

И. А. Мустафин (к.т.н., доц.)<sup>1</sup>, Т. М. Байрам-Али (магистрант)<sup>1</sup>, А. И. Салишев (магистрант)<sup>1</sup>,  
Е. В. Муртазин (магистрант)<sup>1</sup>, О. М. Судакова (асп.)<sup>2</sup>, К. Е. Станкевич (к.т.н., доц.)<sup>1</sup>

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ В ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТАХ НЕФТИ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра технологии нефти и газа  
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: iamustafin@gmail.com

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет  
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100; e-mail: rail007@mail.ru

I. A. Mustafin<sup>1</sup>, T. M. Bayram-Ali<sup>1</sup>, A. I. Salishev<sup>1</sup>,  
E. V. Murtazin<sup>1</sup>, O. M. Sudakova<sup>2</sup>, K. E. Stankevich<sup>1</sup>

## THE FORMATION OF NICKEL NANOPARTICLES IN THE HEAVY OIL COMPONENTS

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: iamustafin@gmail.com

<sup>2</sup> Bashkir State University  
100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia; e-mail: rail007@mail.ru

Методом атомно-силовой микроскопии и рентгенофазными исследованиями установлено образование наночастиц соединений никеля размером порядка 80 нм при термическом воздействии до 360 °С на мазут западносибирской нефти, содержащего 2-этилгексаноат никеля. При термовоздействии на вакуумный газойль в присутствии 2-этилгексаноата никеля наблюдается образование ультрадисперсного металлического никеля, его оксида и сульфида со средним размером частиц порядка 10 нм.

**Ключевые слова:** газойль; катализ; мазут; наночастицы; никель; ультрадисперсная суспензия; 2-этилгексаноат никеля.

**Работа выполнена при поддержке проекта №15-13-001115 Российского научного фонда.**

Ранее нами были представлены результаты лабораторных исследований процессов крекинга и термографических исследований мазута западносибирской нефти как в присутствии 2-этилгексаноата никеля, так и без добавки указанного катализатора<sup>1, 2</sup>. Было установлено, что при температурах выше температуры разложения 2-этилгексаноата никеля происходит изменение скорости и характера термодеструктивных процессов мазута. Образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля при 454 °С практически полностью превращается в испаряемые продукты, тогда как образец мазута без указанной добавки при 477 °С сохраняет до 20% исходной массы. Для выяснения причин, вызывающих столь существенные изменения процессов термической деструкции мазута, нами были проведены исследования промежуточных продуктов, образующихся при разложении 2-этилгексаноата никеля<sup>3, 4</sup>.

Дата поступления 20.04.18

By atomic force microscopy was founded the formation of Nickel nanoparticles with size of about 80 nm by thermal exposure to 300 °C on fuel oil West Siberian oil containing 2-ethylhexanoate Nickel. When thermal impact on vacuum gas oil in the presence of 2-ethylhexanoate of Nickel is observed the formation of ultrafine metallic Nickel with an average particle size of about 10 nm.

**Key words:** catalysis; 2-ethylhexanoat of nickel; fuel oil; gasoil; nanoparticles; nickel; ultrafine suspension.

**This work was supported by the project No. 15-13-001115 of the Russian Science Foundation.**

Вероятно, каталитическую активность могут проявить продукты деструкции 2-этилгексаноата никеля — металлический никель или оксид никеля. В некоторых случаях в реакционной системе, где присутствуют серосодержа-

щие продукты, тогда как образец мазута без указанной добавки при 477 °С сохраняет до 20% исходной массы. Для выяснения причин, вызывающих столь существенные изменения процессов термической деструкции мазута, нами были проведены исследования промежуточных продуктов, образующихся при разложении 2-этилгексаноата никеля<sup>3, 4</sup>.

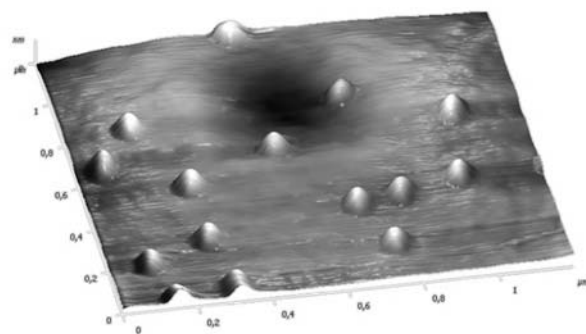
щие соединения, может образоваться и сульфид никеля. Следует отметить, что при применении солей металлов в качестве катализаторов в процессах крекинга и висбрекинга углеводородного сырья каталитическую активность объясняют влиянием образующихся в ходе реакции ультрадисперсных частиц оксидов и сульфидов металлов, обнаруженных в твердых продуктах крекинга<sup>5, 6</sup>.

Образование сульфидов металлов можно объяснить высокотемпературным крекингом и деструкцией серосодержащих соединений тяжелых углеводородов в присутствии оксидов этих металлов. В исследуемом нами мазуте активные соединения серы в виде сероводорода и меркаптанов отсутствуют. Поэтому источником серы в химических превращениях, сопровождающихся с образованием сульфидов металлов, могут быть термически стойкие до 360–370 °С серосодержащие соединения нефти. Таким образом, если процесс крекинга вести ниже этих температур, образование сульфида никеля маловероятно.

Каталитический эффект, наблюдаемый при крекинге мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля, можно было объяснить каталитическим воздействием оксида никеля, образующегося при разложении органической соли. Также вероятно восстановление ионов  $Ni^{2+}$  до  $Ni^0$  в присутствии радикалов (или ион-радикалов) углеводородов и водорода, образующихся при термическом воздействии на углеводороды нефти и последующее каталитическое воздействие  $Ni^0$  на крекинг компонентов мазута.

Согласно результатам термографических исследований, резкое увеличение потери массы мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля соответствует температурам выше 250–260 °С<sup>7</sup>. Для объяснения этого эффекта были исследованы методом атомно-силовой микроскопии образцы мазута, подвергнутые нагреванию до 240 °С с последующей выдержкой при этой температуре в течение 30 мин. В данном случае анализ показал отсутствие наночастиц. Напротив, в образце, подвергнутом нагреванию в течение 30 мин при 260 °С, были обнаружены инородные частицы размера порядка 80 нм (рис.1). Частицы в данном фрагменте скола имели приблизительно одинаковые размеры.

Поскольку в образцах мазута без добавления 2-этилгексаноата никеля, подвергнутого такому же температурному воздействию, аналогичных частиц не было обнаружено, мы предположили, что образуются частицы металлического никеля, его оксида и сульфида.



**Рис.1.** Вид скола образца мазута западносибирской нефти после термообработки при 260 °С, полученного методом атомно-силовой микроскопии Semicontact Topograph в полуконтактном режиме сканирования

Действительно, рентгенографические исследования кубовых остатков термокаталитической деструкции мазута показали наличие как никеля, так и его сульфида и оксида<sup>2</sup>. Нами также была изучена возможность образования наноразмерных соединений никеля в более светлом нефтепродукте, а именно, в вакуумном газойле (фр. 280–450 °С), полученном из этого же мазута. Для этого вакуумный газойль, содержащий 0.3% мас. 2-этилгексаноата никеля, кипятили в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Исследование полученного образца методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex показало присутствие 90% частиц с размером около 10 нм и менее 10% частиц с размером порядка 0.2 нм. Интересно отметить, что при кипячении вакуумного газойля, содержащего 2-этилгексаноат никеля, на всей поверхности колбы, соприкасающейся с жидкостью, образуется металлический налет. Рентгенографические исследования кубовой части термокаталитической деструкции указанного газойля также показали наличие никеля, его сульфида и оксида.

Следует отметить, что возможность восстановления  $Ni^{2+}$  до  $Ni^0$  в присутствии водорода подтверждена в работе<sup>8</sup>, где кобальтовые катализаторы получали разложением солей кобальта и промоторов в расплавленном нефтяном парафине П-2 при 300 °С и восстановлением *in situ* водородом; в другой работе — наноразмерные частицы металлического кобальта при ИК-пиролизе (400–700 °С) полимеров, содержащих соли кобальта (ацетилацетонат, нитрат, ацетат и карбонат)<sup>9</sup>. В этом случае средний размер частиц металлического кобальта составлял 10 нм.

Полученные нами результаты позволяют предположить, что при температурах порядка 260–350 °С в нефтепродуктах, содержащих металлоорганические соли, возможно образование металлов или их сульфидов и оксидов в виде ультрадисперсной суспензии.

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено образование наночастиц размера порядка 80 нм при термическом воздействии на мазут западносибирской нефти, содержащий 2-этилгексаноат никеля. При аналогичном воздействии на вакуумный газойль, содержащий 2-этилгексаноат никеля, образуется ультрадисперсный раствор металлического никеля с средним размером частиц порядка 10 нм. Подобные частицы металлического никеля эффективно катализируют деструкцию различных компонентов мазута и вакуумного газойля с образованием низкомолекулярных углеводородов при температурах ниже 400 °С<sup>10–12</sup>.

### Экспериментальная часть

Мазут западносибирской нефти, используемый в качестве объекта исследований, соответствует ГОСТ 10585-99 изм.1,2.

Вакуумный газойль получен вакуумной разгонкой мазута западносибирской нефти на лабораторном аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-64.

В экспериментах использован 2-этилгексаноат никеля производства фирмы Chemos GmbH.

Исследование образцов мазута и газойля, содержащих наночастицы никеля и его соединений, проводили на сканирующем зондовом микроскопе SolverPro-M фирмы NT-MDT. Визуализацию наночастиц проводили с помощью АСМ на поверхности свежего скола образца или слюды. Сколы слюды имеют атомарно ровную поверхность, разброс высот не превышает 0.2–0.3 нм. Это позволяет наблюдать на ее поверхности объекты свыше 1 нм. Математический анализ полученных изображений проводили с помощью встроенного пакета программ Image Analysis.

Образцы для исследований были получены путем нагревания до 260 °С в фарфоровой чашке 2 г мазута, содержащего 0.3% мас. 2-этилгексаноата никеля, и последующей выдержки его в течение 30 мин при этой температуре. Скорость повышения температуры составляла в среднем 5 °С/мин.

Измерение размеров частиц коллоидных растворов производилось методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex при температуре 30 °С. Размер частиц рассчитывался с помощью программы Dyna LS.

Для исследования фазового состава образцов использовался дифрактометр ДРОН-3М с фильтрованным рентгеновским излучением  $\text{Cu K}\alpha$ , численное значение которого составляет 0.154 нм<sup>7</sup>.

### Литература

1. Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F. Ultradispersed nickel suspension formation in heavy petroleum hydrocarbons in the process of heat treatment // *International Journal of Applied Engineering Research*.— 2015.— V.10, №21.— Pp.41864-41866.
2. Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Мустафин А.Г. Рентгенофазные исследования остатков нефтепродуктов после термokatалитической деструкции в присутствии 2-этилгексаноатов цинка и никеля // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*.— 2016.— №12.— С.18-23.
3. Мустафин И.А., Боков Л.Е., Галиахметов Р.Н., Судакова О.М., Ганцев А.В. Образование ультрадисперсной суспензии никеля и цинка в промышленном вакуумном газойле // *Баш. хим. ж.*— 2017.— Т.24, №1.— С.82-87.
4. Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Galiakhmetov R.N. Thermographic studies of vacuum gas oil. // *International Journal of Applied Engineering Research*.— 2016.— V.11, №23.— P.11184.

### Reference

1. Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F. [Ultradispersed nickel suspension formation in heavy petroleum hydrocarbons in the process of heat treatment]. *International Journal of Applied Engineering*, 2015, vol.10, no.21, pp.41864-41866.
2. Mustafin I.A., Sudakova O.M., Galiakhmetov R.N., Akhmetov A.F., Mustafin A.G. *Rentgenofaznye issledovaniya ostatkov nefteproduktov posle termokatalticheskoi destruktzii v prisutstvii 2-ethylgeksanoatov tsinka i nikelya* [X-ray phase studies of residues of petroleum products after thermal catalytic degradation in the presence of zinc and nickel 2-ethylhexanoates]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [World of Oil Products. The Oil Companies' Bulletin], 2016, no.12, pp.18-23.
3. Mustafin I.A., Bokov L.E., Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Gantsev A.V. *Obrazovanie ul'tradispersnoi suspenzii nikelya i tsinka v promyshlennom vakuumnom gazoile* [The formation of ultrafine suspension of nickel and zinc in industrial vacuum gas oil]. *Bashkirskii*

5. Кричко А.А., Озаренко А.А., Озаренко Е.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Заманов В.В. Получение и применение псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации и крекинга углеводородного сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – №2. – С.30-36.
6. Патент США №WO2011078994. Increasing distillates yield in low temperature cracking process by using nanoparticles. / Oleksander S. Tov, Petro E. Stryzhak // <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2011078994>. – 2011.
7. Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Ганцев А.В. Разгонка тяжёлых битуминозных нефтей в присутствии ультрадисперсной каталитической системы // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №12. – С.25-30.
8. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. – 2011. – Т.51, №2. – С.84-96.
9. Хаджиев С. Н., Крылова А.Ю., Куликова М.В., Лядова А.С., Сагитов С.А. Синтез Фишера-Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *in situ* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов // Нефтехимия. – 2013. – Т.53, №3. – С.171-176.
10. Патент РФ №2472842. Применение органической соли для увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья и способ увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья / Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Б.И. – 2013. – №2.
11. Патент РФ №2485167 Способ переработки углеводородсодержащего сырья / Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Б. И. – 2013. – №17.
12. Патент РФ № 2486130 Способ получения наночастиц металлов / Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. // Б.И. – 2013. – №17.
4. Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Galiakhmetov R.N. [Thermographic studies of vacuum gas oil]. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2016, vol.11, no.23, p.11184.
5. Krichko A.A., Ozarenko A.A., Ozarenko E.A., Frosin S.B., Zekel' L.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya., Zamanov V.V. *Poluchenie i primeneniye psevdogomogennykh katalizatorov dlya gidrogenizatsii i krekinga uglevodorodnogo syr'ya* [Preparation and use of pseudo-homogeneous catalysts for the hydrogenation and cracking of hydrocarbons]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2007, no.2, pp.30-36.
6. Oleksander S. Tov, Petro E. Stryzhak [Increasing distillates yield in low temperature cracking process by using nanoparticles]. *Patent US*, no.WO2011078994, 2011.
7. Mustafin I.A., Sudakova O.M., Galiakhmetov R.N., Akhmetov A.F., Gantsev A.V. *Razgonka tyazhyolykh bituminoznykh neftei v prisutstviu ul'tradispersnoi kataliticheskoi sistemy* [Distillation of heavy bituminous oils in the presence of ultrafine catalytic system]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [World of Oil Products. The Oil Companies' Bulletin], 2017, no.12, pp.25-30.
8. Khadzhiyev S.N., Krylova A.Yu. *Sintez Fishera-Tropsha v trekhfaznoi sisteme v prisutstviu nanorazmernykh katalizatorov (obzor)* [Fischer-Tropsch synthesis in a three-phase system in the presence of nanoscale catalysts]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2011, vol.51, no.2, pp.84-96.
9. Khadzhiyev S. N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A. *Sintez Fishera-Tropsha v slarri-reaktore v prisutstviu sintezirovannykh in situ v uglevodorodnoi srede nanorazmernykh kobal'tsoderzhashchikh katalizatorov* [Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor in the presence of nanosized cobalt-containing catalysts synthesized *in situ* in the hydrocarbon medium]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2013, vol.53, no.3, pp.171-176.
10. Galiakhmetov R.N., Mustafin A.G. *Primeneniye organicheskoi soli dlya uvelicheniya glubiny pererabotki uglevodorodsoderzhashchego syr'ya i sposob uvelicheniya glubiny pererabotki uglevodorodsoderzhashchego syr'ya* [The use of organic salt to increase the depth of processing of hydrocarbon-containing raw materials and the method of increasing the depth of processing of hydrocarbon-containing raw materials]. *Patent RF*, no.2472842, 2013.
11. Galiakhmetov R.N., Mustafin A.G. *Sposob pererabotki uglevodorodsoderzhashchego syr'ya* [The method of processing hydrocarbon raw materials]. *Patent RF*, no.2485167, 2013.
12. Galiakhmetov R.N., Mustafin A.G. *Sposob polucheniya nanochastits metallov* [The method of producing nanoparticles of metals]. *Patent RF*, no.2486130, 2013.