

About the authors:

ALEXEEVA Svetlana Yurievna – Senior Lecturer of the Department of Mining, Environmental Management and Industrial Ecology, Tver State Technical University, Tver. E-mail: syalex75@bk.ru

MOKROUSOVA Irina Vladimirovna – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor of the Department of Mining, Environmental Management and Industrial Ecology, Tver State Technical University, Tver. E-mail: mokrousova-i@bk.ru

LAPTEVA Svetlana Borisovna – Senior Lecturer of the Department of Mining, Environmental Management and Industrial Ecology, Tver State Technical University, Tver. E-mail: lapteva77@bk.ru

УДК 665.654

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЙ РУТЕНЕВО-ЖЕЛЕЗНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ

С.Д. Емельянова, А.А. Степачева

© Емельянова С.Д., Степачева А.А., 2024

Аннотация. В статье отмечено, что совместная конверсия представляет большой интерес в качестве решения крупнейших экологических проблем человечества. Данный процесс можно использовать как термохимический способ преобразования нефтяного сырья и биомассы в жидкую бионефть. Для переработки тяжелых нефтей и биомассы могут применяться одни и те же процессы, поэтому совместная конверсия является перспективным направлением для получения топлива. Указано, что магнитоотделяемые катализаторы перспективны, так как имеют такие преимущества, как большая площадь поверхности и простота отделения от реакционной смеси. Описана методика синтеза рутенево-железного катализатора на основе мезопористого оксида кремния. Рассмотрены его характеристики, а также активность в процессе совместной конверсии нефти и биомассы.

Ключевые слова: рутениевый катализатор, диоксид кремния, магнетит, совместная конверсия, гидропроцессы.

При реализации совместной переработки компонентов биомассы и нефтяного сырья решается ряд актуальных экологических проблем: находят применение отходы биомассы, которые в настоящее время практически не используются, уменьшается объем добычи нефти [1, 2].

Для переработки тяжелой нефти в основном применяют термические или термохимические методы (например, процессы гидроочистки). Для удаления кислорода из бионефти задействуют деоксигенацию, которая является частным вариантом гидроочистки [3, 4]. Жидкая каталитическая гидроочистка расщепляет тяжелые соединения и производит керосиновые и бензиновые продукты. Процесс происходит в среде, богатой водородом. При интенсификации процесса используются катализаторы для преобразования молекул с высокой температурой кипения в молекулы с более низкой температурой кипения [5].

На данный момент в области совместной переработки компонентов биомассы и нефтяного сырья исследования проводятся в двух направлениях. Первое из них – это применение сверхкритических растворителей. Данный способ, помимо снижения температуры процесса, может уменьшить расход водорода, так как сверхкритический растворитель способен служить в качестве донора атомарного водорода. Сверхкритическая вода является одним из таких перспективных растворителей, поскольку она позволяет проводить процесс либо без катализаторов, либо в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. Второе направление – это поиск новых катализаторов, которые были бы устойчивы к быстрой дезактивации и дешевы [6].

В процессах гидроочистки используют катализаторы, которые изготавливают на основе благородных металлов, оксидов переходных металлов и ряда оксидов и сульфидов тяжелых металлов. Эти катализаторы активируют реакции деструктивного гидрирования (гидрогенолиза) сернистых соединений, не отравляясь при этом серой [7].

Большое внимание уделяется магниторазделяемым катализаторам. Данные свойства позволяют свести к минимуму потерю катализатора и полностью извлечь его из реакционной смеси. Катализаторы, которые содержат магнитные наночастицы (МНЧ), характеризуются высокой удельной поверхностью и повышенной каталитической активностью за счет присутствия частиц Fe, Ni или Co. Использование пористых материалов в качестве подложек является еще одним способом стабилизации магнитных наночастиц. Магниторазделяемые катализаторы успешно применяются для получения биотоплива и химикатов [8].

Методы и методики

В рамках экспериментальной работы были проведены синтез и характеристика рутенево-железного катализатора на основе мезопористого оксида кремния Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Затем было изучено влияние различных

параметров на конверсию модельных соединений нефти (тиофена) и лигнина (анизола) и селективность к целевым продуктам при использовании приготовленного катализатора.

Для проведения синтеза каталитической системы и экспериментов по подбору параметров (влияния растворителя, температуры, начального давления азота, присутствия водорода, соотношения «сырье – катализатор» и состава сырья на конверсию субстратов и выход углеводов) совместной конверсии анизола и тиофена применялись реагенты, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Реагенты, используемые в работе

Реагент	Формула	Производитель	Чистота, %
Мезопористый силикагель	SiO ₂	Sigma-Aldrich, США	99,9
Нитрат железа (III)	Fe(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich, США	99,0
Ацетилацетонат рутения (III)	Ru(acac) ₃	Sigma-Aldrich, США	97,0
Этанол	C ₂ H ₅ OH	«Реахим», Россия	99,9
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	«Реахим», Россия	99,9 %
Титрагидрофуран (ТГФ)	C ₄ H ₈ O	«Реахим», Россия	99,9
Анизол	C ₆ H ₅ -O-CH ₃	Acros Organics, США	99,9
Тиофен	C ₄ H ₄ S	Acros Organics, США	99,9
Азот	N ₂	«Тверьгазсервис», Россия	99,0
н-Гексан	C ₆ H ₁₂	«Реахим», Россия	99,0
Пропанол-2	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃	«Реахим», Россия	99,0 %

Катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂ готовили в соответствии со следующей процедурой. Смесь, состоящую из 2 г Fe(NO₃)₃, 10 мл этанола, и 2,5 г силикагеля, перемешивали в течение 8–12 ч до испарения этанола, а затем сушили при температуре 70 °С в течение 12 ч. Полученный порошок

смачивали 25 каплями этиленгликоля, затем нагревали в кварцевой трубке в атмосфере азота при температуре 250 °С в течение 5 ч.

0,099 г $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ растворяли в 2,5 мл ТГФ и смешивали с 0,5 г $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, приготовленного на предыдущей стадии. Смесь перемешивали в течение 12 ч до полного испарения ТГФ, а затем полученный образец высушивали и смачивали 25 каплями этиленгликоля. Потом образец, содержащий Ru, нагревали в кварцевой трубке под водородом до 300 °С и выдерживали в течение 3 ч.

Установка для восстановления состояла из рубашки и стеклянной трубы, к которой подсоединены гибкие шланги. Навеска катализатора, предварительно завернутая в стекловолокно, помещалась в трубу, которая далее закреплялась в установке, соединяясь одним концом с газовым шлангом, а второй конец опускался в воду. Далее катализатор однократно, чтобы удалить кислород, продувался небольшим количеством азота. После этого катализатор продувался водородом и оставался под слабым током водорода, подключался нагрев. По достижении температуры начинался отсчет времени восстановления. Когда время истекало, нагрев отключался, катализатор остужался и хранился в герметичной упаковке при комнатной температуре.

Испытание катализатора проводили в мультиреакторной системе PARR 5000. В реактор вносили точно взвешенное количество катализатора (масса – 0,100 0 г); 1,000 г смеси, состоящей из анизола и тиюфена (2 : 1 по массе); 30 мл растворителя. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление азота 10 атм и температуру 270 °С. Контроль за температурой и давлением в ходе процесса осуществляли с помощью ЭВМ. Процесс проводили при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки со скоростью 1 200 об/мин. Интенсивное перемешивание позволяет устранить влияние внешнедиффузионных факторов и образование зон локального перегрева. Отбор проб осуществляли после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов.

Результаты и обсуждения

ПЭМ-изображения катализатора были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM1010 (США) и проанализированы с помощью пакета обработки изображений ImageJ для оценки диаметров наночастиц.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения синтезированного образца, содержащего магнетит, перед включением Ru. Хорошо видно равномерное распределение МНЧ на поверхности носителя. Средний размер наночастиц Fe_3O_4 составил приблизительно $26,6 \pm 1,4$ нм.

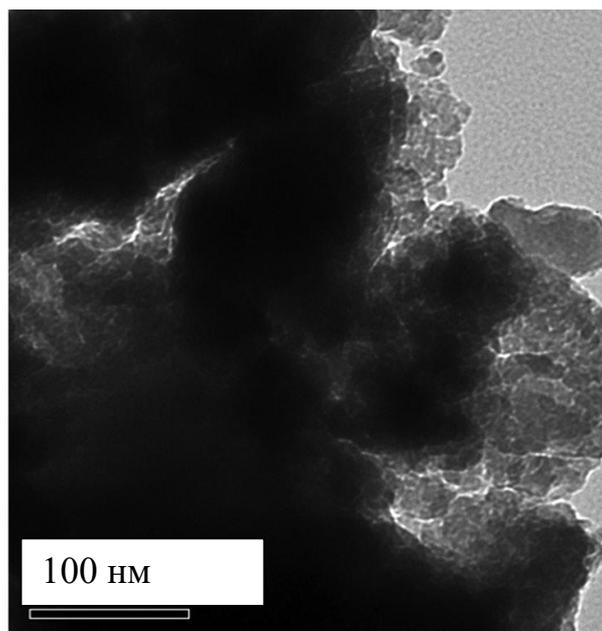


Рис. 1. ПЭМ-изображение магнитоотделяемого носителя

Изображение образца, содержащего Ru, представлено на рис. 2. Средний диаметр частиц оксида рутения, согласно расчетам, составил $2,7 \pm 0,1$ нм.

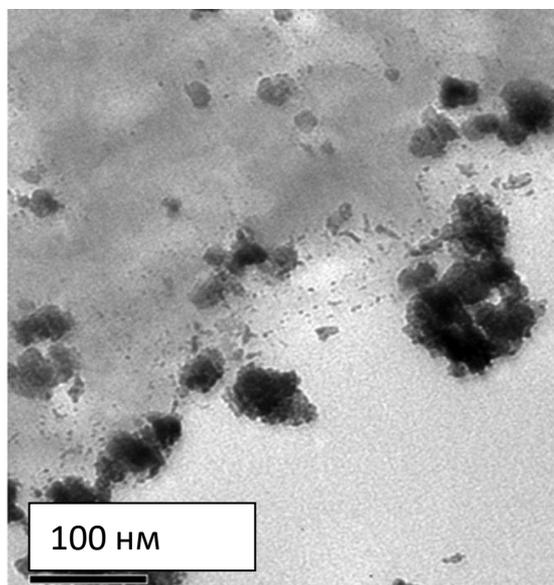


Рис. 2. ПЭМ-изображение катализатора после добавления Ru

Исследование пористости катализатора показало ожидаемое уменьшение удельной поверхности и объема пор при введении МНЧ и Ru-содержащих частиц. Образование МНЧ и RuO₂ на поверхности носителя также подтверждается высокой поверхностной концентрацией Fe и Ru (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики магнитоотделяемого катализатора

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_p , мл/г	Концентрация, мас. %		Поверхност- ная кон- центрация, мас. %		Состояние	
			Ru	Fe	Ru	Fe	Ru	Fe
SiO ₂	376	0,14	–	–	–	–	–	–
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	312	0,12	–	20,0	–	15,2	–	Fe ₃ O ₄
Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	277	0,10	2,0	19,7	11,0	14,7	RuO ₂	Fe ₃ O ₄

Испытания синтезированного магнитоотделяемого катализатора при совместной конверсии анизола и тиофена в сверхкритической среде показали, что катализатор позволяет достичь конверсии и селективности до 95 % благодаря большой площади поверхности и высокой концентрации Ru и Fe. Образец обеспечивает высокую начальную скорость конверсии в течение первых двадцати минут. Затем скорость реакции значительно снижается, что может быть связано с насыщением активного центра катализатора и закупоркой пор адсорбированным субстратом и продуктами.

Заключение

Магнитоотделяемый катализатор на основе Ru и Fe был синтезирован и протестирован при совместной гидроочистке анизола и тиофена в среде сверхкритического н-гексана и пропанола-2. Катализатор обеспечивает конверсию субстратов и селективность к целевым продуктам до 95 %. Анализ реакционной смеси показал, что присутствие наночастиц Fe₃O₄ ускоряет реакцию в течение первых 20 мин эксперимента.

В результате проведенных исследований совместной конверсии на примере модельных соединений были выбраны следующие оптимальные условия: растворитель – смесь гексана и пропанола-2 (1 : 1); катализатор – Ru-Fe₃O₄-SiO₂; температура – 270 °С; начальное давление азота – 9 атм (общее давление – 72 атм); соотношение «катализатор – сырье» – 1 : 10 (по массе). При оптимальных условиях степень удаления кислорода составляет около 80 %, а серы – более 90 %.

Библиографический список

1. Production of Upgraded Fuel Blend from Fast Pyrolysis Bio-oil and Organic Solvent Using a Novel Three-stage Catalytic Process and Its Combustion Characteristics in a Diesel Engine / J.A. Onwudili [et al.] // Fuel. 2023. Vol. 335. URL: https://www.researchgate.net/publication/366233320_Production_of_upgraded_fuel_blend_from_fast_pyrolysis_bio-oil_and_organic_solvent_using_a_novel_three-stage_catalytic_process_and_its_combustion_characteristics_in_a_diesel_engine (дата обращения: 11.03.2024).

2. Tsvetkov M.V., Salganskii E.A. Lignin: Applications and Ways of Utilization (Review) // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91. No. 7. P. 1129–1136.
3. Al-Sabawi M., Chen J.W. Hydroprocessing of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review // Energy Fuels. 2012. Vol. 26 (9). P. 5373–5399.
4. Techno-economic Analysis of Bio-oil Co-processing with Vacuum Gas Oil to Transportation Fuels in an Existing Fluid Catalytic Cracker / L. Wu [et al.] // Energy Conversion and Management. 2019. Vol. 197. URL: https://www.researchgate.net/publication/336185426_Techno-economic_analysis_of_bio-oil_co-processing_with_vacuum_gas_oil_to_transportation_fuels_in_an_existing_fluid_catalytic_cracker (дата обращения: 11.03.2024).
5. Совместная термическая переработка бионефти с тяжелой нефтью / С.А. Забелкин [и др.] // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 12. С. 50–52.
6. Co-processing of Oil and Bio-oil in the Medium of Supercritical Solvent Mixture / A. Stepacheva [et al.] // Chemical Engineering Transactions. 2020. Vol. 81. P. 169–174.
7. Шиманская Е.И., Гусева П.А., Степачева А.А. Конверсия анизола с использованием катализаторов, синтезированных гидротермальным методом // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. № 12. С. 35–41.
8. Magnetically Separable Ru-containing Catalysts in Supercritical Deoxygenation of Fatty Acids / А.А. Stepacheva [et al.] // Pure and Applied Chemistry. 2020. Vol. 92. No. 6. P. 817–826.

MAGNETICALLY SEPARABLE RUTHENIUM-IRON CATALYST FOR THE PROCESS OF JOINT CONVERSION OF PETROLEUM RAW MATERIALS AND BIOMASS COMPONENTS

S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva

***Abstract.** The article notes that co-conversion is of great interest as a solution to the biggest environmental problems of mankind. This process can be used as a thermochemical way to convert oil feedstock and biomass into liquid bio-oil. The same processes can be used to process heavy oils and biomass, so co-conversion is a promising area for fuel production. It is indicated that magnetically separable catalysts are promising as they have advantages such as large surface area and ease of separation from the reaction mixture. The method of synthesis of ruthenium-iron catalyst based on mesoporous silicon oxide is described, its characteristics and activity in the process of joint conversion of oil and biomass are considered.*

***Keywords:** ruthenium catalyst, silicon dioxide, magnetite, co-conversion, hydroprocessing.*

Об авторах:

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: emelyanovasofiya@rambler.ru

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

About the authors:

EMELYANOVA Sofia Denisovna – Master's Degree Student, Tver State Technical University, Tver. E-mail: emelyanovasofiya@rambler.ru

STEPACHEVA Antonina Anatolyevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

УДК 622.2:622.331

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ТОРФА

А.В. Купорова, В.А. Беляков, Е.Ю. Черткова

© Купорова А.В., Беляков В.А.,
Черткова Е.Ю., 2024

Аннотация. Рассмотрены проблемы рационального использования природных ресурсов, а также вопросы охраны природы. Описаны причины возникновения торфяных пожаров. Указаны направления использования выработанных торфяников после проведения рекультивационных работ.

Ключевые слова: выработанный торфяник, рекультивация, охрана природы, торфяной пожар.

В настоящее время охрана природы и рациональное использование природных ресурсов – важнейшие задачи общества. В России находится до 40 % мировых запасов торфа. Выявленные и разведанные торфяные ресурсы представлены почти 44 000 торфяных месторождений общей площадью в нулевых границах почти 65 000 000 га и границах промышленной глубины около 45 000 000 га.

В процессе производства открытых горных работ, в том числе при добыче торфа, земная поверхность месторождения нарушается, вследствие