

Научная статья
УДК 66.092.094.25.097
doi: 10.17223/24135542/39/11

Влияние криогенных условий диспергирования молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе

Таисия Александровна Федущак¹, Михаил Александрович Уймин²,
Владислав Владимирович Майков³, Виталий Анатольевич Власов⁴,
Сергей Петрович Журавков⁵, Александр Владимирович Восмериков⁶

^{1, 5, 6} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

^{2, 3} Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{4, 5} Томский политехнический университет, Томск, Россия

⁶ Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ taina@ipc.tsc.ru

² uimin@imp.uran.ru

³ mvy141@rambler.ru

⁴ vivitan@tpu.ru

⁵ zhurusp@yandex.ru

⁶ pika@ipc.tsc.ru

Аннотация. Исследованы однокомпонентные наноразмерные порошки (НП) молибденита, приготовленные в криогенных условиях (77 К) в различных газовых средах, а также двухкомпонентные композиты на основе молибденита (MoS₂) в сочетании с газофазными нанопорошками кобальта (Co) и никеля (Ni) как катализическими промоторами, так и без них. Для получения новой серии образцов тонкому измельчению подвергался прежде всего моно-молибдендисульфид слоистой структуры в различных по химическому составу криогенных средах в сочетании с газофазными НП Co и Ni или без них. Для криообразцов НП были определены дисперсность, пористость, каталитическая активность в реакциях гидродесульфуризации дibenзотиофена (ДБТ), а также дизельных фракций (ДФ). Наиболее активные катализаторы, выявленные в ходе экспериментов, были использованы в процессе гидроочистки компонентов дизельных фракций. Выполнена оценка «ароматизирующей» и «гидрирующей» способностей протестированных образцов катализаторов. Показано, что привлечение криогенного подхода позволяет получить новые криокатализаторы с высоким уровнем гидродесульфурирующей способности как модельных S-, N-соединений, так и компонентов нативного сырья. Обсуждаются возможные взаимосвязи между конкретными характеристиками, которые были определены в ходе проведенных исследований приготовленных криообразцов и их каталитической активностью. Показано, что криокатализаторы, полученные на основе моно-молибдендисульфид слоистой структуры с микро и мезопористой структурой, характеризуются более высокой активностью и стабильностью в реакциях гидродесульфуризации ДБТ и дизельных фракций.

Ключевые слова: молибденит, нанопорошки, криогенное диспергирование, катализаторы, гидрообессеривание, дibenзотиофен, дизельные фракции

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР 121031200182-5).

Для цитирования: Федущак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Власов В.А., Журавков С.П., Восмериков А.В. Влияние криогенных условий диспергирования молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 147–152. doi: 10.17223/24135542/39/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/11

Influence of cryogenic conditions of molybdenite dispersion on the activity of massive sulfide catalysts based on it

Taisiya A. Fedushchak¹, Mikhail A. Uymin², Vladislav V. Maikov³, Vitaly A. Vlasov⁴, Sergey P. Zhuravkov⁵, Alexander V. Vosmerikov⁶

^{1, 5, 6} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

^{2, 3} M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

^{4, 5} Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

⁶ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ taina@ipc.tsc.ru

² uimin@imp.uran.ru.

³ mvv141@rambler.ru

⁴ vivitan@tpu.ru

⁵ zhurasp@yandex.ru

⁶ pika@ipc.tsc.ru

Abstract. Single-component nanoscale moly powders (NP) prepared under cryogenic conditions (77 K) in various gaseous media, as well as two-component composites based on moly (MoS₂), in combination with gas-phase cobalt (Co) and nickel (Ni) nanopowders, both with and without catalytic promoters, have been studied. To obtain a new series of samples, mono-molybdenum disulfide of a layered structure was subjected to fine grinding in cryogenic media of various chemical compositions, in combination with or without gas-phase NP Co and Ni. The dispersion, porosity, and catalytic activity in the hydrodesulfurization reactions of dibenzothiophene (DBT), as well as diesel fractions (DF), were determined for cryo-NP samples. The most active catalysts identified during the experiments were used in the process of hydrotreating components of diesel fractions. The "aromatizing" and "hydrogenating" abilities of the tested catalyst samples were evaluated. It is shown that using the cryogenic approach makes it possible to obtain new cryocatalysts with a high level of hydrodesulfurization ability of both model S-, N-compounds and components of native raw materials. Possible relationships between the specific characteristics that were determined during the studies of the prepared cryo-samples and their catalytic activity are discussed. It has been shown that cryo-catalysts based on a mono-molybdenum disulfide layered structure with a micro and mesoporous structure are characterized by higher activity and stability in the hydrodesulfurization reactions of DBT and diesel fractions.

Keywords: molybdenite, nanopowders, cryogenic dispersion, catalysts, hydrodesulfurization, dibenzothiophene, diesel fractions

Acknowledgments: The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Physics and Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (R&D 121031200182-5).

For citation: Fedushchak, T.A., Uymin, M.A., Maikov, V.V., Vlasov, V.A., Zhuravkov, S.P., Vosmerikov, A.V. Influence of cryogenic conditions of molybdenite dispersion on the activity of massive sulfide catalysts based on it. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 147–152. doi: 10.17223/24135542/39/11

Введение

Осуществляемый на современном мировом рынке этап перехода к ультранизкосернистым бензинам и дизельным топливам является беспрецедентным в истории топливной промышленности. Он сопровождается невиданным ранее развитием технологий глубокой и сверхглубокой очистки жидких фракций с привлечением новых катализаторов. Представленные результаты отражают продолжение экспериментального поиска получения новых массивных нанодисперсных катализитических систем на основе молибденита, прямым твердофазным способом с привлечением криогенного подхода (77 К) [1]. Во взаимосвязи обсуждаются их характеристики, активность в тестовой реакции и в процессе гидроочистки нативного дизельного сырья.

В области наноразмерных катализаторов перспективным оказался, как было показано нами ранее [2], криохимический подход. Прямой твердофазный метод измельчения молибденита (MoS_2) в криогенных условиях (77 К) в различных газовых средах (Ar, He, N_2 , H_2) привел к получению новых катализитических систем, обладающих уникальной каталитической активностью, высокой селективностью в твердофазных процессах гидроочистки. Недостаток – химическая деградация нанокатализаторов из-за образования на поверхности наночастиц лабильных S–O-сочинений, а также сравнительно низкие значения pH их водных нанодисперсий.

Цель данного исследования – расширение предпринятого ранее экспериментального поиска в области получения наноразмерных моно- и бикомпонентных (Co-, Ni-) массивных сульфидных катализаторов для прямого диспергирования товарного молибденита как размерного прекурсора активного компонента в криогенных условиях, при 77 К, а также исследование их структурных особенностей, дисперсности, пористости, дефектности, определение ароматизирующей способности совместно с реализацией гидродесульфирования дibenзотиофена (ДБТ) и нативных дизельных фракций.

Методы исследования

Одно- и двухкомпонентные криокатализаторы готовили в одну стадию механическим измельчением крупнодисперсного коммерческого порошка дисульфида молибдена MoS_2 (ДМИ-7; получен из минерала молибденита, содержание основного вещества 99,72%) в течение 7 ч в вертикальной вибрационной мельнице в криогенных условиях (77 К) при небольших ускорениях мелющих тел ($< 50 \text{ м/с}^2$), в преимущественном режиме сдвиговых

деформаций, в среде газообразных гелия (He), водорода (H₂), жидкого азота (N₂), а также твердого аргона (Ar). Механохимическое сочетание молибденита с газофазными нанопорошками (НП) Ni и Co (~ 21–26 нм) выполнено в среде твердого Ar (77 К). Физико-химические характеристики криообразцов контролировали методами рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр D8-Discovery, Bruker, Германия), седиментационного анализа (СА; дисковая центрифуга DC24000, CPS Instruments, США), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, фотоэлектронный спектрометр SPECS с использованием AlK_α-излучения), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2010, JEOL Ltd., Япония), температурно-программированного восстановления (хемосорбционный анализатор «Хемосорб», НЕОСИБ, Россия) и методом ДСК/ДТА/ТГ. Активность криокатализаторов оценивали по глубине их гидродесульфирующей, деазотирующей и гидрирующей способности относительно ДБТ, как модельного соединения, а также компонентов дизельных фракций.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты по крекирующей способности C–S-связи для НП-катализаторов в модельной реакции гидродесульфирования ДБТ как для однокомпонентных, так и для двухкомпонентных криогенных систем.

Таблица 1

Гидродесульфирующая способность крио-НП на ДБТ (S_{исх} = 500 ppm)

№	Катализатор, крио-НП	S _{ост} ppm,	Состав продуктов реакции, %					рН
			БФ	ЦГБ	ТГДБТ	БЦГ	БЦП	
1	Ar-Крио-MoS ₂	0...10	61,0	35,3	0	3,7	0	3,2
2	N ₂ -Крио-MoS ₂	36	71,8	18,2	0	0	2,9	6,9
3	H ₂ -Крио-MoS ₂	0...5	0	53,7	20,8	13,3	12,2	5,8
4	He-Крио-MoS ₂	80	38,0	62,0	0	0	0	5,1
5	Ni-Крио-MoS ₂	13	80,5	19,0	0	0,5	0	6,9
6	1Со-Крио-MoS ₂	0	93,0	7,0	0	0	0	7,0
7	2Со-Крио-MoS ₂ (воздух)	0	88,1	11,6	0	0,3	0	7,0
8	3Со-Крио-MoS ₂ (19 нм)	0	88,1	0	0	0	0	7,0

Как следует из данных табл. 1, выход бифенила (БФ), как реперного признака по склонности к разрыву C–S-связи в данном случае варьирует в широком диапазоне от 0 для H₂-Крио-MoS₂ как катализатора сравнения до 93% для 1Со-Крио-MoS₂. При этом присутствие воздуха в процессе МА-криоизмельчения не сказывается негативно на гидродесульфирующей способности катализатора 2Крио-Со-MoS₂ (см. табл. 1, образец 7). Присутствия серы в конечных гидросульфуризатах не обнаружено, кроме неожиданно высокого содержания остаточной серы (13 ppm) для Ni-содержащего катализатора. Следует также отметить, что для НП-Н₂O-сусpenзий значения рН не являются прогностическим признаком проявления катализитической активности (см. табл. 1, значения рН).

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, Ni-содержащие катализитические системы так же, как и в модельной реакции (см. табл. 1),

демонстрируют более низкую катализическую способность относительно удаления серы, чем Со-содержащие катализические системы в процессе гидроочистки дизельных фракций ДФ-1 и ДФ-2.

Таблица 2

**Гидродесульфирующая и деазотирующая способность крио-НП
для дизельных фракций ДФ-1 и ДФ-2**

№	Крио-катализатор	Исходное содержание серы, ppm	Остаточное содержание серы, ppm	Остаточное содержание азота, ppm
				ДФ-1 с содержанием серы S = 3 000 ppm
1	1Co/MoS ₂	500	0	0
2	3Co/MoS ₂	500	0	—
3	Ni/MoS ₂	500	69	105
Товарная прямогонная дизельная фракция ** ДФ-2с содержанием серы S = 22380 ppm				
3.1	1Co/MoS ₂	500	0	0
5.1	Ni/MoS ₂	500	43	25

Примечание. ДФ-1 – товарная смесь прямогонной дизельной фракции (90%) и фракции катрекинга (10%) с Рязанского НПЗ (S = 3 000 ppm). Исходное содержание серы в ДФ-2 дизельной фракции (с Омского НПЗ) = 22 380 ppm, азота – 184 ppm. Знак «–» соответствует отсутствию данных

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования криогенного подхода в процессе приготовления катализаторов гидробессеривания как для модельных, так и для нативных S-содержащих субстратов. Вопросы различия в активности Со- и Ni-промотированных систем, включая их деазотирующую способность, структуру активных центров, механизмы действия, а также вопросы подходов к многократному циклическому использованию наноразмерных катализаторов в зависимости от НП-промотора (Со или Ni) будут являться предметом дальнейших исследований.

Список источников

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1, № 1. С. 3–18.
2. Федущак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Журавков С.П., Власов В.А., Просвирин И.П., Репьев Н.А., Коган В.М. Криогенное диспергирование молибденита как метод повышения активности массивных катализаторов на его основе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 5. С. 1156–1164.

References

1. Khadzhiev S.N. Nanogeterogennyy kataliz: opredeleniye, sostoyaniye i perspektivy issledovaniy (obzor) [Nanoheterogeneous catalysis: definition, state and research prospects (review)]. *Nanoheterogeneous Catalysis*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 3–18.
2. Fedushchak T.A., Uymin M.A., Maikov V.V., Zhuravkov S.P., Vlasov V.A., Prosvirin I.P., Repyev N.A., Kogan V.M. Kriogennoye dispersirovaniye molibdenita kak metod povysheniya aktivnosti massivnykh katalizatorov na yego osnove [Cryogenic dispersion of molybdenite as a method for increasing the activity of bulk catalysts based on it]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2024. Vol. 73. No. 5. P. 1156–1164.

Сведения об авторах:

Федущак Таисия Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Уймин Михаил Александрович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией прикладного магнетизма Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия). E-mail: uimin@imp.uran.ru.

Майков Владислав Владимирович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории прикладного магнетизма Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия). E-mail: mvv141@rambler.ru

Власов Виталий Анатольевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ИШФВП) Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: vivitan@tpu.ru

Журавков Сергей Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий (ИЯТШ) Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: zhursp@yandex.ru.

Восмериков Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Feduschak Taisiya A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher in Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Uimin Mikhail A. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Head of Laboratory of Applied Magnetism, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: uimin@imp.uran.ru

Maykov Vladislav V. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher in Laboratory of Applied Magnetism, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: mvv141@rambler.ru

Vlasov Vitaly A. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher in Problematic Scientific Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors at the Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vivitan@tpu.ru

Zhuravkov Sergey P. – Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Associate Professor at the Department of Nuclear Fuel Cycle at the Engineering School of Nuclear Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zhursp@yandex.ru

Vosmerikov Alexander V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Head of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 01.10.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 01.10.2025; accepted for publication 07.11.2025*