

УДК 665.654.2

**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИННОВАЦИОННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ**

Воробьев А.Е., Чжан Л.

*Грозненский государственный нефтяной
технический университет**Пекинский нефтяной университет***ANALYSIS OF THE FEATURES OF THE MAIN PROPERTIES
OF MODERN NANOCATALYSTS**

Vorobyov A.Y., Zhang L.

*Grozny State Oil Technical University
Beijing University of Petroleum***Аннотация**

Осуществлен научный анализ возможности целенаправленного влияния на технологические особенности основных свойств современных инновационных нанокатализаторов, определяемые размерами, геометрией, внутренним строением, химическим составом и др., и представлены его результаты. Показано, что наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, могут иметь несколько принципиальных морфологий, включая нанотрубки, наносферы, наноллисты, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. При этом наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, могут иметь несколько принципиальных морфологий, включая нанотрубки, наносферы, наноллисты, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. Эти характеристики определяют, как скорость химических реакций, так и длительность эффективной работы инновационных нанокатализаторов. Отдельный интерес представляют инновационные комплексные нанокатализаторы, сформированные из двух или более соединений, последовательно вступающих в химические реакции.

Ключевые слова: инновационные нанокатализаторы, факторы эффективности, размер, геометрия, строение, химический состав.

Abstract

A scientific analysis of the features of the main properties of modern nanocatalysts, determined by size, geometry, internal structure, chemical composition, etc., has been carried out. It has been shown that nanoparticles used in nanocatalysts can have several fundamental morphologies, including nanotubes, nanospheres, nanosheets, nanoclusters, nanograins, etc. At the same time, nanoparticles used in nanocatalysts can have several fundamental morphologies, including nanotubes, nanospheres, nanosheets, nanoclusters, nanograins, nanofibers, etc. These characteristics determine both the rate of chemical reactions and the duration of effective operation of nanocatalysts. Of particular interest are complex nanocatalysts formed from two or more compounds sequentially entering chemical reactions.

Keywords: nanocatalysts, efficiency factors, size, geometry, structure, chemical composition.

Основная задача осуществленных нами исследований состояла в том, чтобы выявить, как состав и структуры атомного масштаба инновационных наноматериалов обеспечивают оптимальную производительность каталитических реакций на НПЗ.

Слово «катализ» (происходящее от греческих слов ката и λυσιζ, которые означают «полное разрушение») было придумано Берцелиусом в 1835 г. для описания «разложения тел» под воздействием некой «каталитической силы». В настоящее время определения инновационного катализатора могут несколько различаться, но обычно считается, что их основная роль состоит в

том, чтобы значительно увеличить величину скорости, с которой управляемая химическая реакция приближается к равновесию, не становясь постоянно непосредственно вовлеченным в эту реакцию.

Для увеличения большинства технологических показателей переработки углеводородного сырья (нефти и природных газов) на НПЗ применяют различные катализаторы, среди которых особо важную роль имеют соединения наноразмерных параметров [1-4, 7]. Инновационный нанокатализатор – это вещество, находящееся в наносо-стоянии (когда отношение поверхности к объему достигает 100 %, в результате чего твердое тело составляет около 100-1 нм,

зачастую с участками из трех атомных оболочек и менее), которое существенно увеличивает значение скорости протекания химической реакции, достигаемой путем восстановления требуемой величины энергии активации и снижения требуемой для этой реакции величины температуры.

Другими словами, инновационные нано-

центров для реагентов поддерживаемых химических реакций.

Необходимо отметить, что материалы имеют более высокую удельную поверхность, когда размер слагающих их частиц существенно уменьшен. Например, для сферической точки размером 1 мкм отношение поверхности к объему составляет всего

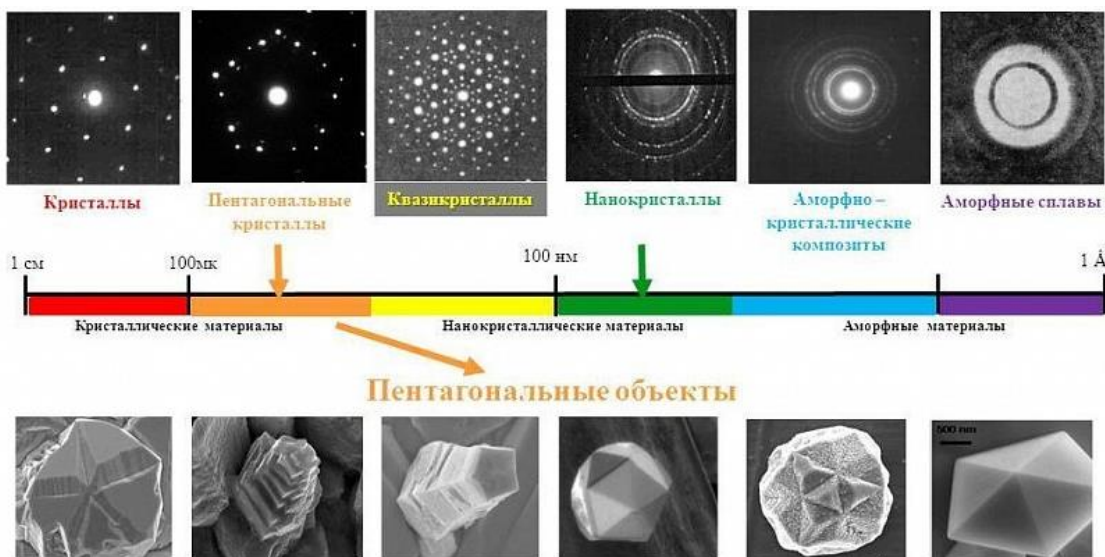


Рис. 1. Различные виды нанокристаллов [5]

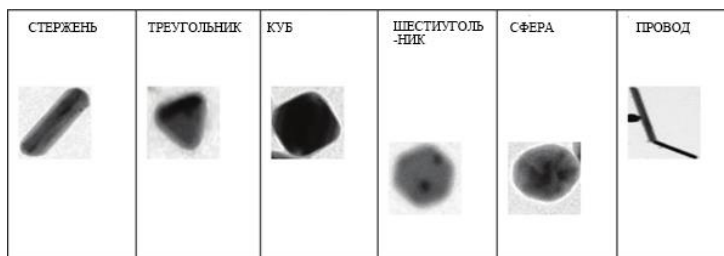


Рис. 2. Морфология различных наночастиц

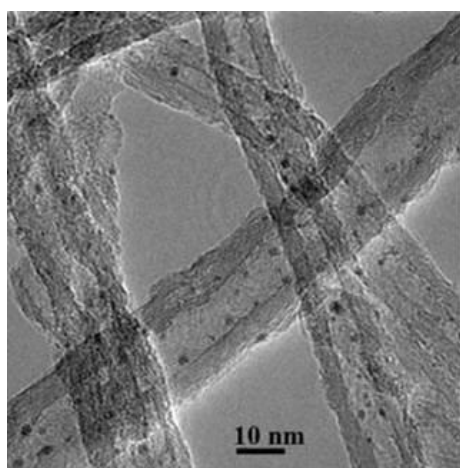
катализаторы состоят из наноразмерных частиц (входящими в композиты, соединения, сплавы или являющимися элементарными твердыми телами нанометаллов или их оксидов – рис. 1, которые самоподдерживаются или рассредоточены по другим поверхностям, а также представляют полиионные сложные гибридные структуры «мицелла - металл» дендритовой формы, показывающие довольно хорошие коллоидные свойства, стабильность и узкое распределение по своим размерам в органических составах), с довольно большой открытой площадью поверхности, компоненты которых резко повышают доступность активных

лишь 1 %, а для точки размером 10 нм — уже 25 % [8].

Непосредственно технологический эффект катализатора заключается в уменьшении энергии активации химической реакции, способствуя при этом образованию переходного состояния реагируемого вещества (активированного комплекса) с более низкой потенциальной энергией. При этом каталитические эффекты возникают в результате наблюдаемых в наноматериалах структурных, квантовых эффектов и электронных эффектов. Так, размеры, форма, строение и химический состав наноматериалов, используемых в инновационных

нанокатализаторах, представляют собой основные параметры, на прямую влияющие на параметры их реакционной способности, селективности и стабильности работы. В частности, размер наночастиц инновационного катализатора определяющим образом влияет на их каталитическую активность и стабильность работы, обуславливая вовлечение в технологический процесс существенного количества низкокоординированных задействованных атомов, при изменении их электронной структуры и т.д.

Ключевой момент для эффективного использования наноматериалов в каталитических процессах нефтехимии заключается в том, что они имеют гораздо большую площадь поверхности (чем традиционные объемные каталитические материалы). Таким образом, наблюдаются кардинальные изменения большинства поверхностных электронных и стерических свойств, в результате чего возникают более высокие коэффициенты полезного использования входящих в такие каталитические наноматериалы атомов.



того, форма слагающих их наночастиц влияет на каталитическую активность, изменяя количество активных атомов поверхности и число атомов, находящихся в контакте с носителем. При этом наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, могут иметь несколько принципиальных морфологий, включая нанотрубки, наносферы, нанопластины, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. (рис. 2).

Поэтому они и определяются как вещества в форме сферических точек, стержней, тонких пластин или любой неправильной формы с поперечным сечением менее 100 нм. При этом диаметр наночастиц инновационных катализаторов варьировался, в зависимости от уровня нагрузки, времени восстановления и других показателей технологического характера, от 0,7 до 3,4 нм.

Среди всего многообразия различных морфологических типов инновационных нанокатализаторов наиболее изученными оказались нанотрубки [2,3], обладающие высокой эффективностью обеспечения технологических химических реакций (рис. 3).

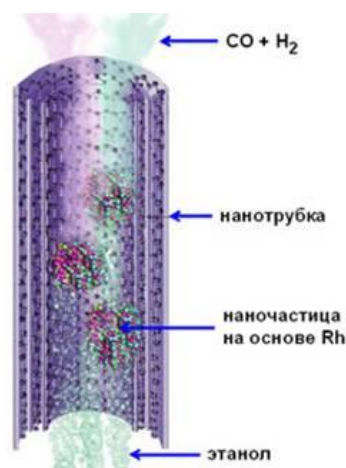


Рис. 3. а) – микрофотография нанотрубок с находящимися внутри них наночастицами; б) – схематическое изображение процесса получения этанола из синтез-газа с помощью нанотрубок и наночастиц [7]

Еще одним параметром, который также напрямую влияет на активность инновационных нанокатализаторов, является форма слагающих их наночастиц. Данное обстоятельство обусловлено тем, что поскольку энергия связи большинства веществ зависит от ориентации их граней (т.е. являющиеся чувствительными к структуре), то инновационные нанокатализаторы разных форм и с разными гранями поверхности обладают повышенной активностью по отношению к различным химическим реакциям. Кроме

Однако, при этом и многие другие факторы (такие, как геометрия, степень окисления, возможности межчастичного взаимодействия и их реакционная способность, а также химическая/физическая среда работы) также могут играть значимую роль в определении их возможной реакционной способности.

В результате, наиболее эффективными являются инновационные нанокатализаторы, которые при своей работе одновременно обеспечивают высокую активность,

селективность, стабильность и общую эффективность в целом. Эти их характеристики обычно рассматриваются с точки зрения энергетической, электронной, оптической и фотонной эффективности (рис. 4).

При этом инновационные нанокатализаторы находятся на границе между гомоген-

той же фазе, что и реагенты, которые обычно представляют собой жидкость. Поскольку гомогенные нанокатализаторы довольно легко растворимы в других жидкостях, а также весьма доступны субстратами в реакционных средах, то они обычно обладают более высокой каталитической активностью и селективностью.

Кроме того, благодаря современным аналитическим инструментам – электронным наномикроскопам, их структуры хорошо определены и изучены уже на молекулярном уровне. Такие детальные характеристики делают эти молекулярные катализаторы способными с высокой степенью рациональности контролируемо регулировать свои исходные каталитические свойства, путем целенаправленной модификации их лигандов и металлов, а также необходимой настройки возможных эффективных путей свершения химических реакций.

При этом гомогенные нанокатализаторы характеризуются несколько большей технологической производительностью (т.е. активностью и селективностью), чем гетерогенные системы. К тому же существующая нерастворимость гомогенных нанокатализаторов в реакционных растворителях и реагентах обеспечивает их легкую отделяемость от реакционноспособной смеси, что делает возможным их сходство с гетерогенными катализаторами.

Гетерогенный катализ — это прежде всего поверхностный технологический процесс, в котором инновационный катализатор опосредует взаимодействия между молекулами субстрата. Поэтому и характер, и текстура инновационного нанокатализатора весьма важны для определения и усиления активности его работы в технологических условиях НПЗ. Так, природа инновационного нанокатализатора определяет его спо-

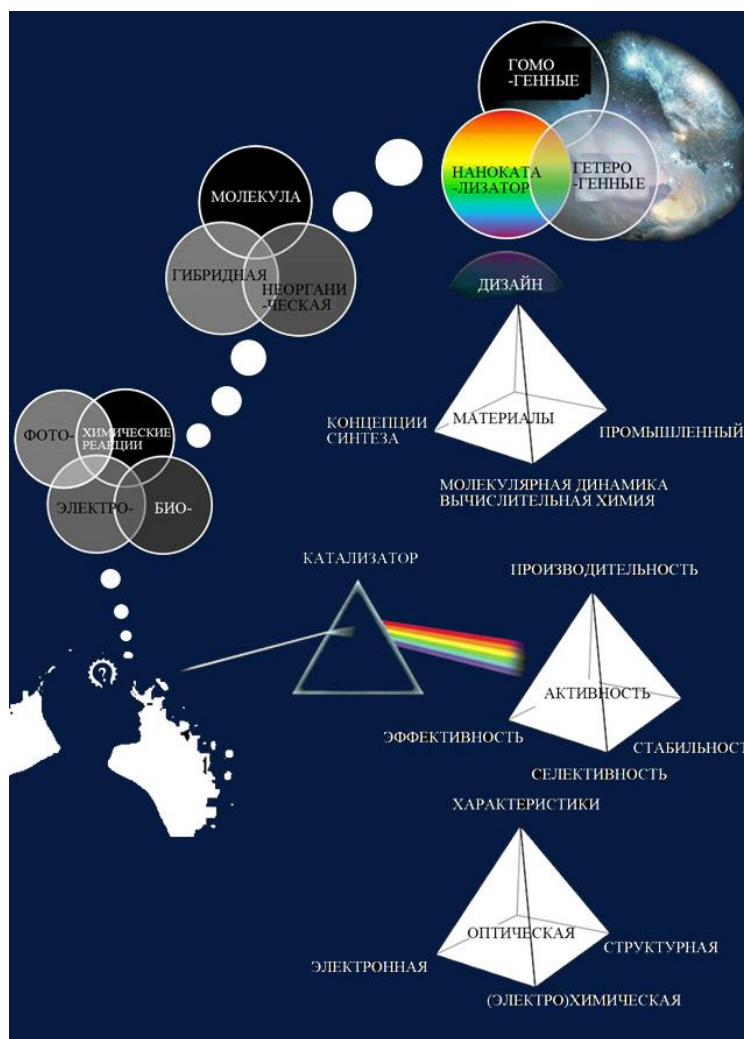


Рис. 4. Схема основных свойств катализаторов

ными и гетерогенными катализаторами в том смысле, что во многих случаях они обладают преимуществами обоих с точки зрения активности, селективности, эффективности и возможности повторного использования [8]. В частности, обычно они выходят за пределы работы гомогенных и гетерогенных катализаторов за счет наноэффектов, которые еще полностью не изучены.

При этом необходимо отметить, что гомогенные нанокатализаторы находятся в

способность хемосорбция и комплексобразование с молекулами субстрата (эффект лиганда). В частности, текстура (характеризующаяся такими свойствами, как пористость и гранулометрический состав) инновационного нанокатализатора непосредственно влияет на площадь активной поверхности, доступную молекулам реагируемого суб-

Стратегии проектирования инновационных нанокатализаторов включает в себя несколько задач, в том числе [8]:

- 1) как встроить функционализированные технологические блоки в наноструктуру;
- 2) как контролировать размещение активных сайтов на матрице поддержки и внутри нее;
- 3) как контролировать дисперсию и расстояние между активными сайтами;
- 4) как настроить доступ к активному сайту.

Большинство инновационных нанокатализаторов изготавливают путем иммобилизации на носителе (точно так же, как гетерогенные катализаторы) или путем инкапсуляции (сэндвич-структуры и нанореакторы), как показано на рис. 5.

Так, в частности, каталитическими свойствами наноматериалов можно целенаправленно управлять, настраивая пространственное и энергетическое распределение валентных электронов на поверхности, которые определяют их дальнейшую реакцию способность (т.е. энергию активации) в различных путях химической реакции и, следовательно, эффективность и селективность [8]. Это обусловлено тем, что эффекты ограничения влияют не только на физико-химические свойства инновационных нанокатализаторов, но и на свойства используемых химических процессах реагентов и образуемых полезных продуктов.

В результате возникает возможность формировать различные типы инновационных нанокатализаторов (рис. 6), обладающие различными технологическими свойствами.

Таким образом, химическое состояние инновационных нанокатализаторов также можно использовать для настройки их активности и технологического долголетия. Так,

обработка наночастиц инновационных катализаторов диэтилентриамином дополнительно улучшала их исходные технологические свойства. Например, применение инновационных никелевых нанокатализаторов, стабилизированных полимером, в химических реакциях гидрирования позволяет



Рис. 5. Схематическая иллюстрация взаимодействия между внутренними свойствами, стратегией проектирования и методами синтеза при рациональном проектировании инновационных нанокатализаторов



Рис. 6. Типы и особенности инновационных нанокатализаторов

страта.

В гетерогенных системах инновационный нанокатализатор и реагенты находятся в разных фазах (хотя чаще всего нанокатализатор находится в твердом состоянии, а реагенты представляют собой жидкости или газы).

А третья группа представляет собой инновационные нанобиокатализаторы.

получить до 15-кратное увеличение удельной каталитической активности, по сравнению с их традиционными массовыми формами.

При чем для удешевления и повышения эффективности работы инновационного нанокатализатора важен еще один параметр его исполнения — это модификация состава наночастиц. В частности, отдельный интерес представляют инновационные комплексные нанокатализаторы, сформированные из двух или более соединений, последовательно вступающих в технологические химические реакции.

Применение этих полученных фундаментальных знаний на практике НПЗ позволяет инженерам-технологам формировать

инновационные нанокатализаторы по индивидуальному плану [8]: например, из наноматериалов с комбинацией строго определенных каталитических свойств, которые целенаправленно изготавливаются контролируемым образом. Так, в частности, целенаправленно регулируя свойства нанокатализаторов, изменяя их химические и физические свойства (такие, как размер, форма, состав и морфология), можно влиять на их деятельность и селективность.

В результате в настоящее время появляется реальная возможность к формированию инновационных нанокатализаторов, с заранее заданными каталитическими и технологическими свойствами.

Список литературы

1. Воробьев А.Е., Воробьев К.А. Наноматериалы и нанотехнологии: особенности протекания физико-химических процессов. Lambert Academic Publishing, Mauritius. 2018. – 104 с.
2. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Импортзамещающие нанотехнологии в топливно-энергетическом комплексе России. М., РУДН. 2014. 158 с.
3. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Наноинженерия топливно-энергетического комплекса. Т 2. Наноассоциаты пород и наноминералы. М., РУДН. 2019. 411 с.
4. Воробьев А.Е., Лысенкова З.В., Тралбесси С.Б. Становление современного рынка наноиндустрии. Учебное пособие. М., Московский технологический университет (МИРЭА). 2017. 68 с.

5. Лаборатория «Нанокатализаторы и функциональные материалы». URL: p220.ru/media/photos/laboratoriya-nanokatalizatory-i-funktionalnye-materialy/?sphrase_id=135602.

6. Нанокатализаторы. URL: studopedia.ru/6_154999_nanokatalizatori.html.

7. Санакулов К.С., Воробьев А.Е., Норов Ю.Д. Начало промышленного применения нанотехнологий в недропользовании. Ташкент. Фан. 2017. 496 с.

8. Prinsen P., Luque R. Chapter 1: Introduction to nanocatalysts, in nanoparticle design and characterization for catalytic applications in sustainable chemistry. 2019. pp. 1-36 DOI: 10.1039/9781788016292-00001. eISBN: 978-1-78801-629-2.

Поступила в редакцию 25.08.2022

Сведения об авторах:

Воробьев Александр Егорович – профессор кафедры теплотехники Грозненского государственного технического нефтяного университета им. Миллионщикова (Грозный, Россия), доктор технических наук, профессор, e-mail: fogel_al@mail.ru

Чжан Ляньцзы – студент магистратуры Пекинского нефтяного университета, e-mail: fogel_al@mail.ru

Электронный научно-практический журнал "Бюллетень инновационных технологий" (ISSN 2520–2839) является сетевым средством массовой информации регистрационный номер Эл № ФС77-73203 по вопросам публикации в Журнале обращайтесь по адресу bitjournal@yandex.ru