

УДК 541.128

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТАНОМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ H-ZSM-5

© 2017 г. И. М. Герзелиев\*, Д. А. Шавалеев, А. М. Гюльмалиев

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

\*E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.12.2016 г.

Методами квантовой химии и химической термодинамики проведены расчеты энергетических характеристик реакции прямого алкилирования бензола этаном на катализаторе – немодифицированном цеолите в декарбонированной форме H-ZSM-5. Показано, что термодинамически реакция синтеза этилбензола из бензола и этана с небольшим выходом возможна при температурах ниже 400°C. Катализатор H-ZSM-5 значительно снижает энергию реакции образования бензильного и этильного радикалов.

**Ключевые слова:** бензол, этан, этилбензол, катализатор, ZSM-5, термодинамика, квантово-химические расчеты.

**DOI:** 10.7868/S0028242117030042

Производство этилбензола (ЭБ) среди многочисленных процессов нефтехимии занимает одно из ведущих мест и составляет более 40 млн т/год. В настоящее время в промышленности ЭБ получают в двухстадийном процессе, базирующемся на получении этилена, в основном пиролизом этана и дальнейшем каталитическом алкилировании бензола этиленом. Пиролиз – высокоэнергетический и капиталоемкий процесс. Реакция, в которой для алкилирования бензола использовался бы этан вместо этилена, могла бы исключить стадию получения этилена, тем самым существенно улучшая экономические характеристики процесса производства ЭБ. Одна из первых работ в этом направлении – сообщение академика Миначева Х.М. с сотрудниками [1]: при использовании немодифицированного цеолита типа пентасил в форме H-ЦВМ выход алкилароматических углеводородов составил 17%, а в случае бифункциональной формы цеолита пентасил–Pt/H-ЦВМ – до 30% (в расчете на исходный бензол). Однако следует отметить, что практическое применение одностадийного процесса осложнено ввиду низкой селективности реакции в отношении целевого продукта – этилбензола [2]. На данной стадии развития процесса более целесообразным представляется использование в качестве алкилирующего агента этан–этиленовой фракции (ЭЭФ) вместо этилена полимеризационной чистоты на немодифицированных цеолитах типа ZSM-5 в декарбонированной форме. Преимущества использования этан–этиленовой фракции:

- снижение энергозатрат по сравнению с использованием этилена полимеризационной чистоты – отсутствует необходимость разделения смеси этана и этилена после пиролиза, а также применения компрессора на подаче этилена в реактор алкилирования;
- увеличение межрегенерационного пробега катализатора за счет оптимально распределенного температурного профиля в реакторе при наличии этана в сырье;
- более высокая селективность (снижение образования диэтилбензолов по сравнению с процессом с применением чистого этилена).

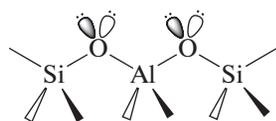
Первый гетерогенный катализатор, реализованный в промышленном масштабе в производстве ЭБ, был приготовлен на основе цеолита ZSM-5 [3]. Отличительная черта этого катализатора – осуществление реакции в газовой фазе, что для случая алкилирования бензола этан–этиленовой фракцией является наиболее приемлемым вариантом.

С учетом перспективности данного направления нами проведены термодинамические и квантово-химические расчеты энергетических характеристик реакции прямого алкилирования бензола этаном на катализаторе – немодифицированном цеолите в декарбонированной форме H-ZSM-5. Следует ожидать, что квантово-химическое моделирование реакции алкилирования бензола этаном на катализаторе H-ZSM-5 позволит оценить возможные механизмы реакции и найти пути целенаправленного воздействия на поверхность катализатора, с

целью обеспечения максимального выхода ЭБ и повышения селективности процесса. В этой связи интересно отметить работу [4], в которой с применением квантово-химического метода Density Functional Theory (DFT), в различных базисах, а также метода MP2, проведены прецизионные расчеты на “суперкомпьютере” для установления механизма реакции алкилирования бензола этиленом на трех кластерах катализатора H-ZSM-5: T5, T17 и T33. Рассмотрены три модели механизма: две из них — одностадийные модели, отличающиеся положением кислотного водорода, третья — двухстадийная модель, где протонирование этилена и образование связи C—C происходят одновременно и двухстадийно — через образование этильного интермедиата. Показано, что значения энергий адсорбции и активации зависят от размера кластеров. Энергия активации уменьшается с ростом размеров кластера; кроме того, ее экспериментальное значение хорошо воспроизводится с MP2-поправками при большом числе атомов в кластере.

Температурная зависимость термодинамических функций реакции прямого алкилирования бензола этаном  $C_6H_6 + C_2H_6 = C_8H_{10} + H_2$  (1): энтальпии ( $\Delta H$ ), энтропии ( $\Delta S$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) [5] показывает, что в температурном интервале 100–700°C значения термодинамических функций существенно не меняются, реакция эндотермическая  $\Delta H > 0$  (7.9–10.1) значение  $\Delta G > 0$  (8.2–7.2) высокое. Следовательно, реакция может идти с небольшим выходом.

Нами проведен квантово-химический расчет энергетических характеристик реакции синтеза ЭБ из бензола и этана на цеолитном катализаторе H-ZSM-5. Поскольку молекулы бензола и этана вступают в реакцию с отрывом водорода, то можно предположить, что активными центрами для этой реакции будут являться наиболее электроотрицательные атомы поверхности катализатора — атомы кислорода, валентные оболочки которых находятся в тетраэдрическом гибридном состоянии  $sp^3$ . Поверхность катализатора моделировали 3Т-кластерами, включающими два “активных” кислородных центра:



При расчете разорванные связи в кластере компенсировали атомами водорода. Кластер имеет открытую электронную оболочку из-за атома алюминия (мультиплетность  $M = 2$ ), поэтому все расчеты проводили квантово-химическим методом для открытых оболочек DFT UB3LYP/6-31d по программе GAMESS [6]. Систему “катализатор–молекула” рассматривали как “супермолекулу”.

Расчеты проводили с оптимизацией всех геометрических параметров супермолекулы. Соответствие точки стационарности к минимуму энергии, при оптимизации геометрических параметров молекул, определяли по положительности знаков частот всех нормальных колебаний.

На рис. 1 представлены оптимизированные структуры кластера катализатора ( $K$ ) и комплексов  $[K \cdots H]$ ,  $[K \cdots C_6H_6]$ ,  $[K \cdots C_2H_6]$ . Сравнение рис. 1а и 1б показывает, что при образовании комплекса  $[K \cdots H]$  геометрия  $K$  сильно меняется и активным центром для атома водорода является атом кислорода с межатомным расстоянием  $R_{(O-H)} = 0.969 \text{ \AA}$ . При образовании комплекса  $[K \cdots C_6H_6]$  (рис. 1в), молекула бензола через атом водорода координируется на атоме кислорода  $K$ , при этом расстояние  $O-H$  составляет  $R_{(O-H)} = 0.994$ , а  $C-H-R_{(C-H)} = 1.951 \text{ \AA}$ , тогда как в изолированной молекуле бензола  $R_{(C-H)} = 1.087 \text{ \AA}$  (рис. 1д). Образование комплекса  $[K \cdots C_2H_6]$  (рис. 1з) аналогично образованию  $[K \cdots C_6H_6]$ . Длины связей  $O-H$  и  $C-H$  соответственно составляют  $0.995$  и  $1.985 \text{ \AA}$ . В изолированной молекуле этана  $R_{(C-H)} = 1.096 \text{ \AA}$  (рис. 1е). Как следует из приведенных данных, в обоих комплексах  $[K \cdots C_2H_6]$  и  $[K \cdots C_6H_6]$  кислород катализатора “отнимает” водород от молекул бензола и этана. Представляет интерес величина зарядов атомов водорода, отрывающихся от молекул бензола и этана.

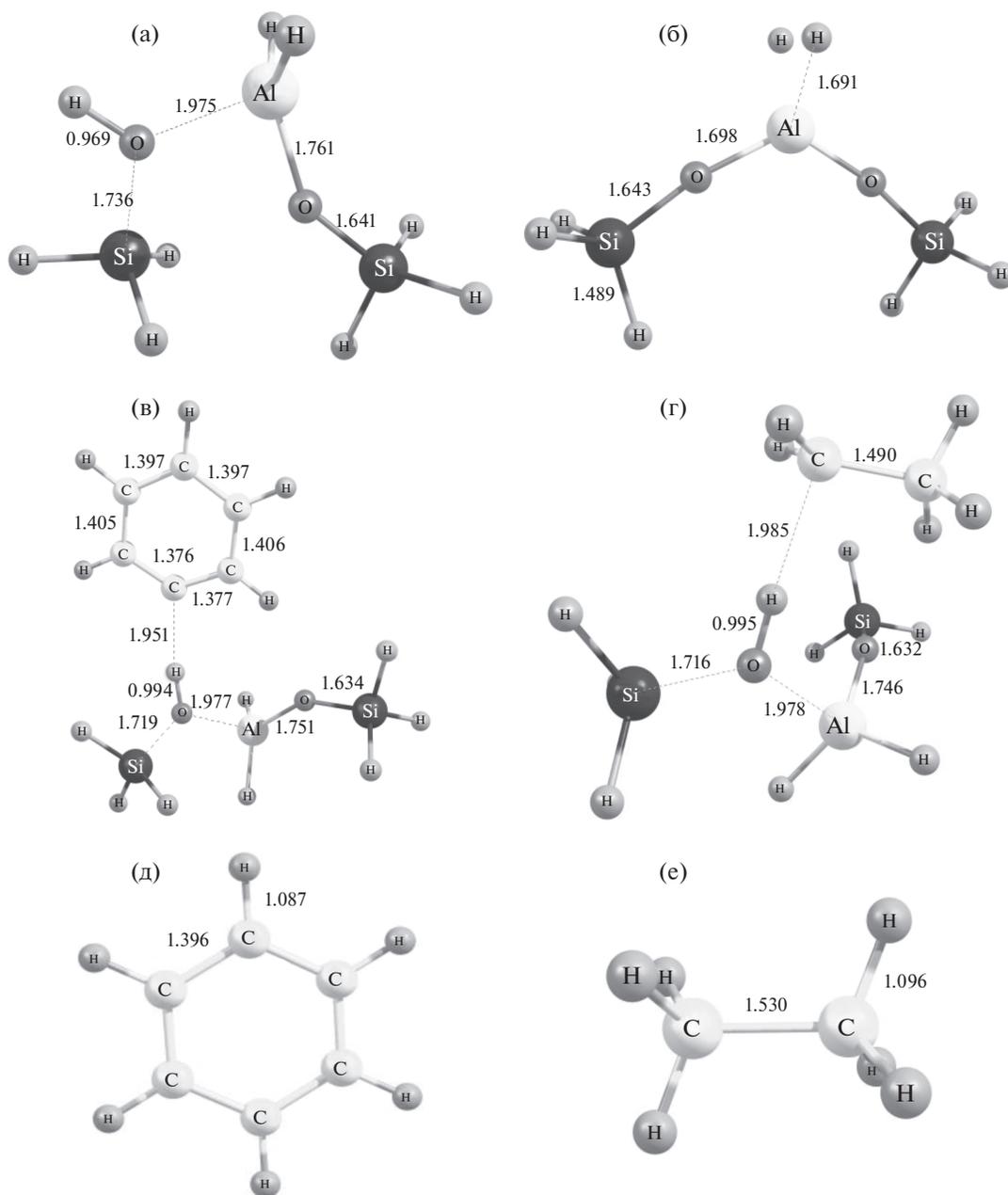
Результаты расчетов показывают, что при образовании комплексов заряды на атомах в  $K$  существенно меняются. После отрыва водорода полный заряд на остатках молекул составляет:  $Q(C_2H_5) = +0.539$  и  $Q(C_6H_5) = +0.530$ . Следовательно, водороды отнимались с зарядами:  $-0.539$  и  $-0.530$  соответственно. Близость по величине этих чисел и различия в структурах полученных радикалов показывает, что величина зарядов на атомах оторванных водородов зависят от свойств катализатора, который проявляет себя как электроноакцептор. Рассмотрим, как этот вывод согласуется с данными различных индексов реакционной способности “супермолекулы” [6]. Величины индексов реакционной способности соединений  $K$ ,  $[K \cdots H]$ ,  $[K \cdots C_2H_6]$  и  $[K \cdots C_6H_6]$ , вычисленные по формулам (2), приведены в таблице.

$$I = -E_{ВЗМО}, \quad A = -E_{НВМО},$$

$$\Delta E = E_{ВЗМО} - E_{НВМО}, \quad \chi = \frac{1}{2}(E_{ВЗМО} + E_{НВМО}),$$

$$\mu = -\chi, \quad \eta = \frac{1}{2}(E_{ВЗМО} - E_{НВМО}), \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{2\eta}, \quad \omega = \frac{\mu^2}{2\eta}.$$



**Рис. 1.** Межатомные расстояния в кластере катализатора “K” (а) и в комплексах [K...H] (б), [K...C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] (в), [K...C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] (г), [K...C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] (д), [K...C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] (е).

Энергия высшей занятой молекулярной орбитали  $E_{ВЗМО}$  и нижней вакантной  $E_{НВМО}$  играет важную роль в химической стабильности молекулы. ВЗМО обладает способностью отдавать электрон и НВМО – как акцептор электронов имеет возможность получить электрон. Ширина “запрещенной зоны” ( $\Delta E$ ) указывает на стойкость молекулы к возбуждению, абсолютная электроотрицательность – способность молекулы смещать к себе электронную плотность ( $\chi$ ); др. характеристики – электронный химический потенциал ( $\mu$ ), абсолютная химическая

жесткость ( $\eta$ ), мягкость ( $S$ ) и индекс электрофильности ( $\omega$ ) [7, 8].

Исходя из данных таблицы, можно отметить следующее:

- по значению дескриптора  $\chi$  катализатор наиболее электроотрицателен;
- при образовании комплекса электронный химический потенциал системы  $\mu$  выравнивается и происходит перемещение электронной плотности к молекуле с большим значением  $\mu$ ;

Значения индексов реакционной способности кластера катализатора, молекул этана и бензола

Индекс	К	КН	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
$E_{ВЗМО}$ , а.е.	-0.30228	-0.26002	-0.34002	-0.24629
$E_{НВМО}$ , а.е.	-0.16927	-0.02787	0.10478	0.00365
$I$ , эВ	8.23	7.08	9.25	6.70
$A$ , эВ	-4.63	-0.76	2.85	0.10
$\Delta E$ , эВ	3.62	6.32	12.10	6.80
$\chi$ , ккал/моль	147.95	90.33	73.81	76.13
$\mu$ , ккал/моль	-147.95	-90.33	-73.81	-76.13
$\eta$ , ккал/моль	41.73	72.84	139.56	78.42
$S$ , ккал/моль <sup>-1</sup>	7.52	4.31	2.25	4.00
$\omega$ , ккал/моль	$1.65 \times 10^5$	35145.12	12247.24	23188.34
$\Delta N_{\max}$ , ккал/моль	2224.66	778.18	331.87	609.18

• по величине  $\eta$  молекула этана наиболее жестка к химическим превращениям;

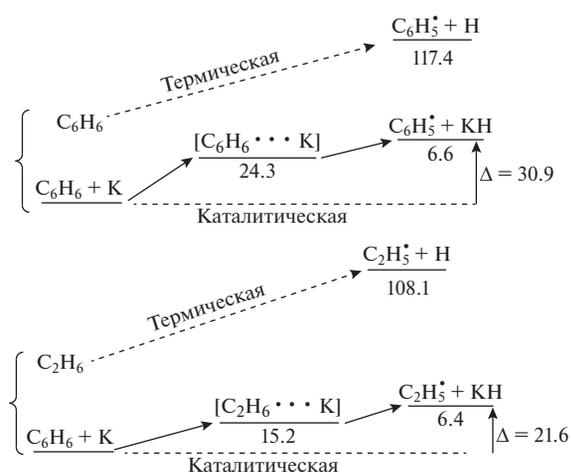
• по величине  $S$  катализатор наиболее мягкий и склонен к химическим реакциям;

• по величине  $\omega$  катализатор наиболее электрофилен (заряжен положительно) — склонен к атакам нуклеофила (отрицательно заряженным частицам). То есть электронная плотность перемещается от молекулы к катализатору, образуется комплекс с переносом заряда.

Электрофильный перенос заряда (ЭПЗ) между двумя молекулами I и II оценивается по формуле [7]:

$$\text{ЭПЗ} = (\Delta N_{\max})_{\text{I}} - (\Delta N_{\max})_{\text{II}} \quad (3)$$

$$(\Delta N_{\max})_{\text{I}} = -\mu_{\text{I}}/\eta_{\text{I}} \text{ и } (\Delta N_{\max})_{\text{II}} = -\mu_{\text{II}}/\eta_{\text{II}}.$$



**Рис. 2.** Энергетические схемы, вычисленные по значениям  $E_{\text{ХФ}}$  реакций термического и каталитического отрыва водорода от молекул бензола и этана, в ккал/моль.

При сближении двух молекул друг к другу, если ЭПЗ  $> 0$ , то электронная плотность перемещается от молекулы II к молекуле I, а если ЭПЗ  $< 0$ , то от молекулы I к молекуле II. Следовательно, если условно принять катализатор за молекулу I, а этан и бензол за молекулу II, то величина ЭПЗ  $> 0$ , электронный заряд должен перемещаться от этана и бензола к катализатору.

На рис. 2 по значениям  $E_{\text{ХФ}}$  построена энергетическая схема без энергий переходного состояния (также можно использовать и другие типы энергии, например,  $E$ ,  $H$  и  $G$ ) реакций термического и каталитического отрыва водорода от молекул бензола и этана, с образованием бензильного и этильного радикалов. Согласно данным рис. 3 энергия реакций термического разрыва связи C—H в молекулах бензола и этана, с образованием бензильного и этильного радикалов составляют 117.4 и 108.1 ккал/моль, тогда как на катализаторе энергии этих реакций составляют 30.9 и 21.6 ккал/моль соответственно.

Отметим, что все расчеты были выполнены с контролем положительности частот нормальных колебаний (см. рис. 3), т.е. выводы сделаны на основе данных полученных из минимума электронной энергии исследуемых систем.

Проведенный анализ показывает, что катализатор ZSM-5 существенно снижает энергию активации реакций образования фенильного и этильного радикалов. Однако выход ЭБ, в конечном итоге, будет определяться термодинамическими возможностями реакции.

На рис. 4а и 4б приведены температурные зависимости равновесных число молей компонентов реакций (I) и (II), вычисленные методами химической термодинамики [9].

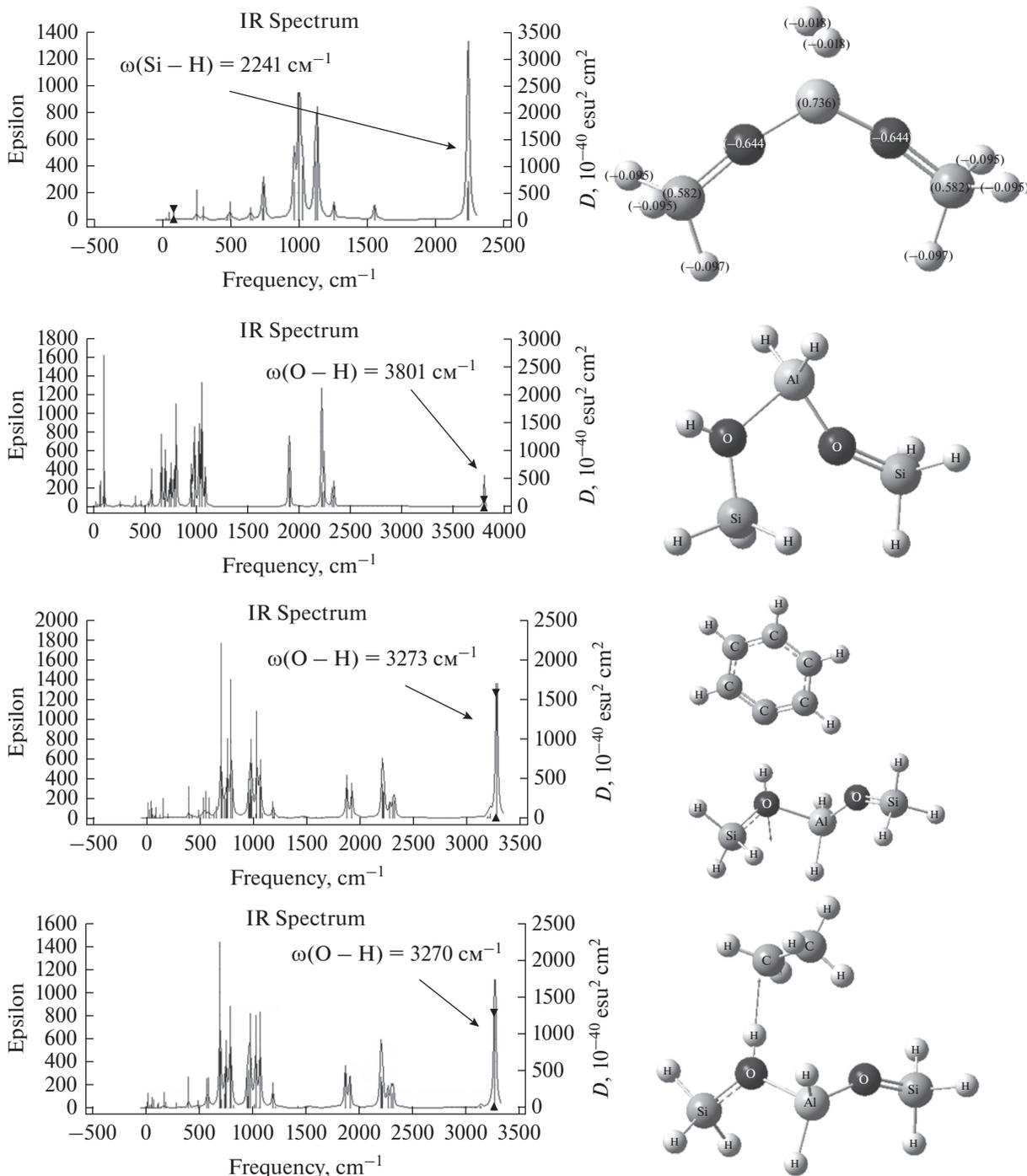
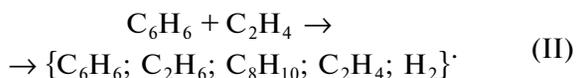
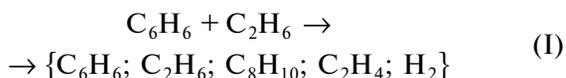


Рис. 3. ИК-спектры кластеров K, KN, и их комплексов [K...C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>], [K...C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>].



Сравнение рис. 4а и 4б показывает, что, во-первых, ЭБ образуется при относительно низких температурах и, во-вторых, изменение количе-

ства водорода в исходных компонентах (при замене этана на этилен) на выход этилбензола практически не влияет.

Таким образом, в результате квантово-химического и термодинамического моделирования установлено:

– реакция синтеза ЭБ из бензола и этана с небольшим выходом возможна при температурах

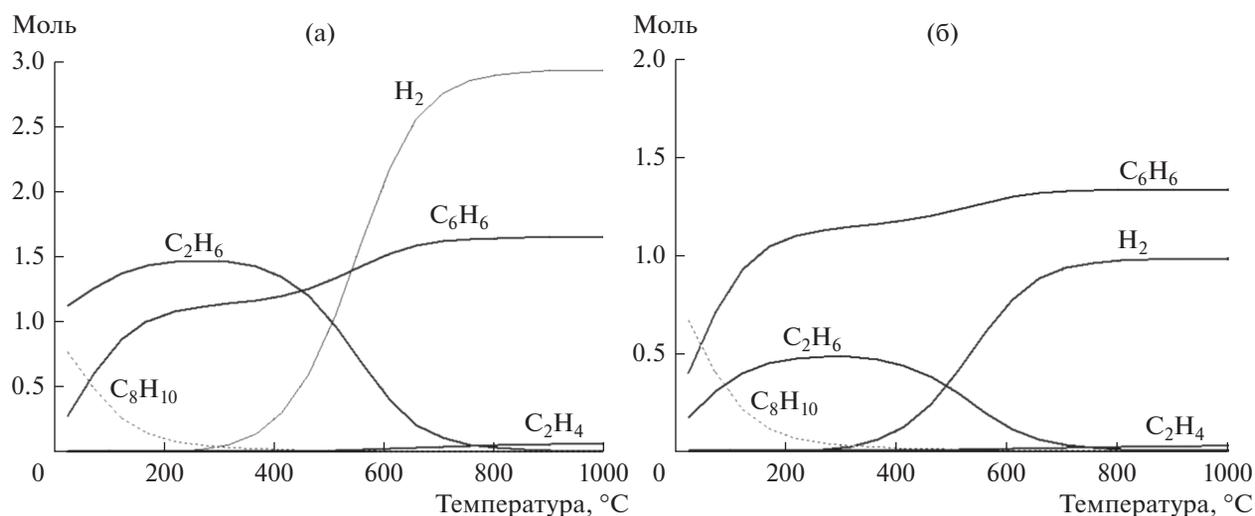


Рис. 4. Температурная зависимость равновесных число молей компонентов реакций: (I)-а и (II)-б.

ниже 400°C; при этом, с точки зрения термодинамики, замена этана на этилен на выход этилбензола практически не влияет;

— согласно результатам квантово-химических расчетов в роли активных центров катализатора ZSM-5 выступают “мостиковые” кислородные атомы, отнимая водород от молекул бензола и этана, что значительно снижает энергию реакции образования бензильного и этильного радикалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. 1983. Т. LII. Вып. 12. С. 1921.
2. Kato S., Nakagava K., Ikenaga N., Suzuki T. // Chemistry Letters. 1999. V. 28. № 8. P. 207.
3. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 1 (Gerzeliev I.M., Khadzhiev S.N., Sakharova I.E. [Petrol. Chem. 2011. V. 51. № 1. P. 39].
4. Hansen N., Bruggemann T., Bell A.T., Kei F.J. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 15402.
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
6. GAMESS v.7.1. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. Цирельсон В.Г. Квантовая химия молекулы, молекулярных систем и твердые тела. М.: БИНОМ, 2010. 496 с.
8. Pearson R.G. J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 6. P. 1423.
9. HSC Chemistry 6. <http://www.hsc!chemistry.net/>.