

Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ*Ключевые слова: нанотехнология, нанокатализатор, структура, состав, нанодобавка, применение.**В статье обобщен материал по получению и использованию нанокатализаторов и других наноматериалов в нефтепереработке.**Keywords: nanotechnology, nanocatalyst, structure, composition, nanodopant, utilization.**The article summarizes data on the production and usage of nanocatalysts and other nanomaterials in refining.*

Развитие нанотехнологий в России, как и во всем мире, приобретает все большее значение. Возникновение нанотехнологий означает качественно новый скачок в философии получения практически важных веществ и устройств, невидимых простым глазом и различимых лишь с использованием современных электронных микроскопов. Во всем мире происходит своеобразная революция, поскольку нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном и надмолекулярном уровне, что невозможно было реализовать еще несколько лет назад [1].

Большинство химических процессов нефтепереработки и нефтехимии основаны на реакциях разрыва связей между атомами в молекулах, образования новых и изменения структуры соединения. Применение нанотехнологий позволяет добиться особых успехов в выведении на качественно новый уровень нефтепереработки и нефтехимии. Определены направления фундаментальных исследований: размерные эффекты в свойствах активных компонентов твердых катализаторов; размерные эффекты в каталитически активных пористых кристаллах; наноразмерные гетерогенные катализаторы; нанореакторы; нанотехнологии в микрофазных нефтехимических процессах; нанотехнологии в разделении смесей.

Благодаря своим преимуществам нанотехнологии и наноматериалы, даже несмотря на еще не полную изученность, не могли не найти применения в нефтяной отрасли.

Развитие нефтепереработки зависит от разработки новейших катализаторов, и здесь большую помощь могут оказать достижения в области нанотехнологий.

Для большинства промышленных процессов основным является гетерогенный катализ. Принципиальное отличие гетерогенного катализа от гомогенного состоит в том, что стадии превращения предшествует стадия адсорбции, а свойства каталитически активных участков зависят от свойств поверхности твердого тела.

Очевидно, что использование массивных материалов экономически невыгодно, поскольку большая часть атомов находится в объеме и недоступна реагирующим молекулам.

Гораздо выгоднее и эффективнее использовать катализаторы на основе наноразмерных частиц, при этом большая часть атомов катализатора оказывается доступной реагентам и эффективность катализа возрастает в десятки раз. Наночастицы многих веществ демонстрируют удивительные свойства, позволяющие использовать их в качестве катализаторов [2].

Первые попытки установить зависимость скорости химических реакций от размера частиц были предприняты в конце 30-х годов 20 века Н.И. Кобозевым, в начале 50-х годов Г.К. Боресков продолжил исследования. В результате было обнаружено, что скорость многих каталитических реакций зависит от степени дисперсности активного компонента катализатора. Такие реакции получили название структурночувствительные. На наноуровне кардинально меняются свойства веществ и материалов. Важным является вопрос, при каких размерах наночастиц начинают проявляться каталитические особенности наносостояния. В то время как компактное золото является плохим катализатором, в наноструктурированном состоянии оно отлично катализирует ряд процессов – например, золото с размером частиц менее 10 нм обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления СО и метанола [3-5].

Было обнаружено, что если катализатор приготовить в виде частиц с размерами от 1 до 100 нм, то эффективность такого нанокатализатора многократно возрастает. И это обусловлено не только увеличением активной поверхности катализатора, состоящего из наночастиц. В наночастице значительная доля атомов, образующих ее поверхность находится в так называемом низкокоординированном состоянии, в котором они проявляют максимальную каталитическую активность [6].

В частицах с характерным размером менее 10 нм электроны ведут себя подобно электронам в изолированном атоме, т.е. как квантовые объекты, а эффекты, проявляющиеся в таких частицах, называются квантово-размерными. Кроме того уменьшение размера частиц сопровождается уменьшением ширины энергетических зон, что приводит к росту энергии оптических переходов [7].

Предполагают, что помимо уменьшения размера наночастиц активного компонента, активность возрастает с увеличением доли наиболее

каталитически активных атомов на ребрах, узлах, ступеньках кристаллических плоскостей по отношению к доле атомов на плоских гранях, т.к. они имеют избыточную поверхностную энергию, возрастает химический потенциал [8].

Специальными нанотехнологическими приемами при синтезе многих катализаторов удастся оптимизировать их морфологию и текстуру. Так синтез цеолитов с ребрышками толщиной около 50 нм в разы увеличивает активность и срок межрегенерационного пробега цеолитных катализаторов, используемых при переработке попутного газа. Применение таких катализаторов позволит решить важнейшую национальную проблему квалифицированного использования попутных нефтяных газов.

Попутные нефтяные газы – наиболее перспективная сырьевая база отечественной нефтехимии. В России ежегодно бесполезно сжигают на факелах 35 млн.т. попутного газа. Это приводит к ежегодной потере 180 млрд.руб. и, одновременно, к ежегодным выбросам в атмосферу CO₂ примерно 50 млн.т., что нарушает обязательства России по сокращению выбросов парниковых газов.

Методы производства наночастиц можно грубо разделить на три основные группы, традиционно называемые сухим синтезом, мокрым синтезом и химическим размолом.

При этом первые два метода относятся к так называемому восходящему производству (снизу вверх), поскольку наночастицы создаются в них из атомных прекурсоров (веществ предшественников), а третий метод является примером нисходящего (сверху вниз) производства, когда мелкие частицы производятся за счет дробления и измельчения более крупных. Мокрый синтез включает в себя преципитацию и методику золь-гель, а сухой синтез – получение наночастиц множеством разных способов (горением, печным синтезом, плазмохимией и т.д.) [5].

Независимо от метода основная цель состоит в получении нанопорошков с узким гранулометрическим составом (т.е. с узкой функцией распределения по размерам), а также в предотвращении возможной агломерации образующихся частиц.

Требования к гранулометрическому распределению и агломерации порошков естественно значительно зависят от целей их дальнейшего использования.

Несмотря на некоторые успехи в развитии отечественной нефтепереработки и нефтехимии Россия значительно отстает от зарубежной по уровню инновационных технологий. Это отставание оценивается в 10-15 лет, что объясняется низкой глубиной переработки нефти – 73%, в то время как в Канаде – 96,3%, США – 95,7%, Германии – 87,8%, поэтому нам нужны прорывные технологии, которые уже сейчас разрабатываются в России и требуют скорейшего внедрения [9].

В нефтеперерабатывающей промышленности для получения важнейших

нефтепродуктов и повышения их качества широко применяют химические процессы. Большая часть этих процессов осуществляется в присутствии катализаторов. Основные химические процессы, которые используются при переработке нефтяного сырья – каталитический крекинг, каталитический риформинг, изомеризация, алкилирование, гидроочистка, гидрокрекинг, коксование, висбрекинг.

Каталитический крекинг является основным и наиболее освоенным в России процессом глубокой переработки нефти. Основными базовыми компонентами высокооктановых товарных автомобильных бензинов являются бензины каталитического крекинга и каталитического риформинга.

Современный каталитический крекинг основан на применении алюмосиликатных катализаторов, представляющих собой аморфную матрицу с тонкодиспергированными в ней кристаллическими алюмосиликатами – цеолитами. Нанотехнологии – основные приемы совершенствования катализаторов крекинга тяжелого нефтяного сырья для переработки в светлые нефтепродукты. Типичный современный катализатор крекинга – сложнейший наноструктурированный композит, включающий в качестве принципиально важного компонента нанокристаллы ультрастабильного цеолита с пластинчатой морфологией. Оптимизируется такой катализатор использованием типичных наноматериалов: новых макропористых цеолитов и интеркалированных глин с оптимизированным соотношением числа сильных протонов и мягких кислот Льюиса. Оптимизируется и пористая структура матрицы такого катализатора, в матрицу вводят также «ловушки» для присутствующих в сырье ионов никеля, ванадия, компоненты, обеспечивающие фиксацию серы, оптимизируют соотношение числа слабых протонов и жестких кислот Льюиса. Новейшие катализаторы крекинга, отвечающие самым жестким современным требованиям, были созданы Омским филиалом Института катализа СО РАН и выпускаются в промышленном производстве Омского НПЗ НК «Газпромнефть». Это катализатор «Люкс» (выход бензина 56%), новая версия этого катализатора КБ-99 (выход бензина 60%) [10].

В химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности широко используют металлические катализаторы на различных носителях (SiO₂, α и γ-Al₂O₃, цеолитах и др.). Для получения эффективного промышленного катализатора необходимо выбрать носитель определенной пористой структуры, нанести на него активный металл в виде частиц с заданным составом, размером, структурой и распределить эти частицы по носителю наилучшим образом.

В ходе каталитической реакции на поверхности катализатора происходит адсорбция молекул исходных веществ, их миграция, химическое превращение адсорбированных веществ и десорбция образовавшихся продуктов.

Эффективность катализатора зависит от того, насколько быстро и согласованно активные места катализатора способны адсорбировать реагирующие вещества, сохранять их в течении химического превращения, а затем освобождаться от продуктов реакции для осуществления нового каталитического цикла. Максимальная скорость реакции достигается, когда адсорбция, реакция и десорбция характеризуются оптимальными энергиями связи молекул с катализатором.

Скорости отдельных элементарных стадий могут по-разному зависеть от размера частиц активного металла и, как следствие, общая скорость реакции может изменяться при изменении размера частиц. Чтобы выяснить, как зависят состав и свойства каталитической поверхности от размера частиц, прежде всего, необходимо знать структуру и свойства активных центров и их распределение на поверхности катализатора.

Промежуточное положение, которое занимают наночастицы при переходе от объемного металла к отдельному атому, предопределяет отклонение их физических свойств от свойств массивных металлов с одной стороны, и от свойств изолированных атомов с другой.

Изменение претерпевают электронные, магнитные, оптические и многие другие параметры наночастиц, характерный размер которых колеблется от нескольких десятков до единиц нанометров. Для специалистов в области катализа наибольший интерес представляет изменение структуры поверхности и электронных свойств металлических наночастиц, т.к. именно эти характеристики в первую очередь определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность наносистем в гетерогенном катализе.

Поскольку число атомов в наночастицах ограничено, их электронная структура является переходной между дискретными уровнями энергии свободных атомов и непрерывными энергетическими зонами объемного металла. Электронные уровни атомов в большой металлической частице расположены достаточно близко друг к другу, в результате чего они перекрываются и образуют энергетические полосы. Максимальный размер частицы при котором можно ожидать изменение электрических свойств 2-5 нм. Свойства наночастиц изменяются столь кардинально, что можно говорить о переходе металл – диэлектрик [11].

Большой интерес вызывают исследования, направленные на повышение эффективности каталитического действия цеолитов в реакциях превращения углеводородов путем их модифицирования различными металлами, промотирующий эффект которых усиливается при использовании материалов, имеющих размеры частиц в несколько десятков нанометров [12].

Перспективным выглядит применение модифицирующих нанопорошков металлов (медь,

палладий, никель, железо, кобальт и т.д.) для промотирования цеолитсодержащих катализаторов каталитического крекинга, что приводит к повышению эффективности действия цеолитов в реакциях превращения углеводородов [13, 14].

Высококремнеземные цеолиты, содержащие в качестве модифицирующей добавки наноразмерные порошки металлов обладают бифункциональными свойствами: с участием кислотных центров цеолита идут реакции крекинга, изомеризации, ароматизации, а активные центры, содержащие катионы модифицирующих металлов, способствуют интенсификации реакций отрыва и переноса водорода. Путем совершенствования катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов ZSM-5 наноразмерными порошками никеля (0,1 %) получены модифицированные катализаторы облагораживания прямогонных бензинов, не содержащих платину, работающие при более низких температурах и позволяющие увеличить содержание углеводородов изостроения. [15].

Исследование процесса каталитического крекинга по технологии аэрозольного нанокатализатора (γ - Al_2O_3) при температуре 460-580°C в реакторе с виброожиженным слоем показало возможность снижения себестоимости производства за счет низкой цены катализатора, его незначительного расхода, снижения металлоемкости и капитальных вложений.

Медь наряду с платиной, палладием, железом, никелем, кобальтом и цинком, является хорошим дегидрирующим агентом. При модифицировании катализаторов наноразмерным порошком меди ее высокая дисперсность способствует возрастанию вклада поверхностных состояний, концентрации дефектов, энергонасыщенности [16].

Институтом катализа СО РАН разработан и освоен в промышленности на РНПК (Рязань) первый отечественный катализатор глубокой гидроочистки дизельного топлива, отвечающего по основным показателям международным стандартам. При начальном содержании серы в дизельном топливе более 1% катализатор обеспечивает конечное ее содержание $5 \cdot 10^{-3}\%$ в условиях эксплуатации на отечественных установках гидроочистки ($P_{H_2}=3,5$ МПа, $t=340^\circ\text{C}$) [10].

Основной путь углубления переработки нефти на отечественных НПЗ – это переработка тяжелых остатков, которые становятся всё тяжелее и худшего качества, а процессы их переработки почти не улучшаются экономически и технически. Все это сделало чрезвычайно актуальным поиск новых подходов к эффективной и полной переработке остатков. Наиболее глубоко остатки могут быть переработаны с использованием гидрогенизационных технологий. Особенностью этих технологий является применение каталитических систем с нанесенными на носитель каталитически активными элементами. Структура этих катализаторов накладывает ограничения на качество перерабатываемого сырья, в частности по

содержанию каталитических ядов (тяжелые металлы) и асфальто-смолистых веществ. Нанесенные на различные пористые носители активные каталитические центры располагаются на поверхности и в порах носителей. В условиях процесса термокаталитической деструкции тяжелых остатков поверхность и поры носителя покрываются высокомолекулярными (асфальто-смолистыми) компонентами сырья и образующимися в процессе продуктами уплотнения, что сопровождается блокированием активных каталитических центров и быстрой дезактивацией катализатора. Ввиду невозможности эффективного решения этой задачи путем применения традиционных процессов и катализаторов был разработан принципиально новый подход к созданию каталитических систем и способам введения их в процесс. Было показано [17], что наилучшим образом удовлетворяют многочисленным требованиям к катализаторам наноразмерные частицы катализаторов гидроконверсии сырья и специальная технология их формирования в зоне реакции. Непосредственно в реакционной среде (*insitu*) формируется катализатор с диаметром частиц меньшим или соизмеримым с размером ассоциатов асфальтенов. Для этой цели используется добавленный в сырье (гудрон) прекурсор катализатора состоящий из солей металлов VI-VIII групп. ИНХС РАН и ГрозНИИ создана принципиально новая технология гидрогенизационной подготовки гудрона на наноразмерных катализаторах, после которой возможно применение обычных высокоэффективных процессов каталитического крекинга или гидрокрекинга вакуумных дистиллятов, т.е. традиционных методов глубокой переработки нефти.

Синтез наногетерогенных катализаторов «*insitu*» из обращенной микроэмульсии соответствующих солей в мазуте размером 200-100нм позволяет в условиях гетерогенного процесса получать наногетерогенный катализатор с размером частицы 40-80нм.

В ходе исследований было установлено, что формирование и применение в реакционной среде наноразмерных частиц катализаторов гидроконверсии углеводородного сырья позволяет существенно снизить давление в процессах гидропереработки тяжелых остатков и нефти (до 6-7МПа, против 15 – 30 МПа на существующих установках), уменьшить скорость реакции поликонденсации и полимеризации в зоне реакции. При этом также улучшается активация и упрощается подвод водорода к макромолекулам сырья и продуктам их термической деструкции, участвующим в термокаталитических реакциях. Реализация процесса наногетерогенного катализа позволяет осуществлять эффективную гидроконверсию тяжелых остатков практически любой сложности с одновременным выделением из их состава ценных металлов (V, Ni и др.). Гидроконверсия остаточного сырья на наноразмерных катализаторах может использоваться как составная часть блока

атмосферной и вакуумной перегонки при строительстве нового НПЗ, а также в виде отдельного блока при реконструкции существующего. Гидроконверсия тяжелых нефтяных остатков, содержащих большое количество серы, ванадия, никеля, асфальто-смолистых веществ осуществляется в аппаратах под давлением водорода 6-10МПа и температурах 440-460°C. При сравнительно мягких условиях достигается высокая конверсия исходного сырья (90-95%) и обеспечивается высокий выход дистиллятных фракций. Получаемый вакуумный остаток практически весь срабатывается на стадии регенерации катализатора и извлечения ванадия и никеля.

В качестве сырья могут быть использованы фактически любые нефтяные остатки, тяжелые нефти, природные битумы независимо от содержания в них серы, металлоорганических и асфальто-смолистых соединений. Процесс направлен на максимальное получение газойлевых фракций, однако оперативное изменение параметров позволяет изменять выход отдельных фракций. Получаемые дистилляты являются хорошим сырьем для процессов риформинга бензинов, гидропереработки, каталитического крекинга, а также для производства базовых масел. Одновременно с получением легких и средних дистиллятов, может быть реализован процесс извлечения металлов (V, Ni) содержащихся в сырье. Ванадий и никель практически полностью извлекаются из продуктов процесса. Основное количество тяжелых металлов вместе с высокомолекулярными фракциями, образующимися в процессе, выводятся из системы в составе вакуумного остатка.

В целях усовершенствования катализаторов облагораживания прямогонных бензиновых фракций предложено модифицирование катализатора на основе высококремнеземистого цеолита ZSM-5 наноразмерным Ni-порошком путем твердофазного механического смешения. Этот способ экологически более чистый, чем традиционный – пропитка и ионный обмен. Разработанные Ni-содержащие цеолитовые катализаторы позволяют снизить температуру процесса на 20-40°C, увеличить выход целевого продукта с повышенным содержанием в нем изоалканов.

Высококремнеземные цеолиты, содержащие в качестве модифицирующей добавки наноразмерные порошки металлов, обладают бифункциональными свойствами: с участием кислотных центров цеолита идут реакции крекинга, изомеризации, ароматизации исходных молекул углеводородов, а активные центры содержащие катионы модифицирующих металлов, способствуют интенсификации отрыва и переноса водорода. Таким образом разработаны эффективные катализаторы, не содержащие металлов платиновой группы.

Для комплексной переработки тяжелого сырья одним из перспективных процессов является

термолиз. Его обычно осуществляют в условиях, исключающих интенсивную деструкцию сырья [18]. Диапазон температур процесса 250-400°C, давление от атмосферного до нескольких десятков атмосфер. Процесс термолиза позволяет осуществлять подготовку сырья для различных технологических процессов, вовлекать в переработку нетрадиционное остаточное сырье. Для достижения требуемых конечных показателей процесса одним из решающих факторов является учет особенностей молекулярного и коллоидно-химического строения и возможность активирования исходных систем.

Одним из способов регулирования параметров сырья, рассматриваемого как нефтяная дисперсная система, может быть увеличение удельной поверхности частиц дисперсной фазы, способствующее интенсификации поверхностных явлений в реакционной массе. Для этого в сырье добавляют вещества, обладающие развитой поверхностью, например, технический углерод. Его присутствие одновременно способствует интенсификации тепло- и массообмена между взаимодействующими элементами реакционной массы. Твердые добавки существенно влияют на формирование структурных элементов нефтяной дисперсной системы. С увеличением их концентрации и удельной поверхности происходит коагуляция асфальтенов. Добавление активных марок технического углерода ПМ-100, ПМ-15 в концентрации 2-5% вызывает полное осаждение асфальтенов.

При использовании в качестве активаторов нефтяного сырья наноуглерода малые его частицы существенно влияют на поведение нефтяной системы. Отдельные нановолокна и нанотрубки, а также их сростки создают ближний и дальний порядок в дисперсионной среде.

Дефекты поверхности углеродного наноматериала играют роль активных центров, способствующих интенсификации процессов превращения реакционной массы. Углеродный материал в связи с большой поверхностью, достигающей нескольких сотен квадратных метров, устойчив к «отравлению» и отложению кокса на поверхности его частиц.

Отложения представляют собой структурированный углерод, который не снижает поверхностной активности наночастиц.

Суммарная поверхность частиц наноуглерода на несколько порядков превосходит поверхность стенок реактора. Это обеспечивает эффективную сорбцию на ней асфальтенов с последующим превращением в кокс. Варьируя продолжительность термообработки и концентрацию добавки, можно регулировать соотношение объемной и поверхностной активности в структуре нефтяной дисперсной системы и влиять на энергию активации процесса термолиза. По мере изменения эффективных размеров условных ядер агрегативных комбинаций углеводороды непрерывно перераспределяются между макрофазами системы – структурными элементами дисперсной фазы и дисперсионной средой, что, в

свою очередь, влияет на тепло- и массообменные процессы в реакционной массе и, в конечном счете, на выход и качество получаемых продуктов.

Продолжительность термолиза исходного сырья и концентрация в нем наноуглерода существенно влияют на выход кокса при коксовании и остатка перегонки термолизованного сырья.

Зависимости выхода кокса и дистиллятов от концентрации наноуглерода имеют несколько экстремумов, что свидетельствует о сложном характере влияния добавки наноуглерода на компоненты реакционной массы и образование дисперсных систем с различной структурой и свойствами. Результаты этих исследований могут стать основой для разработки оригинальных технологий переработки нефтяного остаточного сырья различного происхождения, позволяющих дополнительно получать светлые дистилляты, компоненты моторных топлив и другие ценные продукты [19].

В настоящее время весьма актуальной экологической и экономической проблемой является постоянный рост и накопление различных промышленных и бытовых органических полимерных отходов, а так же отсутствие эффективных способов их утилизации и переработки. Ежегодно на территории России образуется около 30 млн. т твердых отходов, из которых перерабатывается лишь 3%. По оценкам специалистов 50% этих отходов полимеры. Используемые до недавнего времени способы утилизации полимерных отходов (измельчение с последующим закапыванием, сжигание, пиролиз) являлись неэффективными как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В настоящее время наиболее перспективным направлением является гидрогенолиз полимерных отходов в смеси с органическими растворителями в присутствии наноразмерных катализаторов, с получением сырья для производства моторных топлив и низкомолекулярных углеводородов с высокими степенями конверсии по используемому сырью. В качестве органического растворителя возможно использование тяжелых нефтяных остатков, которые одновременно являются сырьем для получения ценных продуктов нефтехимии. Проводились опытные работы по гидрогенолизу полимерных отходов (резиновая крошка изношенных шин, полиэтилен высокого давления) в присутствии прекурсоров катализаторов, из которых в условиях реакции образуются высокоэффективные в разрыве С-С связей наноразмерные частицы катализатора. В качестве прекурсоров катализатора использовались водные растворы солей металлов VI-VIII групп периодической таблицы элементов, в качестве растворителя – гудроны тяжелых сернистых нефтей. Процесс осуществлялся в реакторе автоклавного типа при давлении 70 МПа, температуре 380-450°C с протоком водорода 18-20 нл/ч и постоянным отводом парогазовой фазы.

В результате гидрогенолиза смеси полимерных отходов с тяжелыми нефтяными

остатками образуется 25-30% углеводородных газов, 35-48% жидких углеводородов н.к.-350С и 30-45% углеводородов 350°С+. В условиях реакции полиэтилен на 97%, а резина более, чем на 50% превращаются в жидкие и газообразные углеводороды. Использование прекурсора наноразмерного катализатора ведет к повышению выхода газообразных углеводородов и легких дистиллятных фракций, а также достигается 50% обессеривание продуктов реакции.

Подобные работы ведутся и в Татарстане - в КНИТУ им. А.Н. Туполева. Разрабатывается проект завода по переработке бытовых и промышленных резинотехнических отходов с использованием нанокатализаторов, основными продуктами которого будут жидкие и газообразные углеводороды [21].

Инженеры из США разработали присадку к топливу, содержащую нанокатализаторы. Эта присадка позволит реактивным самолетам будущего летать на гиперзвуковых скоростях и сделает дизельные двигатели более эффективными. Эта присадка состоит из наночастиц графена, размерами от 200 до 500 нм, которые позволяют топливу возгораться при более низких температурах и гореть с большей скоростью [21].

Современные реактивные самолеты летают на сверхзвуковых скоростях именно из-за ограниченной скорости сгорания топлива. Для достижения гиперзвуковых скоростей топливо должно сгорать и выбрасываться из сопла гораздо быстрее, чем требуемая скорость полета. Нанокатализаторы, добавленные в топливо реактивных самолетов, позволяют топливу сгорать быстрее, что приведет к появлению реактивного двигателя, способного обеспечить гиперзвуковые скорости полетов.

Кроме авиации, графеновые присадки к топливу могут оказать положительное влияние на экономичность и эффективность дизельных двигателей. Они значительно повышают уровень сгорания топлива и уменьшают количество СО, производимого дизельным двигателем. Для этой технологии найдется так же место и в космосе - добавление катализаторов в жидкое реактивное топливо позволит работать более эффективно маневровым и тяговым двигателям космических аппаратов.

Ещё одной сферой применения наноматериалов стало производство присадок для смазочных масел [22]. По мере изменений конструкции двигателей ужесточились требования к моторным маслам, в частности к длительности работы масла и моюще-диспергирующим свойствам.

К наиболее распространенным модификаторам трения относятся дисперсии нерастворимых в масле соединений сульфида молибдена, графита, маслорастворимые соединения молибдена, различные соединения бора.

В последние годы особое внимание было уделено соединениям бора. Было показано, что введение борной кислоты с размером частиц 50 нм

позволило приготовить стабильную суспензию в маслах и значительно улучшить их смазывающие свойства.

Смазывающая способность борной кислоты обусловлена ее строением. Кристаллическая решетка которого состоит из множества слоев, атомы которых располагаются на сверхмалом расстоянии друг от друга. Слои же между собой расположены на относительно большом расстоянии, так что связывающие их межмолекулярные силы сравнительно малы. При воздействии внешней нагрузки слои легко сдвигаются друг относительно друга. В то же время прочные связи в пределах слоя не позволяют трущимся поверхностям соприкасаться. Таким образом, уменьшается сила трения и износ деталей.

В настоящее время проблема разработки наноматериалов и наносистем для создания высококачественных смазочных материалов, характеризующихся длительным сроком службы и при этом удовлетворяющих постоянно ужесточающимся экологическим требованиям к технике, весьма актуальна. В связи с этим специалистами ВНИИ НП и группы компаний КВАЛИТЕТ были проведены исследовательские работы по использованию нанотехнологий в смазочных материалах. Основными направлениями этих работ является:

- создание смазочных систем, характеризующихся повышенными противоизносными, антифрикционными и антиокислительными свойствами, путем введения частиц бора и молибдена размером 50 нм в масла и поддержание их во взвешенном состоянии с помощью химико-технологических приемов;
- создание коллоидно-стабильных нанодисперсных систем карбонатов кальция, марганца, калия путем применения специальных технологий карбонатации оксидов и гидроксидов металлов;
- предотвращение агломерации сажеподобных частиц, в значительном количестве образующихся при рециркуляции отработавших газов, и поддержание масляной системы в чистоте за счет использования высокоэффективных дисперсантов, характеризующихся высокими антифрикционными и антиокислительными свойствами.

Проведенные исследования показали, что введение в смазочные масла незначительных количеств бора и некоторых тяжелых металлов в виде нанодисперсий позволяют продлить срок службы смазочных масел и снизить расход топлив и масел. В результате исследования получены новые нанодисперсные борированные присадки, например борированная дитиофосфатная и борированная сукцинимидная, введение которых улучшает антифрикционные свойства масел. Борирование сукцинимидных присадок приводит также к существенному улучшению антиокислительных свойств масел: окисленное при 200°С масло, содержащее просто сукцинимидную присадку, выдерживает 50 ч, а в присутствии бора - 90 ч.

При работе двигателя, оснащенного системой рециркуляции отработавших газов, образуется большое количество сажеподобных частиц, которые агломерируются и забивают масляные фильтры. Нанодисперсные борсодержащие сукцинимиды, не разлагающиеся при высоких температурах, адсорбируются на частицах сажи и предотвращают укрупнение частиц - образуется нанодисперсная система, свободно проходящая через фильтр, за счет чего количество отложений уменьшается, а масляная система поддерживается в чистоте.

Наноматериалы могут успешно применяться в производстве дорожных покрытий. Асфальт представляет собой смесь щебня, песка, минерального порошка, которая склеивается битумом. Раньше битум содержал значительное количество масел и был хорошим склеивающим материалом. Сейчас на нефтеперерабатывающих заводах эти фракции отбирают от нефти значительно глубже, поэтому битум получается более сухой и малоупругий. Он стекленеет при температурах ниже 15°C и начинает крошиться при нагрузках. Очевидно, что при таком качестве битума 90% российских дорог рассыпается. Любая нагрузка при -20°C приводит к появлению на дорогах ям, трещин.

Для улучшения качества битумы модифицируют разными способами, чтобы он стал клеем, который может работать в интервале температур от +50 до -30°C. Один из способов модификации – введение модификатора «Унирем», разработанного компанией «Уником». Его основу составляет порошок так называемой дискретно вулканизированной (высокодисперсионной) резины с размером частиц от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Применение модификатора «Унирем» позволяет повысить морозостойкость и пластичность асфальта. При введении модификатора в горячий битум происходит быстрый распад его частиц на микроблоки. В нем образуется структурированное до наноуровня резинобитумное вяжущее, поэтому на морозе не происходит охрупчивания асфальта, растрескивания и последующего разрушения. Другая особенность битума, модифицированного высокодисперсной резиной – его адгезионная способность. Такой битум значительно лучше склеивает частицы компонентов асфальта – песка, щебня, минерального порошка. Это увеличивает стойкость асфальта к воздействию высоких температур [23].

Когда обычный асфальт разогревается, то битум в нем становится сверхпластичным и под нагрузкой покрытие относительно легко деформируется. Асфальт с добавками высокодисперсной резины за счет высокой упругости значительно более прочен и обладает повышенной стойкостью к образованию колеи.

Добавка из высокодисперсной резины изготавливается методом высокотемпературного сдвигового измельчения, разработанным в

Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.

Метод высокотемпературного сдвигового измельчения основан на явлении множественного растрескивания твердого тела и разрушении его на отдельные частицы в условиях интенсивного сжатия и одновременного деформирования сдвигом, осуществляемых при оптимально высоких температурах (для резин эта температура близка к температуре разрушения сшивающих связей C-S, S-S). При этом резина полностью разрушается и превращается в высокодисперсный порошок с удельной поверхностью от 0,3 до 1 м²/г. Этот способ менее энергозатратный по сравнению с другими и позволяет получать такие частицы резины, которые легко смешиваются с битумом.

Срок службы модифицированных таким образом асфальтов увеличивается как минимум в 1,5 раза, кроме того на 25-100% снижается шумность (в зависимости от метода регистрации шумов) [24].

Имеются данные [10,11] об использовании в составе битумных композиционных материалов в качестве минерального порошка этерифицированного кремнезема. Он представляет собой мелкодисперсный материал с размером частиц от 5 до 40 нм, который содержит мономолекулярный слой ориентированных алкоксигрупп разной длины, замесивших некоторую долю гидроксильных групп на поверхности кремнезема. Этерифицированный кремнезем получают методом этерификации нанодисперсного кремнезема в присутствии активаторов.

По сравнению с применяемыми в битумных композиционных материалах минеральными порошками обычных размеров армирующий эффект нанопорошка кремнезема в разы больше, т.е. порошок с наноразмером частиц (до 100 нм) с дополнительно подвешенными углеводородными радикалами дает возможность улучшить основные свойства как битумных вяжущих, так и композиционных материалов на их основе.

Этерифицированные кремнеземы способны придавать битумным материалам повышенные водостойкие и водоотталкивающие свойства, улучшать адгезию, увеличивать температурную устойчивость и стойкость к внешним нагрузкам [25].

Интерес к наноразмерности существенно вырос во всем мире в последние 20 лет в связи с расширением знаний о новых свойствах и функциях вещества на наноразмерном уровне. Полученные знания стали прологом многих инновационных решений в самых разных отраслях производства, в том числе в производстве нефтепродуктов, особенно в разработке каталитических процессов с использованием нанотехнологий в производстве катализаторов нового поколения.

Литература

1. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 367 с.

2. Болл, Ф. Новая алхимия / Ф. Болл // Химия и жизнь. – 2006. – №1. – С. 20–24.
3. Кубасов, А.А. Почему катализатор ускоряет химические реакции / А.А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – т.7. – №11. – С. 59–66.
4. Темкин, О.Н. Каталитическая химия / О.Н. Темкин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №1. – С. 57–65.
5. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер. – М.: Техносфера, 2008. – 352 с.
6. Бухараев, А.А. Ученые Казани объединяют усилия для создания нанокатализаторов / А.А. Бухараев // 2008. (<http://www.tatcenter.ru/article/57473>).
7. Деликовский, В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Деликовский, Г.А. Вугальтер. – М.: Логос, 2000. – 250 с.
8. Пармон, В.Н. Термодинамический анализ влияния наночастиц активной фазы на адсорбционное равновесие и скорость гетерогенных каталитических процессов / В.Н. Пармон // ДАН. – 2007. – Т.413. – №1. – С.50–53.
9. Сырьевые проблемы российской нефтехимии // The chemical Journal. – 2007. – №4. – С. 34–35.
10. Пармон, В.Н. Катализ и нанотехнологии: от фундаментальных исследований до крупномасштабной промышленности современной России / В.Н. Пармон // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. – , 2008. – С. 6–17.
11. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи химии. – 2001. – т.70. – №2. – С. 167–181.
12. Восьмерикова, Л.М. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу / Л.М. Восьмерикова, В.С. Седой, А.В. Восьмериков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №4. – С. 20–23.
13. Аль Саеди Бассам Шариф Денеф. Использование нанокатализаторов в крекинге / Аль Саеди Бассам Шариф Денеф, Н.В. Горшков // Бурение и нефть. – 2009. – №5. – С. 34–36.
14. Восьмериков, А.В. Наноразмерные порошки металлов и их применение в катализе / А.В. Восьмериков // Нанотехника. – 2008. – №1. – С. 27–32.
15. Уржумова, Е.В. Усовершенствование катализаторов облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти / Е.В. Уржумова, Л.М. Величина, А.В. Восмеринов, А.Е. Ермаков // Катализа в промышленности. – 2011. – №2. – С.28–32.
16. Величина, Л.М. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций нефти на Si-содержащих цеолитах / Л.М. Величина, А.В. Восьмериков, А.Е. Ермаков // Химия, инженерная химия, биотехнология: Международная научная конференция 11-16 сентября. – Томск, 2006. – С.435–437.
17. Хаджиев, С. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России / С. Хаджиев, Х. Кадиев // Нефтепереработка. – 2009. – №9. – С. 34–37.
18. Туманян, Б.П. Современные аспекты термолитиза нефтяного сырья / Б.П. Туманян, А.Ю. Игонина // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №2. – С.52–53.
19. Туманян, И.Б. Термолитиз остаточного сырья в присутствии наноглерида / И.Б. Туманян, С.А. Синицина // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – №6. – С. 39–42.
20. Дандаев А.Ц. ИНХС им. Топчиева РАН. Гидрогенолиз углеводородсодержащих техногенных отходов в смеси с тяжелыми нефтяными остатками в присутствии наноразмерных частиц катализатора. По материалам 1-го Российского нефтяного конгресса. 14-16.03.2011.
21. Нанокатализаторы позволят реактивным самолетам летать на гиперзвуковых скоростях. 09.03.2009 (http://vpk.name/news/30257_nanokatalizatoryi_pozvoljat_reaktivnyim_samoletam_letat_na_giperzvukovyih_skorostyah.html).
22. Меджибовский, А.С. Наноприсадки – один из путей повышения качества смазочных масел / А.С. Меджибовский, С.Б. Борщевский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – №4. – С. 16–19.
23. Охупкин, И. Удар резиной по бездорожью / И. Охупкин, М. Лернер // Российские нанотехнологии. – 2010. – т.5. – №1-2. – С.17–18.
24. Абдуллин, А.И. Полимермодифицированные битумные вяжущие с кремнийорганической добавкой / А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, И.Н. Дияров, А.М. Прокопий // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С.209–211.
25. Абдуллин, А.И. Асфальтобетон на основе битумного вяжущего с добавкой модифицированного кремнезема / А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, И.Н. Дияров, А.И. Юсупов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С. 212–215.