ₁₄	$\alpha_{\text{эксп}}$	$-E_n$	E_{n+1}	ΔE_C	ΔE_A	Π	μ	$\langle R^{**2} \rangle$	V
1	 н-гексан	0.7	8.51	1.20	251	420	110.5	4.7	942	96.0
2	 2-метилпентан	0.39	8.50	1.14	237	414	82.5	3.8	854	88.1
3	 3-метилпентан	0.21	8.40	1.07	236	412	81.3	1.0	758	88.2
4	 2,3-диметилбутан	0.1	8.39	0.99	236	416	77.1	1.9	680	88.9
5	 2,2-диметилбутан	0.1	8.45	0.96	237	418	77.1	1.9	680	95.5

Приведенные данные показывают, что, во-первых, реакции изомеризации происходят с отрывом метильной группы и, во-вторых, судя по энергиям активации реакций, молекула *n*-гексана должна преимущественно превращаться в разветвленные изомеры.

В табл. 6 приведены экспериментальные данные зависимости скорости крекирования пяти изомеров от их степени разветвления [4]. Для анализа связи относительной устойчивости изомеров с их электронным строением также приведены вычисленные методом b3lyp/6-311g(d,p) энергии верхней занятой E_n (эВ) и нижней вакантной E_{n+1} (эВ) молекулярных орбиталей нейтральных изомеров, энергии образования карбоанионов DE_A (ккал/моль) и карбокатионов DE_C (ккал/моль), параметр пространственный электронный экстенд катион-иона $\langle R^{**2} \rangle$ (а.е.), характеризующий среднее значение пространственной протяженности потенциального поля молекулы, мольный объем V (см³/моль), поляризуемость Π , показывающая способность молекулы приобрести дипольный момент в электрическом поле, и дипольный момент m (Дебай). Из приведенных данных видно,

что с величиной $\alpha_{\text{эксп}}$ лучше коррелируют параметры: энергия нижней МО E_{n+1} , поляризуемость Π и электронный экстенд катион-иона $\langle R^{**2} \rangle$. Существенно отметить, что с мольным объемом V корреляция отсутствует.

На рис. 3а приведена зависимость $\alpha_{\text{эксп}}$ от степени разветвления изомеров [4], а на рис. 3б – от индекса реакционной способности – электрофильности ω (ккал/моль), вычисленной по формулам [12–14]:

$$\omega = \frac{1}{4} \frac{(E_n + E_{n+1})^2}{(E_{n+1} - E_n)}$$

Как видно, эти две зависимости почти идентичны. Предполагая, что изомеры с большим индексом электрофильности ω будут атаковать активные центры катализатора с отрицательным зарядом – атомы кислорода, можно предложить следующие схемы по месту атаки на катализаторах ZSM-5 (схема а) и H-ZSM-5 (схема б):

Из проведенного анализа следует, что в случае рис. 3а, попадание изомеров в реакционную зону зависит от степени их разветвления,

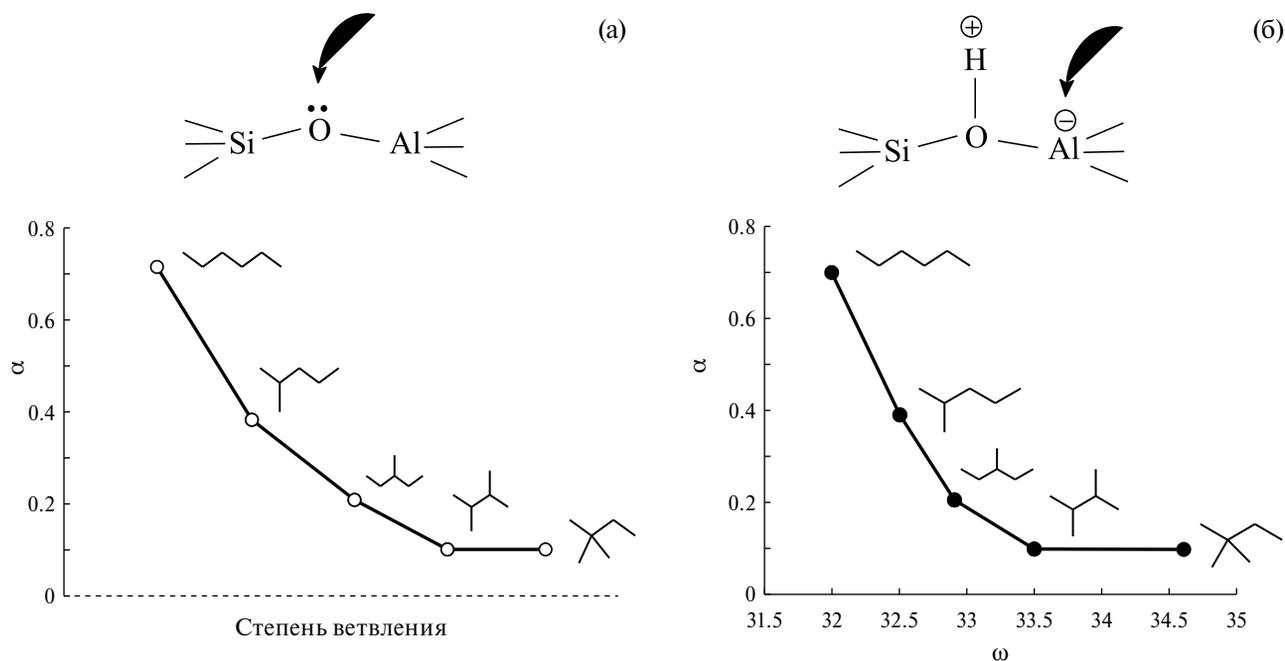


Рис. 3. Зависимости относительной скорости крекинга изомеров гексана: а – от степени ветвления [4]; б – от параметра электрофильности ω .

а, следовательно, и от размеров пор, а в случае рис. 3б, – от их электрофильности, то есть чем больше электрофилен изомер, тем сильнее он будет удерживаться электронодонорным центром катализатора и тем труднее будет попадать в реакционную зону крекирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что:

- с уменьшением энергии образования карбокатионов изомеров ΔE уменьшается относительная скорость реакции крекинга α . Это дает основание считать, что реакция крекинга изомеров гексана на цеолитных катализаторах протекает по карбокатионному механизму;
- идентичность зависимостей скорости гидрокрекинга изомеров от параметра разветвленности и от индекса электрофильности ω , с одной стороны, может означать взаимосвязь между топологическими индексами и электронным строением изомеров, с другой, разницу в интерпретации результатов, а именно: в первом случае скорость связывается с размерами изомеров и пор, а во втором – с электронным строением изомеров и алюмосиликатов. Следовательно, при моделировании скорости и селективности реакции крекинга изомеров

алканов на цеолитных катализаторах нужно исходить как из размеров пор катализатора, так и из индекса электрофильности изомеров;

- скорость реакции гидрокрекинга изомеров гексана лучше коррелирует с данными $\langle R^{*2} \rangle$ и потенциалами ионизации для карбокатионов, чем для нейтральных молекул. С ростом энергии сродства к электрону (с уменьшением энергии $n+1$) электрофильность ω повышается. Мольные объемы с параметрами разветвленности изомеров коррелируют в меньшей степени.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах М.: Химия, 1982. С. 280.
2. Боженков Г.В., Медведев Д.В., Рудякова Е.В., Губанов Н.Д. // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 2. С. 349. DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-349-359>.
3. Шкурюпатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И. // Нефтехимия. Т. 58. № 5. 2018. С. 529. DOI: 10.1134/S0028242118050155.

4. *Rigutto M.S., van Veen R., Laurent H.* // *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 168. 2007. P. 855.
5. *Granovsky A.A.* GAMESS. V. 7.1. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
6. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 520 с.
7. *Жидомиров Г.Ж., Чувылкин И.Д.* // *Успехи химии*. 1986. Т. LV. Вып. 3. С. 353. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1986v055n03ABEH003178>.
8. *Mikheikin I.D., Abronin I.A., Zhidomirov G.M., Kazan-sky V.B.* // *J. Molec. Catal.* 1977/78. V. 3. P. 435.
9. *Pelmenshchikov A.G., Zhidomirov G.M., Zamaraev K.I.* // *React. Kinet. Catal. Letters*. 1982. V. 21. P. 115.
10. *HSC Chemistry 6*. <http://www.hsc1chemistry.net>.
11. *Реутов О.А.* Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. С. 698.
12. *Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 9. P. 1922. DOI: 10.1021/ja983494x.
13. *Shubin L.* // *J. Chem. Sci.* 2005. V.117. № 5. P. 477. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02708352>.
14. *Ralph G.P.* // *Proc. Nati. Acad. Sci. USA*. 1986. V. 83. P. 8440.