

На правах рукописи



БАЛОБАЕВА НИНА НИКОЛАЕВНА

**ДИЗАЙН ТВЕРДОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
ДЕСТРУКЦИИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность 02.00.21 «Химия твердого тела»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тамбов, 2019

Работа выполнена на кафедре «Химия и химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»).

Научный руководитель

Брянкин Константин Вячеславович,
доктор технических наук, доцент, доцент
кафедры «Химия и химические технологии»
ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Официальные оппоненты:

Харлампиди Харлампий Эвклидович,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Казанский национальный исследова-
тельский технологический университет»,
заведующий кафедрой «Общая химическая
технология»

Конькова Татьяна Владимировна,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ
ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева», про-
фессор кафедры «Технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов»

Ведущая организация

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследова-
тельский институт использования техники
и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Защита диссертации состоится 4 декабря 2019 г. в 14⁰⁰ ч. на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.080.03 при ФГБОУ ВО «ТГТУ», ФГБОУ ВО «ВГТУ» и ФГБОУ ВО «СГТУ им. Гагарина Ю. А.» по адресу: 392020, г. Тамбов, ул. Ленинградская, 160.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д.1, ауд.160, ФГБОУ ВО «ТГТУ» ученому секретарю диссертационного совета Д 999.080.03.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «ТГТУ» по адресу: г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112.

Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ФГБОУ ВО «ТГТУ»: <http://www.tstu.ru> и ВАК Минобрнауки РФ: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бураков Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Твердофазные материалы и композиции на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности и являются одной из наиболее перспективных тем научных разработок, направленных на создание технологичных и многофункциональных материалов. Одним из приоритетных направлений является создание на основе твердофазных материалов катализаторов и промоторов процессов, основанных на химическом преобразовании углеводородов, позволяющее создать энерго-сберегающие технологии переработки углеводородного сырья. В рамках данной работы предлагается проведение исследований по определению влияния металлов и их твердофазных композиций в микро- и наноразмерном состоянии на процессы деструкции и изомеризации углеводородов.

Цель диссертационной работы: изучение влияния агрегатной структуры и размера наночастиц твердофазных композиций металлов (Ni, Cr, Mn, Pt, W, Ti, Cu) на каталитические свойства в процессах деструкции и изомеризации углеводородов.

Для достижения поставленной цели сформулированы **задачи исследования:**

1. Изучить влияние размера, морфологии поверхности микро- и наночастиц металлов, используемых в качестве катализаторов деструкции и изомеризации углеводородов, на их физико-химические свойства.
2. Определить влияние морфологии поверхности наночастиц исследованных металлов на их каталитические свойства в процессе деструкции жидких углеводородов (на примере сырой нефти, мазута и печного топлива).
3. Определить влияние качественного состава наночастиц металлов, нанесенных на цеолит, на каталитические свойства полученного материала в процессе изомеризации (на примере бензиновой фракции нефти).
4. Исследовать кинетику процессов деструкции жидких углеводородов в присутствии наночастиц различных металлов и их твердофазных композиций, а также кинетику изомеризации углеводородов в паровой фазе в присутствии наночастиц металлов и их твердофазных композиций, нанесенных на поверхность цеолита.
5. Выполнить дизайн твердофазной композиции наночастиц металлов, обеспечивающих максимальный каталитический эффект на примере процессов деструкции и изомеризации жидких углеводородов.

Научная новизна результатов исследований:

- впервые экспериментальным путем доказано, что твердофазная композиция наночастиц металлов Ni, W, Pt позволяет повысить их каталитическую активность в процессе деструкции жидких углеводородов за счет синергизма их каталитического воздействия, заключающегося в протекании в присутствии частиц данных металлов различных химических реакций, входящих в цепочку превращений, углеводородов, характерных для процесса крекинга;
- обнаружено, что модифицирование твердофазной композицией наночастиц, включающих Pt и Pb, поверхности цеолита позволяет повысить его каталитическую эффективность в процессе изомеризации алканов ($C_7 - C_9$),

в паровой фазе благодаря каталитическому воздействию различной природы данных металлов;

- методами молекулярной динамики изучено пространственное строение твердофазных каталитических систем и обоснован механизм повышения выхода бензиновой фракции в процессе деструкции нефти с использованием твердофазных композиций наночастиц металлов, основанный на избирательной адсорбции гетероатомных углеводородов.

- впервые получены кинетические зависимости реакций деструкции и изомеризации углеводородов на поверхности наночастиц металлов, позволившие определить кинетические коэффициенты процесса.

Практическая значимость работы. Разработаны новые твердофазные композиции наночастиц металлов, включающих Ni, W, Pt для повышения эффективности процессов деструкции жидких углеводородов, позволившие повысить выход бензиновой фракции из нефти в 1,2 раза.

Получены новые твердофазные композиции цеолита с наночастицами Pt и Pb, перспективные для использования в качестве катализаторов процесса изомеризации углеводородов и позволяющие на 15% увеличить содержание *i*-алканов в бензиновой фракции перегонки нефти по сравнению с использованием в качестве модификатора наночастиц Pt. Выявленный эффект синергизма каталитического воздействия наночастиц металлов в процессе изомеризации углеводородов C₇ – C₉ позволяет использовать в промышленных установках производства полупродуктов и продуктов нефтехимии.

На основании исследованных агрегатной структуры и отличительных особенностей наночастиц металлов, а также проявляемых ими каталитических свойств в процессах деструкции углеводородов предложены рекомендации к промышленному применению схемы ступенчатой переработки нефтяного сырья, обеспечивающей увеличение выхода бензиновой фракции нефти на 9% масс., печного топлива 10% масс., мазута 7% масс.

На основании анализа кинетических характеристик крекинга жидких высокомолекулярных углеводородов в присутствии наночастиц металлов (Ni, W, Pt) сформулированы рекомендации к конструктивному исполнению реакционного оборудования для его осуществления.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты оценки влияния агрегатной структуры наночастиц металлов и их твердофазных композиций на каталитические свойства, проявляемые ими в процессах деструкции углеводородов.

2. Результаты по определению влияния агрегатной структуры и суммарной удельной поверхности наночастиц металлов, размера частиц металлов и их твердофазных композиций на кинетику процесса деструкции углеводородов.

3. Влияние модифицирования поверхности цеолита твердофазными композициями наночастиц металлов на кинетику изомеризации алканов C₇ – C₉, адсорбируемых из паровой фазы бензиновой фракции нефти.

4. Кинетика процессов деструкции и изомеризации жидких углеводородов в присутствии наночастиц металлов и их твердофазных композиций.

5. Результаты использования твердофазных композиций наночастиц металлов в качестве катализаторов процессов деструкции жидких углеводородов.

6. Способ ступенчатой переработки нефти, совмещающий каталитические процессы деструкции углеводородов и изомеризации углеводородов $C_7 - C_9$ в паровой фазе в присутствии твердофазных композиций наночастиц металлов в реакционно-ректификационной установке, позволяющий повысить выход бензиновой фракции из нефти на 9%, из мазута на 7%, из печного топлива на 10%.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на: XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. профессора Л. П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2016 г.); II научно-технической конференции Catalytic hydroprocessing in oilrefining (Белград, Сербия, 2016 г.); 70-й и 71-й международной научно-практической конференции «Нефть и газ» (Москва, 2016–2017 гг.); международной научно-практической конференции «Ломоносов – 2016» (Москва, 2016 г.); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Плес, 2016 – 2018 гг.); Всероссийском инженерском конкурсе студентов и аспирантов (2016 г.); 16-й международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири Сибресурс-2016» (г. Кузбасс, 2016 г.); XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2018 г.).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликована 31 печатная работа, среди которых 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций.

Достоверность результатов обеспечивается: диапазоном выбранного для исследования сырья и композиций катализаторов; большим числом, логичностью следования серий и воспроизводимостью проведенных экспериментальных исследований; результатами анализа собственных и литературных данных; современной расчетной компьютерно-аналитической методикой, позволившей обрабатывать большие массивы данных с высокой точностью и вносить необходимые коррективы.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертационной работе. В диссертационной работе обобщены и проанализированы результаты, полученные автором лично или в соавторстве. При этом автор определял цель и задачи научного направления исследований, разрабатывал методы их решения, проводил описание и интерпретацию результатов, формулировал выводы. Диссертация обобщает прикладные исследования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБОУ ВО «ТГТУ» на 2017 – 2019 гг. № 9.7746.2017/БЧ.

Структура и объем работы. Диссертация включает в себя: введение, пять глав, основные выводы и результаты, список литературы (144 наименова-

ния) и приложения. Работа изложена на 200 страницах основного текста, содержит 83 рисунка, 56 таблиц и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научной работы, направленной на исследование и создание новых твердофазных композиций в качестве катализаторов процессов деструкции и изомеризации углеводородов. Сформулированы цель и задачи исследования. Отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены: природа эффектов, вызываемых использованием наночастиц металлов в процессах деструкции и изомеризации углеводородов, их особенности; влияние методов получения наночастиц на их свойства. Охарактеризовано применение метода электронной микроскопии для определения структурных особенностей и агрегатной структуры наночастиц металлов, метода динамического рассеяния света для определения распределения частиц по размерам, метода газовой хроматографии для оценки химического состава углеводородных смесей, включая бензиновую фракцию перегонки нефти.

Во **второй главе** представлены результаты исследования агрегатной структуры и поверхности материалов, использованных в работе: нано- и микрочастиц металлов: Ni, Cr, Mn, Pt, W, Ti, Cu, Pb. Диапазон размеров нано – от 10 до 100 нм, микрочастиц – от 10 до 400 мкм.

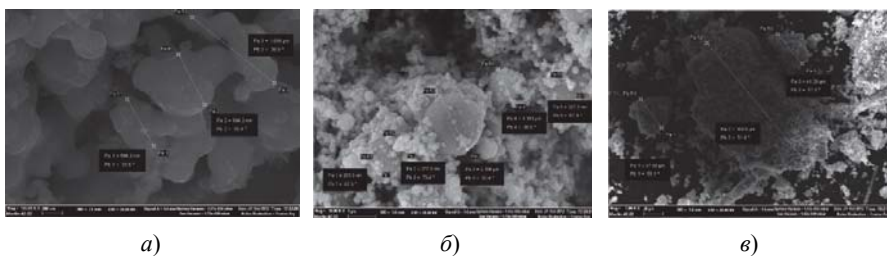


Рис. 1. Фотоснимки наночастиц:

a – Ni; *б* – W; *в* – Pt

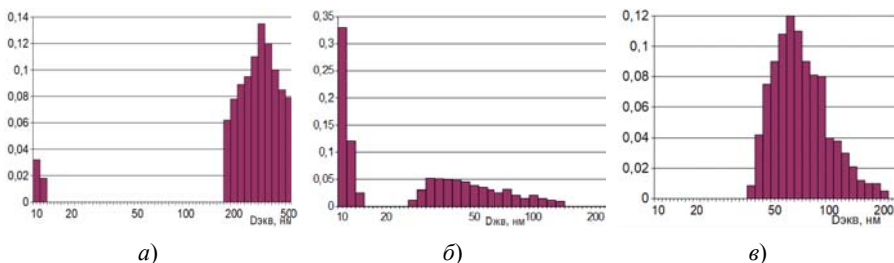


Рис. 2. Распределение наночастиц по размеру:

a – Ni; *б* – Pt; *в* – W

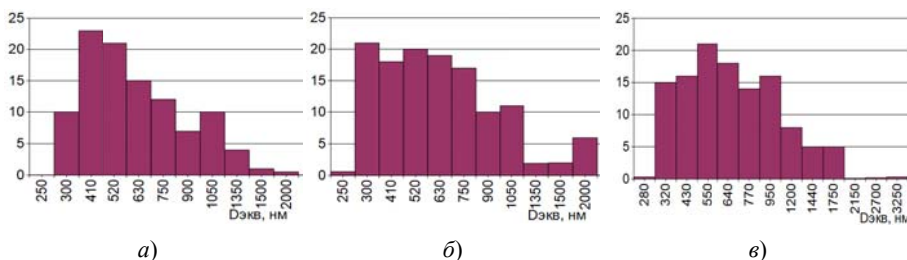


Рис. 3. Распределение микрочастиц по размеру:
а – Ni; б – Pt; в – W

При помощи электронного микроскопа CarlZeiss с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики и безмаслянной вакуумной системой определена величина удельной поверхности агломератов наночастиц и микроразмерных частиц металлов (табл. 1). Автоматическим анализатором размера частиц и zeta-потенциала Nicomp 7030 определяли размер частиц в результате динамического рассеяния на них света в процессе броуновского движения.

Распределение по размерам нано- и микрочастиц металлов, величины удельной поверхности определяли по методу Гаусса (рис. 2 – 4). Анализировали суспензию наночастиц в инертной среде. Полученные результаты показали, что значительной разницы в величинах удельной поверхности, развиваемой агломератами нано- и микрочастиц металлов не наблюдается. Проанализированы свойства

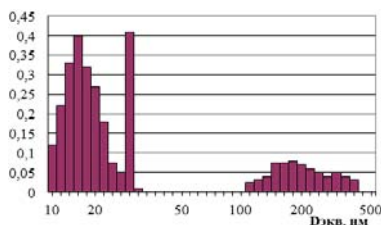


Рис. 4. Распределение по размеру наночастиц Pb

структуры поверхности цеолита (диаметр гранул 1,5...2,0 мм, длина 1,5...20,0 мм, степень кристалличности 85%, мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50%, удельная поверхность 560 м²/г, содержание Al_2O_3 24,3%, влагосодержание 0,001%), модифицированный наночастицами металлов. В таблице 1 представлены результаты по удельной поверхности, развиваемой агломератами наночастиц металлов. В таблице 2 приведено распределение пор цеолита по размерам. В результате исследования формы и топографии поверхности наночастиц ме-

1. Удельная поверхность агломератов нано- и микрочастиц

Наименование металла	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /гр.
Наночастицы металлов		
Mn	60...210	19,544
Pt	10...15	19,888
Cr	5...30	9,191
Ti	30...50	9,553
Cu	20...70	10,114
W	10...50	11,264
Ni	10...13	16,697
Ni, W, Pt	10...70	18,534
Микрочастицы металлов		
Ni	(0,1...0,5)×10 ³	15,689
W	(0,28...4)×10 ³	12,315
Pt	(0,25...3)×10 ³	21,143

2. Распределение пор цеолита по размеру

$R, \text{\AA}$	$V \times 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
Микропоры		
15,0	0,6	11,3
17,3	1,5	21,0
19,1	2,7	31,2
21,1	3,5	38,1
Мезопоры		
21,7	4,4	45,9
23,6	5,5	53,4
26,5	6,2	61,0
28,3	7,4	68,0
31,7	8,1	76,2
35,4	9,3	84,1
40,3	11,0	92,0
46,0	12,6	96,9
82,6	22,6	116,2
115,4	21,7	124,1
181,0	26,9	128,3
Макропоры		
550,0	41,2	129,4

таллов и их агломератов обнаружено, что дисперсия наночастиц Ni в среде органического растворителя, состоящая из частиц с размерами от 10 до 13 нм, в количестве 4,7% масс. листообразной формы со сторонами с соотношением $1 \times 10 \times 20$; и крупных частиц с размерами от 171 до 515 нм гантелевидной формы с конденсированными на поверхности чешуйками. Фазовый состав наночастиц Ni по данным производителя, полученный методом рентгенофазового анализа, имеет многофазный характер статистического распределения с неидентичными границами, что обусловлено присутствием на поверхности частиц Ni частиц NiO. Дисперсия наночастиц W состоит из частиц с размерами от 5 до 30 нм гранцентрированной формы со сторонами с соотношением $1 \times 1,5 \times 2$ и агломератов с размерами от 30 до 120 нм шарообразной формы. Фазовый состав характеризуется многофазностью, распределение – матричное. Pt, состоящая из частиц с размерами от 10 до 15 нм, шарообразной формы и агломератов с размерами от 32 до 157 нм стохастической формы близкой к вытянутому эллипсоиду. Фазовый состав – многофазовый, распределение частиц – матричное.

Для оценки влияния агрегатной структуры и свойств поверхности частиц металлов на процессы крекинга и изомеризации определены химические свойства жидких углеводородов.

В третьей главе приведены результаты исследований по оценке влияния агрегатной структуры, удельной поверхности агломератов нано- и микрочастиц металлов на проявляемые ими каталитические свойства в процессах деструкции и изомеризации углеводородов. Показано, что ввод в жидкую фазу – нефть, содержащую длинноцепочечные углеводороды с числом атомов углерода до 100 и более наночастиц металлов в количестве 0,1% масс от ее массы в составе растворителя (бензин, содержащий углеводороды с числом атомов

3. Групповой состав бензиновой фракции

Групповой состав	Концентрация, % масс.										
	Без кат.	Наночастицы металлов							Микрочастицы		
		Ni	W	Pt	Cu	Cr	Mn	Ti	Ni	W	Pt
парафины	58,73	47,15	39,16	32,16	31,16	37,95	40,15	36,56	51,35	52,16	50,36
<i>i</i> -парафины	9,15	15,16	13,29	14,28	19,68	21,84	11,28	10,14	9,68	9,29	10,14
арены	5,23	9,89	16,33	36,98	16,93	11,35	25,14	8,10	7,14	6,64	11,69
нафены	20,54	21,14	21,15	2,22	19,36	20,27	18,33	15,69	25,62	25,78	28,39
олефины	6,16	6,46	9,78	13,69	12,66	8,14	5,05	29,36	6,21	6,13	9,25
оксигенаты	0,19	0,20	0,29	0,67	0,21	0,45	0,05	0,15	0,00	0,00	0,17
ОЧИМ, ед.	66	78	67	82	65	80	74	69	67	66	70

углерода $C_3 - C_{11}$) в количестве 20% масс. позволяет повысить выход бензиновой фракции нефти. Для оценки влияния состава и структуры поверхности нано- и микрочастиц металлов на химическое преобразование углеводородов анализировали групповой и индивидуальный углеводородный состав методом газовой хроматографии. Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют разнонаправленное преобразование химической структуры углеводородов в присутствии различных металлов в форме нано- и микрочастиц. Каждый из представленных металлов является катализатором для различных химических реакций, что видно по изменению группового углеводородного состава исследуемой фракции. Используя данные табл. 3, составляли твердофазные композиции наночастиц металлов и оценивали выход бензиновой фракции в процессе деструкции нефти с использованием каждой из трех композиций: композиция 1: Ni, W, Pt, композиция 2: Cr, Mn, Ti, композиция 3: W, Cu, Cr. Соотношение компонентов твердофазной композиции – 1:1:1. Результаты по выходу бензиновой фракции приведены в табл. 4. Наибольший прирост выхода бензиновой фракции обнаружен при введении в жидкую среду композиции наночастиц № 1 при том, что ввод каждого из металлов по отдельности оказывает менее значительное влияние на селективность реакций дегидрирования, крекинга и изомеризации жидких углеводородов. Для определения влияния размерного фактора оценивали свойства микрочастиц тех же металлов. Результаты экспериментального определения и проверочного расчета удельной поверхности, развиваемой нано- и микрочастицами металлов, представленные в табл. 1, показывают, что численное значение удельной поверхности не оказывает значительного влияния на прирост выхода бензиновой фракции.

4. Выход бензина в процессе деструкции нефти

Опыт	Выход фракции 32...195 °С, % масс.
Без кат.	24,10
Наночастицы	
+Mn	26,14
+Pt	26,80
+Cr	27,00
+Ti	27,20
+Cu	26,30
+W	28,40
+Ni	31,15
+Ni, W, Pt	33,09
+Cr, Ti, Mn	29,16
+W, Cr, Cu	26,95
Микрочастицы	
+Ni	26,30
+W	25,90
+Pt	25,75

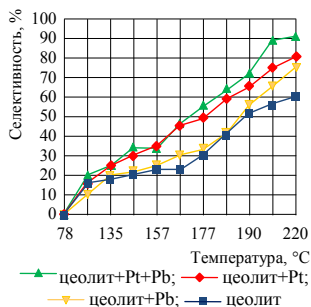


Рис. 5. Степень конверсии *n*-гептана от температуры, $\delta \pm 5\%$

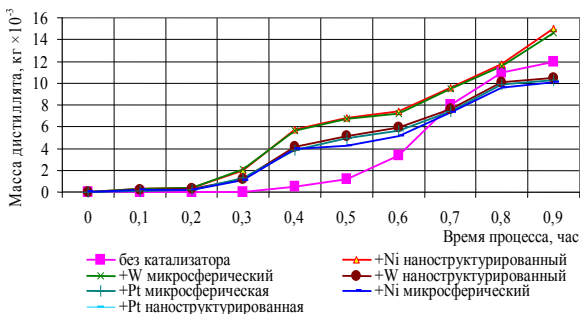


Рис. 6. Образование бензиновой фракции из нефти, $\delta \pm 5\%$

Исследовано изменение концентрации углеводородов изостроения в бензиновой фракции в результате ее контакта в паровой фазе на поверхности цеолита, модифицированного наночастицами металлов: Pt, Pb и их композицией. Результаты по степени конверсии *n*-гептана в 2,2-диметилпентан представлены на рис. 5. Ввод наночастиц металлов в цеолит осуществляли в количестве 3% масс. Для оценки влияния структуры поверхности наночастиц металлов на реакцию изомеризации углеводородной фракции с температурой кипения от +34 до +195 °С, анализировали концентрацию *i*-алканов. Зафиксирован рост концентрации *i*-алканов при использовании в качестве катализатора цеолита, модифицированного твердофазной композицией наночастиц Pt и Pb в соотношении 70% Pb и 30% Pt больший, чем при использовании в качестве модификатора только частиц Pt. Эффект синергизма каталитического воздействия металлов – Pt и Pb в реакции изомеризации *n*-парафинов диметилпентана наночастицами Pt и Pb позволяет снизить процент ввода наночастиц Pt, кроме того, за счет различных структурных и энергетических свойств данных металлов.

В четвертой главе изложены результаты исследования влияния присутствия наночастиц металлов различной структуры, формы и размера на кинетические характеристики процесса деструкции высокомолекулярных углеводородов. Для оценки проявляемых агломератами наночастиц металлов свойств использовали скорость образования бензиновой фракции, % масс./мин, ($W_{\text{бф}}$). На рисунках 6 и 7 представлена кинетика процесса деструкции нефти. Зависимость прироста дистиллята с начала отгонки до 0,7 часа имеет экспоненциальный характер. При достижении 0,7 часа скорость снижается, скорость увеличения температуры паров также снижается (рис. 7), что характеризует наличие и степень извлечения данной фракции. При введении в сырье наночастиц W или Ni до 0,4 часа отбор бензиновой фракции также имеет экспоненциальный характер. При достижении 0,4 часа характер зависимости изменяется, наблюдается снижение скорости образования бензиновой фракции, что связано со снижением каталитической активности наночастиц металлов в диапазоне температур от 350 до 430 °С (рис. 6). При вводе наночастиц металлов скорость роста температуры увеличивается, что сопровождается снижением количества

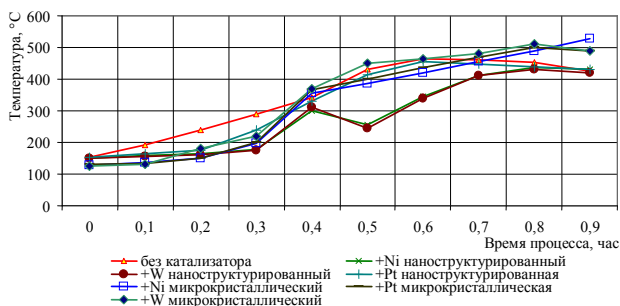


Рис. 7. Температура отбора бензина из нефти во времени, $\delta \pm 5\%$

подводимого к сырью процесса деструкции тепла, за счет увеличения скорости целевых реакций. В таблице 5 приведены результаты определения скорости образования бензиновой фракции в процессе деструкции жидких углеводородов. Представленные данные демонстрируют рост

скорости отбора бензиновой фракции при вводе в среду, содержащую совокупность углеводородов высокой молекулярной массы наночастиц металлов. Наибольшее увеличение роста скорости зафиксировано при использовании наночастиц Pt, Ni, W, Mn. Специфический характер агрегатной структуры наночастиц металлов формирует

5. Результаты деструкции нефти

Скорость образования бензина $W_{\text{бф}}$, кг · 10 ⁻³ /с								
τ_p , ч	+Pt	—	+Ni	+Cr	+Mn	W	+Ti	+Cu
0,00	0,44	0,00	0	0	0	0	0	0,46
0,22	0,56	0,47	0,51	0,45	0,49	0,47	0,44	0,54
0,45	0,49	0,56	0,61	0,57	0,62	0,61	0,57	0,56
0,58	0,5	0,55	0,60	0,59	0,64	0,63	0,65	0,51
0,78	0,39	0,47	0,51	0,45	0,49	0,46	0,49	0,41
0,97	0,44	0,36	0,39	0,39	0,42	0,41	0,35	0,32

более выгодные условия для осуществления на поверхности активных металлических центров сорбции высокомолекулярных углеводородов нефти – асфальтенов на поверхности твердофазной композиции наночастиц металлов.

С использованием методов молекулярной динамики проведено исследование механизмов взаимодействия частицы никеля и компонентов нефти (асфальтены и алканы). Моделирование молекулярной системы «фрагмент наночастицы Ni с окисленной поверхностью – асфальтены – алканы» осуществлялось с использованием программного пакета NAMD. В качестве потенциальной функции выбран метод MM2, разработанный для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Исходная постановка задачи представлена на рис. 8. Перед расчетом геометрия системы оптимизировалась до значения градиента 0,1 ккал/(Å·моль). Для сокращения времени необходимого на расчет, был рассмотрен фрагмент поверхности частицы никеля размером 3,83 × 3,83 нм. Расположения молекул определялось случайным образом при условии нахождения компонентов нефти со стороны окисленной поверхности. Величины начальных скоростей определялись распределением Стефана – Больцмана при температуре 693 К. Целью расчета являлось изучение эволюции пространственного строения наночастицы Ni в присутствии гетероатомных компонентов нефти. Результаты расчета представлены на рис. 9. Минимальное расстояние между поверхностью Ni и молекулами компонентов нефти уменьшилось с 1,6 до 0,27 нм, т.е. молекулы асфальтенов сконцентрировались на поверхности наночастицы.

Наблюдаемая адсорбция имеет избирательный характер. Это обусловлено специфическим взаимодействием окисленной поверхности частиц никеля с электронейтральными атомами асфальтенов (O, S, N), выражающимся в дисперсионном притяжении, обусловленном многофазностью данных частиц и наличием на границе раздела фаз металл-оксид области с низким значением электронной плотности.

В то же время для алканов нехарактерно образование мгновенных диполей, что и объясняет их слабую адсорбцию на поверхности наночастицы Ni.

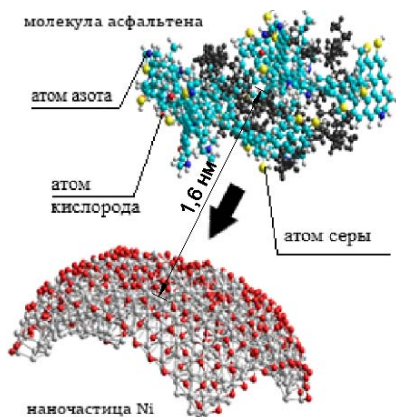


Рис. 8. Исходная молекулярная система

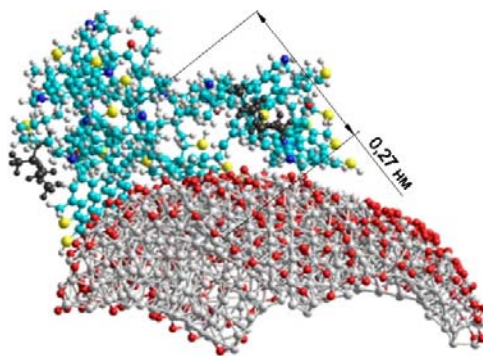


Рис. 9. Результаты расчета эволюции молекулярной системы

В результате анализа данных расчета была сформулирована гипотеза о механизме повышения выхода бензиновой фракции в процессе переработки нефти и темных нефтепродуктов в присутствии наночастиц металлов. Исходная нефть или темные нефтепродукты – это непрерывная система органических молекул. Введение в нее металлических наночастиц и специфическая адсорбция на их поверхности высокомолекулярных соединений, содержащих электроотрицательные атомы, приводит к изменению условий равновесия системы. Так как энергия связи между асфальтенами и поверхностью Ni больше, чем между асфальтенами и алканами, соответственно приводит к увеличению концентрации алканов.

Введенная в жидкую углеводородную фазу твердофазная композиция наночастиц металлов кроме Ni содержит также W и Pt. Исходя из анализа электронного строения атомов данных металлов и электронного строения гетероатомов, входящих в состав высококипящих фракций нефти, – асфальтенов и смол, можно сделать следующее предположение: из тройки металлов Ni, W, Pt наименьшим радиусом атома и энергией ионизации обладает Ni. Для атома Ni радиус составляет 124 пм, энергия ионизации составляет 736,2 кДж/моль. Исходя из ряда значений электродных потенциалов металлов, входящих в состав твердофазной композиции наночастиц, атом Ni наиболее легко принимает избыточные электроны при взаимодействии с гетероатомами, входящими в состав асфальтенов, что создает условия адсорбции данных молекул на поверхности Ni. Таким образом, молекула асфальтена сорбируется на поверхности NiO полярной частью, содержащей гетероатом, при этом поверхность неполярной части молекулы остается открытой для взаимодействия с поверхностью также присутствующих в жидкой фазе наночастиц Pt и W (рис. 9), на которой осуществляются реакции расщепления связей C-H в молекуле исходного углеводорода с образованием активного карбений-иона и реакции разрыва и перестройки углеродной цепи по схеме (на примере Pt) (рис. 10).

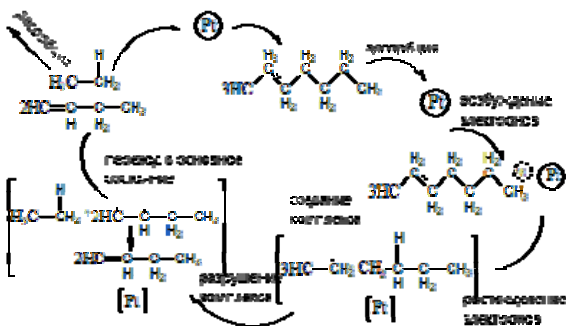


Рис. 10. Процесс деструкции алканов

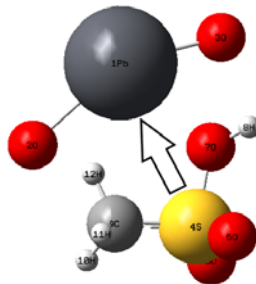


Рис. 11. Сорбция серо-содержащих соединений на поверхности оксида металла

На основании данных об увеличении интенсивности изомеризации углеводородов на поверхности цеолита, модифицированного твердофазной композицией наночастиц Pt и Pb, можно предположить следующую схему химических превращений:

1. На поверхности наночастиц Pb, содержащих на границе раздела «фаза кристаллическое зерно – аморфная фаза PbO», осуществляется сорбция серосодержащих соединений, входящих в состав углеводородной фракции нефти (рис. 11).

2. Реакции изомеризации алканов $C_7 - C_9$, входящих в состав данной фракции, осуществляются только в зоне расположения активных центров наночастиц Pt.

На основании исследований влияния агрегатной структуры и свойств твердофазных композиций наночастиц металлов в процессе деструкции нефти в **главе 5** представлены рекомендации к использованию обнаруженных эффектов в промышленных установках переработки нефти. В результате разделения нефти получены побочные продукты: мазут – до 50 и печное топливо – до 20% от массы нефти. Проведены исследования по определению влияния фракционного состава смеси углеводородов на особенности проявления каталитических свойств агломератов наночастиц металлов, для чего использовали твердофазную композицию наночастиц Ni, Pt, W (табл. 6). При вводе композиции в печное топливо выход бензиновой фракции вырос на 10%, в мазут – на 7,32%. Предлагается использование эффекта увеличения селективности деструкции и изомеризации *n*-парафинов с использованием твердофазных композиций наночастиц металлов при вводе их в сырье в количестве 0,1% масс. на следующих стадиях:

1. Первичная деструкция с получением: бензина $t_{н.к}$ 30 °С, $t_{к.к}$ 195 °С – 33% масс.; печного топлива $t_{н.к}$ 200 °С, $t_{к.к}$ 350 °С; мазута $t_{н.к}$ 350 °С, $t_{к.к}$ свыше 500 °С.

6. Выход бензиновой фракции

Катализатор	Выход фракции 32...195 °С, % масс.
Печное топливо	
без кат.	49,46
Ni, W, Pt	59,44
Мазут	
без кат.	1,08
Ni, W, Pt	8,40

2. Вторая ступень, включающая ступенчатую деструкцию полученных с первой ступени мазута и печного топлива с использованием твердофазных композиций наночастиц металлов с получением дополнительно 10% масс. бензина из печного топлива, 9% масс. из мазута.

Предложена эскизная схема и аппаратное оформление комплексной переработки нефти с использованием твердофазных композиций наночастиц металлов, обеспечивающее повышение выхода и качественных показателей бензиновой фракции. Данная схема позволит переработать нефтяные остатки с использованием твердофазных композиций наночастиц металлов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Впервые установлен эффект синергизма каталитической системы наночастиц металлов (Ni, W, Pt), выражающийся в увеличении активности в процессах деструкции углеводородов в сравнении с микрочастицами тех же металлов, обусловленный особенностями агрегатной структуры наночастиц металлов, их агломератов и развитой поверхностью.

Установлено, что комбинация наночастиц Pt и Pb, используемая для модифицирования поверхности цеолита, позволяет повысить его каталитическую активность в процессе изомеризации алканов ($C_7 - C_9$), в паровой фазе благодаря стимуляции каталитической активности наночастиц Pt в присутствии наночастиц Pb, на поверхности которых увеличивается степень избирательной адсорбции углеводородов.

Исследована кинетика процессов деструкции и изомеризации жидких углеводородов в присутствии наночастиц металлов и их твердофазных композиций.

Разработаны новые твердофазные каталитические системы для процессов переработки нефти и темных нефтепродуктов, представляющие собой комплексы наночастиц Ni, W, Pt, позволившие повысить выход бензиновых фракций в 1,2 раза.

Изготовлены новые твердофазные композиции цеолита, модифицированного наночастицами Pt, Pb, характеризующиеся увеличением при их использовании выхода в бензиновой фракции *изо*-алканов на 15% по сравнению с использованием в качестве модификатора наночастиц Pt. Выявленный эффект синергизма каталитического воздействия наночастиц металлов в процессе изомеризации углеводородов $C_7 - C_9$ позволяет использовать предложенные твердофазные композиции в промышленных установках получения автобензинов.

На основании исследования агрегатной структуры и свойств поверхности наночастиц металлов, а также проявляемых ими каталитических свойств в процессах деструкции углеводородов предложены рекомендации к промышленному применению схемы ступенчатой переработки нефтяного сырья, позволяющей увеличить выход бензиновой фракции из нефти на 10%.

На основании исследования кинетики деструкции высокомолекулярных углеводородов в присутствии наночастиц металлов (Ni, W, Pt) сформулированы рекомендации к конструктивному исполнению реакционного оборудования для осуществления процесса деструкции жидких углеводородов.

Методами молекулярной динамики изучено пространственное строение твердофазных каталитических систем и предложен механизм увеличения выхода бензиновой фракции в процессе деструкции углеводородов нефти в присутствии наночастиц металлов, основанный на избирательной адсорбции гетероатомных углеводородов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В периодических изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

1. Леонтьева, А. И. Исследование свойств и активности катализаторов в наноструктурированной форме и технологические особенности их применения в процессе атмосферно-вакуумной перегонки нефти / А. И. Леонтьева, В. С. Орехов, **Н. Н. Балобаева** // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 5(106). – С. 3 – 7.

2. **Балобаева, Н. Н.** Термическая деструкция нефти с целью повышения выхода бензиновой фракции и улучшением ее качественных характеристик с использованием металлов в наноструктурированной форме / Н. Н. Балобаева, А. В. Выжанов, А. И. Бельков // Мир нефтепродуктов. – 2016. – № 9. – С. 13 – 17.

3. Леонтьева, А. И. Каталитический крекинг нефти и изомеризация полученной бензиновой фракции с использованием металлов в наноструктурированной форме / А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, В. С. Орехов, А.-Ф. Кхазаал Х. К., С. А. Джубури // Технологии нефти и газа. – 2017. – № 4(111). – С. 14 – 20.

4. Леонтьева, А. И. Влияние применения цеолитов, модифицированных Pt в наноструктурированной форме, в процессе термокаталитической деструкции нефти на реологические свойства тяжелых нефтяных остатков / А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, Н. А. Брянкина, А.-Ф. Кхазаал Х. К., С. А. Джубури // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 1(112). – С. 19 – 22.

5. Леонтьева, А. И. Десульфуризация нефти и нефтепродуктов адсорбционным методом с использованием матриц / А. И. Леонтьева, А. В. Выжанов, **Н. Н. Балобаева**, Алаамери Ехсан Хашим Мохаммед, Альмансури Ахмед Чид Ауда // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 6(119). – С. 18 – 21.

В периодических изданиях, входящих в реферативную базу Chemical Abstracts

6. Брянкин К. В. Формирование структуры водонефтяных эмульсий / К. В. Брянкин, А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, Аль Фадхли Кхазаал Хамид Кхазаал, Аль Рубай Раафат Абдурахман Ахмет // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 635 – 640.

7. Брянкин К. В. Разработка композиционных поглотителей для процесса адсорбционной десульфуризации нефти и продуктов ее переработки / К. В. Брянкин, А. И. Леонтьева, А. В. Рухов, **Н. Н. Балобаева** // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2018. – Т. 24, № 4. – С. 663 – 669.

8. Брянкин К. В. Квантово-химическое описание механизма топочимической реакции термического разделения компонентов нефти на поверхности

наночастиц никеля / К. В. Брянкин, **Н. Н. Балобаева**, А. В. Рухов, А. А. Дегтярев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2019. – Т. 25, № 3. – С. 453 – 460.

Монографии

9. Леонтьева, А. И. Композиции наночастиц металлов для деструкции мазута / А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, Кхазаал Аль Фадхли Хамид Кхазаал // Издательский дом «Lambert Publishing», 2018. – 133 с.

10. Леонтьева, А. И. Адсорбционная очистка нефти и нефтепродуктов от серы и ее соединений / А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, Ехсан Хашим Мохаммед Алаамери // Издательский дом «Lambert Publishing», 2019. – 85 с.

Публикации в других изданиях

11. Леонтьева, А. И. Исследование эффективности использования металлов в наноструктурированной форме в процессах каталитического крекинга нефтяного сырья и изомеризации бензиновой фракции / А. И. Леонтьева, **Н. Н. Балобаева**, Аль Фадхли Кхазаал Хамид Кхазаал, А. Н. Брянкина // Neftegaz.ru. – 2018. – № 4. – С. 112 – 120.

12. Леонтьева, А. И. Десульфуризация дизельного топлива адсорбционным методом / А. И. Леонтьева, А. В. Выжанов, **Н. Н. Балобаева**, Аль Фадхли Кхазаал Хамид Кхазаал, Альмансури Ахмед Чид Ауда // Neftegaz.ru. – 2018. – № 8. – С. 62 – 70.

13. Leontyeva, A. I. Research of the Properties of Water and Oil Products Emulsions and Their Separation / A. I. Leontyeva, **N. N. Balobaeva**, M. Yu. Subocheva, Khazaal Hameed Khazaal Al Fadhli, Ehsan Hashim Mohammed Alaameri // Advances in Engineering Research, 2019. – P. 24 – 28.

14. Leontyeva, A. I. Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels Applying Adsorption Method / A. I. Leontyeva, **N. N. Balobaeva**, M. Yu. Subocheva, Khazaal Hameed Khazaal Al Fadhli, Ehsan Hashim Mohammed Alaameri // Advances in Engineering Research, 2019. – P. 20 – 23.

Патенты на изобретение

15. Пат. 2681948 Российская Федерация, C10G 11/00; C10G 11/14; C07C 5/22; C07C 5/32; B82Y 99/00; B01J 23/755; B01J 23/85; B01J 23/889. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья (нефти, печного топлива) с целью получения бензиновой фракции / Леонтьева А. И., Орехов В. С., **Балобаева Н. Н.**, Аль Фадхли Кхазаал Хамид Кхазаал ; заявл. 25.10.2017 ; опубл. 14.03.2019, Бюл. № 8.

16. Пат. 2681948 Российская Федерация, B01D 3/009; B01D 3/22; B01D 3/32; Y10S 203/06; B01J 19/32; C07C 4/06; C07C 5/22. Конструкция реакционно-ректификационного аппарата периодического действия для осуществления термокаталитических процессов / Леонтьева А. И., Орехов В. С., **Балобаева Н. Н.**, Аль Фадхли Кхазаал Хамид Кхазаал ; заявл. 25.10.2017 ; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23.

Подписано в печать 02.10.2019.
Формат 60 × 84 / 16. 0,93 усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 96

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.
Телефон (4752) 63-81-08, 63-81-33.
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392008, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112А
Телефон (4752) 63-07-46
E-mail: tipo_tstu68@mail.ru