

Научная статья

УДК 553.983, 553.087, 544.478.12

DOI: 10.26730/1999-4125-2022-5-30-39

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**Крылов Игорь Олегович,
Лавриненко Анатолий Афанасьевич**

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук

*для корреспонденции: krylov_i@ipkonran.ru

**Информация о статье**

Поступила:

15 сентября 2022 г.

Одобрена после
рецензирования:

01 октября 2022 г.

Принята к публикации:

11 октября 2022 г.

Ключевые слова:шунгитовая порода,
модификация,
каталитические свойства,
углерод, поверхностный слой
зерна, активные центры.**Аннотация.**

В статье дано обоснование причин каталитической активности шунгитовой породы 3 разновидности Зажогинского месторождения в реакциях конверсии углеводородов, связанной со структурой ее исходной поверхности после дробления, модифицированной высокотемпературным прокаливанием в среде атмосферного воздуха и выщелачиванием слабым раствором кислоты. Показаны аспекты структуры, влияющие на каталитическую активность и разновидности каталитических активных центров, существующие в исходной шунгитовой породе и возникающие в процессе модификаций. Приведены экспериментальные данные, доказывающие отличие химического и минерального состава вновь образованной поверхности при дроблении и измельчении, а также в результате модификации термическим и кислотным способом. Изменение мощности пучка электронов при рентгеноспектральном флюоресцентном анализе позволило увидеть отличие химического состава глубоких слоев изучаемых проб шунгитовой породы и модификаций ее поверхности. Методами электронно-микроскопических исследований выявлено существенное отличие структурно-текстурных особенностей исходной шунгитовой породы и термомодифицированной модификации, полученной путем водно-кислотного выщелачивания. Каталитическая активность конверсии углеводородов, позволяющая повышать октановое число моторного топлива, связывается с наличием на поверхности зерна повышенной плотности активных центров как исходной шунгитовой породы, так и ее модификаций, отличающихся физико-химическими свойствами.

Для цитирования: Крылов И.О., Лавриненко А.А. Влияние структуры поверхности шунгитовой породы на ее каталитические свойства // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 5 (153). С. 30-39. doi: 10.26730/1999-4125-2022-5-30-39

Введение

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке и промышленному освоению отечественных катализаторов в качестве альтернативы при импортозамещении зарубежных аналогов. Катализаторы широко используются в процессах каталитического крекинга [1] и гидроочистки [2] при производстве качественного моторного топлива. Именно эти процессы сегодня в первую очередь внедряются и совершенствуются на российских нефтеперерабатывающих производствах [3].

Таблица 1. Превращение актуальных углеводородов на смеси шунгитовой породы и ее модификаций [10,12]

Table 1. Transformation of actual hydrocarbons on a mixture of shungite rock and its modifications [10,12]

Углеводороды	Продукты превращения, % масс							
	Изопарафины		Арены		Нафтены		Увеличение ОЧ	
	сырье	проду кт	сырье	проду кт	сырье	проду кт	сырье	продукт
н-гексан при 450°C	0	6.5	0	1.28	0	0.47	25,1	41.4
*Прямогонный бензин при 350°C	32.89	55.57	0.00	0.00	27.3	0.07	39.51	63.04
Вуктыльский газоконденсат	30.29	51.18	3.02	3.77	31.97	19.02	57.53	57.21- 59.45***
** Прямогонный бензин 320°C	31.8	38.1	7.0	5.0	28.7	31.0	66	74

Примечание:

*прямогонный бензин Рязанского нефтеперерабатывающего завода (узкая углеводородная фракция),

**бензин для химической промышленности, бензин прямогонный (БП). Ресурсные испытания ВНИИ НП,

*** 57.21 при 350°C, 59.45 при 400°C.

Основной тип катализаторов в процессах каталитического крекинга – это микросферические и шариковые цеолитсодержащие алюмосиликаты [4], в том числе с добавками окислов редкоземельных элементов, гидроочистки и гидрообессеривания – алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые соединения с добавками цеолитов и алюмосиликатов, риформинга – платина (0.2–0.6 %) на окиси алюминия с добавками хлора, фтора и редкоземельных элементов и изомеризации – платина на фторированном оксиде алюминия или цеолите, возможно на цирконийсодержащем носителе [5].

Общемировая практика ужесточения экологического законодательства влечет за собой неизбежное технологическое усовершенствование каталитических процессов в нефтепереработке и, как следствие, увеличение цены на синтетические катализаторы: в процессах гидроочистки (гидрооблагораживания) с 19 до 80 тыс. долл. за тонну катализатора, каталитического крекинга с 1.5 до 6 тыс. долл. за тонну, а в процессах изомеризации – с 70 до 155 тыс. долл. за тонну [5, 6].

На фоне описанной проблематики [7] научный интерес представляют катализаторы, созданные на основе природного сырья, которые существенно дешевле и по своим технологическим показателям во многом не уступают синтетическим [8]. Существует мнение, что природное сырье имеет изменчивый вещественный состав, поэтому невозможно достичь стабильных технологических показателей. Но этот факт преодолевается применением технологий усреднения, которые позволяют добиться необходимых минимальных значений в отклонении химического состава.

Природные катализаторы – горные породы, руды, продукты переработки и их обогащения – сами по себе содержат активные центры, так как поверхность дробленной породы априори шероховатая и активирована (механоактивация), а повышение плотности центров является задачей удаления инертного вещества, что на практике реализуется применением обогатительных методов разделения полезного компонента и пустой породы.

Одним из природных катализаторов является шунгитовая порода [9]. При этом ее каталитические свойства не объяснены, но было отмечено проявление незначительного автокатализа при ее использовании. В работах [10, 12] были опубликованы результаты, полученные при испытании каталитических свойств исходной и модифицированной шунгитовой породы в различных лабораториях, которые показывают одновременное увеличение выхода изопарафинов и снижение выхода нафтенов, свидетельствующие об эффективности каталитических свойств. Однако они не были увязаны с изменением структуры поверхности и ее химического состава. В табл. 1 приведены сравнительные результаты испытаний смешанной шунгитовой пробы.

Известно, что каталитическая реакция изменения вещественного состава углеводородов происходит на поверхности катализатора. Важнейший параметр активности катализатора –

количество активных центров на единицу поверхности или их плотность [11]. Удельная поверхность шунгитовой породы и модификаций колеблется в пределах 4–10 м²/г, что на порядок меньше, чем у промышленных катализаторов, импрегнированных комплексом РЗМ, например, катализатор ZSM-5 обладает поверхностью не менее 560 м²/г [12,13]. Согласно теории Г. Тейлора, каталитически активной является не вся поверхность, а лишь некоторые участки, например выступы, впадины, различные структурные нарушения (дислокации, дефекты) поверхности [14, 15].

При этом научный и практический интерес представляет объяснение каталитических свойств поверхности шунгитовой породы при ее модификации.

Цель работы заключается в исследовании структуры и свойств поверхности исходной шунгитовой породы и их изменений при модификации.

Методика исследований

В статье рассматривается уникальная шунгитовая порода Зажогинского месторождения Республики Карелия третьей разновидности (с содержанием углерода около 30%) в качестве альтернативы дорогостоящим синтетическим катализаторам. [12]. Шунгитовую породу дробили и классифицировали, выделяя для испытаний класс крупности -3+0 мм. В испытаниях использовались три вида шунгитовых образцов: исходная шунгитовая порода (ШП), термомодифицированная шунгитовая порода (ШПТ), шунгитовая порода, модифицированная комбинированным способом (ШПК).

Термомодификация ШП проводилась в муфельной печи, в воздушной среде, при температуре 500°C в течение 1 ч с целью удаления основной части углерода и примеси серы [10,12]. Скорость нагрева образцов составляла 5°C в мин. При этом наблюдалось уменьшение веса образцов ШП более чем на 30% и изменение цвета от черного до красного и коричневого. По комбинированному способу шунгитовые образцы подвергали термообработке при 500°C в муфельной печи в течение 1 ч, затем прокаленные образцы обрабатывали 0,1 М раствором HNO₃ для удаления части примесных оксидов. Затем образцы промывали дистиллированной водой. В дальнейшем обработанные HNO₃ образцы высушивали в муфельном шкафу (105°C).

Для дальнейших исследований использовали класс -3+1 мм. Для изучения изменчивости химического состава поверхности зерен в результате модификации осуществлялось водное выщелачивание в перемешивающем устройстве в течение 0.5 ч при нормальных условиях. Поверхностная мелкодисперсная фракция отделялась от зернистой составляющей путем классификации в центробежном поле восходящего потока воды. Выделенная мелкодисперсная фаза поверхностных слабо закрепленных на зернах шунгитовой породы образований и очищенная зерновая составляющая подвергались изучению химического состава.

Химический состав ШП и ее модификаций определяли в Аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) методами химического и элементного анализа. Содержание углерода определяли газометрическим методом (методика сжигания навески в пустой трубке и гравиметрическое измерение поглощенного углерода), оксида кремния – фотометрическим методом, оксида алюминия и металлов примесей методами – ICP-MS, ICP-AES. Определение содержания элементов (химических соединений) в исходной и модифицированной шунгитовой породе проводилось методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре MagiX PRO.

Детальное изучение фазового состава исходного и обработанных образцов шунгитовой породы проведено методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Tesla BS-540, а также микрорентгеноспектральным (микронзондовым) методом. Изменение химического состава на поверхности и в слое материала шунгитовой породы исследовали с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного метода. Для этого зерна исходной и модифицированной двумя способами шунгитовой породы помещали в алюминиевое кольцо (контейнер). Высота слоя зерен составляла 2-3 мм. Сканирование проводилось в пределах геометрической площади кольца. Пучок излучения подавался с различной мощностью. При мощности 2.4 кВт пучок проникал в глубину зерна на 1-3 мкм, т.е. происходило сканирование приповерхностного слоя зерна шунгитовой породы. При мощности 3 кВт пучок излучения полностью проходил слой засыпки материала, показывая распределение элементов в объеме.

Обсуждение результатов

Исследования были посвящены объяснению причин наличия каталитических свойств

Таблица 2. Содержание основных соединений в исходной и модифицированной шунгитовой породе
Table 2. The content of basic compounds in the initial and modified shungite rock

Элемент, компонент	Наименование породы		
	Исходная ШП	Термомодифицированная	Модифицированная комбинированным способом
	Содержание %, масс.		
C	32.48	26.22	27.08
SiO ₂	56.55	60.92	57.79
Al ₂ O ₃	4.96	4.79	5.05
MgO	0.67	0.69	0.56
Fe ₂ O ₃	1.18	1.72	0.69
K ₂ O	2.38	2.08	1.54
Собщ	0.1	<0.05	-

Таблица 3. Изменение химического состава исходной и модифицированной шунгитовой породы на поверхности и в глубинном слое при различной мощности излучения

Table 3. Change in the chemical composition of the initial and modified shungite rock on the surface and in the deep layer at different radiation power

Элемент, компонент	Наименование шунгитовой породы					
	исходная		термомодифицированная		Модифицированная комбинированным способом	
	Величина мощности излучения					
	2.4 кВт	3 кВт	2.4 кВт	3 кВт	2.4 кВт	3 кВт
SiO ₂	36.45	12.63	42.20	16.6	58.25	18.15
Al ₂ O ₃	3.35	0.74	4.42	1.02	4.10	0.77
Fe ₂ O ₃	9.1	4.98	7.49	4.64	3.4	2.02
MnO	0.73	0.025	0.66	0.021	0.45	0.009
MgO	0.78	0.11	0.93	0.12	0.76	0.08
S	19.2	1.71	7.04	0.65	0.35	0.019
Ca	0.47	0.46	0.46	0.37	0.32	0.15

исходной шунгитовой породе и их развития при модификации различными способами.

Изучение конверсии н-гексана (нежелательного компонента бензина с ОЧ = 25), прямогонного бензина и газоконденсата Вуктыльского месторождения показало, что термически и химически модифицированная шунгитовая порода является активным и селективным катализатором процессов изомеризации углеводородов. Для н-гексана и особенно прямогонного бензина имело место значительное повышение октанового числа продукта [12]. Полученные результаты показали возможности получения экологически чистых компонентов топлив. Было отмечено снижение выхода н-парафинов на 23%, что является положительным эффектом для качества топлива. Повышение октанового числа происходит за счет изомеризации парафинов, снижения содержания н-парафинов, алкилбензолов, что положительно влияет на экологическую безопасность моторных топлив.

В промышленности для достижения аналогичного результата применяется дорогостоящий цеолитсодержащий микросферический катализатор NaY, относящийся к синтетическим цеолитам, с отношением SiO₂/Al₂O₃ выше 3.1 и структурой, отвечающей структуре природного фожазита [14]. Площадь поверхности 300-400 м²/г. В качестве цеолитного компонента используется также ультрастабильный цеолит Y, иногда с добавками цеолита ZSM-5 для увеличения выхода и октанового числа бензина. Их высокая каталитическая активность обеспечивается нанесением на развитую поверхность комплекса редкоземельных элементов (РЗЭ), что в свою очередь обуславливает высокую стоимость (3000 руб. за кг.).

Исследуемая шунгитовая порода представляет собой матрицу из аморфного кремния и углерода в надмолекулярном состоянии с удельной поверхностью в пределах 4 – 10 м²/г. При термообработке наблюдается потеря массы шунгитовой породы до 30% за счет выгорания углерода и летучих соединений (H₂O, S, Cl, F и др.). Термомодифицирование позволяет очистить

Таблица 4. Элементный состав исходной шунгитовой породы и продуктов модификации
Table 4. Elemental composition of the initial shungite rock and modification products

Продукт	Элемент (в пересчете на соединение) в %								
	SiO ₂	Собщ	Fe ₂ O ₃	S	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O
Исходная шунгитовая порода	56.4	32.6	2.4	0.46	3.6	0.67	1.46	0.26	0.16
Термомодифицированная шунгитовая порода	76.5	11.72	2.45	0.32	4.3	0.91	1.62	0.22	0.27
Смыв с поверхности термомодифицированной шунгитовой породы	76.75	7.1	5.3	0.24	5.4	0.82	1.9	0.19	0.36
Термомодифицированная шунгитовая порода после смыва	72.2	17.43	1.9	0.042	3.9	0.59	1.32	0.12	0.2

Продукт	Элемент, × 10 ³ (%)									
	Ti	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Sc	Y	Nb	Pb
Исходная шунгитовая порода	160	15	6.7	9.6	7.4	9.6	0.4	1.7	0.8	2.1
Термомодифицированная шунгитовая порода	210	19	5.9	11	9.6	18	0.5	2.1	0.8	2.4
Смыв с поверхности термомодифицированной шунгитовой породы	300	26	7.6	16	14	24	1.2	2.6	1.1	6.6
Термомодифицированная шунгитовая порода после смыва	170	16	5.7	7.8	4.9	11	0.4	1.9	1.1	1.3

силикатный каркас от углерода и серы за счет их частичного выгорания и перераспределить металлосодержащие соединения на поверхности обнаженной структуры более равномерно, создавая тем самым силикатно-углеродный композит, импрегнированный оксидами металлов [9].

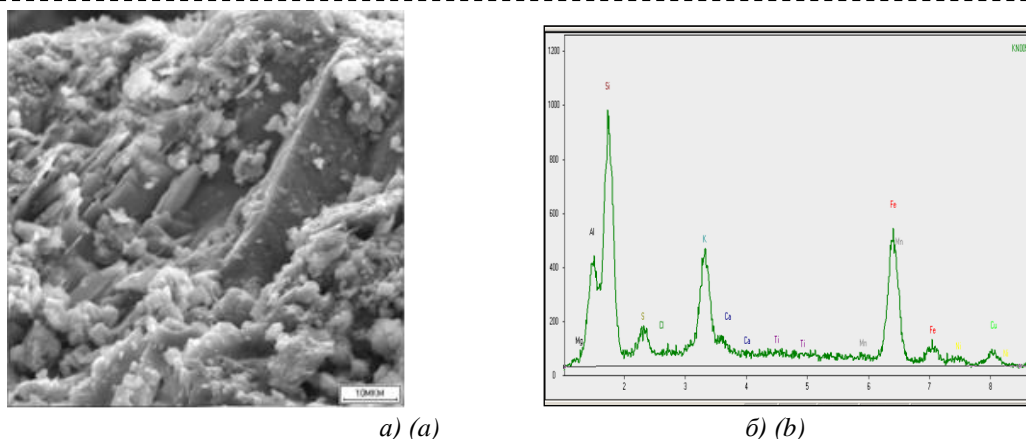
Анализ химического состава термообработанной шунгитовой породы (табл. 2) в сравнении с исходной показал, что при термообработке происходит уменьшение доли углерода с 32.48% до 26.22% с одновременным увеличением содержания кремнезема с 56.55% до 60.92%. Снижается также содержание серы. Изменение содержаний остальных компонентов незначительно.

Комбинированная обработка вызывает снижение содержаний практически всех компонентов минеральной составляющей. В два раза уменьшается содержание оксидов железа, незначительно уменьшается количество кремнезема. Содержание углеродной составляющей при последующей кислотной обработке остается без изменения.

Для изучения химического состава поверхностного (контактного) слоя, участвующего в каталитическом процессе, изменялась мощность пучка излучения облучающей трубки спектрометра MagiX PRO. Тем самым менялась глубина проникновения в зерновую загрузку контейнера с изучаемой шунгитовой породой, что позволяло получить данные о химическом составе поверхностного слоя частицы ШП на глубину –3 мкм (при мощности излучения 2,4 кВт) и на полную глубину загрузки контейнера до 3 мм (при мощности излучения 3 кВт). Данные об изменении химического состава в зависимости от мощности излучения представлены в табл. 3.

Отсутствие корреляции показаний с данными табл. 2 может быть связано со сканированием по площади кольца, в котором зерна занимают менее 74% площади, а в объеме менее 60%. Поэтому и отклик сканирующего луча меньше на соответствующее содержание из-за измерения поверхности и объема загрузки, не занятого веществом шунгитовых образцов пористой структуры.

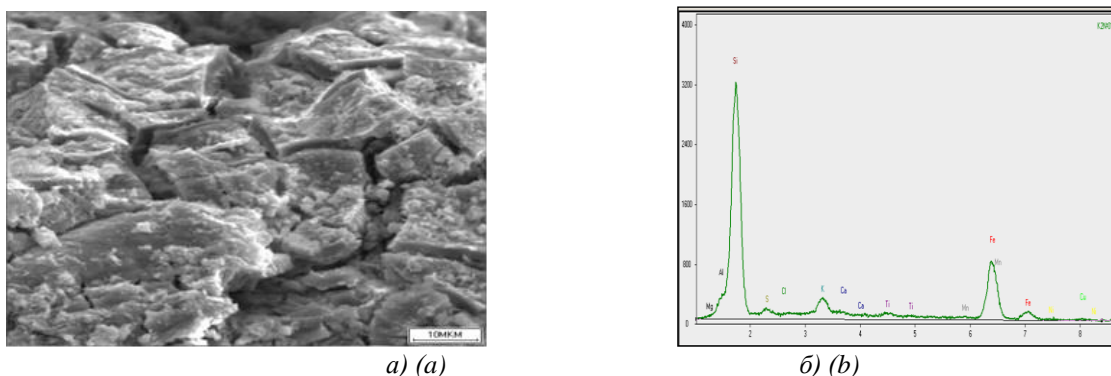
Как следует из данных табл. 3, для всех трех образцов шунгитовой породы (исходной, термомодифицированной и комбинированной) содержание элементов, а также их соединений (в



а) (a)

б) (b)

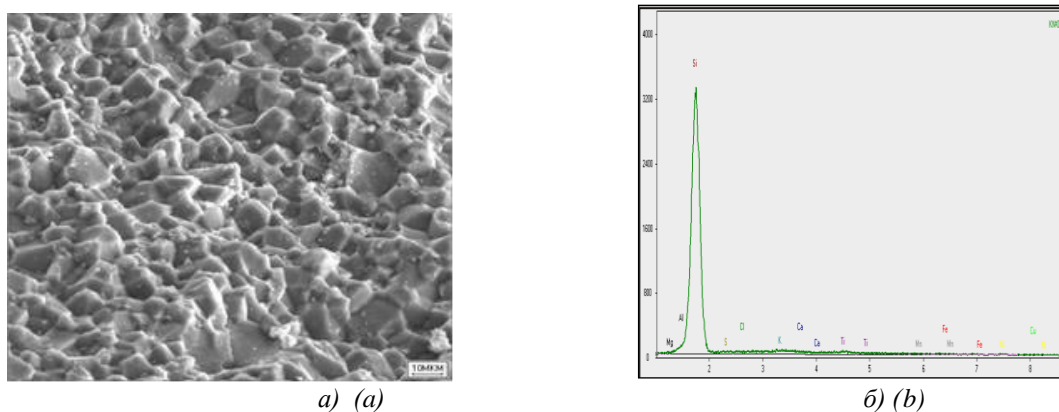
Рис. 1. Призматические кристаллы и колломорфные образования кварца исходной шунгитовой породы: а) – микрофотография; б) – характеристический спектр
 Fig. 1. Prismatic crystals and collomorphic quartz formations of the initial shungite rock: a) – micrography; b) – characteristic spectrum



а) (a)

б) (b)

Рис. 2. Агрегат зерен гидроксида железа или магнетита в термомодифицированной шунгитовой породе: а) – микрофотография; б) – характеристический спектр
 Fig. 2. Aggregate of iron hydroxide or magnetite grains in thermomodified shungite rock: a) – micrography; b) – characteristic spectrum



а) (a)

б) (b)

Рис. 3. Участок породы, модифицированной комбинированным способом, представленный друзовидным кварцем: а) – микрофотография; б) – характеристический спектр.
 Fig. 3. A section of rock modified by a combined method, represented by druzoid quartz: a) – micrography; b) – characteristic spectrum.

пересчете на оксидные) значительно выше в приповерхностном слое, чем в объеме. По основным компонентам, оксиду кремния, алюминия и железа результаты отличаются в 2-3 раза. При модифицировании образцов отмечается увеличение содержания оксида кремния и окиси алюминия, последовательное снижение содержания других соединений.

Шунгитовая порода является природным сырьем и содержит незначительные содержания почти всех известных элементов (Fe, K, Cu, Ni и др.), которые могут выступать каталитическими активными центрами. Они равномерно распределены в объеме породы, а при дроблении в результате раскрытия поверхности обнаруживаются локальные обособления произвольно сгруппированных микрочастиц (выделений) оксидов металлов, включающие в себя произвольные участки (центры) концентрации оксидов.

В качестве каталитически активного компонента могут выступать как комплекс оксидов на поверхности зерен при термомодификации, так и чистая поверхность силикатного каркаса шунгитовой породы. В табл. 4 показан элементный состав исследуемой шунгитовой породы и смыва с поверхности зерен термомодифицированной породы, а также породы, освобожденной от поверхностных агрегатов, образовавшихся при термомодификации и при водно-кислотном выщелачивании по комбинированному способу. Анализ результатов показывает перераспределение основных и примесных элементов в процессе модификации и их концентрирование в приповерхностном слое по сравнению с исходной шунгитовой породой.

На рис. 1а показан участок исходной шунгитовой породы. Коллоидные образования представлены дезагрегированным кварцем с массой мелких полиминеральных частиц вещества, что подтверждается рентгеновским характеристическим спектром электронно-микроскопических исследований (рис. 1б). На рис. 2а показан участок агрегата зерна термомодифицированной шунгитовой породы. Поверхность покрыта корками гидроксида железа и гематита. Уточнение в данном случае невозможно, так как на рентгеновском характеристическом спектре (рис. 2б) может быть идентифицировано только железо. На рис. 3а показаны участки породы, модифицированной комбинированным способом, представленные друзовидным кварцем. Кислота хорошо почистила его поверхность. На рентгеновском характеристическом спектре (рис. 3б) элементы примеси представлены в незначительном количестве, то есть аморфный кварц практически чистый.

Термообработка в среде атмосферного воздуха приводит к выгоранию шунгитового углерода и концентрированию примесных элементов в виде оксидов на освобождающейся поверхности силикатных образований, что показано на рис. 2а и рис. 2б. Образующиеся на поверхности корки и другие агрегаты оксидов не имеют прочной связи с силикатной коллоидной структурой шунгитовой породы, т.е. эпитаксиально не связаны, но ввиду их микродисперсности удерживаются на поверхности за счет комплекса сил взаимодействия. Образования на поверхности могут быть удалены водным выщелачиванием или смывом слабым раствором кислот, что и было выполнено при модифицировании комбинированным способом. В результате освобождается силикатный каркас, как это показано на рис. 3а и рис. 3б.

Очевидно, что после термообработки исходной шунгитовой породы содержание углерода и серы существенно снижается и она теряет более 20% массы. Соответственно процентное содержание остальных компонентов увеличивается, особенно кремнистой составляющей. Химический анализ смыва с поверхности слоя при водном выщелачивании с последующим выделением его в продукт и остатка твердой фазы с очищенной поверхностью показывает концентрирование металлов в поверхностном слое зерен шунгитовой породы при термомодификации. Содержание металлосодежающих компонентов в термомодифицированной шунгитовой породе с освобожденной поверхностью меньше, чем в общей массе термомодифицированного продукта.

Важное значение имеет тот факт, что наблюдается концентрирование оксидов металлов в приповерхностном слое (см. табл. 4). Механизм этого процесса связан с окислением шунгитового углерода, начиная от поверхности зерна и захватывая все более глубокие слои, причем металлы в первый момент находятся в инертной среде и лишь затем попадают в окислительную, контактируя с кислородом воздуха. Следует ожидать, что этот процесс по крайней мере двухступенчатый: сначала идет восстановление равномерно распределенных по объему зерна окисленных элементов до металлов, а затем последующее окисление металлов до оксидов при контакте с кислородом воздуха при высокой температуре.

Заключение

Проведенные исследования показали, что в исходной шунгитовой породе наблюдается повышенное содержание элементов в приповерхностном слое по сравнению с глубинными слоями. Проявление каталитических свойств исходной шунгитовой породы связано с ее

коллоидной структурой поверхности и наличием призматических кристаллов кварца (границы, углы, впадины по Г. Тейлору [10]).

Термомодификация шунгитовой породы приводит к удалению поверхностного углерода и образованию трещиноватого слоя (в виде корок), на котором концентрируются оксиды металлов, преимущественно железа, являющихся каталитическими центрами. Выщелачивание слабым раствором кислоты приводит к очистке поверхности и образованию друзовидной структуры с острыми призматическими гранями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Каталитический крекинг». Энциклопедия Британика, Encyclopædia Britannica, inc., Дата обращения: 18 сентября 2017 года.
2. Yusupova G. X., Bekturdiyev G. M., Mamatqulov N. N. Preparation of carriers for hurocleaning catalysts based on palygorsk clay // International Journal of advanced Research in Science, Engineering and Technology. India. 2019. Vol. 6. Issue 12. Pp. 12294-12298.
3. «Импортозамещение — это развитие национальной производственной базы и системы поставщиков». // «Сибирская нефть». 2016. №130. Интервью начальника департамента технологических партнерств и импортозамещения «Газпром нефти» Сергея Архипова / С. Архипов. [Электронный ресурс] https://www.grouphms.ru/press_center/publications/?PAGEN_1=4 (дата обращения 12.09.2022 г.).
4. Мезопористый диоксид кремния типа kit-5, модифицированный функциональными группами - синтез, характеристика и каталитическое применение: Международная конференция по промышленной химии. Izabela Nowak, Agata Wawrzynczak, Kinga Piasecka and Kinga Piotrowska. Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша. Тезисы научных трудов: Ind Chem. DOI: 10.4172/2469-9764.C1.002
5. Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России: Исследовательская группа «Инфомайн». 4 издание. М. : 2018.
6. Дорожная карта «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки». Опубл. 26 ноября 2010. Дорожная карта http://www.nanonewsnet.ru/files/dk_katalizatory_rus.pdf
7. Кианфар Э. Каталитические свойства наноматериалов и влияющие на них факторы. Изд.: MedDocs Publishers, США, 2020. URL: https://www.researchgate.net/publication/344401226_Catalytic_properties_of_nanomaterials_and_factors_affecting_it
8. Сайт НефтеМагнат. Глава V Каталитический крекинг. (Электронный ресурс) <https://www.neftemagnat.ru/>. (дата обращения 12.09.2022 г.)
9. Крылов И.О. Использование термоактивированного природного шунгитового сорбента для защиты водных бассейнов от техногенного воздействия нефтесодержащих сточных вод: автореф. дис. ... канд. тех. наук. М. : 2003. С. 21.
10. Крылов И. О., Луговская И. Г., Чистякова Н. И., Дубинчук В. Т. Поведение микропримесей при модифицировании шунгитовых сорбционных материалов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012. № 11. С. 114-120
11. Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice // Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Akron, Akron, OH 44325, USA. 2018, №8(10). P. 478; <https://doi.org/10.3390/catal8100478>. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/478/htm>
12. Луговская И. Г., Ануфриева С. И., Крылов И. О., Крылова А. В. Каталитические превращения н-гексана и смесей углеводородов на модифицированной шунгитовой породе // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 132-135.
13. Апробированные технологии бицеолитных катализаторов FCC в ОАО «Газпромнефть», опыт производства и эксплуатации. (Электронный ресурс): https://www.ctkeuro.ru/userfiles/docs/rss/2015/04_bbtcrusbbtc2015_gazprom_neft_omsk_refinery_serгей_gurievskikh_rus.pdf. (Дата обращения 12.09. 2022 г.)
14. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия в 2 ч. Часть 1, Основы катализа [Электронный ресурс]. https://www.studmed.ru/kulakova-i-i-lisichkin-g-v-kataliticheskaya-himiya-chast-1-osnovy-kataliza_1052c4e712c.html (дата обращения 02.09.2022 г.)
15. А. В. Абрамова [и др]. Кинетика и катализ. 2005. Т 46. №5. С. 801-812.

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Крылов Игорь Олегович, кандидат технических наук старший научный сотрудник, Лаборатория Комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) (Россия, 111020, Москва, Крюковский тупик, д.4), krylov_i@ipkonran.ru

Лавриненко Анатолий Афанасьевич

Доктор технических наук, заведующий лабораторией, Лаборатория Комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) (Россия, 111020, Москва, Крюковский тупик, 4), lavrin_a@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Крылов Игорь Олегович – постановка исследовательской задачи, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, написание текста.

Лавриненко Анатолий Афанасьевич – общее руководство проблематикой, научный менеджмент, обзор концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

INFLUENCE OF THE SURFACE STRUCTURE OF SHUNGITE ROCK ON ITS CATALYTIC PROPERTIES

Igor O. Krylov,
Anatoliy A. Lavrinenko

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences

*for correspondence: krylov_i@ipkonran.ru



Article info

Submitted:

15 September 2022

Approved after reviewing:

01 October 2022

Accepted for publication:

11 October 2022

Keywords: shungite rock, modification, catalytic properties, carbon, grain surface layer, active centers.

Abstract.

The article substantiates the reasons for the catalytic activity of shungite rock of the 3rd variety of the Zazhoginsky deposit in hydrocarbon conversion reactions associated with the structure of its initial surface after crushing, modified by high-temperature calcination in atmospheric air and leaching with a weak acid solution. The aspects of the structure affecting the catalytic activity and the varieties of catalytic active centers existing (available) in the initial shungite rock and arising in the process of modifications are shown. Experimental data proving the difference between the chemical and mineral composition of the newly formed surface during crushing and grinding, as well as as a result of modification by thermal and acidic methods, are presented. The change in the electron beam power during X-ray spectral fluorescence analysis made it possible to see the difference in the chemical composition of the deep layers of the studied samples of shungite rock and its modifications and surface. The methods of electron microscopic studies revealed a significant difference in the structural and textural features of the original shungite rock, thermomodified and modified, obtained by water-acid leaching. The catalytic activity of hydrocarbon conversion, which makes it possible to increase the octane number of motor fuel, is associated with the presence on the grain surface of an increased density of active centers, both of the initial shungite rock and its modifications differing in physicochemical properties.

For citation: Krylov I.O., Lavrinenko A.A. Influence of the surface structure of shungite rock on its catalytic properties. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 5(153):30-39. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-5-30-39

REFERENCES

1. «Catalytic cracking». Encyclopedia Britannica, Encyclopædia Britannica, inc., Accessed September 18, 2017.
2. Yusupova G.X., Bekturdiyev G.M., Mamatqulov N.N. Preparation of carriers for hurocleaning catalysts based on palygorsk clay. *International Journal of advanced Research in Science, Engineering and Technology*. 2019; 6(12):12294-12298.
3. Import substitution is the development of the national production base and supplier system. Siberian Oil Magazine, No. 130 (April 2016): Interview with Sergey Arkhipov, Head of the Department of Technological Partnerships and Import Substitution of Gazprom Neft / S. Arkhipov. [Electronic resource] https://www.grouphms.ru/press_center/publications/?PAGEN_1=4 (accessed 12.09.2022).
4. Mesoporous silica of KIT-5 type modified with functional groups - synthesis, characterization and catalytic application. International Conference on Industrial Chemistry. 2016, Izabela Nowak, Agata Wawrzynczak, Kinga Piasecka and Kinga Piotrowska. Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland. DOI: 10.4172/2469-9764.C1.002.
5. Overview of the refining catalysts market in Russia: Infomine Research Group. 4th edition. 2018. 168 p.
6. Roadmap «The use of nanotechnology in catalytic oil refining processes». Published by kur on November 26, 2010. Roadmap http://www.nanonewsnet.ru/files/dk_katalizatory_rus.pdf
7. Kianfar E. Catalytic properties of nanomaterials and factors affecting it. Publisher: MedDocs Publishers, USA, 2020: https://www.researchgate.net/publication/344401226_Catalytic_properties_of_nanomaterials_and_factors_affecting_it
8. The website of the oil magnate. Chapter V Catalytic cracking. (Electronic resource) <https://www.neftemagnat.ru/>. (accessed 12.09.2022)
9. Krylov I.O. The use of thermally activated natural shungite sorbent to protect water basins from man-made effects of oily wastewater: abstract. dis. ... Candidate of Technical Sciences: M.; 2003. P. 21.
10. Krylov I.O., Lugovskaya I.G., Chistyakova N.I., Dubinchuk V.T. Behavior of micro-admixtures during modification of shungite sorption materials. *Mining information and Analytical bulletin (scientific and Technical Journal)*. 2012; 11:114-120.
11. Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Akron, Akron, OH 44325, USA. 2018; 8(10):478. <https://doi.org/10.3390/catal8100478>. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/478>
12. Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I., Krylov I.O., Krylova A.V. Catalytic transformations of n-hexane and mixtures of hydrocarbons on modified shungite rock. *Petrochemistry*. 2010; 50(2):132-135.
13. Proven technologies of biceolite FCC catalysts in OAO Gazpromneft, production and operation experience. (Electronic resource): https://www.ctkeuro.ru/userfiles/docs/rss/2015/04_bbtc/rusbbtc2015_gazprom_neft_omsk_refinery_serгей_gurievsikh_rus.pdf. (Accessed 12.09. 2022)
14. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Catalytic chemistry in 2 h. Part 1, Fundamentals of catalysis. https://www.studmed.ru/kulakova-i-i-lisichkin-g-v-kataliticheskaya-himiya-chast-1-osnovy-kataliza_1052c4e712c.html (accessed 02.09.2022)
15. Abramova A.V. [et al.] *Kinetics and catalysis*. 2005; 46(5):801-812.

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Igor O. Krylov, C. Sc. in Engineering, Senior Research Scientist. Laboratory Complex processing of mineral raw materials of non-traditional, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences (ICEMR RAS) (4, Kryukovsky impasse, 111020, Moscow, Russia), krylov_i@ipkonran.ru

Anatoliy A. Lavrinenko, Dr. Sc. in Engineering, Head of the Laboratory, Laboratory Complex processing of mineral raw materials of non-traditional, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences (ICEMR RAS) (4, Kryukovsky impasse, 111020, Moscow, Russia), lavrin_a@mail.ru

Contribution of the authors:

Igor O. Krylov - research problem statement; review of relevant literature; conceptualization of research; analysis of experimental data; writing a text.

Anatoliy A. Lavrinenko - scientific management; conducting an experiment, conceptualization of research; drawing the conclusions; writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

