

А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.), А. Р. Ханов (асп.), И. А. Мустафин (к.т.н., доц.),
Д. З. Бурангулов (асп.), О. М. Судакова (ст. преп.)*

НАНОКАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: iamustafin@gmail.com

*Башкирский государственный университет, кафедра управления качеством
450078, г. Уфа, Мингажева, 100; e-mail: gold-dragon@inbox.ru

A. F. Akhmetov, A. R. Khanov, I. A. Mustafin, D. Z. Burangulov, O. M. Sudakova*

NANOCATALYSIS IN OIL REFINING

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: iamustafin@gmail.com

*Bashkir State University

100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia; e-mail: gold-dragon@inbox.ru

Обобщены данные по получению и использованию наноразмерных катализаторов в нефтепереработке, приведены основные преимущества наноразмерных катализаторов, обсуждается улучшение каталитических свойств за счет уменьшения размера катализатора до наноразмеров, перспективы применения и развития нанотехнологий в будущем. Рассмотрено влияние применения наноразмерных катализаторов в процессах нефтепереработки, а также роль нанокатализаторов в углублении переработки нефти.

Ключевые слова: нанокатализ; нанотехнологии; наночастицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90171.

В настоящее время нанотехнология является приоритетным направлением развития науки и в России, и в мире. Нанотехнология включает в себя разработку и производство наноматериалов и широко применяется в таких областях, как электроника, биология, медицина, фармацевтика, авиация, военная сфера, энергетика и др.

Применение нанотехнологий играет важную роль и в развитии нефтегазохимического комплекса. К основным направлениям фундаментальных исследований в области нефтепереработки можно отнести: размерные эффекты в свойствах активных компонентов твердых катализаторов; размер-

This review article summarizes the data on the production and use of nanoscale catalysts in oil refining, presents the main advantages of nanoscale catalysts, discusses the improvement of catalytic properties by reducing the size of the catalyst to nanoscale, discusses the prospects for the use and development of nanotechnology in the future. The influence of the use of nanoscale catalysts in refining processes, as well as the role of nanocatalysts in the deepening of oil refining, is considered.

Key words: nanocatalysis; nanoparticles; nanotechnologies.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90171.

ные эффекты в каталитически активных пористых кристаллах; наноразмерные гетерогенные катализаторы; нанореакторы; нанотехнологии в микрофазных нефтехимических процессах; нанотехнологии в разделении смесей¹.

Одним из наиболее важных областей применения нанотехнологий является катализ. В отличие от массивных гетерогенных катализаторов, в нанокатализаторах гораздо выше удельная поверхность, благодаря чему активность нанокатализаторов гораздо выше. Высокая доля активных частиц на поверхности нанокатализаторов приближает данный вид катализа к гомогенному типу.

Согласно исследованиям, скорость каталитических реакций зависит от степени дисперсности

Дата поступления 17.08.22

активного компонента катализатора². Также стоит отметить, что при уменьшении размеров частиц твердого вещества ниже определенного предела происходит существенное изменение свойств вещества, например, температуры плавления, теплоемкости, электропроводности, появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства.

У катализатора с размерами частиц от 1 до 100 нм активность становится гораздо выше в отличие от катализаторов крупного размера. Например, наночастицы золота в отличие от золота более крупного размера являются хорошими катализаторами даже в криогенных условиях³.

Применение наноразмерных катализаторов позволяет вывести катализ на новый уровень, сделать технологические процессы более эффективными и экономически выгодными.

В данной работе рассматриваются основные способы синтеза наноразмерных катализаторов и области их применения в нефтепереработке.

Методы получения наночастиц

Большое внимание уделяется разработкам технологии по получению наноразмерных частиц заданных размеров, форм и свойств. Наночастицы согласно существующей классификации можно получить по двум подходам: «сверху-вниз» или «снизу-вверх»². Суть подхода «сверху-вниз» заключается в диспергировании макроскопического материала на более мелкие частицы посредством физических или химических воздействий. К наиболее распространенным методам «сверху-вниз» относятся механическое измельчение, лазерная абляция, метод электрического взрыва, метод распыления и др. Недостатком подхода «сверху-вниз» является образование частиц в широком размерном диапазоне, в котором большинство частиц находится в диапазоне от 100 до 1000 нм. В подходе «снизу-вверх» наночастицы формируются из более мелких объектов, таких как атомы и молекулы. Обычно данный подход основан на химических или биологических механизмах. Примером методов, относящихся к подходу «снизу-вверх» относятся: микроэмульсионный, химическое или электрохимическое осаждение, осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, спрей-пиролиз, лазерный пиролиз, аэрозольные процессы и др. Этот подход более распространен чем первый, несмотря на невыгодность как с экономической, так и с экологической точек зрения. Данный подход позволяет получать катализаторы заданного размера, формы и состава.

Особое внимание уделяется разработке эффективных технологий по получению металли-

ческих наночастиц, которые обладают особыми физико-химическими свойствами важными для катализа. Наиболее распространены четыре способа их синтеза: восстановление прекурсоров солей металлов, электрохимический синтез, металлоорганическое восстановление и химический синтез⁴. Самым простым и наиболее распространенным способом является восстановление металлов из их солей. В этом способе прекурсоры солей металлов обычно смешивают с восстановителем в присутствии стабилизирующего агента, который препятствует агрегации частиц.

Образование металлических наночастиц в данном методе происходит через стадии образования зародышей, их роста и агломерации⁵. Сначала катионы металла в растворе прекурсора соли металла восстанавливаются до атомов металлов с помощью восстановителей (водород, оксид углерода, гидразин, тетрагидридоборат натрия, цитрат натрия, спирты и др.). Далее атомы металлов образуют зародыши, которые постепенно растут и агрегируются, образуя более стабильные частицы. На данном этапе добавляется стабилизирующий агент для контроля роста и агрегации частиц. В качестве стабилизирующих агентов используются ПАВ, полимеры или органические лиганды⁴.

Другим наиболее распространенным способом получения металлических наночастиц является электрохимический синтез. Наночастицы при этом образуются в результате электрохимической окислительно-восстановительной реакции между катодом и расходуемым металлическим анодом. Происходит окисление металла анода с образованием ионов металлов, которые затем перемещаются к катоду, где ионы восстанавливаются с образованием нейтральных атомов. Эти атомы укрупняются с образованием стабильных металлических наночастиц. Регулированием плотности тока можно контролировать размер получаемых частиц⁴.

Способ получения металлических наночастиц металлоорганическим восстановлением по механизму очень похож на восстановление прекурсора соли металла. Однако в качестве источника металла вместо соли металла используется металлоорганический прекурсор.

В методе химического синтеза из паров в качестве прекурсоров используются различные металлоорганические соединения, карбонилы, гидриды, хлориды и другие типы летучих соединений. Суть данного метода заключается в быстром испарении металлических прекурсоров с образованием атомных паров металла. Пары металла затем конденсируются в холодную жидкость, содержащую стабилизирующий агент, с образованием соответствующих металлических наночастиц⁴.

Преимуществом данного способа является широкий диапазон исходных материалов в форме твердого вещества, жидкости или газа, а также возможность получения многокомпонентных частиц.

В химическом осаждении из газовой фазы наночастицы образуются из газовой фазы⁶. Сырье нагревается с образованием газа, а затем осаждается в виде твердого вещества на поверхности при вакууме. Осаждение может быть прямым или путем химической реакции, с образованием нового продукта.

Метод получения наночастиц в плазме импульсного дугового разряда заключается в расплавлении и диспергировании металла катода под действием импульсного дугового разряда, дальнейшем поступлении образовавшихся жидких капель металла в плазму, охлаждении жидких наночастиц, формируемых в указанной плазме, затвердевании и осаждении твердых наночастиц на носителе. Длительность импульса дугового разряда должна быть, с одной стороны, меньше времени образования на мишени сплошной жидкой ванны, а с другой – обеспечивать введение энергии, достаточной для испарения металла (в том числе тугоплавкого) и создания достаточно низкой плотности паров для исключения объединения получаемых частиц⁷.

Под золь-гель методом понимается последовательный переход прекурсора в высокодисперсную коллоидную систему (золь), а потом в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующего старения, высушивания и термообработки. Данный способ включает в себя формирование металлооксополимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксокомплексов, которые образовались при гидролизе металлоорганических комплексных или неорганических соединений⁸.

Метод микроэмульсии «вода в масле» обычно используется для образования наночастиц *in situ* в матрице тяжелого нефтяного сырья. Эмульсию получают путем смешивания нефтяного сырья, воды и стабилизатора – ПАВ⁹. Процедура и условия приготовления подобраны таким образом, чтобы микроэмульсия находилась в среде. Микроэмульсии обладают специфическими свойствами – низкое межфазное натяжение, малая микроструктура, термодинамическая стабильность и полупрозрачность, которые могут быть использованы в различных областях. Метод приготовления микроэмульсии «вода в масле» заключается в следующем: водный раствор соответствующих металлов добавляют к эмульсии и затем перемешивают в течение определенного времени. После этого добавляют основной водный раствор, чтобы инициировать зародышеобразование и рост наночастиц, которые остаются стабильными в суспензии.

Широкое распространение во многих областях находят наночастицы из оксидов металлов. Наиболее распространенными наночастицами оксидов металлов являются Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , и ZnO ¹⁰.

В зависимости от характера фазового превращения, способы изготовления наночастиц из оксидов металлов можно разделить на две категории – жидкость-твердое тело и газ-твердое тело¹⁰. Первый способ является более простым и наиболее распространенным, из-за его способности легко контролировать размер и форму наночастиц. Способ превращения жидкость-твердое тело включает следующие методы: соосаждение, золь-гель метод, метод микроэмульсий, сольвотермические методы, гидротермальный метод и сонохимические методы. Способ получения наночастиц оксидов металлов с помощью превращения газ-твердое тело состоит из методов химического осаждения из газовой фазы и импульсного лазерного напыления.

Все больше интерес ученых привлекают углеродные нанотрубки, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами. Углеродные нанотрубки представляют собой углеродный материал трубчатой формы. Длина нанотрубок колеблется от нескольких микрометров до нескольких сантиметров. Его можно представить, как «свернутый» лист графена толщиной в один атом¹¹. Углеродные нанотрубки подразделяют на одностенные, двухстенные и многостенные. Активно разрабатываются различные методы синтеза нанотрубок.

В катализе углеродные нанотрубки нашли применение в качестве носителей катализатора в процессах гидрообессеривания, синтеза спирта из синтез-газа, разложения аммиака, гидрирования бензола, образования водорода из этанола и других реакций. Углеродные нанотрубки с их развитой поверхностью могут служить носителями для различных каталитических веществ, таких как диоксид титана.

Кроме того, углеродные нанотрубки могут быть использованы для адсорбции водорода, поскольку они являются высокопористыми, легкими, стабильными и недорогими. Их уникальная трубчатая структура благоприятна для поглощения водорода.

Двумя основными проблемами в синтезе и применении наночастиц катализаторов являются их склонность к агломерации, которая ухудшает их уникальные характеристики, и трудности, возникающие при извлечении катализатора из реакционной смеси.

Для решения проблемы агрегации наночастицы катализаторов могут быть нанесены на раз-

личные виды носителей, таких как углерод, графит и гидрогели. В работе ¹² использовали углеродные нанотрубки для поддержки наночастиц палладия в реакции каталитического восстановления 4-нитрофенола. К другим способам стабилизации нанокатализаторов относятся электростатический, стерический и электростерический методы.

Следует иметь в виду, что стабильность и активность каталитической наночастицы взаимно связаны, то есть наночастица, выдерживающая даже самые суровые условия, вероятно, будет каталитически неактивной. Однако путем правильного выбора стабилизаторов, которые слабо связаны с активным центром, но все же обеспечивают хорошую защиту, например, путем электростерического отталкивания, можно получить стабильный и активный нанокатализатор.

Другой проблемой в успешном применении нанокатализаторов является трудность извлечения наночастиц из реакционной смеси. Извлечение использованных катализаторов было бы полезным в двух отношениях. С одной стороны, каталитические наноматериалы очень дороги. С другой стороны, невозстановленные катализаторы являются основным источником нежелательных примесей. Эффективное отделение катализатора от реакционной смеси может способствовать соблюдению требований в отношении примесей в продуктах. Для решения проблемы восстановления эффективно использование магнитного носителя для каталитически активных наночастиц ¹³.

Следует отметить, что существует проблема, которая заключается в массовом производстве нанокатализаторов в промышленных условиях. Изготовление нанокатализаторов для экспериментов выполнялось на опытных установках, однако для реализации нанокатализаторов в промышленных масштабах необходимо организовывать их производство.

Использование наноразмерных частиц в катализе

Главная перспектива нанотехнологии – это возможность применения практически в любой области. И хотя нанотехнология многогранна в своем применении, применение наночастиц в качестве катализаторов является самым интригующим. Ключевая концепция для понимания нанокатализа включает в себя соотношение площади поверхности и объема. По мере того, как объект становится больше, площадь его поверхности увеличивается меньше по сравнению с его объемом. Следовательно, более мелкие объекты имеют большую площадь поверхности по отношению к их объему. Это имеет важные последствия для хи-

мических реакций. Высокие соотношения площади поверхности к объему благоприятны для химических реакций.

Нанокатализаторы более эффективны, чем обычные катализаторы, по двум причинам. Во-первых, их чрезвычайно маленький размер частиц (обычно от 10 до 80 нм) дает огромное соотношение площади поверхности к объему. Во-вторых, когда материалы изготавливаются в наномасштабе, они достигают свойств, не обнаруживаемых в их макроразмерных аналогах. Эти причины объясняют универсальность и эффективность нанокатализаторов.

Широко применяются наноматериалы и в нефтегазовой промышленности. Благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, наноматериалы применяются практически во всех аспектах нефтегазовой отрасли, таких как разведка, характеристика пласта, бурение, цементирование, добыча, стимулирование скважин, повышение нефтеотдачи и переработка нефти.

В отличие от других секторов нефтегазовой отрасли, в процессах переработки нанотехнологии и наноматериалы используются уже более десяти лет. Одним из наиболее распространенных применений наноматериалов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является использование катализаторов на основе наночастиц. Нанотехнологии позволили исследователям разработать катализаторы, которые могут существенно увеличить производительность, повысить эффективность конверсии углеводородов, уменьшить или даже устранить проблему отравления катализатора и обеспечить лучшую эффективность переработки для тяжелых нефтей.

В связи с истощением запасов легких нефтей, одной из основных проблем нефтепереработки стали исследования по созданию эффективных технологий переработки нетрадиционных ресурсов, таких как тяжелая и сверхтяжелая нефть. В таких нефтях содержится высокое число смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений, таких как сера, соединения азота и кислорода, и тяжелых металлов. Применение традиционных процессов переработки нефтяных остатков, такие как каталитический крекинг и гидрокрекинг ограничены из-за дезактивации катализаторов и образования кокса.

Применение наноматериалов в процессе переработки и облагораживания тяжелых нефтей и других тяжелых нефтяных остатков привлекло большое внимание.

Наноразмерные частицы металлов могут использоваться в качестве промоторов цеолитсодержащих катализаторов. Так, модификация цеолитсодержащих катализаторов каталитического кре-

кинга значительно превышает эффективность действия цеолитов в реакциях превращения углеводородов¹⁴. В качестве модификаторов можно применять наночастицы меди, палладия, никеля, железа, кобальта и др.

Модифицированные наночастицами металлов высококремнеземные цеолиты приобретают бифункциональные свойства: кислотные центры цеолита катализируют реакции крекинга, изомеризации, ароматизации, а катионы металлов, усиливают реакции отрыва и переноса водорода. Так, модифицированный наноразмерным порошком никеля высококремнеземный цеолит ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонных бензинов позволяет снизить температуру процесса на 20–40 °С и получить бензин с более высоким содержанием изоалканов¹⁵.

Группа украинских ученых решила отказаться от применения носителей. Вместо этого в реакторе была создана аэрозоль мелкодисперсных частиц катализатора. Данная технология получила название «Аэрозольный нанокатализ в виброожиженном слое»¹⁶.

В данной технологии химическое взаимодействие сырья и катализатора интенсифицируется за счет постоянного измельчения частиц катализатора. В качестве движущегося диспергирующего катализатора материала в зоне реакции применяются стеклянные или металлические шарики диаметром от 1 до 2 мм, за счет которых и происходит постоянное диспергирование до наноразмеров агрегировавшихся частиц катализатора. Размер получаемых частиц находится в диапазоне от 8 до 100 нм.

Благодаря равнодоступности молекул сырья и частиц катализатора, удается достичь высокой активности аэрозоля катализатора. Так, скорость реакции возрастает в 104–106 раз по сравнению с технологией с применением традиционных катализаторов на носителях. На два порядка снижается количество необходимого катализатора. К тому же отпадает необходимость применения дорогого носителя. Отказ от применения носителя исключает проблему термической и механической устойчивости. Удаление кокса с поверхности частиц катализатора возможно путем воздействия диспергирующего материала.

Одним из наиболее распространенных способов переработки тяжелого нефтяного сырья является термоллиз. Добавление в сырье веществ с развитой удельной поверхностью, таких как технический углерод, позволяет регулировать параметры сырья. Такое увеличение удельной поверхности частиц дисперсной фазы в объеме нефтяного сырья, интенсифицирует поверхностные явления в реакционной массе, формируются структурные элементы нефтяной дисперсной сис-

темы. Такие добавки также усиливают тепло- и массообменные процессы между взаимодействующими элементами реакционной массы. С увеличением концентрации добавок и соответственно удельной их поверхности происходит коагуляция и осаждение асфальтенов¹.

Применение в качестве таких добавок наночастиц углерода позволяет существенно повысить эффективность процесса. Дефекты на поверхности наночастиц углерода играют роль активных центров, которые способствуют интенсификации процессов превращения реакционной массы. Суммарная поверхность частиц наночастиц углерода гораздо выше поверхности стенок реактора, что позволяет наночастицам эффективно сорбировать молекулы асфальтенов с последующим превращением в кокс, одновременно значительно снижая отложения кокса на стенках реактора. Поверхность наночастиц углерода устойчива к отравлению и не теряет активности при отложениях кокса.

Исследовалась возможность применения наноразмерных катализаторов и при получении биодизельного топлива¹⁷. Магнитные нанокатализаторы NiO, 5ZnO, 5Fe₂O₄ проявил высокую активность в реакциях этерификации соевого масла с получением биодизеля. В реакциях метиловой и этиловой этерификации степень превращения жирных кислот в биодизель превысила 99%. Кроме того, нанокатализатор был извлечен с помощью простого магнита и повторно использован еще в 3 циклах, без значительной потери каталитической активности, что свидетельствует о значительной стабильности. По кислотности, иодному числу, вязкости и плотности, полученный биодизель удовлетворяет стандартам качества биодизеля ANP, ASTM и EN. Исходя из этого можно сделать вывод, что наночастицы оксидов NiO, 5ZnO, 5Fe₂O₄ могут быть признаны новым экологически чистым катализатором гетерогенного катализа в области производства биодизеля.

Изучается влияние нанокатализаторов на три основные реакции конверсии природного газа, такие как паровая конверсия, парциальное окисление кислородом и углекислотная конверсия метана. В исследовании¹⁸ были проанализированы каталитические характеристики нанокатализаторов по паровой конверсии, парциальному окислению кислородом и углекислотной конверсии метана, которые сравнивались с обычными катализаторами. При использовании нанокатализаторов конверсия метана, селективность по C₂₊ и выход основных продуктов во многих случаях были выше по сравнению с обычными катализаторами.

Исследования влияния применения наночастиц титаномагниевого катализатора в синтезе полидиенов показали резкий рост скорости реакции

при снижении размера частиц¹⁹. При уменьшении размера частиц катализатора до 15–35 нм активность катализатора в реакции полимеризации изопрена и бутадиена возрастает в 4–6 раз. С высокой избирательностью (более 90% мас.) образуется *транс*-полимер.

Разработкой катализаторов синтеза Фишера-Тропша занимаются практически все ведущие нефтяные и химические компании. Эффективным выглядит реализация этого процесса в трехфазной сларри-технологии (сларри-реакторы). В данной технологии измельченные частицы катализатора вводят в жидкую фазу и удерживают во взвешенном состоянии потоком синтез газа²⁰.

Синтез в сларри-реакторах осуществляется с применением мелкозернистых катализаторов размером от 25 до 100 мкм. Однако такая суспензия не стабильна, использование частиц такого размера приводит к постепенному расслоению суспензии. Применение катализаторов с размером частиц менее 100 нм позволило существенно стабилизировать суспензию и практически полностью избежать внутридиффузионных ограничений.

Наиболее распространенными являются железные нанокатализаторы. Активной фазой этих катализаторов являются карбидные их формы, которые легко образуются из металла или его оксида. Вследствие этого в качестве исходных форм с успехом могут быть применены как непосредственно металлические наночастицы железа, так и наноразмерные оксидные прекурсоры, которые можно активировать *in situ* водородом или оксидом углерода²¹.

Также широко изучены катализаторы на основе наночастиц кобальта. Изучено применение устойчивых к воде наночастиц кобальта с избирательностью 40% по отношению к углеводородам C₅₊ при синтезе в воде²².

Синтез Фишера-Тропша, относится к крупнотоннажным процессам, и дальнейшее изучение нанокатализа данной в данной области является актуальным и перспективным в связи с его возможным вводом в промышленность.

Гидрогенизационные технологии обеспечивают наиболее глубокую переработку тяжелых нефтяных остатков. Однако, с утяжелением сырья, для поддержания высокой конверсии необходимо повышать парциальное давление водорода до 15–25 МПа, что повышает капитальные затраты. Такая ситуация привела к попыткам применения наноразмерных катализаторов в сларри-реакторах.

Гидроконверсия с использованием наноразмерных катализаторов и специальная технология их формирования в зоне реакции способны наиболее полно решить данную проблему²³. Технология формирования частиц в зоне реакции (*in situ*)

заключается в образовании непосредственно в нефтяном сырье частиц катализатора, состоящего из солей металлов VI–VIII групп, с размером меньшим или равным молекулам асфальтенов. Прекурсор катализатора может быть подан в реактор либо в виде порошка, либо в виде водорастворимого или маслорастворимого соединения металла. После процесса гидроконверсии частицы катализатора остаются во фракциях с температурами кипения выше 420 °С и в коксе.

Активной формой катализатора в гидропроцессах являются сульфиды металлов, которые образуются из водорастворимых прекурсоров после их терморазложения и сульфидирования²⁴. Особенно важными являются исследования по получению наноразмерных частиц полифункциональных катализаторов, имеющих оптимальное соотношение гидрирующих и крекирующих центров. В этом направлении наибольший интерес представляют компоненты традиционных катализаторов гидрокаталитических процессов.

За последние годы были рассмотрены различные типы нанокатализаторов гидрокаталитических процессов. Наночастицы оксидов металлов, использовались в гидропереработке нефти благодаря их хорошей способности к адсорбции и окислению асфальтенов. Например, в работе²⁵ исследовали влияние NiO и PdO, нанесенных на катализаторы из наночастиц коллоидного диоксида кремния в процессе каталитического термического крекинга асфальтенов *n*-C₇. На основании их результатов было обнаружено, что присутствие NiO или PdO показало более высокую каталитическую активность, чем один носитель из диоксида кремния. Также сообщается, что биметаллический катализатор, состоящий из NiO и PdO, на носителе из наночастиц кремнезема продемонстрировал наивысшую каталитическую активность, подтверждая способность катализатора эффективно снижать энергию активации реакции при значительно низкой температуре.

В другом исследовании несколько типов наночастиц оксида металла, таких как CeO₂, Co₃O₄, MnO₂, α -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ на носителе SiO₂, использовались вместе со сверхкритической водой для гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков²⁶. Катализаторы из наночастиц оксидов металлов способны значительно снижать образование кокса и лучшее превращать асфальтены, а сверхкритическая вода значительно снижать образование кокса.

Нанокатализаторы могут быть использованы в процессе гидрообессеривания для удаления сероорганических соединений, таких как тиолы, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и их алкильных производных, с получением бензина, дизельного топлива и реактивного топлива

со сверхнизким содержанием серы. Например, наноленты α - MoO_3 с однородной морфологией и составом были успешно синтезированы и обладали такой же каталитической активностью в реакции гидрообессеривания дибензотиофена, что и обычный MoS_2 без носителя. В работе ²⁷ успешно разработали простое изготовление катализатора нового типа путем гомогенной имплантации CoMo в структуру многостенных углеродных нанотрубок. Его каталитическую способность в реакции гидрообессеривания сравнивали с обычным $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. На основании экспериментальных данных было выявлено, что интеграция CoMo в многостенные углеродные нанотрубки способна обеспечить лучшую каталитическую активность при удалении серы из газойля, чем $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Считается, что углеродные нанотрубки обеспечивают лучшее взаимодействие металла и носителя и электронный эффект на поверхности катализатора, а также улучшают его сорбционное сродство.

Особенно важным при переработке тяжелых видов сырья преимуществом наноразмерных катализаторов перед традиционными твердыми катализаторами процесса гидрокрекинга являются доступность частиц катализатора для органических молекул сырья любых форм и размеров. Кроме того, применение наноразмерных катализаторов позволяет значительно снизить давление процесса гидропереработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков с 15–30 МПа до 6–7 МПа, а также снизить скорость реакций поликонденсации и полимеризации ¹.

Важное значение имеет разработка технологий по эффективному извлечению наночастиц металлов из продуктов процесса и их регенерация. Большая часть тяжелых металлов выводятся с вакуумным остатком.

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН разработали способ регенерации катализатора при гидроконверсии гудрона. Данный гидрометаллургический процесс, основан на обработке золошлакового остатка после сжигания высококипящих фракций аммиачным раствором карбоната аммония с получением водного раствора прекурсора нанокатализатора. Данная технология позволяет сократить расход наноразмерного Mo до 30 г на тонну сырья ²⁸.

Использование наноразмерных катализаторов позволяет подвергать гидроконверсии тяжелые углеводородные остатки практически любой сложности с одновременным выделением из их состава ценных металлов. Данный процесс является довольно гибким и подходит для завода любой мощности. Получаемые дистилляты могут стать хорошим сырьем для процессов каталити-

ческого риформинга бензинов, гидропереработки, каталитического крекинга и производства базовых масел. Интеграция данной технологии в структуру НПЗ позволит существенно повысить глубину переработки нефти.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Башкирском государственном университете проводятся исследования по изучению влияния наноразмерных катализаторов на процессы термодеструктивной переработки нефтяных остатков. Так, было установлено, что образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля уже при температуре 454 °С практически полностью превращается в испаряемые при этих условиях продукты, в то время как образец мазута без такой добавки даже при температуре 477 °С сохраняет до 20% исходной массы. Использование каталитической системы, полученной термодеструктивной разгонкой вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноата никеля, в количестве 10% мас. на битуминозную нефть позволяет повысить выход дистиллятной фракции с пределами выкипания в н.у. 112–220 °С с 43 до 73 %. Средний размер частиц, образуемых при термическом воздействии до 360 °С на мазут с добавлением 2-этилгексаноата никеля составляет около 80 нм. При кипячении вакуумного газойля, содержащего 2-этилгексаноат никеля, наблюдается образование ультрадисперсного коллоидного раствора, со средним размером частиц около 10 нм ²⁹. Согласно рентгенограммам образцов кубовых остатков после деструктивной разгонки венесуэльской нефти, гудрона этой нефти и вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноатов цинка и никеля, в результате термического разложения прекурсоров образуются как металлы, так и их оксиды, и сульфиды ³⁰.

Таким образом, интерес к нанотехнологиям как в России, так и во всем мире за последние десятилетия существенно вырос. Многочисленные исследования стали отправной точкой для многих инновационных решений в самых разных областях, в том числе, и в производстве катализаторов нового поколения. Применение наноразмерных катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности позволит повысить селективность процессов, сократит время реакций, смягчит эксплуатационные условия процессов и снизит отравляемость катализаторов. Необходимо дальше развивать исследования по разработке эффективных технологий по изготовлению наночастиц, извлечению нанокатализаторов из продуктов реакции и их регенерации. Все это повысит эффективность технологических процессов и выведет нефтепереработку на новый уровень.

Литература

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, №3. – С.209-216.
2. Kwangjin An., Gabor A. Somorjai. Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies // *Catalysis Letters*. – 2015. – V.145, №1. – Pp.233-248.
3. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т.28, №6. – С.118-121.
4. Pachon L.D., Rothenberg G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue // *Applied Organometallic Chemistry*, V. 22, I. 6, 2008, P. 288-299.
5. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V.109, №29. – Pp.13857-13870.
6. Fakoua M.F., Shah S.N. Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles // *Petroleum*. – 2017. – V.3, №4. – Pp.391-405.
7. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешов А.А. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, №4. – С. 93-97.
8. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catalysis Today*. – 2008. – V.130, №1. – Pp.14-23.
9. Hellweg T. Phase structures of microemulsions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – V.7, №1-2. – Pp.50-56.
10. Khalil M., Jan B.M., Tong C.W., Berawi M.A. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges // *Applied Energy*. – 2017. – V.191. – Pp.287-310.
11. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis – a review // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V.21, №40. – Pp.15872-15884.
12. Li H., Han L., Cooper-White J., Kim I. Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol // *Green Chemistry*. – 2012. – V.14, №3. – Pp.586-591.
13. Tang H., Yu C.H., Oduoro W., He Y., Tsang S.C. Engineering of a monodisperse core-shell magnetic Ti-O-Si oxidation nanocatalyst // *Langmuir*. – 2008. – V.24, №5. – Pp.1587-1590.
14. Аль Саеди Бассам Шариф Денеф, Горшков Н.В. Использование нанокатализаторов в крекинге // Бурение и нефть. – 2009. – №5. – С.34-36.
15. Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восмеринов А.В., Ермаков А.Е. Усовершенствование катализаторов обогащения прямогонных бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности. – 2011. – №2. – С.28-32.
16. Glikin M., Kudryavtsev S., Mahmmud S. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology // *Journal of Chemical Technology*. – 2012. – V.159, №1. – Pp.5-12.

References

1. Solodova N.L., Terent'eva N.A. *Nanomaterialy i nanotekhnologii v neftepererabotke* [Nanomaterials and nanotechnologies in oil refining]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.3, pp.209-216.
2. Kwangjin An., Gabor A. Somorjai. [Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies]. *Catalysis Letters*, 2015, vol.145, is.1, pp.233-248.
3. Odintsov A.A., Sergeev M.O., Revina A.A., Boeva O.A. *Razmernyi effekt v kataliticheskikh svoistvakh nanochastits zolota* [Size effect in the catalytic properties of gold nanoparticles]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, vol.28, no.6, pp. 118-121.
4. Pachon L.D., Rothenberg G. [Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2008, vol.22, is.6, pp.288-299.
5. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. [Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol.109, no.29, pp.13857-13870.
6. Fakoua M.F., Shah S.N. [Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles]. *Petroleum*, 2017, vol.3, no.4, pp.391-405.
7. Karpov I.V., Lepeshev A.A., Ushakov A.V., Fedorov L.Y. [Method for producing nanomaterials in the plasma of a low-pressure pulsed arc discharge]. *Technical Physics*, 2014, vol.59, no.4, pp.559-563.
8. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. [Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene]. *Catalysis Today*, 2008, vol.130, no.1, pp.14-23.
9. Hellweg T. [Phase structures of microemulsions]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, vol.7, no.1-2, pp.50-56.
10. Khalil M., Jan B.M., Tong C.W., Berawi M.A. [Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges]. *Applied Energy*, 2017, vol.191, pp.287-310.
11. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. [Methods for carbon nanotubes synthesis – a review]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol.21, no.40, pp.15872-15884.
12. Li H., Han L., Cooper-White J., Kim I. [Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol]. *Green Chemistry*, 2012, vol.14, no.3, pp.586-591.
13. Tang H., Yu C.H., Oduoro W., He Y., Tsang S.C. [Engineering of a monodisperse core-shell magnetic Ti-O-Si oxidation nanocatalyst]. *Langmuir*, 2008, vol.24, no.5, pp.1587-1590.
14. Al' Saedi Bassam Sharif Deneff, Gorshkov N.V. . *Ispol'zovanie nanokatalizatorov v krekninge* [The use of nanocatalysts in cracking]. *Burenie i nef't'* [Drilling and oil], 2009, no.5, pp.34-36.
15. Urzhumova E.V., Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Ermakov A.E. [Improving catalysts for the refining of straight-run gasoline fractions of petroleum]. *Catalysis in Industry*, 2011, vol.3, no.2, pp.157-160.
16. Glikin M., Kudryavtsev S., Mahmmud S. [Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology]. *Journal of Chemical Technology*, 2012, vol.159, no.1, pp.5-12.

17. Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts NiO₅ZnO₅Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – V.11, №1. – P.1-17.
18. Farsi A., Mansouri S.S. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – V.9, Suppl.1. – Pp.S28-S34.
19. Антипов Е.М., Мушина Е.А., Сметанников О.В., Чинова М.С., Гавриленко И.Ф., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Ребров А.В., Шклярчук Б.Ф., Хаджиев С.Н. Транс-полимеризация и сополимеризация диенов на титано-магниевого нанокатализаторах // *Производство и использование эластомеров*. – 2008. – №1. – С.8-15.
20. Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железного катализатора // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №1. – С.25-32.
21. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №2. – С.84-96.
22. Wang H., Kou Yu. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – V.34, №10. – Pp.1914-1925.
23. Озеренко А.А., Заманов В.В. Нанотехнология глубокой переработки нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2007. – №3. – С.28-32.
24. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья // *Химия твердого топлива*. – 2010. – №6. – С.22-30.
25. Montoya T., Argel B.L., Nassar N.N., Franco C.A., Cortes F.B. Kinetics and mechanisms of the catalytic thermal cracking of asphaltenes adsorbed on supported nanoparticles // *Petroleum Science*. – 2016. – V.13, №3. – Pp.561-571.
26. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules // *Fuel*. – 2015. – V.159, №1. – Pp.538-549.
27. Mohammed M.I., Razak A.A.A., Shehab M.A. Synthesis of nanocatalysts for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2017. – V.42, №4. – Pp.1381-1387.
28. Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магоматов Э.Э., Хаджиев С.Н. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена // *Химия твердого топлива*. – 2012. – №2. – С.32-39.
29. Мустафин И.А., Судакова О.М., Кожанова А.А., Фокина Е.О., Валинурова Э.Р., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н. Об изменении компонентного состава дистиллята прямогонного мазута после каталитического крекинга в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа // *Нефтехимия*. – 2018. – Т.58, №6. – С.707-711.
30. 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.
17. Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. [Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts NiO₅ZnO₅Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, vol.11, no.1, pp.1-17.
18. Farsi A., Mansouri S.S. [Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, vol.9, suppl.1, pp.S28-S34.
19. Antipov E.M., Mushina E.A., Smetannikov O.V., Chinova M.S., Gavrilenco I.F., Bondarenko G.N., Podol'skii Yu.Ya., Rebrov A.V., Shklyaruk B.F., Khadzhiev S.N. *Trans-polimerizatsiya i sopolimerizatsiya dienov na titanomagnievykh nanokatalizatorakh* [Trans-polymerization and copolymerization of dienes on titanium-magnesium nanocatalysts]. *Proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Production and use of elastomers], 2008, no.1, pp.8-15.
20. Khadzhiev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu. [Fischer-Tropsch Synthesis in a Three-Phase System with Iron Catalyst Nanoparticles]. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol.51, no.1, pp.24-31.
21. Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu. [Fischer-Tropsch Synthesis in a Three-Phase System over Nanocatalysts (Review)]. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol.51, no.2, pp.74-85.
22. Wang H., Kou Yu. [Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, vol. 34, no.10, pp.1914-1925.
23. Ozerenko A.A., Zamanov V.V. *Nanotekhnologiya glubokoi pererabotki nefiti* [Nanotechnology of deep oil refining]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2007, no. 3, pp. 28-32.
24. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol.44, no.6, pp.387-395.
25. Montoya T., Argel B.L., Nassar N.N., Franco C.A., Cortes F.B. [Kinetics and mechanisms of the catalytic thermal cracking of asphaltenes adsorbed on supported nanoparticles]. *Petroleum Science*, 2016, vol.13, no.3, pp.561-571.
26. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. [Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules]. *Fuel*, 2015, vol.159, no.1, pp.538-549.
27. Mohammed M.I., Razak A.A.A., Shehab M.A. [Synthesis of nanocatalysts for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol.42, no.4, pp.1381-1387.
28. Visaliev M.Y., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Dvorkin V.I., Magomadov E.E., Khadzhiev S.N. [Integrated conversion of extra-heavy crude oil and petroleum residue with the recovery of vanadium, nickel, and molybdenum]. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol.46, no.2, pp.100-107.
29. Mustafin I.A., Valinurova E.R., Sudakova O.M., Kozhanova A.A., Fokina E.O., Mustafin A.G., Galiakhmetov R.N. [On the change in the component composition of straight-run fuel oil distillate by catalytic cracking in the presence of zinc, nickel, and iron 2-ethylhexanoates]. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol.58, no.12, pp.1051-1055.
30. Mustafin I.A., Sudakova O.M., Galiakhmetov R.N., Akhmetov A.F., Mustafin A.G. *Rentgenofaznye issledovaniya ostatkov nefteproduktov posle termokatoliticheskoi destruktzii v prisutstvii 2-etilgeksanoatov tsinka i nikelya* [X-ray phase studies of oil residues after thermal catalytic destruction in the presence of zinc and nickel 2-ethylhexanoates]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [World of petroleum products], 2016, no. 12, pp. 18-23.