

Для цитирования:

Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И. Влияние химической обработки на свойства углерод-минеральных материалов из сапропеля. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 90–95.

For citation:

Terekhov E.N., Lavrenov A.V., Krivonos O.I. Effect of chemical treatment on properties of carbon-mineral materials from sapropel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 90–95.

УДК 662.74 – 544.473

Е.Н. Терехова, А.В. Лавренов, О.И. Кривонос

Елена Николаевна Терехова (✉), Оксана Ивановна Кривонос

Лаборатория катализаторов органического синтеза, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040

E-mail: m.lena.n@mail.ru (✉), oksana@ihcp.ru

Александр Валентинович Лавренов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040

E-mail: direct@ihcp.ru

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ САПРОПЕЛЯ

Изучена возможность получения пористых углерод-минеральных материалов на основе сапропеля, а также варьирования их текстурных характеристик и химического состояния поверхности посредством кислотной, щелочной обработки и обработки водяным паром. Приготовленный на основе углерод-минеральных материалов кобальт-молибденовый катализатор испытан в реакции гидроперевращения 2,4-дибензотиофена и α -метилнафталина.

Ключевые слова: сапропель, углерод-минеральные материалы, катализаторы, гидропереработка

UDC 662.74 – 544.473

E.N. Terekhova, A.V. Lavrenov, O.I. Krivonos

Elena N. Terekhova (✉), Oksana I. Krivonos

Laboratory of catalysts for organic synthesis, Institute of Hydrocarbon Processing of SB RAS, Neft-zavodskaya str., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: m.lena.n@mail.ru (✉), oksana@ihcp.ru

Alexandr V. Lavrenov

Institute of Hydrocarbon Processing of SB RAS, Neftzavodskaya str., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: direct@ihcp.ru

EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT ON PROPERTIES OF CARBON-MINERAL MATERIALS FROM SAPROPEL

We investigated the possibility of producing porous carbon-mineral materials based on sapropel, and also the variation of their textural characteristics and the chemical state of the surface by acidic, alkaline treatment and processing with water vapor. Prepared carbon-mineral-supported cobalt-molybdenum catalyst tested in the reaction of hydrotransformation of 2,4 – dibenzothiophene and α - methylnaphthalene.

Key words: sapropel, carbon - mineral materials, catalysts, hydroprocessing

ВВЕДЕНИЕ

Сапропели характеризуются сложным химическим составом как органической, так и минеральной составляющей, соотношение которых меняется в широком диапазоне. Органическая составляющая сапропелей представляет собой совокупность растительных и животных остатков и продуктов их распада. В ее составе присутствуют соединения кислотной природы, гуминовые вещества, обладающие различными функциональными группами, а в составе минеральной – оксиды железа, алюминия, силикаты, минералы простых кислородсодержащих солей, основную долю составляют карбонаты [1-3].

Термическая карбонизация сапропелей позволяет получать макропористые углерод-минеральные материалы (УММ) с удельной поверхностью до 100 м²/г и суммарным объемом пор до 1,2 см³/г [4]. Данные материалы представляют интерес как сорбенты, эффективные для очистки воды и почвы от тяжелых металлов и нефтепродуктов [5]. Кроме того, они могут рассматриваться в качестве простых и доступных носителей катализаторов (Fe, Ni, Co, Mo). В отличие от сорбционных материалов, для которых важно присутствие микропоры, в жидкофазных каталитических процессах важна мезо- и макропористая структура носителя. Так, именно макропористые материалы необходимы для обеспечения доступности активной поверхности катализаторов для превращения крупных молекул, содержащихся в тяжелом нефтяном сырье.

Известно, что для получения эффективных нанесенных металлических катализаторов важное значение имеет возможность варьирования текстурных характеристик и химического состояния поверхности носителя, поскольку именно они во многом определяют дисперсность и, соответственно, активность нанесенного металла. Ранее [6] была изучена возможность регулирования тек-

стурных параметров пористых углерод-минеральных материалов, полученных из сапропелей, путем предварительного химического воздействия на нативное сырье. Было показано, что кислотная обработка сапропелей слабоконцентрированными растворами соляной кислоты приводит к увеличению суммарного объема пор по воде в УММ от 0,36 до 0,42 см³/г, а щелочная обработка позволяет развить удельную поверхность в УММ от 83 до 106 м²/г. Основная доля пор в обработанных материалах приходится на мезопоры диаметром 3,4-5,4 нм и макропоры диаметром более 600 нм [6].

В данной работе химическому воздействию подвергались углерод-минеральные материалы, полученные карбонизацией двух типов сапропелей Омской области: высокозольного (оз. Горькое) и органического (оз. Горчаковское). УММ подвергли кислотной обработке раствором азотной кислоты, щелочной обработке раствором гидроксида натрия, а также активации водяным паром. Целью работы являлось выяснение влияния данных обработок на текстурные характеристики УММ, химический состав поверхности, а также исследование полученного материала в качестве носителя для катализаторов гидрообессеривания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались два УММ, полученные из сапропелей озера Горчаковское (Гч, органический тип, содержание золы 30,2%) и озера Горькое (Г, высокозольный тип, содержание золы 64,3%). Зольность исходных образцов сапропеля (A_{daf}) определяли по ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности».

Карбонизация сапропелей выполнялась при 600 °С в течение 30 мин со скоростью нагрева 5 °С/мин [7]. В результате из сапропелей (Гч) и (Г) были получены соответствующие углерод-минеральные материалы (УМГч) и (УМГ).

При кислотной обработке к образцам УММ ($25 \pm 0,05$ г), высушенным при 105°C до постоянной массы, добавляли 60 мл 5,6 М раствора азотной кислоты. Суспензию дважды нагревали до кипения, выдерживали в течение 5 ч и промывали водой до нейтрального значения pH.

Щелочную обработку проводили с использованием 2 М раствора гидроксида натрия. К $25 \pm 0,05$ г образцов добавляли 60 мл раствора и кипятили 60 мин при использовании УМГч и 120 мин для УМГ. После обработки образцы промывали водой до нейтрального значения pH.

Активацию водяным паром проводили при температуре 850°C и расходе пара 2 мл/мин в течение 15 мин для УМГч и в течение 10 мин для УМГ.

По окончании обработок образцы помещали в сушильный шкаф и сушили при 105°C до постоянной массы.

Исследование текстурных характеристик образцов проводили по данным адсорбции азота 77,4 К на приборе «Sorptomatic 1900» с предварительным вакуумированием при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или адсорбированных на воздухе веществ при остаточном давлении не более 0,1 Па. Определение удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ.

Химический состав исследуемых образцов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES.

Рентгено-фазовый анализ был выполнен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance, фирмы «Bruker» (Германия) в монохроматизированном Cu- α излучении (длина волны 0,15418 нм). Применялись следующие режимы измерения: шаг сканирования – 0,050, время накопления сигнала 2 сек/точке, напряжение и ток накала 40 kV и 40 mA соответственно, диапазон сканирования $5-80^\circ 2\theta$.

При анализе методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образец наносился на токопроводящую углеродную липкую ленту, закрепленную на съемной пластине из алюминиевого сплава предметного столика, помещался в микроскоп JSM-6610LV фирмы «JEOL» с приставкой рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCAx-act фирмы «Oxford Instruments» для проведения локального химического анализа. Морфологию поверхности образцов исследовали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Количество поверхностных карбоксильных и гидроксильных группировок оценивали ме-

тодом избирательной нейтрализации по методике, предложенной в [8].

Синтез катализаторов проводился методом вакуумной однократной пропитки УММ (фракция 0,2-0,8 мм) насыщенными растворами парамолибдата аммония и нитрата кобальта аналогично методике, изложенной в [9]. Теоретически рассчитанное содержание металлов составляло 5% для Co и 5,5% для Mo.

Перед испытаниями катализаторы подвергали сульфидированию аналогично [9]. Обработку проводили смесью H_2S и H_2 состава: H_2S $1,0 \pm 0,05\%$ об., остальное H_2 при расходе смеси 200 мл/мин. На первой стадии температуру поднимали до 280°C и проводили осернение в течение 2 ч, затем температуру поднимали до 420°C и проводили осернение также в течение 2 ч. После этого снижали температуру до 380°C и проводили восстановление в токе H_2 (расход $\text{H}_2 = 350$ мл/мин) в течение 2 ч. Далее образцы охлаждались в токе инертного газа (аргон) (расход Ar = 100 мл/мин) до комнатной температуры.

Каталитическую активность образцов определяли в лабораторном автоклаве высокого давления Limbo li объемом 200 мл в реакции гидропревращения 1% 2,4-дибензотиофена (ДБТ) и 1% α -метилнафталина (α -МН) в n-гептане при температуре 200°C , давлении 50 атм в течение 18 ч. Анализ состава сырья и продуктов процесса осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хромос GX-1000» («Хромос», Россия) с плазменно-ионизационным детектором. Продуктовую смесь разделяли в колонке HP PONA (J&W Scientific, США) длиной 100 м и внутренним диаметром 0,255 мм с неподвижной жидкой фазой DB-1 толщиной слоя 1,00 мкм, в качестве газа-носителя использовали аргон. Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы «Хромос» (разработчик ОАО «Химаналитсервис», Россия). Идентификацию пиков на хроматограмме проводили по временам удерживания компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На формирование текстурных характеристик УММ, получаемых в результате различных обработок предварительно карбонизованного сапропеля, наибольшее влияние оказывает соотношение органической и минеральной частей в исходном сапропеле (таблица). Для образцов УМГч, полученных на основе органического сапропеля, наблюдается значительное увеличение доли микропор (до 26% от общего объема пор) и уменьше-

ние доли макропор, что особенно заметно при обработке водяным паром (с 44 до 14% от общего объема пор). В результате все образцы имеют смешанную микро-мезопористую текстуру. Для образцов УМГ, полученных на основе высокозольного сапропеля, происходят незначительные изменения доли микропор, а наблюдается в основном перераспределение долей мезо- и макропор. Все образцы данной серии имеют смешанную мезо-макропористую текстуру с преобладанием мезопор, вплоть до 78% от общего объема пор.

Таблица

Текстурные характеристики образцов УММ

Table. The textural characteristics of the samples of CMM

Образец	$V_{адс}$, см ³ /г	Доля пор, %			$S_{БЭГ}$, м ² /г	[O ⁻], ммоль/г*
		Микро- (D<2 нм)	Мезо- (50>D>2 нм)	Макро- (600>D>50 нм)		
<i>УММ из сапропеля оз. Горчаковское</i>						
УМГч, исх	0,19	6	50	44	123±6	0,03
УМГч-HNO ₃	0,17	21	40	39	174±9	0,21
УМГч-NaOH	0,25	15	59	26	214±11	0,07
УМГч-H ₂ O	0,22	26	60	14	312±16	0,06
<i>УММ из сапропеля оз. Горькое</i>						
УМГ, исх	0,16	-	63	37	62±3	не обн.
УМГ-HNO ₃	0,25	12	60	28	232±12	0,30
УМГ-NaOH	0,22	5	73	22	129±7	0,14
УМГ-H ₂ O	0,14	1	78	21	62±3	0,06

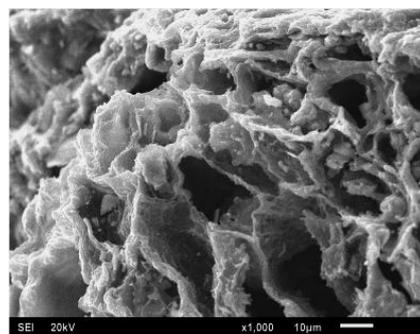
Примечание: *- количество кислородсодержащих поверхностных групп

Note: *- the number of oxygen-containing surface groups

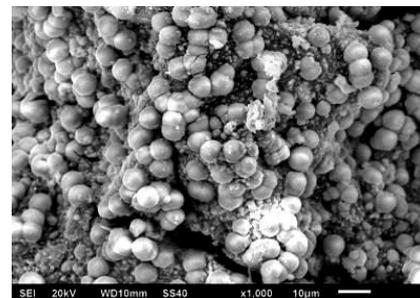
Анализ результатов определения кислотности поверхности показал, что в большей степени увеличение числа поверхностных функциональных группировок происходит при кислотной обработке УММ. Поскольку присутствие таких групп на поверхности важно при закреплении активного металла, именно образец после кислотной обработки УМГч-HNO₃ был выбран для приготовления Со-Мо катализатора. Следует отметить, что кислотная обработка данного образца привела к росту его удельной поверхности без существенно уменьшения количества макропор.

Полученный катализатор был исследован методом РФА. Показано, что помимо фаз, относящихся к носителю (кварц, графит, анортит, мусковит), на рентгенограммах присутствуют сла-

бые рефлексы кальций молибден оксида в тетрагональной координации и кобальт молибден оксида в гексагональной координации.



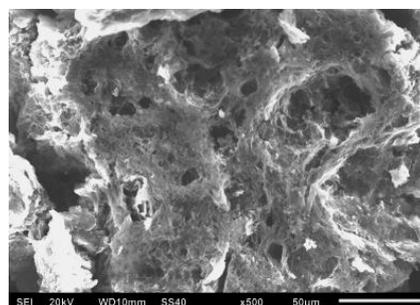
а



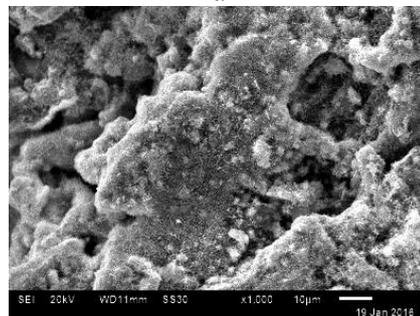
б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности УМГч (а) и СоМо-катализатора на УМГч (б)

Fig. 1. Electron microscopic image of the surface of CMGch (a) and CoMo-catalyst, CMGch (б)



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца УМГч после кислотной обработки (а) и СоМо катализатора, полученного на образце УМГч-HNO₃ (б)

Fig. 2. Electron microscopic images of the sample of CMGch after acid treatment (a) and CoMo-catalyst obtained on the sample of CMGch-HNO₃ (б)

Из данных сканирующей электронной микроскопии следует, что нанесение солей Со и Мо на кислотно-модифицированный носитель привело к существенному уменьшению размеров частиц нанесенных металлов. На немодифицированном УМГч в процессе термических обработок формируются крупные агломераты кобальта и молибдена размером до 7 мкм (рис. 1б), вероятно, в результате слабого взаимодействия металлов с носителем и возможности их миграции по поверхности УММ. В то же время поверхность катализатора на носителе УМГч- HNO_3 покрыта щетинками высокодисперсных металлов, длиной менее 2 мкм (рис. 2б).

Методом энергодисперсионной спектроскопии установлено, что распределение кобальта и молибдена равномерное по всей поверхности.

Синтезированный катализатор СоМо/УМГч- HNO_3 был испытан в реакции гидроочистки на модельном сырье. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что катализатор показал высокую гидрирующую активность. В выбранных условиях испытания конверсия ДБТ составила 96%, а α -МН – 85%.

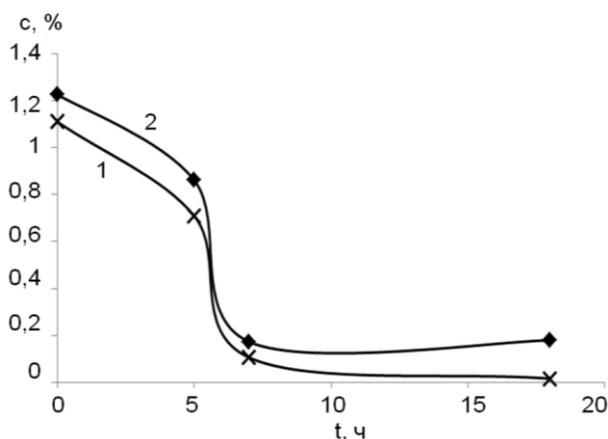


Рис. 3. Конверсия дибензотиофена (1) и метилнафталина (2)
Fig. 3. The conversion of dibenzothiophene (1) and methyl-naphthalene (2)

Таким образом, предложенная каталитическая композиция на основе углерод-минерального носителя, полученного из сапропеля, может рассматриваться как перспективная для применения в процессах гидроочистки тяжелого нефтяного сырья.

ВЫВОДЫ

Установлено, что химическая обработка УММ, полученных карбонизацией сапропелей, может быть использована для варьирования текстурных характеристик материала и модифицирования свойств поверхности. При этом на формирование пористой структуры влияет как природа реагентов (кислотная, щелочная обработка и обработка водяным паром), так и соотношение органической и минеральной частей в исходном сапропеле. Наибольшие изменения текстуры УММ происходят при обработке образцов водяным паром: наблюдается сокращение доли макропор и увеличение вклада микропор в случае УММ, полученного из органического сапропеля, и мезопор при обработке УММ, полученного из высокозольного сапропеля.

Кислотная обработка УММ приводит к заметному увеличению числа поверхностных функциональных кислородсодержащих групп. В результате при приготовлении катализатора на основе кислотно-обработанного УММ происходит стабилизация нанесенных металлов (кобальта, молибдена) в высокодисперсном состоянии. Полученная каталитическая композиция СоМо/УММ показала высокую активность в превращении дибензотиофена и α -метилнафталина и может рассматриваться как перспективная для применения в процессах гидроочистки тяжелого нефтяного сырья.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Тренихину М.В., к.х.н. Шиловой А.В., Савельевой Г.Г., Муромцеву И.В. и всему коллективу ЛАФХМИ ИПТУ СО РАН за помощь в исследовании образцов. Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бракш Н.А.** Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне. 1971. 282 с.
2. **Добрецов В.Б.** Сапропели России: освоение, использование, экология. СПб: ГИОРД. 2005. 200 с.
3. **Титов Е.И.** *Тр. сапропелевой лаборатории.* 1951. Вып. 5. С. 127-138.
4. **Коваленко Т.А., Адеева Л.Н.** *Химия в интересах устойчивого развития.* 2010. Т. 18. № 2. С. 189-195.
5. **Плаксин Г.В., Кривonos О.И.** *Рос. Хим. ж.* 2007. № 4. С. 140-147.

REFERENCES

1. **Braksh N.A.** Sapropel sediment and the ways of their application. Riga: Zinatne. 1971. 282 p. (in Russian).
2. **Dobretsov V.B.** Russian sapropels: developing, application, ecology. StPb: GIORD. 2005. 200 p. (in Russian).
3. **Titov E.I.** *Tr. sapropelivoiy laboratorii.* 1951. N 5. P. 127-138 (in Russian).
4. **Kovalenko T.A., Adeeva L.N.** *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya.* 2010. V. 18. N 2. P. 189-195 (in Russian).

6. **Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Плаксин Г.В.** *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. С. 355-360.
7. **Кривонос О.И., Плаксин Г.В.** *Химия твердого топлива*. 2015. № 1. С. 39-43.
8. **Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. P. 571-577.
9. **Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В.** *Химия твердого топлива*. 2015. № 1. С. 53-58.
5. **Plaksin G.V., Krivonos O.I.** *Ross.Khim. Zhurn.* 2007. N 4. P. 140-147 (in Russian).
6. **Krivonos O.I., Terekhova E.N., Plaksin G.V.** *Khimiya v interesakh ustoiyчивого razvitiya*. 2015. V. 23. P. 355-360 (in Russian).
7. **Krivonos O.I., Plaksin G.V.** *Khimiya tverdogo topliva*. 2015. N 1. P. 39-43 (in Russian).
8. **Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. P. 571-577.
9. **Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V.** *Khimiya tverdogo topliva*. 2015. N 1. P. 53-58 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 29.07.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 29.07.2016*