

НАНОГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Аринушкина М.М., студент гр. ХОб-151, I курс
Научный руководитель: Малюта Н.Г., к.х.н доцент
Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

Окружение атомов или ионов на поверхности вещества и в его объеме принципиально различаются. Во внешнем слое частицы имеют меньшее число ближайших соседей, нескомпенсированные связи и более высокую энергию.

Чем меньше размер частиц, тем больше удельная площадь поверхности и доли атомов или ионов, локализованных на ней.

При уменьшении размера частиц от одного сантиметра до нанометра удельная площадь поверхности возрастает в десять миллионов раз. При этом как физические, так и физико-химические или химические свойства вещества принципиальным образом меняются. Такое изменение свойств при изменении размера частиц получило название «размерного эффекта»

Наноразмерные нанесенные катализаторы давно и прочно заняли свое место в промышленной химии. Совершенствование катализаторов связано со все более глубоким пониманием механизмов их действия, основанном на современных физико-химических методах анализа и теоретического моделирования. Создание наноразмерных систем, прежде всего на основе наночастиц металлов, уже распространённое в тонком органическом синтезе, только завоевывает свои позиции в нефтепереработке и нефтехимии. Эти исследования, направленные на создание наноразмерных катализаторов без массивного носителя в реакционной среде (наногетерогенных катализаторов), уже привели к появлению технологии гидропереработки тяжелых нефтяных остатков и открывают перспективы для повышения эффективности процессов нефтепереработки, нефтехимии, процессов переработки газообразного сырья [1].

Наиболее перспективное направление в области создания новых подходов к переработке нефти и газа – это применение гетерогенных наноразмерных частиц, не стабилизированных носителем или подложкой, в условиях, сводящих их агломерацию к минимуму. Такой подход получил название наногетерогенного катализа.

В основе этого процесса, сходного с гидрокрекингом, лежит разрыв С-С связей молекул тяжелого нефтяного сырья. Состав последнего специфичен и включает в себя, помимо насыщенных углеводородов, супрамолекулярные агрегаты большего размера. По сути они представляют собой сложные оли-

гомеры нерегулярной структуры, включающие в себя гетероатомы и атомы металлов.

Их превращение в углеводороды с меньшей молекулярной массой возможно при протекании процессов гидрирования ароматических и гидрокрекинга насыщенных фрагментов исходного сырья. Тяжелые компоненты сырья блокируют активные центры катализатора гидропереработки, резко уменьшают и активацию водорода, что требует повышения парциального давления водорода. Чем тяжелее сырье, тем выше парциальное давление водорода, необходимое для обеспечения приемлемой конверсии сырья, потому для переработки мазута даже средних нефтей типа западносибирской требуется давление 15,0- 18,0 МПа.

Использование наногетерогенных катализаторов существенно меняет ситуацию. Наноразмерные частицы катализатора сравнимы в размере молекулам и ассоциатам субстратов и, по сути, выполняют функцию «псевдогомогенного» катализатора, содержащего сульфид активного металла. Реакция протекает при взаимодействии активной наночастицы, адсорбировавшей водород, с олигомерным субстратом, что резко снижает скорость коксообразования и необходимое давление водорода, повышает скорость реакции.

При использовании наноразмерных катализаторов массовая скорость подачи сырья на единицу веса катализатора более чем на 3 порядка выше применяемой в стандартных промышленных процессах гидроконверсии гудронов на таблетированном и микросферическом катализаторах. Объяснение этому следует из данных по среднему размеру частиц предшественника катализатора при различных концентрациях активного компонента. Сами частицы при этом выступают в качестве микрореакторов, «свободных» от блокировки поверхности, на которой протекает химическое превращение.

Агломерацию обычно уменьшают за счет дополнительных соединений, адсорбирующихся на поверхности частиц и стабилизирующих их дисперсии (это – различные виды полимеров, поверхностно-активные вещества, специальные лиганды), использование подобных коллоидных систем на основе наночастиц металлов размером от 1 до 10 нм распространено в гидрогидрировании, окислении, тонком органическом синтезе.

Применение дополнительных лигандов или растворителей при проведении крупно- и даже среднетонажных процессов не всегда оправдано вследствие дороговизны. Стабилизаторы в жестких условиях могут разрушаться, поэтому для создания каталитических систем, применяемых в процессах нефтепереработки и нефтехимии, перспективным является подход, который предполагает подбор систем, в которых наноразмерные частицы стабилизируются непосредственно реагирующим субстратом или продуктами реакций. Для нефтепереработки такой средой являются смеси углеводородов различного строения.

В этом случае синтез наноразмерных частиц в реакционной среде позволяет наиболее эффективно использовать такие катализаторы в процессах нефтепереработки и нефтехимии.

Формирование наноразмерного катализатора в этом случае возможно либо при непосредственном разложении раствора прекурсора в органической среде, либо с использованием процедур, предполагающих получение водных эмульсий реагента, который в дальнейшем будет образовывать каталитически активную фазу [2, 3]. В качестве дисперсионной среды выступает соответствующий высококипящий углеводород.

Наиболее изученным и близким к практической реализации процессом с применением наноразмерных катализаторов, полученных в реакционной среде, является гидроконверсия тяжелых фракций нефти – мазута и гудрона.

Наногетерогенные катализаторы могут быть использованы для гидроконверсии различных видов сырья (катализатор на основе молибдена) в синтетическую нефть.

Увеличилось число работ по использованию суспендированных наноразмерных катализаторов в гидропереработке тяжелых нефтей.

Использование наногетерогенных катализаторов возможно и в других процессах нефтепереработки.

Наногетерогенные катализаторы могут быть использованы в переработке газа, в частности, при проведении процесса Фишера-Тропша[3]. Синтез Фишера-Тропша может быть осуществлён в присутствии наноразмерных (10 – 60 нм) кобальтовых катализаторов, приготовленных восстановлением боргидридом калия в гексадекане. Наноразмерные катализаторы показали в 2 – 5 раз большую производительность, чем традиционный катализатор Co-MgO-кизельгур [4, 5].

Варьирование условий синтеза катализатора позволяет изменять размеры его частиц от 200 до 700 нм, а использование различных типов прекурсоров дает возможность проводить промотирование катализатора и изменять состав продуктов.

Список литературы:

1. Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. №1. С. 25.
2. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., Лядов А.С., Куликова М.В. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. №4. С. 270.
3. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., Куликова М.В., Лядов А.С., Сагитов С.А. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. №3. С. 171.
4. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х., Боровиков Ю.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 52. №5. С. 337.
5. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. №6. С. 421.