УДК 544.1, 544.272, 544.18, 66.092

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ REAXFF ДЕСТРУКЦИИ
ОКТАДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКЛАСТЕРА НИКЕЛЯ Ni_{468}** © Р. Х. Шаяхметова^{1*}, Э. М. Хамитов^{1,2}, А. Г. Мустафин^{1,2}¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.²Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 Уфа, пр. Октября, 69.

*Тел.: +7 (937) 343 41 99.

*Email: shayakhmetovarh@gmail.com

При термическом воздействии на нефтяные фракции содержащие соли металлов происходит образование наноразмерных суспензий металлов. Наличие нанокластеров никеля в среде вакуумного газойля при термодеструктивных процессах приводит к высокому выходу дистиллята и изменению структурно-группового состава продуктов, что указывает на каталитический характер крекинга. В настоящей работе с целью изучения влияния наноразмерных суспензий металлов на крекинг тяжелых нефтяных фракций проведено молекулярно-динамическое моделирование деструкции модельного парафинового компонента вакуумного газойля – октадекана в присутствии нанокластера никеля Ni_{468} размером $21\text{\AA}$. Показано, что при контакте октадекана с нанокластером никеля происходит физическая адсорбция посредством межмолекулярного взаимодействия атома Ni и атома H углеводородного скелета. Далее происходит диссоциативная хемосорбция путем разрыва σ -связи $C-H$ и образования σ -связи $Ni-C$. Изменение полной энергии при хемосорбции составляет -4.2 ккал/моль. После хемосорбции октадекана на поверхности никеля возможны дальнейшие реакции с разрывом связей $C-H$ и $C-C$, которые были промоделированы в данной работе на уровне теории ReaxFF. Установлено, что разрыв связи $C-H$, является наиболее вероятной реакцией. Деструкция связи $C-C$ на поверхности никеля происходит после полного дегидрирования хотя бы одного атома углерода, что приводит к накоплению кокса на поверхности никеля. Предполагается, что каталитический эффект от присутствия нанокластеров никеля в среде углеводородов тяжелой нефтяной фракции обусловлен образованием H и H_2 , что может способствовать реакции переноса водорода, насыщения и гидрогенолиза.

Ключевые слова: молекулярная динамика, ReaxFF, октадекан, каталитический крекинг, моделирование, нанокластер, гетерогенный катализ.

Введение

Наночастицы металлов – класс материалов с уникальными физическими и химическими свойствами [1–7]. Особенно интересны их каталитические свойства, наночастицы переходных и благородных металлов проявляют более высокую каталитическую активность, чем поверхности идеальных кристаллов металлов в реакциях гидрирования и окисления. В работах [8–9] показана связь размера нанокластера металла с каталитической активностью. Чем меньше частица, тем больше каталитическая активность.

Наногетерогенный катализ – является новым направлением в химии и нефтехимии [10–15]. В частности перспективно использование наноразмерных катализаторов для углубления степени переработки тяжелых фракций нефти, таких как вакуумный газойль и мазут.

При термическом воздействии на нефтяные фракции содержащие соли металлов происходит образование наноразмерных суспензий металлов [16–20]. При разложении 2-этилгексаноата никеля в среде вакуумного газойля западно-сибирской нефти обнаружено образование наноразмерных частиц никеля размером 10–90 нм, частицы размером более 100 нм образуются в пробе при кипяче-

нии более 60 мин. [21]. В работе [21] показано, что наличие в реакционной среде нанокластеров никеля приводит к высокому выходу дистиллята и изменению структурно-группового состава продуктов, что указывает на каталитический характер крекинга вакуумного газойля.

Обычно для изучения гетерогенного катализа используют такие методы как: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами, ИК-спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Наночастицы никеля содержат множество поверхностных дефектов, которые отсутствуют на идеальной поверхности кристалла никеля (111). Эти дефекты, вероятно, играют важную роль в катализе реакций на поверхности частиц. Но экспериментальные исследования образующихся наночастиц катализатора образующихся в тяжелой нефтяной фракции сложны из-за трудности отделения нанофрагментов катализатора от нефтепродуктов и их физико-химического изучения [22].

Для изучения влияния нанокластеров никеля на деструкцию углеводородов тяжелых нефтяных фракций актуально применение подхода основанного на молекулярной динамике с использованием

реактивных силовых полей – ReaxFF. Молекулярная динамика (MD) с силовыми полями ReaxFF [23–24], позволяет моделировать реакционные события в больших многокомпонентных системах и является новым перспективным методом для решения задач фундаментального и прикладного характера. ReaxFF – это межатомный потенциал, который неявно описывает реакционные взаимодействия, основан на данных о классах химических реакций, рассчитанных методами теории функционала плотности.

В отличие от классического силового поля в ReaxFF химическая связь описывается с помощью негармонического потенциала, который зависит от порядка связи. Порядок связи между парой атомов может быть получен непосредственно из межатомного расстояния. При расчете ReaxFF распознает вклады от сигма-связей, пи-связей и двойных пи-связей. Из правильно определенных порядков связей происходит расчет энергии связей.

В настоящей работе с целью изучения влияния наноразмерных суспензий металлов на крекинг тяжелых нефтяных фракций проведено моделирование деструкции модельного парафинового компонента вакуумного газойля – октадекана в присутствии нанокластера никеля.

Методическая часть

Расчеты проводили в одноименном модуле ReaxFF программного пакета ADF [23] с использованием силового поля C/H/Ni. Данное силовое поле включает параметры, описывающие взаимодействия C–C, C–H, C–Ni, H–Ni и Ni–Ni, подходит для моделирования адсорбции, разложения, реформации и десорбции углеводородов катализируемых поверхностями, частицами или атомами никеля [25]. Для молекулярно-динамических расчетов был выбран нанокластер Ni₄₆₈ величиной 2.1 Å в диаметре, с доступной для растворителя поверхностью 2470 Å² (площадь рассчитана в программе MGLtool/PMV [26]). Данная структура была получена в работе [27] путем обрезки фрагмента кристалла никеля с гранецентрированной кубической решеткой. Предварительно молекулу октадекана и нанокластер Ni₄₆₈ подвергали процедуре минимизации энергии методом сопряженных градиентов, с параметром сходимости 0.5 ккал/моль/ангстрем. Далее проводили молекулярно-динамические (MD) симуляцию без реактивных итераций в NVT и NPT ансамбле для уравнивания системы при температуре 300 K (константа затухания 100 фс), давлении 0.1 МПа (константа затухания 500 фс), временной шаг 0.25 фс. Реактивные итерации проводили при 2327 K в NVT ансамбле. Параметр обрезания порядка связи равен 0.3.

Обычно для деструкции углеводородов в условиях крекинга необходима микросекунда до

миллисекунды, но для моделирования временная шкала обычно ограничена несколькими наносекундами из-за вычислительных затрат. Поэтому применение ReaxFF требует существенного повышения температуры моделирования для ускорения реактивных событий. В частности показано, что реакция инициирования при высоких температурах моделирования и в условиях реального эксперимента при типичных температурах крекинга имеют аналогичных механизм [28].

Обсуждение результатов

1 молекула октадекана в присутствии Ni₄₆₈

При симуляции одной молекулы октадекана в присутствии Ni₄₆₈ в температурном режиме, предполагающем повышение температуры с 300 до 3500 K (скорость роста температуры 0.016 K в итерацию, общее количество итераций 200 000, время симуляции 50 пс), в первую очередь происходит разрыв C–H связей при температуре 2327 K, разрыв связи C–C при 2588 K. При мономолекулярном термическом разложении октадекана в аналогичном температурном режиме (от 300 до 3500 K) разрыв связи C–C наблюдается при 2701 K. Далее были проведены симуляции при 2327 K, время симуляции 25 пс. На *рис. 1* показана эволюция системы молекулы октадекана в присутствии нанокластера никеля. В диапазоне от 0 до 1.25 пс наблюдается хемосорбция молекулы октадекана на поверхности никеля, разрушение углеродного скелета происходит после 4.5 пс симуляции (*рис. 1*), Деструкция связи C–C на поверхности никеля происходит после 11.4 пс.

При контакте октадекана с нанокластером происходит физическая адсорбция посредством межмолекулярного взаимодействия атома Ni и атома H в третьем положении углеводородного скелета (0.19 пс). Далее происходит диссоциативная хемосорбция путем отрыва атома водорода и образования σ-связи Ni–C. Относительные энергии этих процессов показаны на *рис. 2*. При термическом крекинге алканов в первую очередь происходит разрыв связей C–C и уже при более высоких температурах разрыв связей C–H [29]. Изменение полной энергии при гомолитическом разрыве связи C–C и дегидрировании октадекана в третьем положении в присутствии никеля составляет 72.5 и 89.3 ккал/моль соответственно (минимизация энергии при 298 K, 100 кПа, критерий сходимости 0.5 ккал/моль/Å). Как только октадекан хемосорбируется на поверхности никеля, возможны дальнейшие реакции с разрывом связей C–H и C–C. Разрыв C–H, является наиболее благоприятной реакцией. Деструкция связи C–C на поверхности никеля происходит после полного дегидрирования хотя бы одного атома углерода (*рис. 1*, 12.5 пс, 25 пс) [25], что приводит к накоплению кокса на поверхности никеля.

Рис. 1. Эволюция системы $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38} + \text{Ni}_{468}$, симуляция в NVT ансамбле при 2 327 К.

Рис. 2. Относительные энергии различных этапов дегидрирования октадекана на поверхности Ni_{468} наблюдаемые в ReaxFF MD-NVT симуляции при 2 327 К. Минимизация энергии при 298 К, 100 кПа, критерий сходимости 0.5 ккал/моль/Å.

50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} .

На рис. 3 слева приведена система состоящая из 50 молекул октадекана и кластера Ni_{468} в начальный момент времени. Справа изображена финальная система содержащая продукты деструкции после 25 пс моделирования при 2 327 К.

На рис. 4–5 приведены профили концентрации продуктов деструкции системы – $50\text{C}_{18}\text{H}_{38} + \text{Ni}_{468}$ при 2 327 К, десорбированных с поверхности никеля. Продукты классифицированы как категории C_1 , C_2 , C_3 и т.д., где C_n представляет собой количество атомов С в углеводородном фрагменте. Самыми популярными продуктами после водо-

рода являются C_{18}^* (продукты дегидрирования $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), C_2 , C_3 , C_6 , C_8 .

В табл. 1 приведен состав системы в момент времени 0 пс, 2.5 пс, 5 пс, 7.5 пс, 10 пс. В течение первых 10 пс расходуется 94% исходных молекул октадекана. Молекулы октадекана хемосорбируются на поверхность никеля, «хвосты» углеводородных скелетов не взаимодействующие с Ni_{468} подвергаются термической деструкции посредством разрыва связи С–С (реакции 3, 16, табл. 2). Часть молекул октадекана не контактирующих с поверхностью никеля, подвергается гомолитическому распаду по связи С–С (реакции 5, 7, 9, 13, 17, табл. 2), а также наблюдается побочная реакция дегидрирования

октадекана (реакция 12). Превращения 6, 10, 19, 20, 22 (табл. 2) соответствуют реакциям развития цепи. Превращения 2, 3, 11, 15, 16, 21, 24 (табл. 2) – отображают десорбцию углеводородных фрагментов, превращения 4, 8, 18 – десорбцию молекулярного водорода с поверхности никеля. Следует отметить, что с поверхности никеля десорбируется некоторое количество радикалов водорода. Из-за того что в ReaxFF для определения связей исполь-

зуется обрезание порядка связи равное 0.3 сложно определить точное количество радикалов водорода в модельной системе. В частности некоторое количество атомов водорода хемосорбировано на поверхности никеля, другая часть $H^{\cdot}$ десорбируется с поверхности наночастицы и определяется программой в составе молекулярных фрагментов типа CH_3 , $C_{18}H_{39}$, C_2H_7 и т.д.

Рис 3. Система 50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} в момент времени 0 и 25 пс, ReaxFF MD-NVT симуляции при 2 327 К, плотность системы 1.91 г/мл.

Рис. 4. Продукты деструкции 50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} , ReaxFF MD-NVT симуляция при 2 327 К. C_{18}^* -продукты дегидрирования $C_{18}H_{38}$.

Рис. 5. Продукты деструкции 50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} , ReaxFF MD-NVT симуляция при 2 327 К.

Таблица 1

Состав системы 50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} при 2327К в момент времени 0 пс, 2.5 пс, 5 пс, 7.5 пс, 10 пс.

0 пс, общее количество молекулярных фрагментов – 51				
1×Ni ₄₆₈	50×C ₁₈ H ₃₈			
2.5 пс, общее количество молекулярных фрагментов – 48				
1 × C ₂₈₁ H ₆₁₁ Ni ₄₆₈	1 × C ₃₆ H ₆₉	2 × C ₁₈ H ₃₅	12 × H ₂	4 × C ₁₈ H ₃₆
21 × C ₁₈ H ₃₈	1 × C ₁₈ H ₃₇	1 × C ₂ H ₄	1 × C ₁₆ H ₃₀	2 × C ₁₈ H ₃₄
1 × Cl ₈ H ₃₁	1 × C ₇ H ₁₄			
5 пс, общее количество молекулярных фрагментов – 81				
1 × C ₃₅₇ H ₇₄₂ Ni ₄₆₈	1 × C ₁₈ H ₃₀	1 × C ₈ H ₁₄	42 × H ₂	6 × C ₁₈ H ₃₄
1 × C ₂₃ H ₄₂	8 × C ₁₈ H ₃₈	2 × C ₂ H ₆	1 × C ₆ H ₈	1 × C ₁₀ H ₂₁
1 × C ₁₆ H ₃₃	1 × C ₂ H ₄	1 × C ₁₈ H ₃₉	1 × C ₈ H ₁₅	1 × C ₁₈ H ₃₅
1 × C ₆ H ₁₁	1 × C ₈ H ₁₇	1 × C ₁₀ H ₂₀	1 × C ₉ H ₁₈	1 × C ₁₈ H ₃₇
3 × C ₁₈ H ₃₆	1 × C ₁₈ H ₃₁	1 × C ₃ H ₁₀	1 × C ₁₄ H ₂₈	1 × C ₁₈ H ₃₃
7.5 пс, общее количество молекулярных фрагментов – 150				
1 × C ₃₅₆ H ₆₇₈ Ni ₄₆₈	98 × H ₂	1 × C ₁₈ H ₃₀	1 × C ₈ H ₁₄	1 × C ₈ H ₁₅
1 × C ₉ H ₁₆	1 × C ₁₈ H ₃₅	2 × C ₆ H ₁₀	3 × C ₁₈ H ₃₃	2 × C ₅ H ₁₀
5 × C ₁₈ H ₃₈	1 × C ₂ H ₃	1 × C ₆ H ₈	1 × CH ₄	1 × C ₆ H ₁₂
1 × C ₃ H ₆	1 × C ₁₆ H ₃₁	3 × C ₂ H ₄	1 × C ₁₆ H ₃₀	1 × C ₃ H ₄
1 × C ₁₅ H ₂₆	1 × C ₁₀ H ₁₉	1 × C ₅ H ₆	1 × C ₈ H ₁₂	2 × C ₈ H ₁₆
1 × C ₂ H ₇	1 × C ₁₀ H ₁₆	1 × C ₉ H ₁₈	1 × C ₁₃ H ₂₆	1 × C ₁₀ H ₂₀
1 × C ₅ H ₇	1 × CH ₃	1 × C ₁₈ H ₃₇	2 × C ₁₈ H ₃₁	1 × C ₁₆ H ₂₈
1 × C ₁₄ H ₂₆	1 × C ₄ H ₉	1 × C ₁₈ H ₃₆	1 × C ₁₆ H ₂₉	1 × C ₁₄ H ₂₄
1 × C ₁₈ H ₃₄				
10 пс, общее количество молекулярных фрагментов – 191				
1 × C ₃₈₄ H ₇₀₃ Ni ₄₆₈	132 × H ₂	2 × C ₃ H ₅	2 × C ₁₅ H ₂₄	3 × CH ₄
3 × C ₈ H ₁₆	1 × C ₆ H ₉	3 × C ₃ H ₆	1 × C ₃₄ H ₆₃	1 × C ₈ H ₁₂
1 × C ₁₈ H ₃₅	1 × C ₅ H ₈	1 × C ₅ H ₉	3 × C ₁₈ H ₃₈	3 × C ₆ H ₁₂
1 × C ₁₂ H ₁₈	2 × C ₆ H ₈	2 × C ₁₀ H ₁₈	3 × C ₃ H ₄	4 × C ₂ H ₄
1 × C ₁₃ H ₂₈	1 × C ₁₆ H ₃₀	1 × C ₁₈ H ₃₃	1 × C ₇ H ₁₃	1 × C ₈ H ₁₃
1 × C ₂ H ₆	1 × C ₄ H ₆	1 × C ₉ H ₁₅	1 × C ₁₀ H ₂₀	1 × C ₈ H ₉
1 × C ₅ H ₇	1 × C ₈ H ₁₄	1 × C ₁₈ H ₂₈	1 × C ₁₈ H ₃₀	1 × C ₁₀ H ₁₇
2 × C ₁₈ H ₃₆	1 × C ₂ H ₂	1 × C ₁₆ H ₂₇	1 × C ₉ H ₁₄	1 × C ₁₈ H ₂₉

Таблица 2

Некоторые превращения в системе $50\text{C}_{18}\text{H}_{38}+\text{Ni}_{468}$ при 2327 К, ReaxFF MD-NVT симуляция

	Превращения	t, пс	№	Превращения	t, пс
	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} + \text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Ni}_{468}$	0.10	13	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{25} + \text{C}_6\text{H}_{10}$	2.88
	$\text{C}_{144}\text{H}_{304}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{126}\text{H}_{268}\text{Ni}_{468} + \text{C}_{18}\text{H}_{36}$	0.34	14	$\text{C}_{18}\text{H}_{36} + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_{18}\text{H}_{35}$	3.84
	$\text{C}_{288}\text{H}_{619}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{279}\text{H}_{599}\text{Ni}_{468} + \text{C}_9\text{H}_{20}$	1.18	15	$\text{C}_{392}\text{H}_{843}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{387}\text{H}_{833}\text{Ni}_{468} + \text{C}_5\text{H}_{10}$	4.04
	$\text{C}_{342}\text{H}_{721}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{333}\text{H}_{700}\text{Ni}_{468} + \text{C}_9\text{H}_{19} + \text{H}_2$	1.37	16	$\text{C}_{405}\text{H}_{866}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{394}\text{H}_{843}\text{Ni}_{468} + \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	4.14
	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{33} + \text{C}_2\text{H}_5$	1.70	17	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9 + \text{C}_{14}\text{H}_{28}$	4.38
	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} + \text{H} \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{37} + \text{H}_2$	2.02	18	$\text{C}_{330}\text{H}_{708}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{330}\text{H}_{706}\text{Ni}_{468} + \text{H}_2$	4.73
	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{C}_8\text{H}_{17}$	2.11	19	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} + \text{C}_{11}\text{H}_{23} \rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{24} + \text{C}_{18}\text{H}_{37}$	4.83
	$\text{C}_{387}\text{H}_{825}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{387}\text{H}_{823}\text{Ni}_{468} + \text{H}_2$	2.40	20	$\text{C}_{18}\text{H}_{35} + \text{C}_{18}\text{H}_{34} \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{33} + \text{C}_{18}\text{H}_{36}$	5.05
	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{27} + \text{C}_5\text{H}_{10}$	2.50	21	$\text{C}_{381}\text{H}_{797}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{363}\text{H}_{766}\text{Ni}_{468} + \text{C}_{18}\text{H}_{31}$	5.24
0	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} + \text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{34} + \text{C}_{18}\text{H}_{37}$	2.54	22	$\text{C}_9\text{H}_{19} + \text{C}_{18}\text{H}_{32} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{20} + \text{C}_{18}\text{H}_{31}$	5.30
1	$\text{C}_{423}\text{H}_{89}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{397}\text{H}_{843}\text{Ni}_{468} + \text{C}_{18}\text{H}_{36} + \text{C}_8\text{H}_{16}$	2.56	23	$\text{C}_{12}\text{H}_{23} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{30}$	5.81
2	$\text{C}_{18}\text{H}_{38} \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{36} + \text{H}_2$	2.76	24	$\text{C}_{350}\text{H}_{729}\text{Ni}_{468} \rightarrow \text{C}_{332}\text{H}_{704}\text{Ni}_{468} + \text{C}_{18}\text{H}_{25}$	6.14

Выводы

При ReaxFF молекулярно-динамическом моделировании одной молекулы октадекана в присутствии нанокластера Ni_{468} выбрана оптимальная температурой симуляции крекинга алкана – 2 327 К. В присутствии нанокластера никеля в первую очередь происходит отрыв атома водорода от алкана, в то время как при термической деструкции алканов в первостепенно происходит разрыв C–C связи.

По результатам ReaxFF молекулярно-динамической симуляции деструкции 50 молекул октадекана в присутствии Ni_{468} получены профили концентрации продуктов десорбированных с поверхности никеля. Показано, что при температуре 2 327 К в течение 10 пс расходуется 94% исходных молекул октадекана. Самыми популярными продуктами после водорода являются C_{18}^* (продукты дегидрирования $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), C_2 , C_3 , C_6 , C_8 .

При контакте октадекана с нанокластером никеля происходит физическая адсорбция посредством межмолекулярного взаимодействия атома Ni и атома H углеводородного скелета. Далее происходит диссоциативная хемосорбция путем разрыва σ -связи C–H и образования σ -связи Ni–C. Изменение полной энергии при хемосорбции составляет – 4.2 ккал/моль. При термическом крекинге алканов в первую очередь происходит разрыв связей C–C и уже при более высоких температурах разрыв связей C–H. Изменение полной энергии при гомолитическом разрыве связи C–C и дегидрировании октадекана в отсутствие никеля составляет 72.5 и 89.3 ккал/моль соответственно. После хемосорбции октадекана на поверхности никеля возможны дальнейшие реакции с разрывом связей C–H и C–C,

разрыв связи C–H, является наиболее благоприятной реакцией. Деструкция связи C–C на поверхности никеля происходит после полного дегидрирования хотя бы одного атома углерода, что приводит к накоплению кокса на поверхности никеля.

Наличие нанокластеров никеля при термическом разложении октадекана приводит к накоплению атомарного и молекулярного водорода, углеводородных фрагментов с длиной цепи от 1 до 16 атомов углерода. Предполагается, что каталитический эффект от присутствия нанокластеров никеля в среде углеводородов тяжелой нефтяной фракции обусловлен образованием H^* и H_2 , что может способствовать реакции переноса водорода, насыщения и гидрогенолиза.

Детальное исследование взаимодействия нанокластеров никеля с компонентами тяжелых нефтяных фракций на атомном уровне в настоящее время продолжается. Полученные данные будут полезны для исследования влияния ультрадисперсных суспензий никеля на крекинг тяжелых нефтяных фракций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00851.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fan Y., Wu Y., Clavel G., Raza M. H., Amsalem P., Koch N., Pinna N. Optimization of the Activity of Ni-Based C–C Nanostructures for the Oxygen Evolution Reaction // *ACS Applied Energy Materials*. 2018. V. 1, №9. P. 4554–4563.
2. Du Y., Chen H., Chen R., Xu N. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 277, №1. P. 259–264.
3. Jiang Z.-J., Liu C.-Y., Sun L.-W. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109, №5. P. 1730–1735.
4. Inwati G. K., Rao Y., Singh M. In Situ Growth of Low-Dimensional Silver Nanoclusters with Their Tunable

- Plasmonic and Thermodynamic Behavior // ACS Omega. 2017. V. 2. №9. P. 5748–5758.
5. Huff C., Long J. M., Heyman A., Abdel-Fattah T. M. Palladium Nanoparticle Multiwalled Carbon Nanotube Composite as Catalyst for Hydrogen Production by the Hydrolysis of Sodium Borohydride // ACS Applied Energy Materials. 2018. V. 1. №9. P. 4635–4640.
 6. Ramirez O., Bonard S., Saldías C., Radic D., Leiva Á. Biobased Chitosan Nanocomposite Films Containing Gold Nanoparticles: Obtainment, Characterization, and Catalytic Activity Assessment // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. №19. P. 16561–16570.
 7. Shi L., Liu M., Liu L., Gao W., Su M., Ge Y., Zhang H., Dong B. Magnetically Recyclable Polymer Single Crystal Supported Silver Nanocatalyst // Langmuir. 2014. V. 30. №44. P. 13456–13461.
 8. Wang A., Yin H., Lu H., Xue J., Ren M., Jiang T. Effect of Organic Modifiers on the Structure of Nickel Nanoparticles and Catalytic Activity in the Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol // Langmuir. 2009. V. 25. №21. P. 12736–12741.
 9. Shubina E. G., Filimonov N. S., Shafigulin R. V., Bulanova A. V., Shishkovskii I. V., Morozov Y. G. Effect of size of nickel nanoparticles on hydrogenation of benzene // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. №5. P. 410–414.
 10. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №5. P. 327–351.
 11. Ultrasound-Assisted Modification of Zeolite Catalyst for Dimethyl Ether Conversion to Olefins with Magnesium Compounds / E. Kolesnikova E., K. Obukhova T., V. Kolesnichenko N., N. Bondarenko G., V. Arapova O., N. Khadzhiev S., 2018. 863–868 c.
 12. Khadzhiev S. N. Nanoheterogeneous catalysis: A new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (A review) // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51. №1. P. 1–15.
 13. Applications of Nanocatalyst in New Era. / Chaturvedi S., Dave P., Shah N. K., 2012.
 14. Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst. / Singh S., Tandon P., 2014. 106–115 pp.
 15. Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. 2015. V. 84, №9. P. 981–999.
 16. Galiakhmetov R. N., Sudakova O. M., Mustafin A. G., Akhmetov A. F., Mustafin I. A. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. №21. P. 41864.
 17. Мустафин И. А., Судакова О. М., Галиахметов Р. Н., Ахметов А. Ф., Мустафин А. Г. // Мир нефтепродуктов. 2016. №12. С. 18.
 18. Галиахметов Р. М., Мустафин А. Г. // Патент РФ №2472842 РФ/ опуб. 20.01.2013. Б. И. №2.
 19. Галиахметов Р. М., Мустафин А. Г. // Патент РФ №2485167 РФ/ опуб. 20.06.2013. Б. И. №17.
 20. Галиахметов Р. М., Мустафин А. Г. // Патент РФ №2486130 РФ/ опуб. 27.06.2013. Б. И. №18.
 21. Мустафин И. А., Абдуллин М. Ф., Судакова О. М., Мустафин А. Г., Галиахметов Р. Н., Валинурова Э. Р. Деструктивное превращение газойля в присутствии наноразмерного катализатора на основе никеля // Нефтехимия. 2018. Т. 58. №3. С. 275–281.
 22. Мустафин И. А., Сидоров Г. М., Станкевич К. Е., Байрам-Али Т. М., Салишев А. И., Муртазин Е. В., Ганцев А. В. Гидрокаталитические процессы переработки тяжелых нефтяных фракций с использованием перспективных наноразмерных катализаторов // Фундаментальные исследования. 2018. №7. С. 22–28.
 23. van Duin A. C. T., Goddard W. A., Islam M. M., van Schoot H., Trnka T., Yakovlev A. L. ReaxFF // Book ReaxFF / Editor. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands: SCM, 2016.
 24. Senftle T. P., Hong S., Islam M. M., Kylasa S. B., Zheng Y., Shin Y. K., Junkermeier C., Engel-Herbert R., Janik M. J., Aktulga H. M., Verstraeten T., Grama A., van Duin A. C. T. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions // Npj Computational Materials. 2016. V. 2. P. 15011.
 25. Mueller J. E. S. Energetics and reactions of hydrocarbons on nickel. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology. URL: <http://resolver.caltech.edu/CaltechTHESIS:05262010-132424180>. //
 26. Sanner M. F. Python: a programming language for software integration and development // J Mol Graph Model. 1999. V. 17. №1. С. 57–61.
 27. Mueller J. E., van Duin A. C. T., Goddard W. A. Application of the ReaxFF Reactive Force Field to Reactive Dynamics of Hydrocarbon Chemisorption and Decomposition // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114. №12. P. 5675–5685.
 28. Wang Q.-D., Hua X.-X., Cheng X.-M., Li J.-Q., Li X.-Y. Effects of Fuel Additives on the Thermal Cracking of n-Decane from Reactive Molecular Dynamics // The Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 116. №15. P. 3794–3801.
 29. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M. Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons: Mechanisms of Reaction // Industrial & Engineering Chemistry. 1949. V. 41. №11. P. 2573–2584.

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

REAXFF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF OCTADECANE DESTRUCTION IN THE PRESENCE OF NICKEL NANOCLUSTER

© R. Kh. Shayakhmetova^{1*}, E. M. Khamitov^{1,2}, A. G. Mustafin^{1,2}

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic Bashkortostan, Russia.

²Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS

69 Oktyabrya Avenue, Ufa 450054, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (937) 343 41 99.

*Email: shayakhmetovarih@gmail.com

At thermal impact on oil fractions containing metal salts, nanosized metal suspensions are formed. The presence of nickel nanoclusters in the vacuum gas oil environment during thermo-destructive processes leads to a high distillate yield and a change in the structural group composition of the products, which indicates the catalytic nature of cracking. In the present work, in order to study the effect of nanosized metal suspensions on the cracking of heavy oil fractions, molecular dynamics simulation of the destruction of the model paraffin component of vacuum gas oil octadecane was conducted in the presence of a nickel cluster Ni₄₆₈. It was shown that on contact of octadecane with a nickel nanocluster, physical adsorption occurs through the intermolecular interaction of the Ni atom and the H atom of the hydrocarbon skeleton. Then dissociative chemisorption occurs by breaking the C–H σ -bond and forming the Ni–C σ -bond. The change in total energy during chemisorption is -4.2 kcal/mol. After chemisorption of octadecane on the nickel surface, further reactions are possible by breaking the C–H and C–C bonds, which were modeled in this work at the level of the ReaxFF theory. It has been established that breaking the C–H bond is the most likely reaction. The destruction of the C–C bond on the nickel surface occurs after the complete dehydrogenation of at least one carbon atom, which leads to the accumulation of coke on the nickel surface. It is assumed that the catalytic effect of the presence of nickel nanoclusters in the medium of hydrocarbons of the heavy oil fraction is due to the formation of H[•] and H₂, which may contribute to the hydrogen transfer reaction, saturation and hydrogenolysis.

Keywords: molecular dynamics, ReaxFF, cracking, octadecane, modeling, nanocluster, heterogeneous catalysis.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Fan Y., Wu Y., Clavel G., Raza M. H., Amsalem P., Koch N., Pinna N. ACS Applied Energy Materials. 2018. Vol. 1, No. 9. Pp. 4554–4563.
2. Du Y., Chen H., Chen R., Xu N. Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 277. No. 1. Pp. 259–264.
3. Jiang Z.-J., Liu C.-Y., Sun L.-W. The Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109. No. 5. Pp. 1730–1735.
4. Inwati G. K., Rao Y., Singh M. ACS Omega. 2017. Vol. 2. No. 9. Pp. 5748–5758.
5. Huff C., Long J. M., Heyman A., Abdel-Fattah T. M. ACS Applied Energy Materials. 2018. Vol. 1. No. 9. Pp. 4635–4640.
6. Ramirez O., Bonard S., Saldias C., Radic D., Leiva A. Biobased Chitosan Nanocomposite Films Containing Gold Nanoparticles: Obtainment, Characterization, and Catalytic Activity Assessment. ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. Vol. 9. No. 19. Pp. 16561–16570.
7. Shi L., Liu M., Liu L., Gao W., Su M., Ge Y., Zhang H., Dong B. Langmuir. 2014. Vol. 30. No. 44. Pp. 13456–13461.
8. Wang A., Yin H., Lu H., Xue J., Ren M., Jiang T. Langmuir. 2009. Vol. 25. No. 21. Pp. 12736–12741.
9. Shubina E. G., Filimonov N. S., Shafigulin R. V., Bu-Ianova A. V., Shishkovskii I. V., Morozov Y. G. Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. No. 5. Pp. 410–414.
10. Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh. Neftekhimiya. 2014. Vol. 54. No. 5. Pp. 327–351.
11. Ultrasound-Assisted Modification of Zeolite Catalyst for Dimethyl Ether Conversion to Olefins with Magnesium Compounds / E. Kolesnikova E., K. Obukhova T., V. Kolesnichenko N., N. Bondarenko G., V. Arapova O., N. Khadzhiev S., 2018. 863–
12. Khadzhiev S. N. Petroleum Chemistry. 2011. Vol. 51. No. 1. Pp. 1–15.
13. Applications of Nanocatalyst in New Era. / Chaturvedi S., Dave P., Shah N. K., 2012.
14. Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst. / Singh S., Tandon P., 2014. 106–
15. Okunev A. G., Parkhomchuk E. V., Lysikov A. I., Parunin P. D., Semeikina V. S., Parmon V. N. Uspekhi khimii. 2015. Vol. 84, No. 9. Pp. 981–999.

16. Galiakhmetov R. N., Sudakova O. M., Mustafin A. G., Akhmetov A. F., Mustafin I. A. Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. Vol. 10. No. 21. Pp. 41864.
17. Mustafin I. A., Sudakova O. M., Galiakhmetov R. N., Akhme-tov A. F., Mustafin A. G. Mir nefteproduktov. 2016. No. 12. Pp. 18.
18. Galiakhmetov R. M., Mustafin A. G. Patent RF No. 2472842 RF/ opub. 20.01.2013. B. I. No. 2.
19. Galiakhmetov R. M., Mustafin A. G. Patent RF No. 2485167 RF/ opub. 20.06.2013. B. I. No. 17.
20. Galiakhmetov R. M., Mustafin A. G. Patent RF No. 2486130 RF/ opub. 27.06.2013. B. I. No. 18.
21. Mustafin I. A., Abdullin M. F., Sudakova O. M., Mustafin A. G., Galiakhmetov R. N., Valinurova E. R. Neftekhimiya. 2018. Vol. 58. No. 3. Pp. 275–281.
22. Mustafin I. A., Sidorov G. M., Stankevich K. E., Bairam-Ali T. M., Salishev A. I., Murtazin E. V., Gantsev A. V. Fundamental'nye is-sledovaniya. 2018. No. 7. Pp. 22–28.
23. van Duin A. C. T., Goddard W. A., Islam M. M., van Schoot H., Trnka T., Yakovlev A. L. ReaxFF. Book ReaxFF / Editor. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands: SCM, 2016.
24. Senftle T. P., Hong S., Islam M. M., Kylasa S. B., Zheng Y., Shin Y. K., Junkermeier C., Engel-Herbert R., Janik M. J., Aktulga H. M., Verstraelen T., Grama A., van Duin A. C. T. Npj Computational Materials. 2016. Vol. 2. Pp. 15011.
25. Mueller J. E. S..
26. Sanner M. F. J Mol Graph Model. 1999. Vol. 17. No. 1. Pp. 57–61.
27. Mueller J. E., van Duin A. C. T., Goddard W. A. The Journal of Physical Chemistry Pp. 2010. Vol. 114. No. 12. Pp. 5675–5685.
28. Wang Q.-D., Hua X.-X., Cheng X.-M., Li J.-Q., Li X.-Y. The Journal of Physical Chemistry A. 2012. Vol. 116. No. 15. Pp. 3794–3801.
29. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M. Industrial & Engineering Chemistry. 1949. Vol. 41. No. 11. Pp. 2573–2584.

Received 15.03.2019.