

УДК 66.09

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧАСТИЕМ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЛЬЮИСА И БРЁНСТЕДА

Назарова Галина Юрьевна<sup>1</sup>,  
silko@tpu.ru

Ивашкина Елена Николаевна<sup>1</sup>,  
ivashkinaen@tpu.ru

Мальцев Владислав Вячеславович<sup>1</sup>,  
vvm63@tpu.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** исследования обусловлена необходимостью разработки математического инструмента для оптимизации гетерогенного процесса каталитического крекинга, учитывающего как химические превращения широкого спектра групп углеводородов (разный тип сырья), так и стадии адсорбции, диффузии реагентов, превращений на поверхности катализатора, кислотных характеристик и размера пор катализатора. Исследование закономерностей переработки углеводородов с использованием методов квантово-химического моделирования с участием кислотных центров Льюиса или Брэнстеда позволяет количественно оценить термодинамические параметры адсорбции углеводородов, кинетические параметры стадий образования карбкатионов и крекинга на кислотных центрах различной природы, необходимых для разработки математической модели на базе механизма гетерогенной каталитической реакции.

**Целью** работы является выбор уровня квантово-химической теории и определение термодинамических и кинетических параметров адсорбции, образования карбениевых ионов и крекинга углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда.

**Методы:** методы квантово-химического моделирования для оптимизации молекулярной геометрии реагентов и продуктов реакций каталитического крекинга, расчета колебательных частот, термодинамических параметров адсорбции и каталитического крекинга углеводородов и гетероатомных соединений с участием кислотных центров Брэнстеда и Льюиса.

**Результаты.** Выбранный уровень квантово-химической теории позволил получить результаты, которые согласуются с закономерностями процесса и экспериментальной реакционной способностью углеводородов в реакциях крекинга на кислотных катализаторах. Определены термодинамические параметры адсорбции углеводородов  $C_6$ – $C_{16}$  и тиофенов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда. Установлено, что при крекинге гексана на кислотном центре Льюиса реакция лимитируется стадией образования карбениевого иона, энергия активации составила 281,3 и 277,2 кДж/моль для стадии образования гексил-2-катиона и крекинга соответственно. Энергия активации образования карбениевого иона из изогексана и алканов  $C_8$ – $C_{10}$  нормального строения и на кислотном центре Льюиса составила 257,6 и 279,2...277,9 кДж/моль, наиболее энергетически выгодным является образование карбкатиона из гексана на кислотных центрах Брэнстеда (76,59 кДж/моль). Результаты работы будут использованы при создании математической модели гетерогенного процесса на основе уравнений Лэнгмюра–Хиншельвуда.

### Ключевые слова:

каталитический крекинг, термодинамика, адсорбция, энергия активации, кислотные центры, квантово-химическое моделирование.

### Введение

Для глубокой переработки нефти на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) широко используется технология каталитического крекинга, позволяющая получать высококачественный компонент автобензина при переработке высокомолекулярного нефтяного сырья (как вакуумного газойля, так и остаточного нефтяного сырья) на цеолитсодержащих катализаторах.

Одним из способов повышения эффективности процессов переработки различного нефтяного сырья является использование математических моделей. На сегодняшний день наиболее детализированным подходом к моделированию процесса каталитического крекинга является «Single-event kinetic modeling approach». Такой подход включает учет химических превращений реагентов через элементарные стадии с участием карбкатионов на основе теории переходных состояний [1]. На сегодняшний день существует

необходимость в разработке математических инструментов для прогнозирования и оптимизации гетерогенного процесса каталитического крекинга, учитывающих как химические превращения широкого спектра групп углеводородов и гетероатомных компонентов, так и стадии адсорбции, диффузии реагентов, кислотных и структурных характеристик катализатора. Такая модель, с одной стороны, должна быть построена на основе фактических промышленных данных по эксплуатации установок, а с другой, учитывать основные фундаментальные физико-химические закономерности механизмов реакций, дезактивации катализаторов, макрокинетические факторы процесса каталитического крекинга. Для этого необходим глубокий анализ и детальное исследование термодинамики и кинетики гетерогенного процесса, включающего стадии адсорбции и образования карбкатионов.

Молекулярное моделирование, называемое атомистическим моделированием, – теоретическое направление в химии, описывающее химические свойства вещества и химические превращения на основе моделей, в которых эти свойства проявляются как следствие взаимодействия и движения частиц субатомного, атомного или молекулярного масштаба [2]. В данное время молекулярное моделирование основывается на теоретических подходах и методах, которые позволяют прогнозировать свойства систем в зависимости от взаимодействий и движений составляющих ее частиц [3]. Для оценки колебательных вкладов при адсорбции алканов на кислотных центрах Брэнстеда достаточно хорошо зарекомендовала себя теория функционала плотности с учетом дисперсии, при этом для достижения химической точности энергий адсорбции применяют гибридный высокоуровневый (MP2) и низкоуровневый (DFT+D) квантово-химический метод. Наличие рассчитанных точных вкладов тепловой энтальпии и энергии нулевых колебаний обеспечивает доступ к экспериментально полученным (электронным) энергиям адсорбции, которые должны служить ориентирами при тестировании квантово-химических методов [4]. В работе [5] исследован механизм реакции крекинга пропана на цеолите типа шабазит. Авторы отмечают, что при крекинге алканов на H-ZSM-5 энергия активации эквивалентна 200 кДж/моль, что близко к значениям при использовании других цеолитов. Для короткоцепочечных линейных алканов существует тенденция к снижению энергии активации от 155 до 105 кДж/моль при увеличении числа атомов углерода от 3 до 6.

Указанные методы широко применяются для расчета электронной структуры молекул, переходных состояний, энтропии, энтальпии веществ, теплоты адсорбции, их связи с энергиями активации. Кроме того, с применением квантово-химических методов моделируют структуры цеолитных материалов, взаимодействия молекул, функциональных групп и активных центров с атомными группировками в каркасе цеолитов, механизмы формирования веществ на поверхности катализаторов, а также используют их для оценки влияния структуры цеолита и отношения Si/Al на адсорбционную термодинамику и внутреннюю кинетику реакций с учетом протекания их на кислотных центрах Брэнстеда и Льюиса и др.

Исследование закономерностей переработки углеводородов с использованием методов квантово-химического моделирования с участием кислотных центров Льюиса или Брэнстеда позволит количественно оценить термодинамические параметры адсорбции углеводородов, кинетические параметры стадий образования карбокатионов и крекинга на кислотных центрах различной природы, необходимых для разработки математической модели на базе механизма гетерогенной каталитической реакции [6].

Целью работы является выбор уровня квантово-химической теории и определение термодинамических и кинетических параметров адсорбции, образования карбениевых ионов и крекинга углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда.

#### Методы исследования

В работе использованы методы квантово-химического моделирования для установления термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга, а именно метод теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory), в котором для описания системы используют функции электронной плотности и решение уравнения Кона–Шэма и др. На первом этапе был выбран уровень теории расчета термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга на кислотных центрах Брэнстеда и Льюиса, а именно функционала и базисного набора атомных орбиталей, что имеет определяющее значение, как для точности, так и для времени вычислений, и определяется в зависимости от типа рассматриваемой химической системы, реагентов и продуктов реакции.

Для выбора уровня квантово-химической теории были проведены расчеты с применением различных методов, функционалов и базисов. Согласно обзору литературы [7, 8], DFT широко используют для расчетов термодинамических параметров реакции с участием углеводородов, а также для расчета свойств цеолитных систем, дополняя его различными функционалами и базисными функциями. Вместе с тем системами, которые не рекомендуется рассматривать с помощью DFT, являются слабосвязанные и Ван-дер-Ваальсовы атомные и молекулярные комплексы, поскольку дисперсионные взаимодействия, лежащие в их основе, не воспроизводятся теорией функционала плотности. Поэтому в качестве функционалов были выбраны  $\omega$ B97X-D и PBE, первый из которых учитывает дисперсионные взаимодействия, а второй рассматривается как более точная и современная альтернатива функционала B3LYP и применяется для расчета молекулярных, кристаллических, органических, неорганических и металлических систем. При выборе были использованы стандартные базисы 6-31-G с расщепленной валентностью, базис 6-31-G+(d,p) с расщепленной валентностью, дополненный поляризонными и диффузными функциями, а также корреляционно-согласованный базисный набор cc-PVDZ, подходящий для особо точных расчетов и для расчетов слабосвязанных состояний. По своему составу наборы являются расширенными, включающими описание каждой орбитали двумя независимыми, а также поляризонными и диффузными функциями. Поляризонный базисный набор 6-31G+(d, p) с добавочными d функциями к тяжелым металлам и водороду позволяет менять форму орбитали путем добавления орбиталей с угловым моментом сверх требуемого основного состояния для описания каждого атома. Включение диффузных функций позволило орбиталям занимать большую область пространства.

Следующим этапом исследований стал расчет термодинамических параметров адсорбции углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда и термодинамических параметров реакций крекинга алканов и алкенов с участием кислотных центров катализаторов. На последнем этапе выполнен расчет кинетических параметров реакций крекинга углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда.

## Результаты и обсуждение

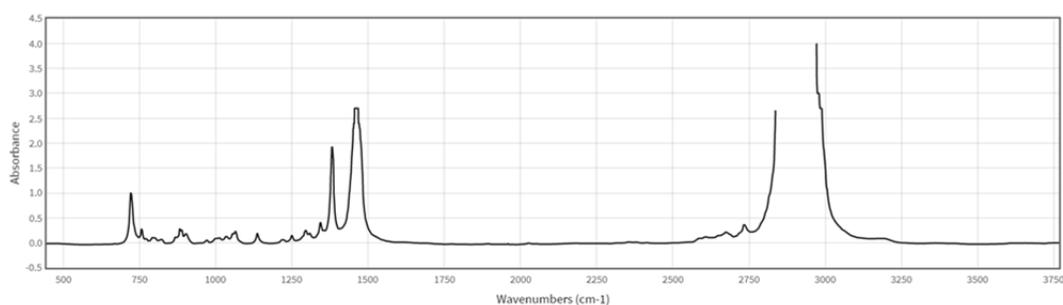
### Выбор уровня теории

Выбор уровня теории основан на сравнении рассчитанных значений параметров адсорбции гексана на цеолитах с экспериментальными значениями, полученными при температуре 573 К [9] и рассчитанными ИК-спектрами со спектрами базы данных NIST Chemistry WebBook по наличию характеристических полос поглощения.

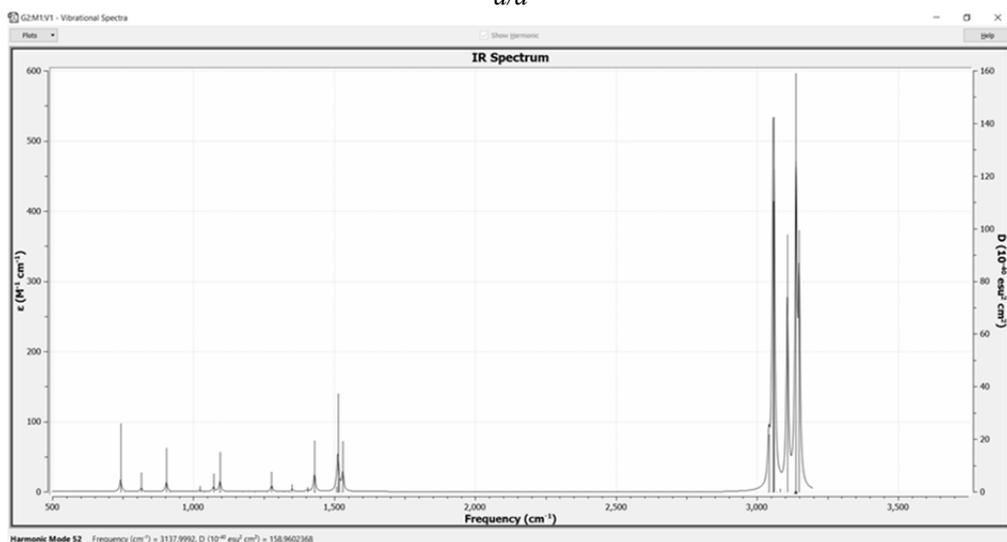
На рис. 1 представлены ИК-спектры гексана: экспериментальный (а) и расчетный (б), полученный с использованием функционала  $\omega$ B97X-D и базиса 6-31G(d, p). На экспериментальном и расчетном ИК-спектрах наблюдаются серии полос поглощения различной формы и интенсивности. Хотя в расчетном ИК-спектре наблюдается смещение характеристических полос в сторону высоких частот относительно полос экспериментального ИК-спектра, соотношения между полосами и их интенсивностями согласуются. В коротковолновой (высокочастотной) области наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям C–H в алифатических соединениях. Ассиметричные и симметричные валентные колебания метильной группы на экспериментальном ИК-спектре соответствуют полосам поглощения в области 2870 и 2960  $\text{cm}^{-1}$

сильной и средней интенсивности, эти же колебания зафиксированы при 3059,6 и 3148,9  $\text{cm}^{-1}$  на расчетном ИК-спектре. Симметричные валентные колебания метиленовой группы наблюдаются при 2850 и 3056,47  $\text{cm}^{-1}$  на экспериментальном и расчетном ИК-спектре. Деформационные колебания этих групп наблюдаются в области 1460 и 1380  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, б) и 1512,53 и 1429,65  $\text{cm}^{-1}$  для метильной и 1529,9  $\text{cm}^{-1}$  для метиленовой группы (рис. 1, а). При 725 и 741...815  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются маятниковые колебания метиленовой группы на экспериментальном и расчетном ИК-спектре. Колебания C–C связей – в области 900...1100 и 904,25... 1173,42  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

На рис. 2 представлены экспериментальный и расчетный ИК-спектр тиофена, полученный методом DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G(d, p). Характеристические полосы на расчетном ИК-спектре согласуются со спектром базы NIST, наиболее интенсивные полосы поглощения, соответствующие внеплоскостным колебаниям C–H связей, наблюдаются при 690...750 и 741  $\text{cm}^{-1}$  на расчетном ИК-спектре [10]. Наименее интенсивными являются полосы поглощения в области 3125...3050  $\text{cm}^{-1}$  и 3241  $\text{cm}^{-1}$  на расчетном ИК-спектре. Средней интенсивностью характеризуются полосы поглощения в области 1040 и 1520  $\text{cm}^{-1}$  и 1046...1494  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие связям C=C.

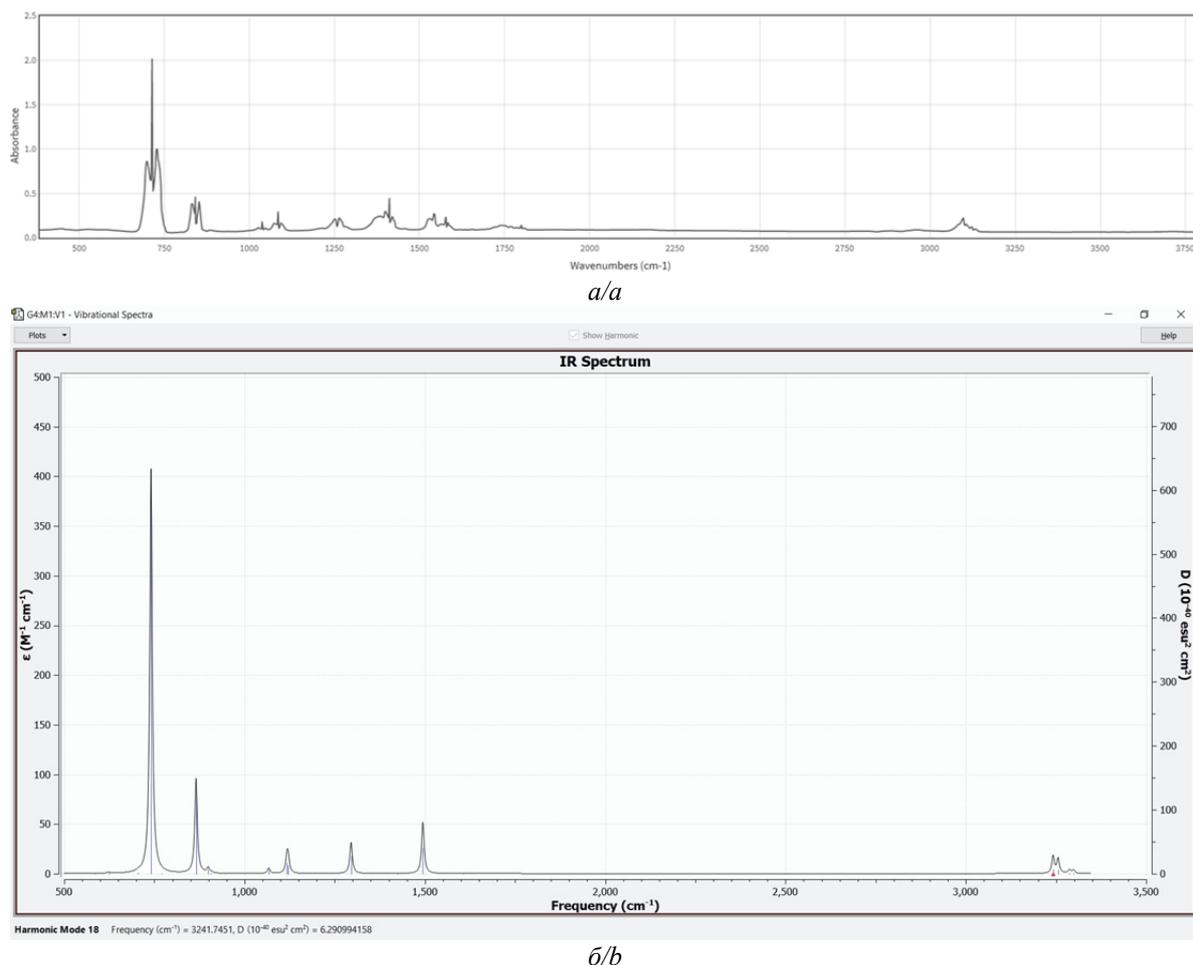


a/a



б/б

Рис. 1. Сравнение экспериментального (а) ИК-спектра гексана и расчетного (DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G(d, p)) (б)  
Fig. 1. Comparison of experimental (a) IR spectrum of hexane and calculated (DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G(d, p)) (b)



**Рис. 2.** Сравнение экспериментального (а) и расчетного (DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G(d, p)) (б) ИК-спектра тиафена  
**Fig. 2.** Comparison of experimental (a) and calculated (DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G(d, p)) (b) IR spectrum of thiophene

Далее, согласно литературному обзору, были выбраны упрощенные структуры кислотных центров цеолитных катализаторов крекинга (рис. 3) [1–13]. Учитывая, что сегодня механизм каталитического крекинга широко обсуждается, актуален вопрос об определяющей роли активных центров алюмосиликатных катализаторов и их каталитических свойствах [14–16], термодинамические и кинетические законо-

мерности гетерогенного процесса были исследованы на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда.

На первом этапе реакции рассмотрены с участием элементарного кислотного центра без учета влияния кластера, хотя в ряде работ было показано, что влияние размера кластера цеолита существенно влияет на энергетику депротонирования [17] и протолитического крекинга.



**Рис. 3.** Структуры кислотных центров Льюиса (а) и Брэнстеда (б)  
**Fig. 3.** Structure of Lewis (a) and Brønsted (b) acid sites of zeolite catalyst

Кислотный центр Брэнстеда представляет собой протон кислотного участка, образующийся при хемосорбции воды координационно-ненасыщенным атомом алюминия (рис. 3, а). Структура кислотного центра Льюиса выбрана так, что атом алюминия является

акцептором электронной пары (рис. 3, б). В структурах кислотного центра один атом водорода используется для замены связи Si-O. Концевые атомы H располагаются вдоль каждой из концевых связей Si-O на расстоянии 1,47 и 0,95 Å от концевого атома Si и Al

соответственно. Рассчитанные ИК-спектры были проанализированы по основным полосам поглощения.

На кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда наблюдается поглощения в высокочастотной области  $3980,9...4028,03 \text{ см}^{-1}$  и  $4011,33...4014,37 \text{ см}^{-1}$  для кислотного центра Брэнстеда и Льюиса соответственно, которые обусловлены валентными колебаниями связи О-Н у атома алюминия. Для кислотного центра Брэнстеда наблюдается полоса поглощения средней интенсивности  $3967,7 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связи ОН-групп, связанных с решеточными трехкоординированными атомами алюминия  $\equiv\text{Si-O-H-Al}\equiv$ , согласно экспериментальным ИК-спектрам ( $3600...3700 \text{ см}^{-1}$ ). Поглощение в области

$522,3...526$  и  $660...674 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям Si-O-Al [18] и деформационным колебаниям ОН. Поглощение в области  $2148,4...2278,26$  и  $2180...2202 \text{ см}^{-1}$  связано с валентными колебаниями Si-H, что согласуется с теоретическим диапазоном поглощения ( $2250...2090 \text{ см}^{-1}$ ), деформационные колебания наблюдаются при  $747,2, 973,5...1026,13$  и  $730,16, 945,29...1099,13 \text{ см}^{-1}$  для кислотных центров Льюиса и Брэнстеда. Полосы поглощения в области  $1130 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным асимметричным колебаниям связи Si-O, Al-O в цеолите Н-У [19].

Далее с целью выбора уровня теории были рассчитаны параметры адсорбции гексана на кислотных центрах Льюиса с использованием различных базисов и функционалов.

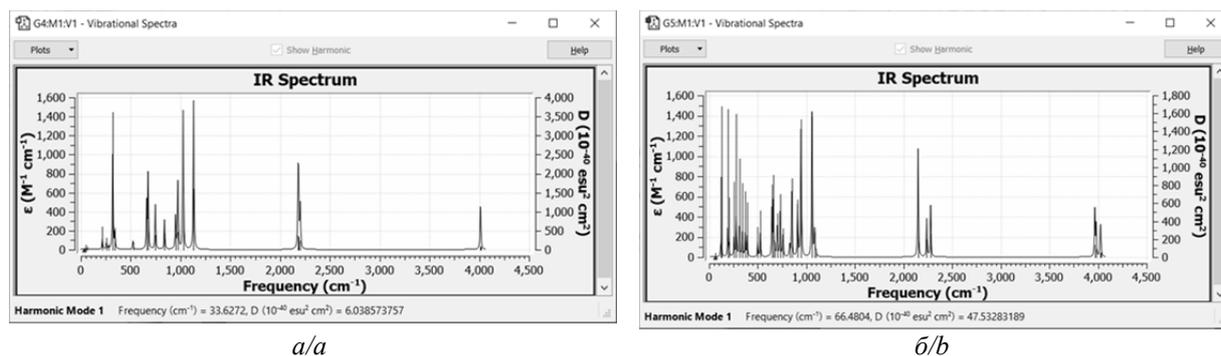


Рис. 4. ИК-спектры кислотных центров Льюиса (а) и Брэнстеда (б) цеолитного катализатора  
 Fig. 4. IR spectrums of Lewis (a) and Brønsted (b) acid sites of zeolite catalyst

Таблица 1. Сравнение величин энтальпии различными функционалами ( $T=573 \text{ K}$ )

Table 1. Comparison of values of enthalpy with different functionals ( $T=573 \text{ K}$ )

Базис/Basis	Функционал/Functional						$\Delta H_{\text{адс}}/\Delta H_{\text{а}} [9]$
	$\omega\text{B97X-D}$			PBE			
	$\Delta_r H^{\circ}_{573}$	$\Delta_r S^{\circ}_{573}$	$\Delta_r G^{\circ}_{573}$	$\Delta_r H^{\circ}_{573}$	$\Delta_r S^{\circ}_{573}$	$\Delta_r G^{\circ}_{573}$	
	кДж/моль / kJ/mol						
6-31G	-29,03	-159,06	62,12	-8,47	-112,83	56,16	-47,7
6-31G(d,p)	-29,06	-172,48	69,78	-2,30	-106,96	58,98	
6-31G+(d,p)	-17,96	-175,17	82,41	5,523	-117,94	73,11	
cc-pvdz	-26,37	156,84	63,49	-1,37	-103,99	58,22	

В табл. 1 показано, что функционал, учитывающий дисперсионные взаимодействия  $\omega\text{B97X-D}$ , обеспечивает наименьшую погрешность в расчете энтальпии адсорбции, при этом величины, полученные функционалом PBE значительно отличаются от экспериментальных данных ( $39,23...53,22 \text{ кДж/моль}$ ) как по величине энтальпии адсорбции, так и по тепловому эффекту. Кроме того, в работе также показана эффективность применения этого функционала [20] для описания дисперсионных взаимодействий при расчете энергии адсорбции и энергии активации как углеводородных, так и неуглеводородных компонентов с использованием базисов (6-31-G\*, 6-31+G\*\*). Расчеты, выполненные на уровнях  $\omega\text{B97X-D}/6-31\text{G}^*$  и  $\omega\text{B97X-D}/6-31+G^{**}$ , были близки к экспериментальным значениям теплот адсорбции метана, этана, пропана и бутана. Однако при аналогичных расчетах, проведенных с  $\text{B3LYP}/6-31\text{G}^*$ , теплота адсорбции существенно ниже, чем рассчитанная с использованием  $\omega\text{B97X-D}/6-31\text{G}^*$  и наблюдаемая экспериментально. Хотя значения активационных барьеров, получен-

ные при использовании  $\omega\text{B97X-D}/6-31\text{G}^*$  и  $\omega\text{B97X-D}/6-31+G^{**}$ , примерно на  $5...6 \text{ ккал/моль}$  ниже экспериментально наблюдаемых, точность расчетов выше относительно расчетов, выполненных на уровне  $\text{B3LYP}/6-31\text{G}^*$ , которые, как правило, завышают активационные барьеры примерно на  $10 \text{ ккал/моль}$ .

Расчет термодинамических параметров адсорбции углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда

Следующем этапе стал расчет термодинамических и кинетических параметров реакций каталитического крекинга с участием кислотного центра катализатора. При гетерогенном катализе реагенты и катализатор находятся в разных фазах, реакция происходит на поверхности раздела фаз. Рассматриваемые реакции разделены на несколько стадий – адсорбция, образование карбкатиона, крекинг. Для предельных углеводородов рассмотрены реакции с участием кислотного центра Льюиса с отщеплением гидрид-иона и образованием карбкатионов. Реакции крекинга не-предельных углеводородов рассмотрены на примере

реакций с участием кислотного центра Брэнстеда при протонировании молекулы олефина.

Первым этапом стала оптимизация и расчет структуры кислотных центров Брэнстеда и Льюиса,

молекул реагентов и продуктов стадии адсорбции. Для исключения взаимодействия молекул с кислотным центром катализатора расстояние олефина от кислотного центра для реагента задано 3,5 А.

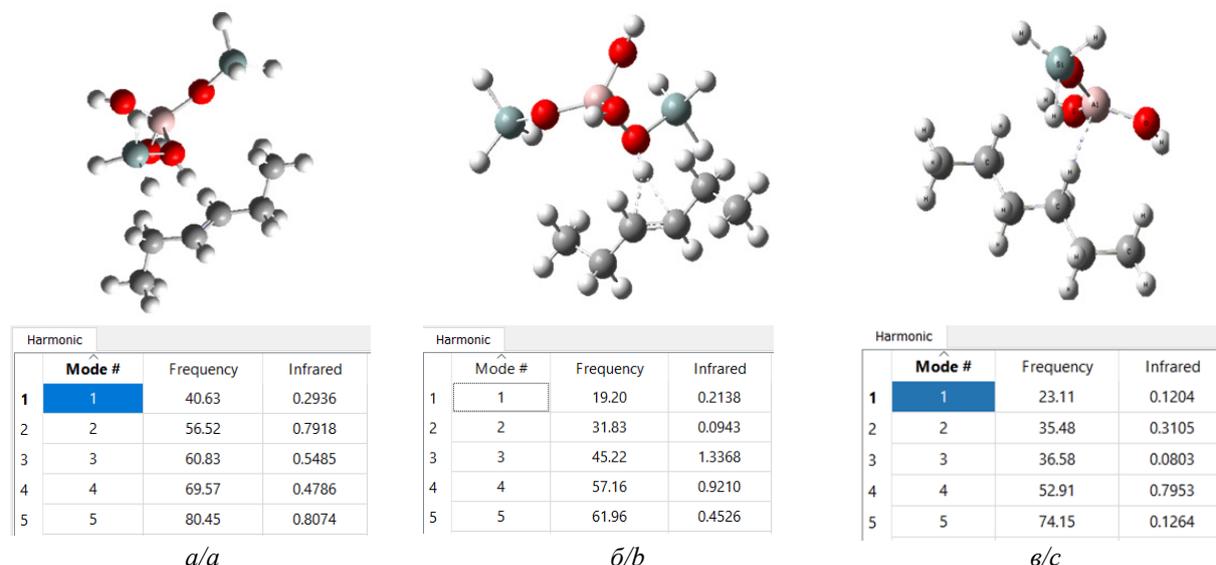


Рис. 5. Оптимизированные структуры реагентов (а) и продуктов стадии адсорбции на кислотном центре Брэнстеда (б) и Льюиса (в)

Fig. 5. Optimized structures of reagents (a) and products of adsorption stage on Brønsted (b) and Lewis (c) acid site

Для полной оптимизации были заданы следующие параметры: wb97xd/6-31g(d, p), температура 798 К. Колебательные частоты являются важным критерием устойчивости молекулы и характеристической точки поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Структуры молекул соответствуют локальному минимуму ППЭ, поскольку значения всех частот колебаний положительные. Длина связи в адсорбированном комплексе до соответствующих атомов составила 2,12582 и 2,1508 А, длина связи составила 0,98098 А при адсорбции на кислотном центре Брэнстеда и 0,22532 А при адсорбции на кислотном центре Льюиса.

В табл. 2 показаны термодинамические параметры стадии адсорбции углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда. Согласно полученным результатам, теплота адсорбции при крекинге алкенов и алканов возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле, что соответствует теоретическим данным. В рабо-

те [21] установлено, что теплота адсорбции алканов и нафтенов очень близки при условии одинакового количества атомов углерода в молекуле, при адсорбции олефинов теплота адсорбции увеличивается примерно на 40 кДж по сравнению с алканами. Теплота адсорбции н-алканов на цеолитах линейно увеличивается с длиной цепи углеводорода, указывая на то, что теплота адсорбции обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями углеводорода с поверхностью цеолита. Полученные термодинамические параметры позволили определить константу адсорбционного равновесия, которая характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Константы адсорбции уменьшаются с увеличением температуры реакции, что соответствует экзотермическим процессам. Полученные значения будут использованы при разработке математической модели гетерогенного процесса с учетом стадии адсорбции углеводородов на кислотных центрах катализатора.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции углеводородов на кислотных центрах Льюиса (L) и Брэнстеда (B) при температуре 768...848 К

Table 2. Thermodynamic parameters of hydrocarbons adsorption on Lewis (L) and Brønsted (B) acid sites at 768...848 K

Кислотный центр: углеводород Acid site: hydrocarbon	$\Delta H_{\text{ads}}$ , кДж/моль $\Delta H_{\text{ads}}$ , kJ/mol	$\Delta G_{\text{ads}}$ , кДж/моль $\Delta G_{\text{ads}}$ , kJ/mol	$\Delta S_{\text{ads}}$ , Дж/моль $\Delta S_{\text{ads}}$ , J/mol	$K_{\text{ads}}/K_{\text{ads}}$
L: C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-(23,51...25,33)	85,166...88,99	-(141,51...134,83)	(5,67...3,29)·10 <sup>-6</sup>
B: C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-(19,58...18,32)	90,78...103,08	-(143,70...143,17)	(6,70...4,47)·10 <sup>-7</sup>
B: C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	-(36,69...35,512)	86,30...96,67	-(160,14...155,88)	(1,35...1,11)·10 <sup>-6</sup>
L: i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-(31,17...24,83)	77,92...103,69	-(142,05...151,56)	(5,01...4,1)·10 <sup>-7</sup>
L: i-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-(34,77...24,41)	92,45...109,91	-(165,66...158,39)	(5,15...1,70)·10 <sup>-7</sup>
L: C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-(30,0...30,39)	101,05...108,52	-(170,64...163,81)	(1,34...2,07)·10 <sup>-7</sup>
B: C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-(16,44...15,2)	91,92...102,66	-(141,09...138,99)	(5,59...4,74)·10 <sup>-7</sup>
L: C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-(41,038...28,42)	97,34...107,99	-(180,18...160,86)	(2,40...2,23)·10 <sup>-7</sup>
L: C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	-(30,37...23,93)	75,23...96,67	-(137,51...142,21)	(7,64...1,11)·10 <sup>-6</sup>
B: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	-(46,22...45,04)	62,55...74,91	-(141,63...141,44)	(5,56...2,4)·10 <sup>-5</sup>
B: C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	-(36,23...34,91)	(57,54...67,39)	(122,01...120,64)	(12,2...7,06)·10 <sup>-5</sup>

Расчет термодинамических параметров реакции крекинга алканов и олефинов с участием кислотных центров катализатора

Далее была выбрана начальная геометрия молекулы близкой к структуре переходного состояния через образование алкоксида [16]. Для кислотного центра Льюиса структура переходного состояния выбрана на основании механизма процесса [22] при отрыве гидрид-иона от молекулы алкана (рис. 6).

На стадии образования карбокатиона из адсорбированной структуры разрываемые связи были удлинены на 70 % от нормальной длины связей, а межатомные расстояния, соответствующие образуемым в ходе реакции связям, приближались к удлинённым значениям этих связей. Поскольку в работе рассматривается реакция крекинга как бимолекулярная, адсорбированная структура представляет собой оптимизированный предреакционный комплекс. Далее был выполнен расчет частот и оптимизация геометрии.

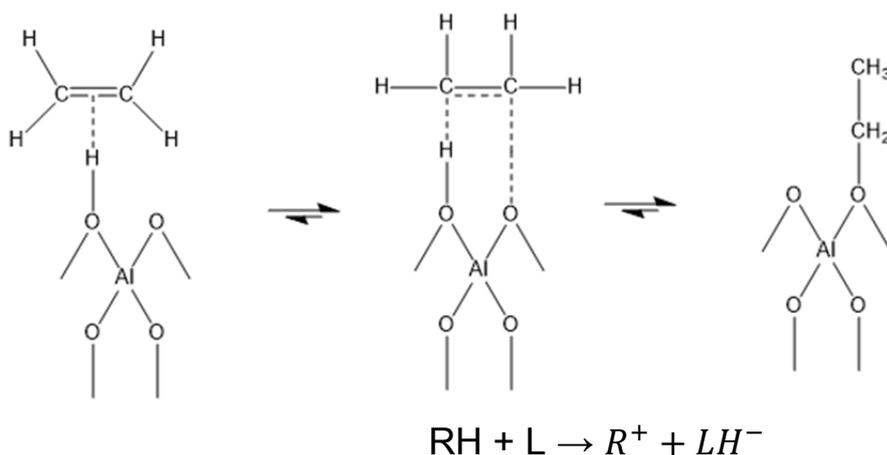


Рис. 6. Схемы протонирования алкена и отрыва гидрид-иона от молекулы алкана на кислотных центрах Брёнстеда и Льюиса

Fig. 6. Schemes of alkene protonation and hydride ion abstraction from an alkane on Brønsted and Lewis acid sites

Согласно рис. 7, для кислотных центров Брёнстеда и Льюиса присутствует одна мнимая частота и форма колебания соответствует направлению образования карбокатионов. Переходное состояние, или седловая точка, – это точка ППЭ, в которой градиент энергии равен нулю (так называемая стационарная точка ППЭ), а среди колебательных частот присутствует одна мнимая частота колебания. Далее, поскольку определенная

структура соответствует критериям переходного состояния, выполнена оптимизация переходного состояния методом следования по собственному вектору. Длина связи C-H в переходном состоянии на центре Льюиса увеличилась с 1,10432 до 2,20991 Å, а связи Al-H уменьшилась с 2,33532 до 1,63872 Å, что соответствует переходу гидрид-иона от углеводорода к поверхности катализатора.

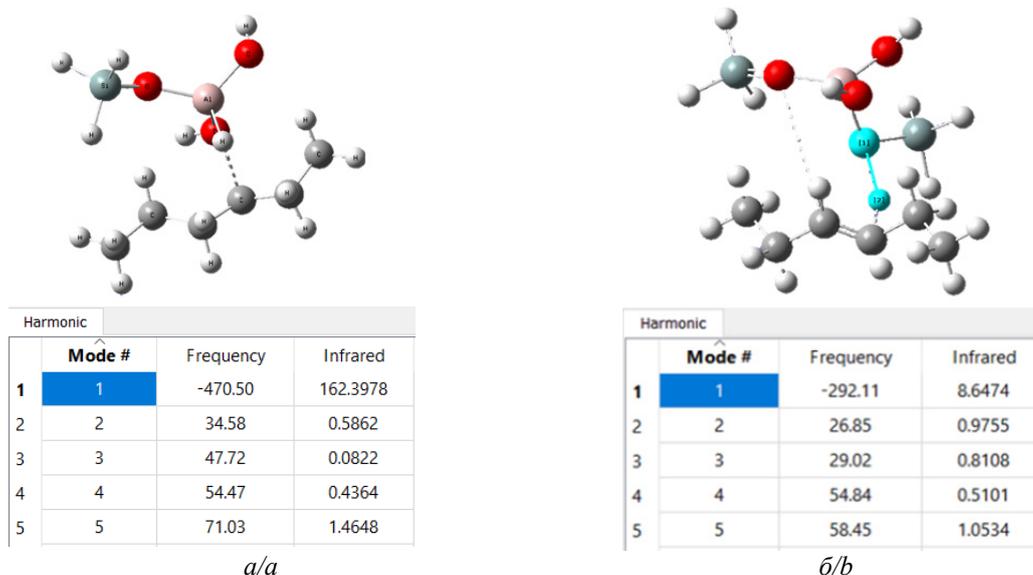


Рис. 7. Переходное состояние на кислотных центрах Льюиса (а) и Брёнстеда (б)

Fig. 7. Transition state on the Lewis (a) and Brønsted (b) acid sites

Структуры, соответствующие локальному минимуму при образовании карбокатиона на центрах Льюиса и Брэнстеда, представлены на рис. 8, а, б.

Следующим этапом численных исследований стал расчет переходного состояния, образующегося при крекинге гексана в ∞-положении (TS2) с образованием эти-

лена и карбокатиона на центре Льюиса (рис. 9). Переходное состояние также характеризуется наличием одной мнимой частоты колебания, соответствующей по направлению изучаемым превращениям. Расстояние от карбокатиона до этилена при оптимизации TS2 составило 3,96826 Å, длина связи Al-H – 1,64327 Å и C-H – 2,15879 Å.

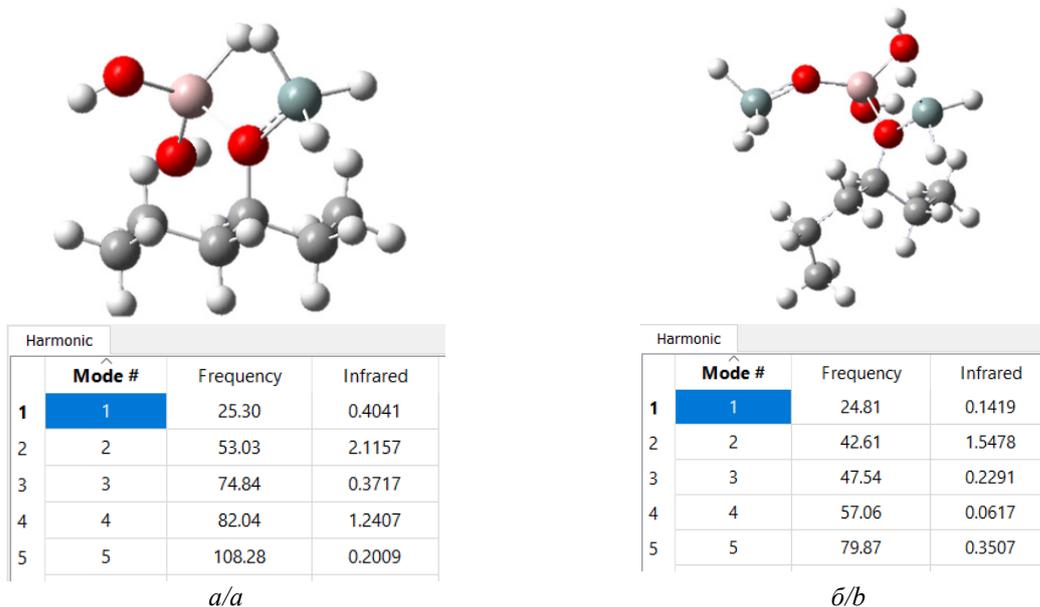


Рис. 8. Структуры, соответствующие локальному минимуму при образовании карбокатиона на центре Льюиса (а) и Брэнстеда (б)

Fig. 8. Local minimum during the formation of a carbocation on the Lewis (a) and Brønsted (b) acid sites

Далее выполнен расчет десорбции и обрыва цепи при присоединении протона к молекуле углеводорода. Последняя стадия характеризуется отсутствием мнимых частот колебания, что говорит о том, что структуры соответствуют локальному минимуму. TS 3 расстояние от кислотного центра Льюиса до бутана составило 3 Å. При протонировании кислотного центра Брэнстеда длина связи O-H увеличилась с 0,98098 до 1,86466 Å, длина связи C-H уменьшилась с 2,15008 до 1,15581 Å, что соответствует переходу протона к молекуле гексена.

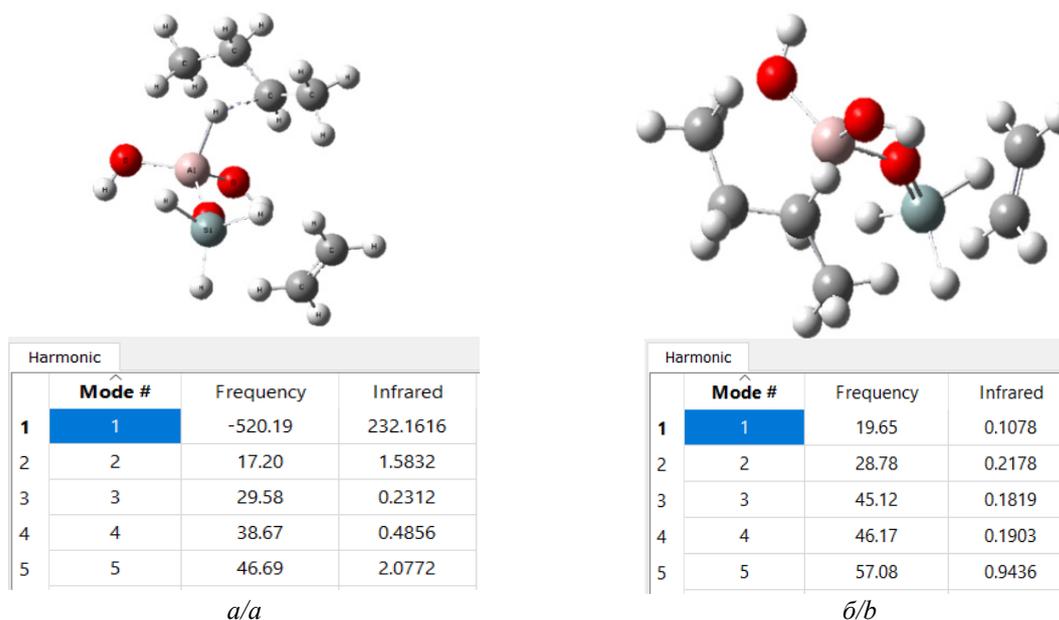


Рис. 9. Структуры, соответствующие переходному состоянию при крекинге алкана на кислотном центре Льюиса (а) и локальному минимуму (б)

Fig. 9. Transition state of alkane cracking on Lewis acid site (a) and the local minimum (b)

В табл. 3 представлены термодинамические и кинетические параметры образования переходных состояний в соответствии со схемой превращения гексана и гексена на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда.

При расчете энергий активации учтено, что наблюдаемая энергия активации представляет собой сумму собственной энергии активации и теплоты адсорбции углеводорода [23].

**Табл. 3.** Термодинамические и кинетические параметры реакции крекинга углеводородов с участием кислотных центров Льюиса и Брэнстеда

**Table 3.** Thermodynamic and kinetic parameters of the hydrocarbons cracking on Lewis and Brønsted acid sites

Углеводород (кислотный центр) Hydrocarbon (acid site)	Стадия Stage	$\Delta H_{798}^\ddagger$	$\Delta G_{798}^\ddagger$	$\Delta S_{798}^\ddagger$	$E_a$ , кДж/моль kJ/mol	$k_0$
		кДж/моль/kJ/mol				
Гексан (центр Льюиса) Hexane (Lewis acid site)	TS1	274,6	411,9	-178,8	281,3	$2,8 \cdot 10^{11}$
	TS2	286,03	232,65	26,3	277,2	$2,3 \cdot 10^{14}$
Изогексан (центр Льюиса) Izohexane (Lewis acid site)	TS1	230,99	247,47	-86,6	257,6	$2,09 \cdot 10^{12}$
Октан (центр Льюиса) Octane (Lewis acid site)	TS1	272,60	438,80	-208,25	279,2	$1,44 \cdot 10^4$
Декан (центр Льюиса) Decane (Lewis acid site)	TS1	271,2	441,13	-212,85	277,9	$9,1 \cdot 10^3$
Гексен (центр Брэнстеда) Hexene (Brønsted acid site)	TS1	69,95	130,30	-13,79	76,59	$4,18 \cdot 10^{12}$

Полученные результаты показали, что при крекинге гексана на кислотном центре Льюиса реакция лимитируется стадией образования карбениевого иона (281,3 и 277,2 кДж/моль для реакции образования гексил-2-катиона и крекинга соответственно). Энергия активации алканов  $C_8-C_{10}$  нормального строения на кислотном центре Льюиса с образованием карбкатионов составила 279,2...277,9 кДж/моль, при этом образование 2-метилпентил-2-катиона из изогексана энергетически более выгодно (257,6 кДж/моль). Наиболее энергетически выгодным является образование карбкатиона из гексена на кислотных центрах Брэнстеда при протонировании молекулы (76,59 кДж/моль). Эти значения были сопоставлены со справочными данными [2] для реакций крекинга гексана и гексена. Определено, что хотя изменение энергии Гиббса реакции крекинга гексана без участия кислотного центра катализатора более отрицательно (-32,42 кДж/моль), чем при крекинге гексена (-29,23 кДж/моль), полученные результаты с участием кислотных центров катализатора показали, что гексен значительно более реакционноспособен ( $\Delta G_{798}^\ddagger=130,3$  кДж/моль,  $E_a=76,6$  кДж/моль) и характеризуется более низкими значениями энергии активации.

Таким образом, полученные результаты показали, что образование карбкатиона из алкена энергетически более выгодно, что согласуется с закономерностями процесса и экспериментальной реакционной способностью углеводородов в реакциях крекинга на кислотных катализаторах [22, 24, 25]. Высокие значения энергий активации, полученные при кватновом химическом моделировании реакций крекинга алканов на кислотных центрах Льюиса, указывают на то, что углеводороды крекируются по механизму протолитического крекинга. Согласно литературным данным, величина энергии активации при крекинге гексана на цеолитах составляет 95...189 кДж/моль. Поэтому следующим этапом работы станет расчет кинетических параметров стадий каталитического крекинга высокомолекулярных углеводородов в соответствии с различными механизмами их активации, включая протолитический крекинг.

### Заключение

Термодинамические и кинетические параметры реакций каталитического крекинга углеводородов установлены с использованием методов молекулярного моделирования, а именно квантовой химии. Сравнение экспериментальных и расчетных ИК-спектров молекул, полученных с использованием различных функционалов и базисов (PBE,  $\omega$ B97X-D, 6-31-G, 6-31-G+, cc-PVDZ и 6-31-G(d, p), а также справочных данных, показали наилучшую сходимость при использовании функционала  $\omega$ B97X-D, учитывающего дисперсионные взаимодействия, и базиса 6-31-G(d, p). Кроме того, полученные величины теплот адсорбции при крекинге гексана при использовании указанного функционала и базиса близки к экспериментальным значениям.

Структуры кислотных центров Льюиса и Брэнстеда были воспроизведены, и оптимизирована молекулярная геометрия реагентов и продуктов реакций с использованием специализированной программы Gaussian09W. Определены величины теплот адсорбции углеводородов с длиной цепи  $C_4-C_{16}$  на кислотных центрах катализатора и типовых сернистых соединений тиофенового ряда, которые возрастают при увеличении числа атомов углерода в молекуле. Оценена энергия взаимодействия углеводородов с элементарным кислотным центром катализатора по величинам констант адсорбционного равновесия, которые уменьшаются с увеличением температуры реакции, что соответствует теоретическим данным.

Оптимизация и расчет переходного состояния углеводородов нормального и изо-строения показали, что каталитический крекинг углеводородов на кислотном центре Льюиса лимитируется стадией образования карбкатиона ( $E_{aTS1}=281,3$  кДж/моль и  $E_{aTS2}=277,2$  кДж/моль). Установлено, что энергия активации алканов  $C_6-C_{10}$  нормального строения на кислотном центре Льюиса с образованием карбкатиона составила 281,3...277,9 кДж/моль, при этом образование карбкатиона из изогексана энергетически более выгодно (257,6 кДж/моль). Наиболее низкой энергией активации характеризуется стадия образования карбкатиона

из гексена на кислотных центрах Брэнстеда при протонировании молекулы (76,6 кДж/моль), следовательно, образование карбкатиона из алкена является энергетически более выгодным.

Таким образом, выбранный уровень теории при проведении квантово-химических расчетов каталитического крекинга углеводородов с участием кислотных центров катализатора позволил получить результаты, которые согласуются с закономерностями процесса и экспериментальной реакционной способностью углеводородов в реакциях крекинга на кислотных катали-

заторах. Результаты работы будут использованы при создании математической модели гетерогенного процесса на основе уравнений Лэнгмюра–Хиншельвуда с учетом стадии адсорбции. Следующим этапом работы станет расчет кинетических параметров стадий каталитического крекинга высокомолекулярных углеводородов на кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда в соответствии с различными механизмами их активации.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 22-79-00238.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moustafa T.M., Froment G.F. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2003. – V. 42. – № 1. – P. 14–25.
2. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов: учеб. пособие – Нижний Новгород: Нижегородский гос. Университет им. Н.И. Лобачевского, 2019. – 94 с.
3. Multiscale exploration of hydrocarbon adsorption and hopping through ZSM-5 channels – from Monte Carlo modelling to experiment / M. Strzemppek, K.A. Tarach, K. Góra-Marek, F. Rey, M. Palomino, S. Valencia, W. Piskorz // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – V. 23. – P. 2981–2990.
4. Eder F., Lercher J. Alkane sorption in molecular sieves: the contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Bronsted acid sites // *Zeolites*. – 1997. – V. 18. – P. 75–81.
5. Bucko T., Benco L., Hafner J. Manomolecular cracking of propane over acidic chabazite: An ab initio molecular dynamics and transition path sampling study // *Journal of catalysis*. – 2011. – V. 279. – P. 220–228.
6. Prediction of Molecular Distribution and Temperature Profile of FCC Process through Molecular-Level Kinetic Modeling / Zhengyu Chen, Gang Wang, Suoqi Zhao, Linzhou Zhang // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – V. 264. – P. 118189.
7. Adsorption and dehydrogenation of C2-C6n-alkanes over a Pt catalyst: a theoretical study on the size effects of alkane molecules and Pt substrates / X. Ding, D. Xuefei, Z. Houyu, R. Hao, L. Dongyuan, Y. Zehua, S. Naiyou, G. Wenyue // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – № 38. – P. 21835–21843.
8. Structural Studies of Aluminated form of Zeolites–EXAFS and XRD Experiment, STEM Micrography, and DFT Modelling / G. Jajko, P. Kozura, M. Strzemppek, P. Indyka, M. Zajac, S. Witkowski, W. Piskorz // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 12. – P. 3566.
9. Theoretical simulation of n-alkane cracking on zeolites / J.A. Swisher, N. Hansen, T. Maesen, F.J. Keil, B. Smit, A.T. Bell // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – V. 114. – № 22. – P. 10229–10239.
10. Давидова Е.И. Расчет колебательного спектра молекулы тиофена // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. – 1987. – № 3. – С. 187–191.
11. Бобкова Т.В. Превращения углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга: автореф. дис.... канд. хим. наук. – Омск, 2019. – 109 с.
12. Szymansky H.A., Stamires D.N., Lynch G.R. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites // *Journal of the Optical Society of America*. – 1960. – V. 50. – P. 1323–1328.
13. Восмерилов А.А. Закономерности формирования активных центров Zn-содержащих цеолитных катализаторов и их роль в процессе превращения легких углеводородов: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2021. – 23 с.
14. Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск: Том. гос. ун-т, 2001. – № 20. – 50 с.
15. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, В.И. Радомская // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81. – № 10. – С. 1814–1819.
16. Казанский В.Б. Теория брэнстедовской кислотности кристаллических и аморфных алюмосиликатов: кластерные квантово-химические модели и ИК спектры // *Кинетика и катализ*. – 1982. – Т. 23. – № 6. – С. 1334–1348.
17. DFT Investigation of alkoxide formation from olefins in H-ZSM-5 / B.A. Yogesh, V. Joshi, W.N. Delgass, K.T. Thomson // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – P. 10476–10487.
18. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 456 с.
19. Fourier transform infrared and inelastic neutron scattering study of HY zeolites / W.P.J.H. Jacobs, H. Jobic, J.H.M.C. van Wolput, R.A. van Santen // *Zeolites*. – 1992. – V. 12. – № 3. – P. 315–319.
20. Zimmerman P.M., Head-Gordon M., Bell A.T. Selection and validation of charge and Lennard-Jones parameters for QM/MM simulations of hydrocarbon interactions with zeolites // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2011. – V. 7. – № 6. – P. 1695–1703.
21. Corma A., Ortega F.J. Influence of adsorption parameters on catalytic cracking and catalyst decay // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 233. – № 2. – P. 257–265.
22. Войсеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг, катализаторы, химия, кинетика / пер. с англ. О.Ю. Песина / под ред. Н.С. Печуро. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
23. Haag W.O. Catalysis by zeolites // *Science and Technology*. – 1994. – V. 84. – P. 1375–1395.
24. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 806 с.
25. Combined density functional theory and Monte Carlo analysis of monomolecular cracking of light alkanes over H-ZSM-5 / D.C. Tranca, N. Hansen, J.A. Swisher, B. Smit, F.J. Keil // *Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – № 116. – P. 23408–23417.

*Поступила: 03.05.2023 г.*

*Прошла рецензирование: 12.05.2023 г.*

#### Информация об авторах

**Назарова Г.Ю.**, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

**Ивашкина Е.Н.**, доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

**Мальцев В.В.**, студент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 66.09

## CALCULATION OF THERMODYNAMIC AND KINETIC PARAMETERS OF CATALYTIC CRACKING REACTIONS ON LEWIS AND BRØNSTED ACID SITES

**Galina Y. Nazarova**<sup>1</sup>,  
silko@tpu.ru

**Elena N. Ivashkina**<sup>1</sup>,  
ivashkinaen@tpu.ru

**Vladislav V. Maltsev**<sup>1</sup>,  
vvm63@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 635050, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the emerging necessity of developing a mathematical model to optimize the heterogeneous process of catalytic cracking. This tools should take into account both the chemical transformations of a wide range of hydrocarbon groups (different feedstock types), as well as the stages of adsorption, reactants diffusion, conversion of hydrocarbons on the catalyst surface, acid characteristics and pore size of the catalysts. The study of the hydrocarbon conversion patterns on Lewis or Brønsted acid sites using quantum-chemical modeling methods allow us to quantify the thermodynamic parameters of reactants adsorption, the kinetic parameters of carbocations formation and cracking on acid sites. These results are necessary to develop a mathematical model based on the heterogeneous catalytic reaction mechanism.

**The aim** of this work is to identify the level of quantum chemical theory and to determine the thermodynamic and kinetic parameters of reactants adsorption, carbenium ions formation and hydrocarbons cracking on Lewis and Brønsted acid sites.

**Methods:** quantum-chemical modeling methods to optimize the molecular geometry of reactants and products of catalytic cracking reactions, calculate vibrational frequencies, thermodynamic parameters of adsorption and catalytic cracking of hydrocarbons and heteroatomic compounds with the participation of Brønsted and Lewis acid sites.

**Results.** The chosen level of quantum-chemical theory allowed obtaining the results that are consistent with the laws of the process and the experimental reactivity of hydrocarbons in cracking reactions on acid catalysts. The thermodynamic parameters of the adsorption of C<sub>6</sub>–C<sub>16</sub> hydrocarbons and thiophenes on Lewis and Brønsted acid sites were identified. We found that during the cracking of n-hexane on the Lewis acid site, the reaction is limited by the carbenium ion formation stage. The activation energy of this stage was 281,3 kJ/mol whereas the value for the cracking stage was 277,2 kJ/mol. Further study shows that the activation energy of carbenium ion formation from izohexane and C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub> alkanes with normal structure on the Lewis acid site was 257,6 and 279,2...277,9 kJ/mol. The most energetically favorable is the formation of carbocation from hexane at Brønsted acid sites (76,59 kJ/mol). The results of the work will be used to create a mathematical model of a heterogeneous process based on the Langmuir–Hinshelwood equations.

### Key words:

catalytic cracking, thermodynamics, adsorption, activation energy, acid sites, quantum-chemical modelling.

*This research was supported by the Russian Science Foundation, Project no. 22-79-00238.*

### REFERENCES

- Moustafa T.M., Froment G.F. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no. 1, pp. 14–25.
- Ignatov S.K. *Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie atomno-molekulyarnykh protsessov* [Quantum chemical modelling of molecular processes]. Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod State University named after N.I. Lobachevskiy Publ., 2019. 94 p.
- Strzempek M., Tarach K.A., Góra-Marek K., Rey F., Palomino M., Valencia S., Piskorz W. Multiscale exploration of hydrocarbon adsorption and hopping through ZSM-5 channels – from Monte Carlo modelling to experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, vol. 23, pp. 2981–2990.
- Eder F., Lercher J. Alkane sorption in molecular sieves: the contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites. *Zeolites*, 1997, vol. 18, pp. 75–81.
- Bucko T., Benco L., Hafner J. Manomolecular cracking of propane over acidic chabazite: An ab initio molecular dynamics and transition path sampling study. *Journal of Catalysis*, 2011, vol. 279, pp. 220–228.
- Zhengyu Chen, Gang Wang, Suoqi Zhao, Linzhou Zhang. Prediction of molecular distribution and temperature profile of FCC process through molecular-level kinetic modeling. *Chemical Engineering Science*, 2022, vol. 264, pp. 118189.
- Ding X., Xuefei D., Houyu Z., Hao R., Dongyuan L., Zehua Y., Naiyou S., Wenyue G. Adsorption and dehydrogenation of C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> n-alkanes over a Pt catalyst: a theoretical study on the size effects of alkane molecules and Pt substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, no. 38, pp. 21835–21843.
- Jajko G., Kozyra P., Strzempek M., Indyka P., Zajac M., Witkowski S., Piskorz W. Structural Studies of aluminated form of zeolites – EXAFS and XRD experiment, STEM micrography, and DFT modelling. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 12, pp. 3566.
- Swisher J.A., Hansen N., Maesen T., Keil F. J., Smit B., Bell A.T. Theoretical simulation of n-alkane cracking on zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, vol. 114, no. 22, pp. 10229–10239.
- Davidova E.I. Calculating of the oscillation spectrum of the thiophene molecule. *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*, 1987, no. 3, pp. 187–191. In Rus.
- Bobkova T.V. *Prevrashcheniya uglevodorodov v prisutstvii azotistykh soedineniy razlichnykh klassov v protsesse kataliticheskogo krekinga*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Conversion of hydrocarbons in the presence of nitrogen compounds of different classes in catalytic cracking. Cand. Dis. Abstract]. Omsk, 2019. 109 p.
- Szymansky H.A., Stamiros D.N., Lynch G.R. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites. *Journal of the Optical Society of America*, 1960, vol. 50, pp. 1323–1328.

13. Vosmerikov A.A. *Zakonomernosti formirovaniya aktivnykh tseentrov Zn-soderzhashchikh tselitnykh katalizatorov i ikh rol v protsesse prevrashcheniya legkikh uglevodorodov*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Patterns of formation of active Zn-containing zeolite catalyst centers and their role in transformation of light hydrocarbons. Cand. Dis. Abstract]. Tomsk, 2021. 23 p.
14. Koval L.M., Kolobicina L.L., Vosmerikov A.V. *Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva vysokokremnezemnykh tselitov* [Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-belt zeolites]. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2001. No. 20, 50 p.
15. Velichkina L.M., Korobicina L.L., Vosmerikov A.V., Radomskaya V.I. Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 2007, vol. 81, no. 10, pp. 1814–1819. In Rus.
16. Kazanskiy V.B. Theory of Brensted's acidity of crystal and amorphous aluminosilicates: cluster quantum-chemical models and IR spectra. *Kinetics and Catalysis*, 1982, vol. 23, no. 6, pp. 1334–1348. In Rus.
17. Yogesh B.A., Joshi V., Delgass W.N., Thomson K.T. DFT Investigation of alkoxy formation from olefins in H-ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, pp. 10476–10487.
18. Plusina I.I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectroscopy of silicates]. Moscow, Moscow University Publ., 1977. 456 p.
19. Jacobs W.P.J.H., Jobic H., Van Wolput J.H.M.C., Van Santen R.A. Fourier transform infrared and inelastic neutron scattering study of HY zeolites. *Zeolites*, 1992, vol. 12, no. 3, pp. 315–319.
20. Zimmerman P.M., Head-Gordon M., Bell A.T. Selection and validation of charge and Lennard-Jones parameters for QM/MM simulations of hydrocarbon interactions with zeolites. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, vol. 7, no. 6, pp. 1695–1703.
21. Corma A., Ortega F.J. Influence of adsorption parameters on catalytic cracking and catalyst decay. *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 233, no. 2, pp. 257–265.
22. Wojciechowski B.W., Corma A. *Catalytic cracking, catalysts, chemistry, kinetics*. New York, M. Dekker, 1986. 236 p.
23. Haag W.O. Catalysis by zeolites. *Science and Technology*, 1994, vol. 84, pp. 1375–1395.
24. Stull D.R. *The chemical thermodynamics of organic compounds*. Wiley, New York, 1969. 865 p.
25. Tranca D.C., Hansen N., Swisher J.A., Smit B., Keil F.J. Combined density functional theory and Monte Carlo analysis of monomolecular cracking of light alkanes over H-ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, no. 116, pp. 23408–23417.

*Received: 3 May 2023.*  
*Reviewed: 12 May 2023.*

#### Information about the authors

**Galina Y. Nazarova**, Cand. Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Elena N. Ivashkina**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Vladislav V. Maltsev**, student, National Research Tomsk Polytechnic University.