

ЧЖАН ЛЯНЬЦЫ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ,
ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

Специальность:

2.6.12 химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2025

Работа выполнена в кафедре недропользования и нефтегазового дела инженерной академии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН).

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры недропользования и нефтегазового дела ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»
Чекушина Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии нефти и газа
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»
Ясьян Юрий Павлович

доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры химической технологии переработки нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
Каратун Ольга Николаевна

кандидат химических наук, эксперт АО
«Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
Можаев Александр Владимирович

Защита состоится «16» сентября 2025 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета ПДС 2022.014 при РУДН по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке РУДН по адресу: 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Электронная версия диссертации, автореферат и объявление о защите диссертации размещены на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации (<https://vak.minobrnauki.gov.ru>) и на сайте <https://www.rudn.ru/science/dissovet>

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ПДС 2022.014,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент

В.М. Бугина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что в России ежегодно сжигается до 20 млрд. м³ попутного нефтяного газа, что наносит огромный ущерб национальной экономике и природе. Аналогичная же ситуация наблюдается и в других нефтедобывающих странах: так, в КНР этот показатель составляет 2,5 млрд. м³.

При этом национальные экономики требуют постоянного увеличения полезного использования попутных нефтяных газов и одновременного роста объемов получаемого при этом полезного продукта, что предполагает более широкое использование различных катализаторов, обеспечивающих повышение выхода метанола. Данное обстоятельство приводит к тому, что, например, в КНР по новейшим данным производство метанола составляет 59,21 млн т, в РФ – 4,46 млн т, а в целом, на мировом рынке, производство метанола в 2019 г. составило 89,2 млн т.

Основная задача осуществленных нами исследований состояла в выяснении, как структуры масштаба наночастиц катализаторов обеспечивает оптимальную производительность каталитических реакций на ГПЗ и НПЗ, для получения метанола из метана. При этом диаметр наночастиц инновационных катализаторов варьировался от 0,5 до 100 нм, в зависимости от уровня нагрузки, времени восстановления и других показателей технологического характера.

Степень разработанности темы исследования. Фундаментальные исследования в области нанокатализа и нанокаталитических систем проведены многими исследователями: Восмериков А.В., Ерофеев В.И., Ечевский Г.В., Иванова И.И., Кутепов Б.И., Миначѐв Х.М., Ребиндер П.А., Романовский Б.В., Бао Синхэ, Грэм Джон Хатчингс, Лу Цзюньлин, Масатаке Харута, Хэ Хэюнь, Чжан Теюэ, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Vojislav R. Stamenkovic и др. Однако, до настоящего времени технологии получения. Поэтому метанола из метана с использованием нанокатализаторов изучены недостаточно, необходимы новые перспективные исследования закономерностей получения полезного продукта при применении цеолитных нанокатализаторов допированных железом.

Целью диссертационной работы является исследование эффективности технологической работы цеолитных нанокатализаторов, допированных железом, предназначенных для переработки попутного нефтяного газа в метанол.

В ходе выполнения работы решались следующие **задачи**:

1. Теоретическое обоснование эффективности технологической работы нанокатализаторов.
2. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах.
3. Исследование нанокатализаторов, сформированных на основе цеолитов.

4. Обоснование эффективной технологической работы нанокатализаторов из цеолита и допированного железа (в том числе – моделирование нанокатализаторов для получения метанола).

Научная новизна

1. Теоретическое обоснование эффективности технологической работы нанокатализаторов показало, что бóльшую привлекательность наночастиц железа, занимающих в ряду неблагородных металлов 2-е место (уступая на 20-25 % лишь никелю), каталитическая активность которых определяется, прежде всего, их размером, формой и структурой.

2. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах позволили определить их оптимальную форму, размер, морфологию и модификацию поверхности, где преобладающей морфологией являются многоугольники и наночастицы неправильной формы.

3. В ходе исследований была раскрыта количественная зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе, численная характеристика которой определяются как каталитической активностью используемого в катализаторах в качестве носителя цеолита, характеризующейся значениями от 35 % (при 0,2 % масс. Fe) до 41 % (при 1 % масс. Fe). Цеолит VOY имеет каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами (0,26×0,47 нм, 0,33×0,46 нм) и одним 10-кольцевым окном (0,30×0,76 нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами 0,26×0,57 нм и 0,65×0,70 нм, соответственно, с доступной внутренней поверхностью в диапазоне 300-1200 м²/г, так и допированной в него железа в разнообразных формах высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe₂O₃ оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита, с содержанием от 15,5 % до 2,68 %, соответственно.

4. Вскрыт механизм повышения эффективности получения метанола из метана на нанокатализаторах железа, заключающийся в выявлении тесной связи элементарных стадий химических реакций с координационной средой наночастиц, учет которого позволяет обеспечить их ускорение на основе разрыва имеющих σ-связей в молекулах метана.

Теоретическая и практическая значимость диссертации. Полученные в диссертационной работе результаты по конверсии метана-метанола из попутного нефтяного газа на цеолитных нанокатализаторах, допированных железом, представляют большой интерес для специалистов – практиков, работающих на НПЗ и ГПЗ. Полученные экспериментальные данные расширяют знания о влиянии оптимальной формы, размера, морфологии и модификации поверхности наночастиц железа на физико-химические и каталитические свойства. Использование

разработанных нанокатализаторов в процессе переработки попутного нефтяного газа улучшают технико-экономические показатели процесса. Разработка технологической схемы производства получения метанола из метана производительностью 2 тыс. т./год. по сырью предлагается в практической деятельности ООО «2-й Фушуньский НПЗ» (КНР).

Методология и методы исследования. Методология исследований заключалась в системном изучении эффективности цеолитных нанокатализаторов, допированных железом при переработке попутного нефтяного газа. Инструментально-аналитическая часть диссертационных исследований базировалась на визуализации наночастиц, полученных от компании нанкинского научно-исследовательского института химической промышленности при Sinoprec (КНР), осуществленные на микроскопе JEOL 2010F. Часть моделирования нанокатализаторов располагалась на основе компьютерной программы «Material Studio».

Положения, выносимые на защиту

1. Выявлена и обоснована закономерность изменения активности катализаторов, в зависимости от химического состава, размера и формы входящих в них наночастиц металлов, определяет наличие, количество и качество ребер, углов, террас и ступеней, регламентирующих число каталитически активных поверхностных атомов.
2. Определено влияние периода продолжительности работы катализаторов, сформированных на основе наночастиц Fe, на эффективность их технологической работы.
3. Экспериментально показана зависимость получения полезного продукта (метанола) от количественной концентрации и качественного состояния наночастиц железа, расположенных в порах цеолитного катализатора
4. На основании получения новых научных знаний о присутствии в цеолитах значительного разнообразия форм железа установлена наибольшая каталитическая активность Fe^{2+} и рассчитаны циклы соответствующих химических процессов, разработаны модели получения метанола с помощью Fe/MOR и Fe/ZSM-5.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и были обсуждались на всероссийских и международных конференциях, в том числе «Инженерные системы - 2018» (г. Москва, 2018), XIV международной научно-практической конференции (г. Самара, 2019), 14th International Congress for Applied Mineralogy (г. Белгород, 2019), 12th International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (г. Лондон, Англия, 2021), 8th International Conference on Chemical and Material Engineering (г. Киото, Япония, 2021), XXX Международная конференция лазерно-информационные технологии (г. Новороссийск, 2022), The I International Scientific and Practical Conference «Challenges and problems of modern science» (Лондон,

Англия, 2022), XI Всероссийской научной конференции и молодежного научного форума проблемы автоматизации. региональное управление. связь и акустика парус-2022 (г. Геленджик, 2022), XI всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (г. Грозный, 2022), «Тенденции развития физико-математического образования: теоретические исследования и практический опыт» (г. Атырау, Казахстан, 2022), «Геоэнергетика-2022» (г. Грозный, 2022).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 3 статьи - в журналах, входящих в наукометрические базы Scopus и Web of Science. Опубликовано 8 работ в материалах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 154 наименований. изложена на 170 страницах, содержит 10 таблиц и 103 рисунка.

Диссертация выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-35-90063, Аспиранты 2020 г., положительно завершении в 2022 г.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, степень разработанности исследований, научная новизна, методология и методы исследований, основные защищаемые научные положения, теоретическая и практическая значимость диссертации.

В главе 1 рассмотрены вопросы методологии разработки инновационных катализаторов. Описаны методики поиска и анализа необходимой литературной информации. Представлено используемое в течение исследований инструментально-аналитическое оборудование. Обсуждены возможности топологических методов описания поверхности наночастиц и программного обеспечения исследования нанокатализаторов.

В главе 2 дано теоретическое обоснование эффективности технологической работы нанокатализаторов. Обоснованы эффективные размеры наночастиц катализатора, оценены оптимальные формы их наночастиц, выявлен механизм влияния поверхностных атомов. Изучены и предложены инновационные нанокатализаторы для дальнейшего практического применения в условиях ГПЗ и НПЗ.

В ходе исследований автором установлено, что размер наночастиц инновационного катализатора определяющим образом влияет на их каталитическую активность и стабильность последующей работы, обуславливая вовлечение в технологический процесс существенного количества низкокоординированных

атомов, при изменении их первоначальной электронной структуры и т.д. Это обусловлено тем, что когда размер частицы уменьшается, то ее удельная площадь поверхности увеличивается, следовательно, на поверхность выходит больше атомов (рис. 1), а площадь ее поверхности значительно увеличивается по отношению к объему.

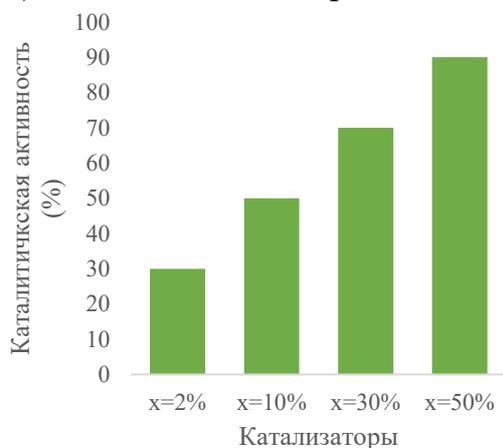


Рис. 1. Каталитическая активность наночастиц в зависимости от количества поверхностных атомов (составлено автором)

Необходимо ответить, что увеличение доли атомов, находящихся в поверхностных состояниях в наночастицах, как правило, приводит к:

- росту аморфизации их структуры;
- увеличению реакционной способности (рис. 2);
- увеличению потенциальной энергии системы в целом;
- увеличению скорости диффузии;
- увеличению вклада поверхностных слоев в теплоемкость, спектр колебаний электронов, электро- и теплопроводность и т.д.

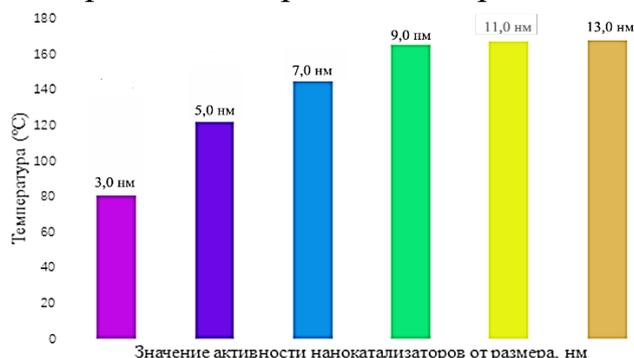


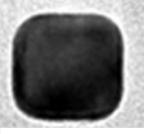
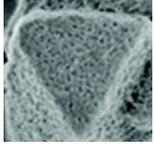
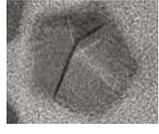
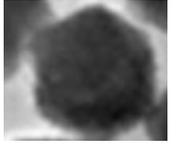
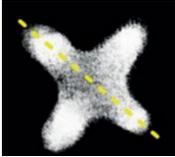
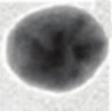
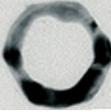
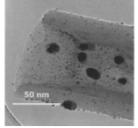
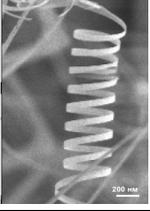
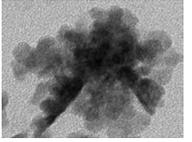
Рис. 2. Влияние геометрического размера наночастиц на их каталитическую активность (составлено автором)

При этом, форма наночастиц (определяющая количество и определенный тип граней поверхности) напрямую влияет на их каталитическую активность, существенно изменяя количество активных атомов на своей поверхности и, следовательно, число атомов, находящихся в контакте с горючим газом.

В результате работы над диссертацией установлено, что наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, имеют несколько принципиальных морфологий, которые включают нанотрубки, наносферы, наноллисты, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. (табл. 1).

Большинство исследуемых нами наночастиц Fe_2O_3 представляли собой многоугольники, обладающие довольно значительным количеством граней.

Морфология различных наночастиц (составлено автором)

Провод	Стержень	Лента	Куб	Треугольник	Пятиугольник	Шестиугольник
						
Четырехугольная звездочка	Цветок	Сфера	Кольцо	Трубка	Спираль	Дендрит
						

В качестве наиболее яркого примера того, как форма наночастиц влияет на каталитическую активность, целесообразно привести результаты теоретического исследования активности наночастиц, различной морфологии (рис. 3). В этом случае, поскольку наночастицы позволяют целенаправленно настраивать необходимые каталитические свойства, то контролируемо изменяя их морфологию, можно обеспечить существенное повышение эффективности функционирования нанокатализаторов, действующих на их основе.

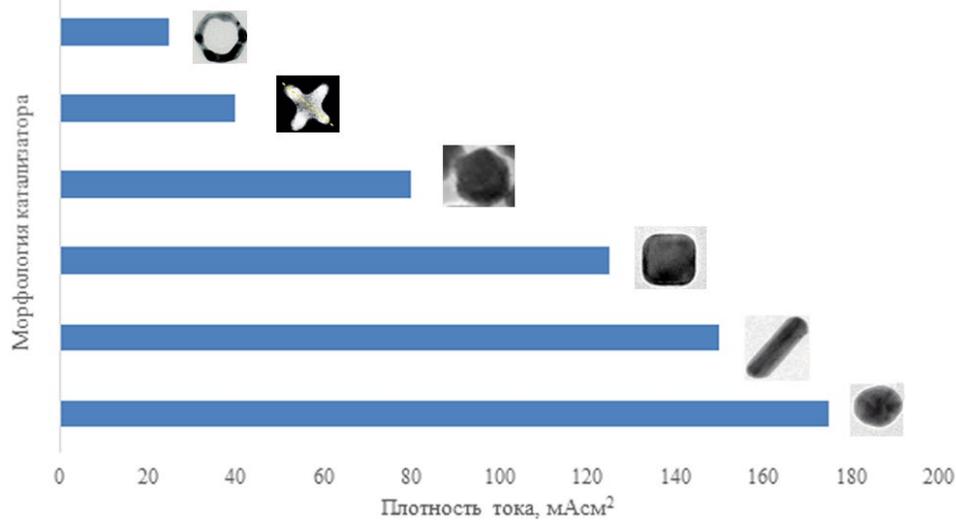


Рис. 3. Влияние геометрической формы наночастиц на их каталитическую активность (составлено автором)

Аксиоматически было установлено, что на активность катализаторов оказывает влияние не только форма наночастиц, но также и количественная пропорция электронов в углах, краях и на террасах поверхности наночастиц. Так, осуществленные теоретические исследования показали, что электроны имеют явно на вправленную тенденцию концентрироваться преимущественно в областях с острой формой (таких,

как вершины и края), т.е. где имеется эффект острия. При этом, поверхностный потенциал граней наночастиц, как правило, зависит от их атомной плотности, количества валентно-ненасыщенных атомов поверхности, поверхностной плотности и значений энергии уровня Ферми в окислительно-восстановительных реакциях и других значимых факторов.

В настоящее время математически было рассчитано относительное количество краевых и угловых узлов, как функция размера наночастицы. Так, по мере уменьшения геометрического размера наночастиц резко увеличивается число высокоактивных краевых и угловых центров, приходящихся на единицу массы катализатора (рис. 4).

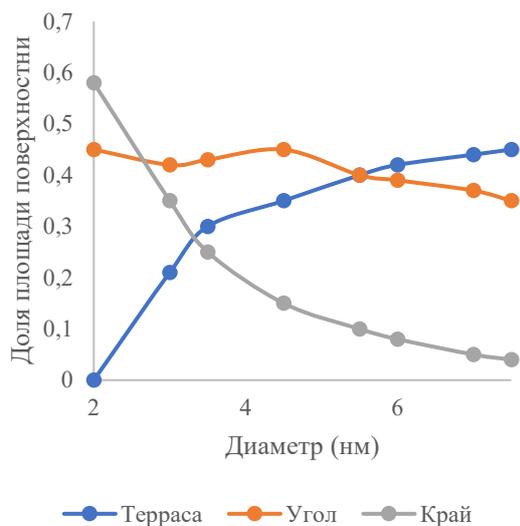


Рис. 4. Функция количества поверхностных узлов краевых и угловых атомов: наночастицы размером 0,8 и 1,5 нм (составлено автором)

В главе 3 представлены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в инновационных катализаторах, которые являются более экологичными альтернативами применяющихся дорогих металлов, вследствие их нетоксичности и возможности легкой переработки с использованием внешнего магнитного поля. Кроме того, катализаторы на основе железа обладают значительными окислительно-восстановительными свойствами. Более того, они проявляют довольно высокое сродство к поглощению газов в своей кристаллической матрице, снижая энергетический барьер их активации, способствуя рекомбинации между ними.

Анализ полученных данных электронограмм наночастиц железа показывает существование 3-х различных фаз, отвечающих металлическому Fe и 2-м его оксидам: Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Более детально были исследованы наночастицы оксида железа разного диаметра (рис. 5). Экспериментальные данные показывают, что при 400°C каталитическая скорость реакции остается практически неизменной и составляет $0,00113 \pm 0,00005 \text{ c}^{-1} \text{ r}^{-1}$.

В реакциях образования метанола каталитическая активность на поверхностях наночастиц Fe определяется их склонностью к диссоциации углеводородных молекул и уравнивается силой связи активных форм. При этом электронное состояние Fe

(с наполовину заполненными d-полосами), проявляет наибольшую активность, где вероятность диссоциации не слишком мала, а энергия адсорбции не слишком велика.

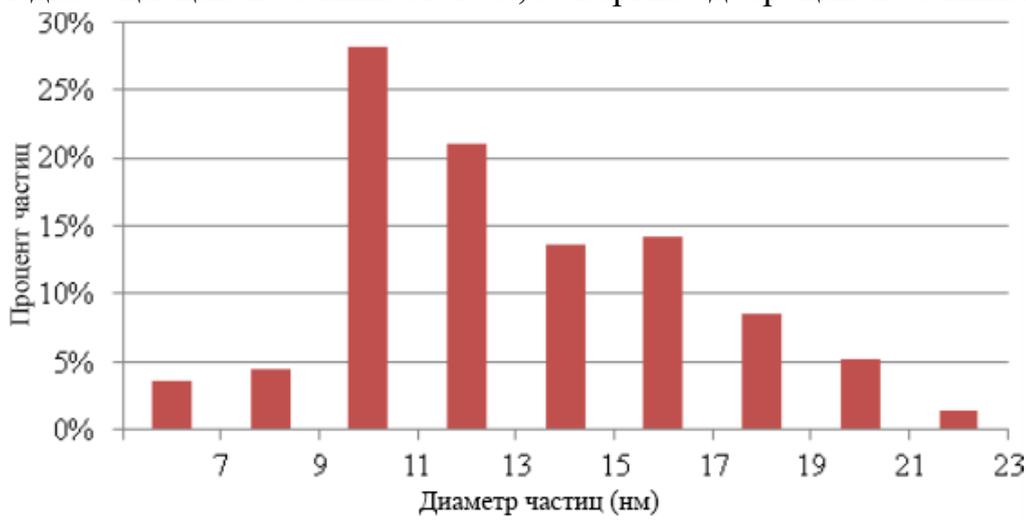


Рис. 5. Гистограмма размеров наночастиц магнетита, измеренная по ПЭМ-изображениям (составлено автором)

Таким образом, с позиций электронных конфигурации высокая каталитическая активность наночастиц Fe обусловлена, как правило, следующими причинами:

- гораздо большей долей атомов Fe, находящихся на их поверхности и имеющих возможность взаимодействовать с внешней средой (рис. 6);
- высокой концентрацией реакционно активных мест (вершины, ребра, грани и ступени);
- соответствием разницы между энергетическими уровнями электронов тепловой энергии кТ (в нанокластерах Fe, имеющих размер порядка 2 нм);
- отличием электронной конфигурации атомов Fe, находящихся на их поверхности (по сравнению с внутренними атомами).

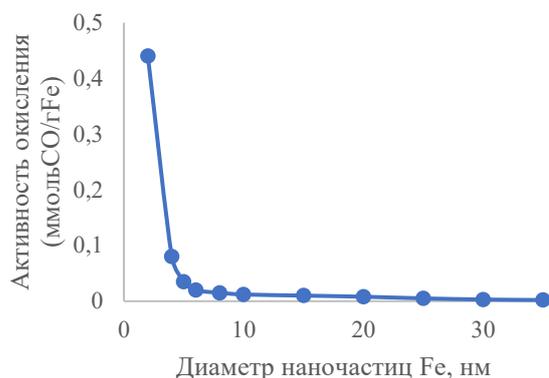


Рис. 6. Зависимость каталитической активности от размера частицы железа (составлено автором)

В главе 4 представлены результаты исследований нанокатализаторов, сформированных на основе цеолитов.

К настоящему времени в мире было разработано более 100 типов цеолитов, часть из которых используется в качестве катализаторов. Так, мировое производство

синтетических наноцеолитов (с размером 0,3-1,5 нм) в 2020 г. составило 2200 тыс. т., из них в качестве компонентов различных катализаторов используют 18 %.

Каркас цеолита обычно состоит из тетраэдров TO_4 (Т обозначает Si, Al, P и т.д.), которые образуют множество более старших структур. К 2018 г. было явлено 239 типов цеолитных каркасов. Наиболее распространенными каркасными структурами цеолитов являются цеолиты A, Y, L и ZSM. При этом диапазон размеров пор цеолитов, как правило, составляет 0,3-2 нм, а их суммарный объем обычно доходит до значений 0,1-0,35 $см^3/г$. Цеолиты имеют вполне доступную внутреннюю поверхность (в диапазоне 300-1200 $м^2/г$), что составляет почти полную площадь их поверхности.

Для эффективного обеспечения промышленных каталитических процессов химического превращения углеводородов в полезный продукт (в том числе – метанол) важное значение имеют свободные и открытые полости кристаллов цеолитов. В цеолитах поры представлены, как прямыми, так и «синусоидальными» каналами. Прямые каналы имеют в сечении форму правильного круга (0,54-0,56 нм).

Кроме того, преимущества существующей морфологии цеолитов заключается в том, что они могут инкапсулировать наночастицы металла, к которым имеют необходимый доступ молекулы органического вещества только меньшего диаметра, чем диаметр микропор цеолитной оболочки, что напрямую влияет на селективность осуществляемой химической реакции, т.к. они обеспечивают возникновение большего каталитически активных центров и появление более простых путей взаимодействия с катализаторами (рис. 7).

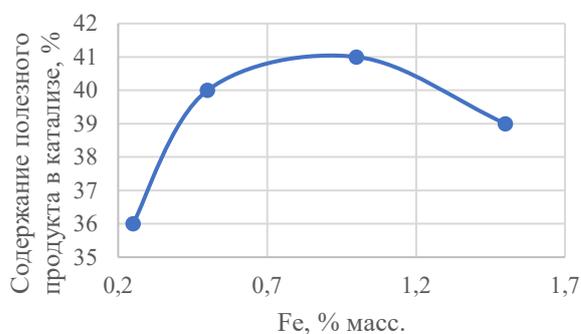


Рис. 7. Зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе (составлено автором)

Осуществленные исследования показали присутствие в цеолитах значительного разнообразия форм железа: высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe_2O_3 оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита. При этом содержание железа в природном цеолите и его обменных формах Fe^{2+} и Fe^{3+} составляют 1,55 % и 2,68 %, соответственно. Установлено, что, самую высокую каталитическую активность демонстрирует железо в форме Fe^{2+} .

В главе 5 представлено обоснование совместной эффективной работы нанокатализаторов из цеолита и допированного железа (рис. 8).

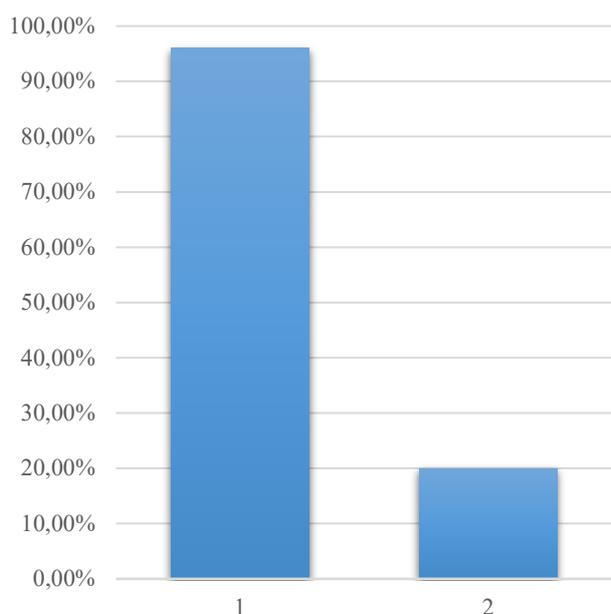


Рис. 8. Сопоставление активности Fe и цеолитов:
 1 – каталитическая активность Fe; 2 – каталитическая активность геоматериала цеолита
 (составлено автором)

При переработке углеводородного сырья на ГПЗ и НПЗ основной проблемой технологической является довольно сильная связь C–H. Так, энергия связи C–H в метане равна 436 кДж/моль. Поэтому простейший углеводород – метан, является наиболее трудным для технических процессов селективного окисления.

Разработка эффективных систем переработки горючих газов привела к тому, что в настоящее время используется технологический процесс, который работает с нанокатализаторами, служащими для преобразования «метгаза» (т.е. синтез-газа с адекватным молярным соотношением между CO и H₂) в метанол под рабочим давлением 50 до 100 бар и температурами в диапазоне от 513 до 533 К.

Частичное и полное каталитическое преобразование метана на допированных Fe цеолитов в метанол является важным химическим процессом (рис. 9), используемыми в практике современной газопереработки.

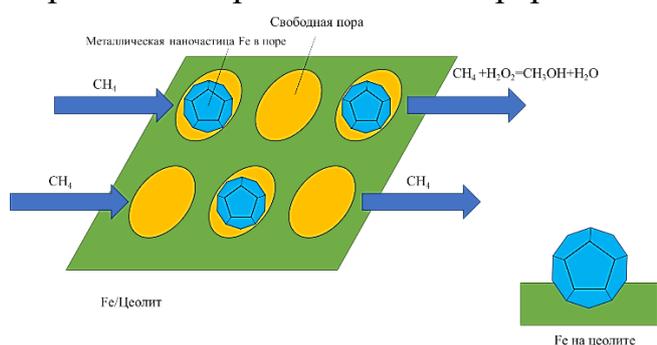


Рис. 9. Возможные пути реакции на цеолитном катализаторе, допированном Fe²⁺
 (составлено автором)

В диссертационной работе для изучения механизма протекания реакции получения метанола с использованием нанокатализаторов использовалась специальная компьютерная программа Dmol3. Перед поиском переходного состояния для достижения точности расчета необходимо было оптимизировать структуры реагентов и образуемых продуктов, а саму реакцию вывести через поиск переходного состояния. Сопоставляя данные и строя соответствующий график, можно получить численные свойства химической реакции и сделать обоснование выводы.

Введение оксидов металлов может изменить электронные свойства и кислотность цеолитов. С помощью расчетов DFT исследователи могут моделировать распределение и состояние ионов металлов внутри пор цеолита, а также их взаимодействие с реагентами.

Математическое моделирование можно использовать для прогнозирования каталитической активности и селективности различных цеолитов, модифицированных оксидами металлов. Сравнивая электронную структуру и адсорбционные характеристики различных оксидов металлов, можно предсказать их эффективность в конкретных реакциях.

Все расчеты DFT, описанные в этом разделе, используют программный модуль DMol3 в Material Studio, работающий на основе функционала Perdew Burke-Ernzerho (PBE), обобщенного приближения градиента (GGA) и базиса DNP, установленного для корректировки соответствующих обменных энергий, а все электроны были обработаны с DFT Semi-core Pseudopotentials.

Математические расчеты проводились путем упрощения кольцевой структуры MOR. Чтобы сэкономить вычислительное время, количественные расчеты проводили для реакции одиночного кольца (рис. 10).

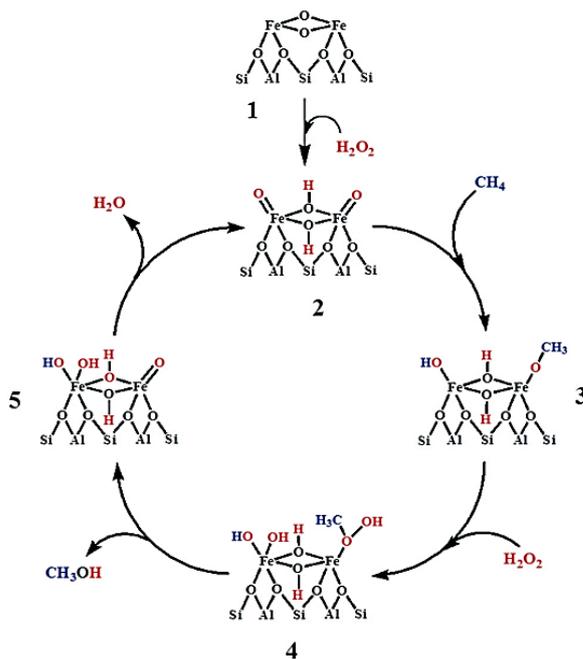


Рис. 10. Цикл реакции получения метанола на основе Fe/MOR:

1- молекула Fe/MOR; 2- Молекула Fe/MOR после активизации с H_2O_2 ; 3 - Fe/MOR+ молекула метан; 4 - прикрепление молекулы H_2O_2 ; 5- молекула Fe/MOR после образованием молекулы метанола (если по циклу, активизация Fe/MOR с использованием H_2O_2 , участие реакции с метан и H_2O_2 , образование молекулы метанола и воды)

(составлено автором)

В GGA обменно-корреляционная энергия зависит как от электронной плотности, так и от градиента электронной плотности. В приближении GGA в качестве новой переменной вводится градиент электронной плотности, а энергия корреляции обменной энергии может быть выражена уравнением:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc} \rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla \rho_{\alpha}(r), \nabla \rho_{\beta}(r), \nabla \rho_{\beta}(r) dr$$

Параметры геометрической оптимизации и структурных свойств были установлены следующим образом: конвергенция по энергии составляет 2×10^{-5} га,

максимальное напряжение составляет $0,004 \text{ га}/\text{\AA}$, а максимальное смещение составляет $0,005 \text{ \AA}$.

Автором исследовано получение метанола из метана с помощью допированного морденита Fe/MOR. Система пор морденита состоит из основных каналов размером $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, которые соединены извилистыми порами размером $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$, образующими так называемые «боковые карманы». Элементарная ячейка натриевой формы морденита имеет следующие размеры: $a = 18,13 \text{ \AA}$, $b = 20,49 \text{ \AA}$ и $c = 7,52 \text{ \AA}$, а ее химический состав представлен в виде $(\text{Na}_2\text{O})_4 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot (\text{SiO}_2) \cdot 40,24\text{H}_2\text{O}$.

Были смоделированы химические процессы и рассчитаны в соответствии со следующими путями реакции (рис. 11).

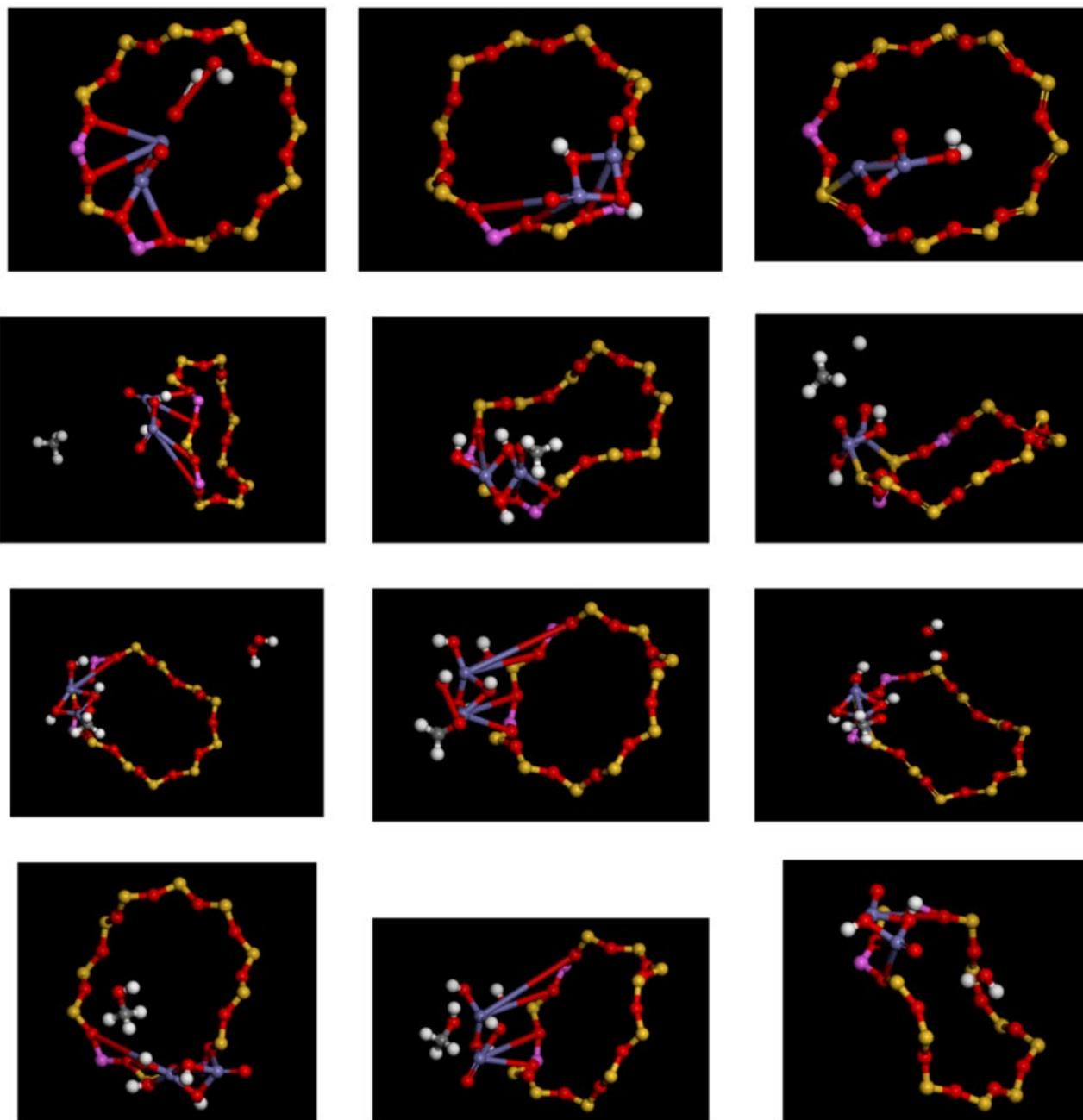


Рис. 11. Кинематическая Схема молекул реакций на основе Fe/MOR (цвет молекул см. табл. 2)
(составлено автором)

Соответствие между цветами и молекулами показано в таблице 2.

Таблица 2

Соответствие элемента и цвета, представленные в этой главе

Нумерация	Цвет	Элемент	Нумерация	Цвет	Элемент
1	Желтый	Кремний	4	Серый	Углерод
2	Красный	Кислород	5	Розовый	Алюминий
3	Белый	Водород	6	Шаровый	Железо

Результаты расчета энергии реакции показаны в таблице 3.

Таблица 3

Энергия реакции цикла 1-5 (единица кДж/моль)

Нумерация и пояснение	Энергия реакции	Энергия барьера
1 - активизация Fe/MOR с использованием H ₂ O ₂	-57,7	59,2
2 - участие в реакции молекулы метана	-35,8	553
3 - реакции с молекулами H ₂ O ₂	-441	168
4 - образование молекулы метанола	78	175
5 - образование молекулы воды	-28,8	9,02
Итого	-485,3	--

Химическая реакция на нанокатализаторах является экзотермической и которая подчиняется общим законам термодинамики. Вторая реакция протекает с самым высоким энергетическим барьером и может рассматриваться здесь как ключевой этап в управлении скоростью химической реакции. Из переходного состояния молекулы метана в переходном состоянии образовались атомы метила и водорода, что указывает на разрыв σ -связи метана. При этом энергетический барьер, необходимый для отрыва последующих реакций адсорбции и синтеза от объема катализатора, относительно невелик.

Нами исследовано получение метанола из метана с помощью цеолита Socony Mobil-5 Fe/ZSM-5. ZSM-5 представляет собой алюмосиликатный цеолит, принадлежащий к семейству пентасиловых цеолитов. Его химическая формула записывается следующим образом - $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$).

Цепочки пентасила соединены между собой кислородными мостиками и образуют гофрированные листы с 10 кольцевыми отверстиями. Расчетный размер пор канала, идущего параллельно гофрам, составляет 5,4–5,6 Å. Кристаллографическая элементарная ячейка ZSM-5 имеет 96 позиций Т (Si или Al), 192 позиции О и ряд компенсирующих катионов в зависимости от отношения Si/Al, колеблется от 12 до бесконечности. Структура орторомбическая (пространственная группа Pnma) при высоких температурах, но фазовый переход в моноклинную пространственную группу P21/n.1.13 происходит при охлаждении ниже температуры перехода, расположенной между 300 и 350 К. Также осуществлялись исследования химической реакции на

структуре А. В этом разделе мы моделируем и исследуем две возможные конфигурации Fe/ZSM-5, структуры которых были получены в большой полости ZSM-5, названы А и В, в соответствии с положением центра активации.

Общий путь реакции расчета показан на рис. 12.

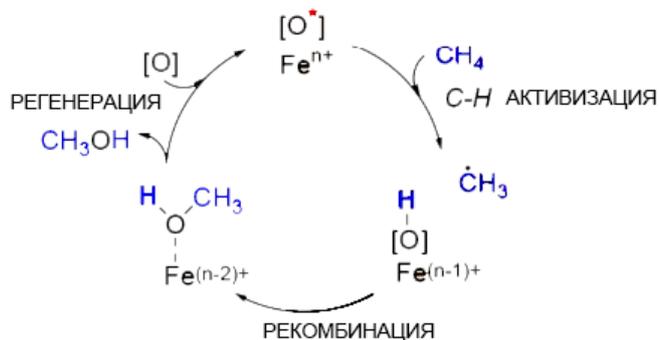


Рис. 12. Цикл реакции получения метанола с помощью Fe/ZSM-5 (активизация С-Н, рекомбинация и регенерация)

1- активизация С-Н связи и образование свободного радикала; 2 - миграция и прикрепление свободного радикала; 3 - образование молекулы метанола и регенерация Fe/ZSM-5

(составлено автором))

Далее выполнялись модельные расчеты на основе путей химической реакции, описанных выше. Моделирование и результаты представлены на рис. 13.

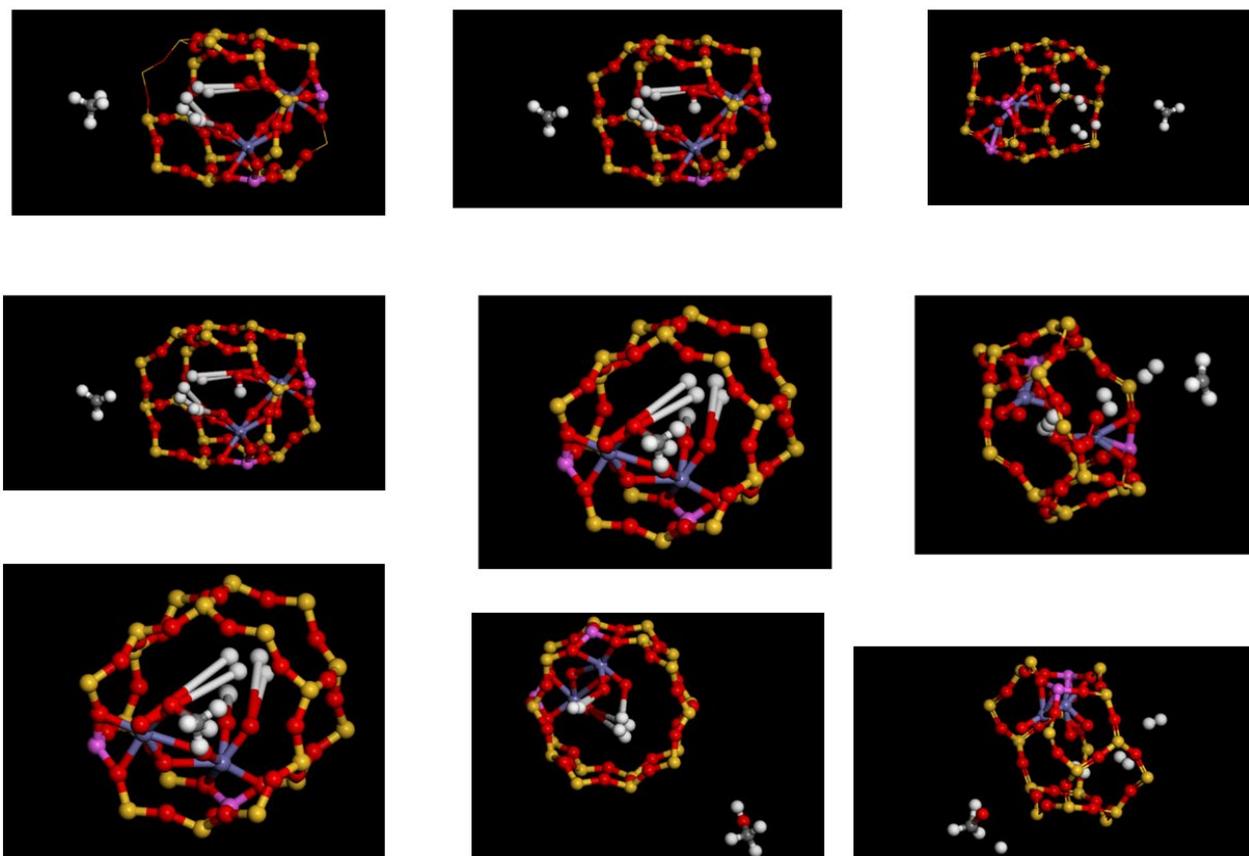


Рис 13. Схема цикла реакции на основе Fe/ZSM-5 (А)
(составлено автором)

Общая химическая реакция на катализаторе является экзотермической, а процесс ее протекания на катализаторе следует общим законам термодинамики. Результаты указаны в табл. 4.

Энергия реакции цикла 1-3 (Fe/ZSM-5A единица кДж/моль)

Нумерация и пояснение	Энергия реакции	Энергия барьера
1 (активизация С-Н связи и образование свободного радикала)	175	596
2 (миграция и прикрепление свободного радикала)	-265	18,6
3 (образование молекулы метанола и регенерация Fe/ZSM-5)	-89,5	539
Итого	-220	--

Первая химическая реакция протекает с самым высоким энергетическим барьером и может рассматриваться здесь, как критический этап в управлении ее скоростью. Из переходного состояния молекулы метана образуют атомы метила и водорода, что свидетельствует о разрыве σ -связи метана.

Реакционный барьер окончательного адсорбционного синтеза является вторым по величине, что указывает на то, что значение энергии, необходимой для десорбции, довольно существенно.

Кроме того, осуществлялись исследования реакции на структуре В. Кольцевая структура, такого цеолита В прикрепленная к активному центру, немного меньше.

Результаты представленные здесь аналогичны приведенным выше результатам, разница лишь в том, что энергия происходящей химической реакции несколько меньше, потому что взаимное расположение молекул относительно близко, а значение общего отталкивания больше (рис. 14).

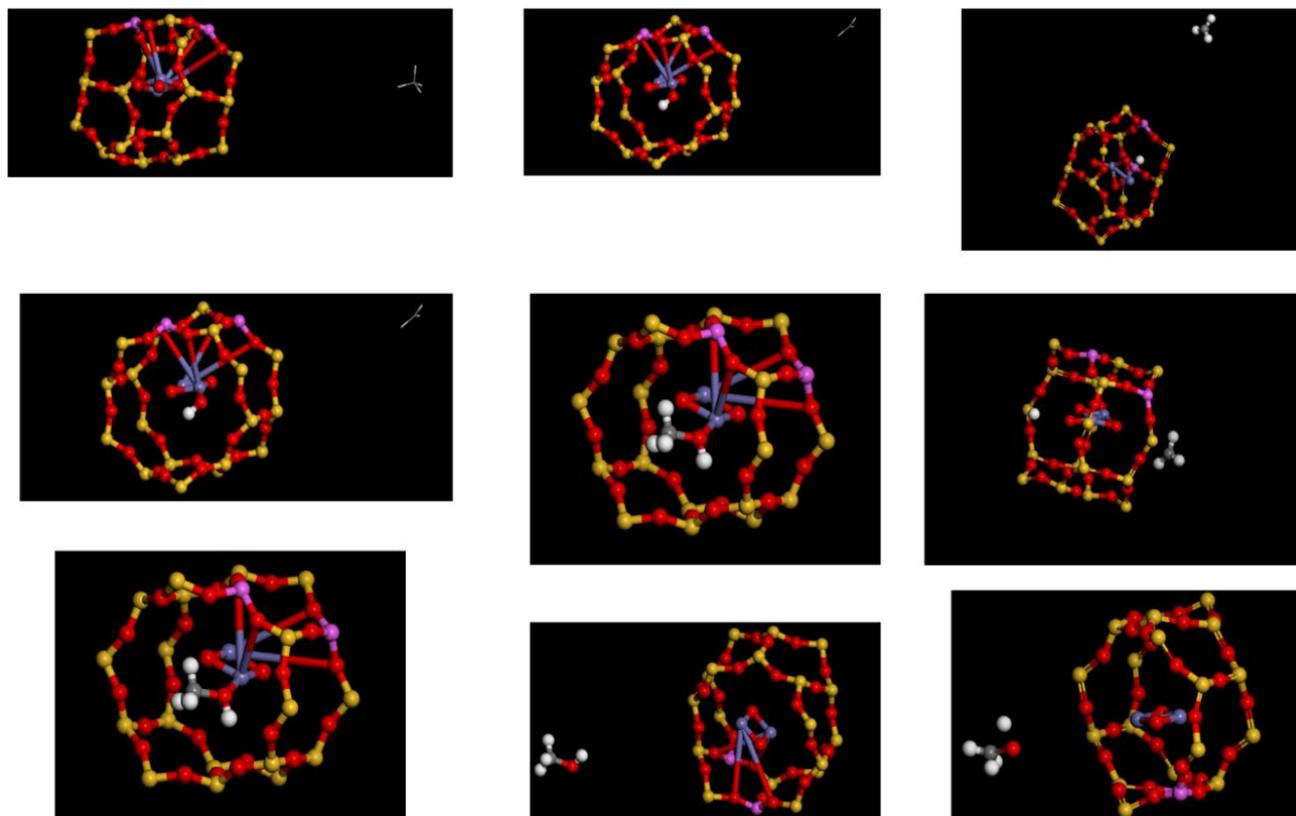


Рис. 14. Схема цикла реакции на основе Fe/ZSM-5 (B) (составлено автором)

Также представляют таблицу энергии реакций (табл. 5).

Таблица 5

Энергия реакции цикла 1–3 (Fe/ZSM-5B единица кДж/моль)

Нумерация и пояснение	Энергия реакции	Энергия барьера
1 (активизация С-Н связи и образование свободного радикала)	164	588
2 (миграция и прикрепление свободного радикала)	-252	14,3
3 (образование молекулы метанола и регенерация Fe/ZSM-5)	-78,9	506
Итого	-166,9	--

Результаты расчета трех структур сравниваются друг с другом и без использования нанокатализатора приведены в табл. 6.

Таблица 6

Сравнение энергии реакций с помощью нанокатализаторов / без катализатора

Катализатор	Полученное значение (кДж/моль)
Fe/MOR	-485,3
Fe/ZSM-5A	-220
Fe/ZSM-5B	-166,9
--	-326

Очевидно, что в процессе регулирования направления реакции нанокатализатор играет весьма важную определенную роль. И группа ZSM-5, как правило, сильнее, чем группа MOR, и приведенная энергия активации будет меньше, чем у группы MOR. Однако ZSM-5 имеет на несколько шагов больше для контроля скорости химической реакции, чем MOR, и для увеличения скорости этой реакции необходимы дальнейшие усовершенствования.

На реальном объекте 2-м Фушуньском НПЗ (КНР) в результате укрупненных исследований, были протестированы нанокатализаторы, полученные на основе допирования Fe. Установлено, что эффективность катализа в химических реакциях составляет 85 %. На испытаниях селективность химических реакций составила 65 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена целесообразность применения комплекса аналитических исследований, включающего многомерный информационный обзор (сбор и анализ печатной информации, в том числе – достижений известных ученых), применение приборной базы, соответствующих математических методов (моделей с сосредоточенными и распределенными параметрами), и компьютерного метода исследования (на основе специальной программы «Material Studio», позволяющего не только определить контуры области, исследований, но и выявить итерационным путем

наиболее оптимальное направление дальнейшего развития выбранной научной темы, в отношении химического состава, размеров и формы наночастиц, используемых в катализаторах для получения метанола из попутных горючих газов, получаемых при разработке месторождений нефти или образующихся в технологических процессах ГПЗ и НПЗ.

2. Теоретическое обоснование эффективности работы нанокатализаторов показало бóльшую привлекательность наночастиц железа, занимающих в ряду неблагородных металлов 2-е место, уступая на 20-25 % лишь никелю, каталитическая активность которых определяется, прежде всего, их размером, формой и структурой.

3. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах позволили определить физико-химические свойства и выявить их оптимальную форму, размер, морфологию и модификацию поверхности, где преобладающей морфологией являются многоугольники и наночастицы неправильной формы.

4. Установлена количественная зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе, численная характеристика которой определяются как каталитической активностью используемого в катализаторах в качестве носителя цеолита, характеризующейся значениями от 35 % (при 0,2 % масс. Fe) до 41 % (при 1 % масс. Fe). Цеолит ВОУ имеет каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами (0,26×0,47 нм, 0,33×0,46 нм) и одним 10-кольцевым окном (0,30×0,76 нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами 0,26×0,57 нм и 0,65×0,70 нм, соответственно, с доступной внутренней поверхностью в диапазоне 300-1200 м²/г, так и допированной в него железа в разнообразных формах высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe₂O₃ оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита, с содержанием от 15,5 % до 2,68 %, соответственно.

5. Вскрыт механизм повышения эффективности получения метанола из метана на катализаторах, заключающийся в выявлении тесной связи элементарных стадий химических реакций с координационной средой наночастиц, учет которых позволяет обеспечить их ускорение на основе разрыва имеющие σ-связи в молекулах метана.

6. На основе теоретических исследований и полученных экспериментально новых научных знаниях разработана и принята к внедрению на ООО «2-й Фушуньский НПЗ» (КНР) технологическая схема получения метанола из метана.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of Science:

1. **Zhang L.Z.**, Sun H.Y. Utilization of associated oil gas: geo-ecological problems and modernization of the state // International Congress on applied mineralogy. Springer, Cham, 2019. PP. 471-472.

2. **Zhang L.Z.**, Sun H.Y. Development of Catalysts for Synthesizing Methanol from Syngas // Materials Science Forum. Vol. 1053. 2022. p. 165-169.

3. Санакулов К.С., Воробьев А.Е., Козырев Е.Н, **Чжан Л.** Физико-химические свойства наночастиц золота в рудах и катализаторах // Устойчивое развитие горных территорий. 2022. Т. 14. No 4 (54). С. 676-684.

Публикации в рецензируемых научных изданиях, включенных в Перечень ВАК РФ:

4. Чекушина, Т.В., **Чжан Л.**, Воробьев К.А. Разработка наноразмерных катализаторов для переработки синтез-газа в метанол // Вестник евразийской науки. — 2021. — Т. 13. — № 5.

5. Чекушина Т.В., **Чжан Л.**, Воробьев К.А. Разработка и применение нанокатализаторов для переработки синтез-газа в метанол // Вестник евразийской науки. — 2022. — Т. 14. — № 5.

6. Воробьев А.Е., **Чжан Л.** Компьютерное моделирование нанокатализаторов Cu, ZnO и Cu/ZnO // Горный информационно-аналитический бюллетень № 11 спец.выпуск 7. 2022. С.1-20.

в других журналах

7. Воробьев А.Е., **Чжан Л.**, Особенности технологических свойств инновационных нанокатализаторов // Бюллетень инновационных технологий. Т. 6. № 4 (24). 2022. С. 79-84.

8. Санакулов К.С., Воробьев А.Е., **Чжан Л.** Физико-химические свойства наночастиц золота в рудах и катализаторах // Горный вестник Узбекистана. № 91. 2022. С. 79-84.

в монографиях и главах в книгах и учебных пособиях:

9. Воробьев А.Е., **Чжан Лянцзы.** Нанокатализаторы (с. 190-210) // В кн.: Наноинженерия топливно-энергетического комплекса. Т/3. Нанотехнологии настоящего и будущего. М., РУДН. 2019. 417 с.

10. Воробьев А.Е., **Чжан Л.**, Воробьев К.А. Эффективность нанокатализаторов при переработке углеводородов: монография. М.: Издательство «Спутник+», 2022. – 180 с. ISBN 978-5-9973-6448-9

11. **Чжан Лянцзы.** Исследование эффективности современных нанокатализаторов: монография. М.: Издательские решения, 2022. - 90 с. ISBN 978-5-0059-1263-3

в материалах различных конференций и семинаров:

12. **Чжан Лянцзы,** Попутный нефтяной газ: проблемы утилизации и стратегия рационального использования // Труды научно-практической конференции с международным участием "Инженерные системы - 2018" М.: РУДН, 2018. С. 105-110.

13. Воробьев А.Е., Мадаева М.З., Воробьев К.А., **Чжан Лянцзы,** Ибрагимов Р.Р., Хаджиев А.А. Анализ основных свойств наночастиц железа // Актуальные вопросы в науке и практике / Сборник статей по материалам XIV международной научно-практической конференции (04 февраля 2019 г., г. Самара). В 3 ч. Ч.1 / – Уфа: Изд. Дендра, 2019. С. 73-89.

14. Воробьев А.Е., **Чжан Л.** Возможности топологических методов описания поверхности наночастиц // Сборник материалов конференции: Развития физико-математического образования:

теоретические исследования и практический опыт. Атырауский государственный университет им. Досмухамедова. Атырау (Казахстан). 2022. С. 12-14.

15. Воробьев А.Е., **Чжан Ляньцзы**, Мадаева М.З. Особенности свойств современных нанокатализаторов // Лазерно-информационные технологии: Труды XXX Международной научной конференции 12-17 сентября 2022 г.; г. Новороссийск Краснодарский край / Под редакцией профессора В.Е. Привалова. – Новороссийск: НФ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», 2022. С. 180-189.

16. Воробьев А.Е., **Чжан Ляньцзы**, Турлуев Р.А-В., Мадаева М.З., Хаджиев А.А., Удаева М.С-А. Аналитические инструменты исследования процессов нанокатализа в электроэнергетике // Геоэнергетика-2022. Грозный. 2022. С. 46-51.

17. Vorob'yev A.E., Zhang L. Features of technological carriers of nanocatalysts // The I International Scientific and Practical Conference «Challenges and problems of modern science», October 13–14, 2022. London, United Kingdom. 2022. pp. 111-119.

Аннотация
к диссертации Чжана Ляньцзы
на тему: «Исследование эффективности цеолитных нанокатализаторов, допированных железом, при переработке попутного нефтяного газа»

Ключевые слова: нанокатализатор, попутный нефтяной газ, метан, разработка, компьютерное моделирование, квантовая химия.

Целью диссертации является исследование эффективности работы цеолитных нанокатализаторов, допированных железом, предназначенных для переработки попутного нефтяного газа в метанол.

Объекты исследования – нанокатализаторы допированные железом.

Основные задачи:

1. Теоретическое обоснование эффективности работы нанокатализаторов.
2. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах.
3. Исследование нанокатализаторов, сформированных на основе цеолитов.
4. Обоснование эффективной работы нанокатализаторов из цеолита и допированного железа, в том числе моделирование нанокатализаторов для получения метанола.

Результаты исследования имеют определенное практическое значение, так как соответствуют актуальным задачам развития разработки попутного нефтяного газа.

В работе использованы следующие методы исследования: теоретическое обобщение и критический анализ литературных источников; моделирование нанокатализаторов и графическая визуализация процесса реакции; дедукция, проверка гипотез.

Диссертационная работа является результатом проведения теоретического и экспериментального исследования работы конверсии метана-метанола из попутного нефтяного газа на цеолитных нанокатализаторах, допированных железом, представляют большой интерес для специалистов – практиков, работающих на НПЗ и ГПЗ.

Abstract**To the Dissertation of Zhang Lianzi**

On the Topic: *"Study on the Efficiency of Iron-Doped Zeolite Nanocatalysts in the Processing of Associated Petroleum Gas"*

Keywords: nanocatalyst, associated petroleum gas, methane, development, computer modeling, quantum chemistry.

Purpose of the dissertation is to study the efficiency of iron-doped zeolite nanocatalysts designed for converting associated petroleum gas into methanol.

Objects of study – nanocatalysts for the utilization of associated petroleum gas.

Main tasks:

1. Theoretical justification of the efficiency of nanocatalysts.
2. Investigation of the physicochemical and catalytic properties of iron nanoparticles in catalysts.
3. Study of nanocatalysts structured on zeolite bases.
4. Validation of the effective performance of zeolite-based and iron-doped nanocatalysts, including modeling nanocatalysts for methanol production.

Research results hold practical significance as they address current challenges in advancing the utilization of associated petroleum gas.

Methods employed in the study include: theoretical generalization and critical analysis of literature sources; nanocatalyst modeling and graphical visualization of reaction processes; deduction and hypothesis testing. The dissertation presents the outcomes of theoretical and experimental research on methane-to-methanol conversion from associated petroleum gas using iron-doped zeolite nanocatalysts. These findings are of great interest to specialists and practitioners working in oil refineries and gas processing plants.