ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ
*****
HUMANITIES

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ
HISTORY OF OIL AND GAS INDUSTRY DEVELOPMENT

УДК 622.283.9+544.032.72

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В НЕФТЕХИМИИ

EVOLUTION OF METHODS FOR STUDYING REACTIVITY IN PETROCHEMISTRY

Логинова Марианна Евгеньевна
кандидат физико-математических наук, доцент,
старший научный сотрудник,
АО НПФ «Геофизика»,
Уфа, Российская Федерация
ufamel@yandex.ru

Аннотация. Статья посвящена историческому развитию и современному состоянию методов исследования реакционной способности в нефтехимии, с акцентом на эволюцию от классических теоретических представлений к квантово-химическому моделированию. Рассматривается вклад основоположников квантовой механики и химии – от работ Гейзенберга, Шрёдингера и первых расчетов Бурро, Гайтлера и Лондона (1927 г.) до создания метода Хартри-Фока и теории функционала плотности (DFT), удостоенной Нобелевской премии (В. Кон, 1998 г.). Особое внимание уделено применению современных вычислительных методов (DFT, пост-Хартри–Фока, молекулярной динамики) для моделирования структуры и свойств углеводородов, механизмов каталитических процессов (крекинг, гидрокрекинг) и оценки экологической безопасности нефтехимических производств. Показано, как развитие вычислительной техники во второй половине XX века позволило перейти от качественных описаний к количественным прогнозам, сделав квантовую химию незаменимым инструментом при разработке новых катализаторов и материалов.

Ключевые слова: история химии, квантово-химическое моделирование, нефтехимия, теория функционала плотности (DFT), метод Хартри-Фока, реакционная способность, катализ, связь «структура-свойство», вычислительная химия, молекулярная динамика, теория химического строения.

Loginova Marianna Evgenievna
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Senior Researcher,
JSC NPF Geofizika,
Ufa, Russian Federation
ufamel@yandex.ru

Annotation. The article traces the historical development and current state of methods for studying reactivity in petrochemistry, focusing on the evolution from classical theoretical concepts to quantum chemical modeling. It examines the contributions of the founders of quantum mechanics and chemistry – from the works of Heisenberg, Schrödinger, and the pioneering calculations by Burrau, Heitler, and London (1927) to the development of the Hartree-Fock method and Density Functional Theory (DFT), which was awarded the Nobel Prize (W. Kohn, 1998). Special attention is given to the application of modern computational methods (DFT, post-Hartree-Fock, molecular dynamics) for modeling the structure and properties of hydrocarbons, mechanisms of catalytic processes (cracking, hydrocracking), and assessing the environmental safety of petrochemical industries. It is demonstrated how the advancement of computing technology in the second half of the 20th century enabled a transition from qualitative descriptions to quantitative predictions, making quantum chemistry an indispensable tool in the development of new catalysts and materials.

Keywords: history of chemistry, quantum chemical modeling, petrochemistry, Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock method, reactivity, catalysis, structure-property relationship, computational chemistry, molecular dynamics, theory of chemical structure.

Современная нефтехимия, оперирующая сложнейшими смесями углеводородов и тонкими механизмами катализа, немыслима без мощного теоретического фундамента. Этот фундамент, заложенный трудами нескольких поколений физиков и химиков, позволяет сегодня заглянуть в самое сердце материи – на уровень электронных оболочек. Развитие вычислительной техники во второй половине XX века и последовавшая за этим революция в теоретической химии открыли эру принципиально новых возможностей для исследования сложных химических систем. Одним из

наиболее перспективных и бурно развивающихся направлений стало применение методов квантово-химического моделирования в нефтехимической промышленности. Эти методы, берущие начало от пионерских работ 1920-х годов, позволяют сегодня получать детальную информацию о структуре, свойствах и реакционной способности молекул, что особенно важно при разработке новых катализаторов, оптимизации технологических процессов и анализе состава сырья [51–53].

Путь к современному моделированию был долог и тернист. Всё началось в 1925–1926 годах с публикаций работ Вернера Гейзенберга и Эрвина Шрёдингера, заложивших основы матричной и волновой механики. Уже в 1927 году датский физик О. Бурро выполнил первый квантовомеханический расчёт молекулярного иона водорода H_2^+, блестяще подтвердив экспериментальные данные и доказав, что природа химической связи описывается законами квантовой физики. В том же 1927 году Уолтер Гайтлер и Фриц Лондон в Германии провели расчёт молекулы водорода H_2, введя понятие обменного взаимодействия. Эти работы стали точкой отсчета для всей квантовой химии. В 1928 году Дуглас Хартри предложил метод самосогласованного поля, а Владимир Фок в 1930 году усовершенствовал его, создав метод Хартри-Фока (HF), который до сих пор остается одним из краеугольных камней квантово-химических расчетов. В 1951 году Клеменс Роотхан представил алгоритм, переводящий интегро-дифференциальные уравнения Хартри-Фока в форму матричных уравнений, доступных для решения на первых электронно-вычислительных машинах. Это открыло дорогу для автоматизации расчетов.

Настоящий прорыв произошел в 1964–1965 годах, когда Пьер Хоэнберг, Вальтер Кон и Лю Шем разработали теорию функционала плотности (DFT). Кон, удостоенный за эту работу Нобелевской премии по химии в 1998 году, предложил отказаться от сложной волновой функции в пользу электронной плотности, что кардинально упростило задачу и позволило впоследствии моделировать системы с сотнями и тысячами атомов. С середины 1980-х годов, с появлением новых приближений для обменно-корреляционной энергии (например, функционал Беккера B88 в 1988 году), DFT превратилась в основной инструмент вычислительной химии . Параллельно развивались и более точные пост-хартри-фоковские методы, такие как теория возмущений Мёллера-Плессета (MP2, 1934 год, но широкое применение получила позже) и метод связанных кластеров (CCSD(T)), ставшие «золотым стандартом» квантовой химии.

Сегодня квантово-химические методы, основанные на решении уравнений квантовой механики, предлагают исследователю целый арсенал подходов. Среди них наиболее широко используются теория функционала плотности (DFT), метод Хартри-Фока (HF), пост-Хартри-Фока методы (например, МП2, CCSD(T)) и другие. Эти методы позволяют предсказывать энергетические параметры, геометрические конфигурации, спектроскопические характеристики и реакционную активность молекул с высокой точностью, часто сопоставимой с экспериментом [1].

В нефтехимии, где объектами исследования являются сложные смеси углеводородов, особое значение приобретает моделирование их реакций и взаимодействий с поверхностями катализаторов. Например, моделирование процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, промышленное внедрение которых началось еще в 1930–1940-х годах (процесс Гудри), сегодня позволяет понять детальные механизмы разрыва углерод-углеродных связей и определить оптимальные условия проведения реакций. Использование квантово-химических расчетов помогает выявить природу активных центров катализаторов [2]. Пионерские работы в этой области принадлежат, например, итальянскому химику Джулио Натта и немецкому химику Карлу Циглеру, открывшим в 1953–1954 годах катализаторы полимеризации олефинов (Нобелевская премия 1963 года). Уже в 1960-х годах Р. Косее предпринял первые попытки квантово-химического описания этих систем с помощью метода Хюккеля. Современные расчеты, включая DFT, позволяют не только понять взаимодействие реагентов с активными центрами, но и предсказать пути создания новых материалов с повышенной эффективностью и селективностью.

Еще одним важным направлением является изучение состава и структуры нефтяного сырья на молекулярном уровне. Современные методы позволяют моделировать сложные многокомпонентные смеси углеводородов, определять их структурные особенности и предсказывать поведение при различных термодинамических условиях переработки. Это способствует более точному контролю качества продукции и разработке новых методов углубленной переработки нефти.

Кроме того, квантово-химические расчеты находят все более широкое применение для оценки экологической безопасности нефтехимических процессов. Например, моделирование элементарных стадий образования вредных соединений (оксидов азота, серы) или выбросов позволяет разрабатывать более экологичные и «зеленые» технологии [3]. Также эти методы помогают в проектировании катализаторов для утилизации отходов или снижения выбросов парниковых газов, что становится критически важным в эпоху борьбы с изменением климата.

Современная научная литература убедительно подтверждает эффективность использования квантово-химического моделирования в нефтехимии. Так, работы [4–5] а также многочисленные исследования в области моделирования катализаторов демонстрируют высокую точность и практиче-

скую ценность этих методов. В частности, применение DFT для изучения механизмов каталитических реакций позволяет не только понять существующие процессы, но и предсказать новые пути их реализации, сокращая путь от лабораторного открытия до промышленного внедрения.

В целом, использование методов квантово-химического моделирования в нефтехимии открывает новые горизонты для научных исследований и технологического развития отрасли. Они позволяют не только глубже понять фундаментальные процессы на молекулярном уровне, но и значительно повысить эффективность разработки новых материалов и технологий переработки нефти. В будущем ожидается дальнейшее развитие этих методов за счет повышения вычислительных мощностей (включая квантовые компьютеры) и совершенствования теоретических подходов, что сделает их еще более незаменимыми инструментами в нефтехимической индустрии.

Список литературы:

1. Использование математического моделирования для оценки антиокислительной активности S-, Se-содержащих пространственно-затрудненных фенолов / М.Е. Логинова, Г.Ю. Колчина, Э.Р. Бабаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67. – № 1. – С. 89–96. – DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6821.
2. Энергоэффективная послойная загрузка катализаторов в процессах дегидрирования олефинов / О.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина [и др.] // Нефтегазохимия. – 2025. – № 1-2. – С. 75–78. – DOI: 10.24412/2310-8266-2025-1-2-75-78. – EDN GYOXMR.
3. О «зеленой химии», нанотехнологиях, образовании и водородной энергетике // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 4(48). – С. 183–185.
4. Новые подходы к получению сульфокатионитных катализаторов для органического синтеза / О.Х. Каримов, А.С. Медведева, А.В. Устюгов [и др.] // Нефтегазохимия. – 2024. – № 1. – С. 74–77. – DOI: 10.24412/2310-8266-2024-1-74-77. – EDN BHCMAE.
5. Инженерный эксперимент в химии сероорганических соединений / Г.Ю. Колчина, М.Е. Логинова, Э.Р. Бабаев. – М., 2024. – 120 с.

List of references:

1. Using Mathematical Modeling to Assess the Antioxidant Activity of S-, Se-Containing Sterically Hindered Phenols / M.E. Loginova, G.Yu. Kolchina, E.R. Babaev [et al.] // News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology. – 2024. – Vol. 67. – № 1. – P. 89–96. – DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6821.
2. Energy-Efficient Layer-by-Layer Loading of Catalysts in Olefin Dehydrogenation Processes / O.Kh. Karimov, E.M. Movsumzade, G.Yu. Kolchina [et al.] // Oil and Gas Chemistry. – 2025. – № 1-2. – P. 75–78. – DOI: 10.24412/2310-8266-2025-1-2-75-78. – EDN GYOXMR.
3. On «green chemistry», nanotechnology, education and hydrogen energy // International scientific journal Alternative Energy and Ecology. – 2007. – № 4(48). – P. 183–185.
4. New approaches to obtaining sulfocationite catalysts for organic synthesis / O.Kh. Karimov, A.S. Medvedeva, A.V. Ustyugov [et al.] // Oil and Gas Chemistry. – 2024. – № 1. – P. 74–77. – DOI: 10.24412/2310-8266-2024-1-74-77. – EDN BHCMAE.
5. Engineering experiment in the chemistry of organosulfur compounds / G.Yu. Kolchina, M.E. Loginova, E.R. Babaev. – M., 2024. – 120 p.