

УДК 620.2

НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ

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

Термин «нанотехнология» впервые употребил Н.Танигути в 1974 году, который назвал им производство частиц размером несколько нанометров. По сути предшественницей нанотехнологий стала коллоидная химия, объектом исследования которой являются системы, содержащие наноразмерные частицы. Размер наночастиц принципиальным образом влияет на физические свойства материалов. Недавно ученые получили возможность визуализировать наночастицы, увидеть своими глазами не только расположение атомов на поверхности кристалла, но и дефекты в их расположении. Было замечено, что структура на поверхности вещества и в его объеме может существенно изменяться [1-3].

В.Б. Алесковский на основе расположения типичных нанообъектов-катализаторов и сорбентов высказал гипотезу о том, что основой строения их наночастиц является остов, поверхность которого может видоизменяться, вступая во взаимодействие с различными химическими связями. На ее основе В.Б. Алесковский разработал метод молекулярного наслаивания для получения материалов с новыми свойствами.

Нефтепереработка – основной промышленный потребитель катализаторов. Вместе с нефтехимией она обеспечивает по объему до 95% производство продукции органической химии. До последнего времени речь шла о гетерогенных катализаторах, которые синтезируются в промышленных масштабах и обладают воспроизводимыми свойствами. Однако их строение является сложным и неоднородным, а активность и селективность зависят от их строения на наноуровне.

Понимание того, что активными компонентами катализаторов нефтепереработки в большинстве случаев являются наночастицы металлов, их оксиды и сульфиды, пришло спустя долгие годы поисков и опробации новых материалов. Нефтепереработка, нефте- и газохимия демонстрируют примеры использования наноструктурированных катализаторов (прежде всего, кристаллических алюмосиликатов – цеолитов и наноразмерных частиц).

К настоящему времени промышленный выпуск наноструктурированных цеолитных катализаторов составляет > 30% всех катализаторов нефтепереработки и нефтехимии.

Под термином наноразмерные катализаторы нефтепереработки, до последнего времени, понимались твердые гетерогенные каталитические системы, в которых, наноразмерные частицы активного компонента нанесены на носитель.

Исследования по формированию и каталитическим свойствам ультрадисперсных и наноразмерных частиц показало, что наноразмерные катализаторы можно разделить по специфике их поведения на несколько групп (рис. 1) [4-5]:

Наноразмерные нанесенные катализаторы	Наноразмерные твердые катализаторы	Наногетерогенные (псевдогомогенные) катализаторы
Катализаторы, в которых активный компонент нанесен на носитель в виде наноразмерных частиц	Катализатор или активный компонент состоит из наноразмерных агрегированных частиц	Суспензия наноразмерных частиц в реакционной среде.

Рис. 1. Типы наноразмерных катализаторов, используемых при переработке нефти и газа

В настоящее время наиболее распространены нанесенные катализаторы, получение которых более изучено и просто с технологической точки зрения. Использование двух других групп открывает возможности для улучшения параметров соответствующих процессов или создание принципиально новых процессов переработки углеводородного сырья. Применение нанесенных катализаторов для процессов переработки нефти и газа определяется тем, что на первый план, вместе с активностью и селективностью, ввиду крупнотоннажности процессов, выходит требование легкости отделения катализатора от продуктов реакции. Поэтому до последнего времени катализаторы переработки нефти и газа получали нанесением активной фазы на носитель, обладающий высокой площадью. Сам носитель может быть инертен или обладать дополнительной каталитической функцией.

Использование катализаторов с наноразмерным активным компонентом определяется, прежде всего, тем, что гетерогенно-катализируемые реакции протекают на поверхности активной фазы, которая зависит от размера частиц. С уменьшением размера частиц активного компонента растет отношение поверхности к объему и увеличивается число доступных поверхностных атомов, а также их доля по отношению к общему числу атомов, содержащихся в активном компоненте [5]. Как следствие, общая каталитическая активность в расчете на один моль активного компонента увеличивается, а общее количество используемого металла уменьшается. В результате, в слу-

чае больших частиц, нанесенный металл почти полностью оказывается «потерян» для катализа.

Оптимизация соотношения активность/ цена катализатора промышленно важных процессов особенно важна и стимулирует использование наноразмерных систем с высокой дисперсностью активного компонента. Помимо роста числа доступных для реакции поверхностных атомов металла использование наноразмерных частиц позволяет существенно изменять каталитические свойства, а именно удельную каталитическую активность (УКА), с реализацией новых маршрутов реакции или с осуществлением новых реакций, протекание которых на крупных частицах характеризовалось ранее малой скоростью. С учетом того, что зависимость УКА для отдельных реакций, протекающих на поверхности металла, может быть различно, при варьировании размера частиц появляется возможность для объяснения появления новых каталитических свойств, ранее неизвестных для данного активного компонента [6]. На сегодняшний день изменения в активности связывают как с электронными факторами, так и с изменением строения поверхности металла. Для нанесенных катализаторов существенное значение может иметь специфика взаимодействия с носителем, которая может привести к изменению заряда и характеристик поверхности самой частицы.

Первым промышленным катализатором, содержащим наноразмерные частицы, являлся катализатор риформинга, представляющий собой частицы платины на оксиде алюминия. В настоящее время наибольшее распространение получили модифицированные катализаторы, содержащие добавки рения или олова.

Наночастицы платиновых металлов, нанесенные на кислотный носитель, являются компонентами современных катализаторов гидрокрекинга и гидроизомеризации, процесса Фишера-Тропша и др. [7].

Катализаторы этого типа, как и подавляющее большинство систем, используемых в нефтепереработке, являются примером бифункциональных катализаторов, где носитель выполняет собственную функцию и определяет скорость процесса, а влияние размера частиц во многом определяется взаимодействием с носителем и особенностями механизма реакции.

Важность формирования наноразмерных частиц определенного строения с целью достижения максимальной эффективности продемонстрирована на примере катализаторов, используемых в процессах нефтепереработки-гидроочистке и гидрокрекинге. В процессе эксплуатации катализаторов в промышленных условиях происходит диспергирование частиц активной фазы с преимущественным образованием однослойных частиц, которые сохраняют высокую активность.

Концепция объяснения влияния особенностей строения наночастиц на активность катализатора, существенно усовершенствована квантово-химическими расчетами.

Список литературы:

1. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Бруева Т.Р., Синельников А.А., Дроздова Н.А., Ивлев В.М., Ярославцев А. Б.// Журн. неорган. химии. 2008. Т.53.С.912;
2. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б.// Журн. неорган. химии. 2008. Т.53.С.397;
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит. 2010. 456с.;
4. Хаджиев С.Н.// Нефтехимия. 2011. Т.51. №1. С.3;
5. Бухтияров В.И.// Успехи химии. 2001. Т.70. №2, С. 167;
6. Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирин И.П.// Катализ в промышленности. 2008. С.44;
7. Боруцкий П.Н.// Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения. Изомерия и катализ синтеза углеводородов разветвленного строения. СПб.: Профессионал. 2010. 727с.;