

## ГИДРОКОНВЕРСИЯ *n*-ГЕКСАДЕКАНА НА СУЛЬФИДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА В СЫРЬЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 2021 г. Н. А. Виноградов<sup>1</sup>, М. И. Рубцова<sup>2</sup>, А. П. Глозов<sup>2</sup>, Н. В. Точилин<sup>1</sup>,  
В. А. Винокуров<sup>2</sup>, А. А. Пимерзин<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: al.pimerzin@gmail.com

Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.

После доработки 7 апреля 2021 г.

Принята к публикации 1 июня 2021 г.

Синтезированы бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, определены их физико-химические характеристики и исследованы каталитические свойства в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана. В качестве кислотных компонентов катализаторов исследованы цеолиты ZSM-5, Beta и NH<sub>4</sub>NaY. Установлено, что наибольшей селективностью в реакции изомеризации обладает сульфидный катализатор, содержащий цеолит NH<sub>4</sub>NaY. С целью управления селективностью протекания реакций крекинга и изомеризации исследовано влияние присутствия азотистых оснований в сырье процесса.

**Ключевые слова:** бифункциональные катализаторы, сульфидные катализаторы, композитные носители, линейные алканы, гидроконверсия, цеолиты

**DOI:** 10.31857/S0028242121040055

Реакции гидропревращения линейных алканов заложены в основу важнейших процессов нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, например, процесс гидроизомеризации *n*-алканов легких бензиновых фракций в соответствующие разветвленные формы способствует повышению октанового числа прямогонных бензинов, а также позволяет улучшать низкотемпературные свойства дизельных топлив и углеводородных основ смазочных материалов [1–3].

В последние годы наблюдается постоянное увеличение потребления дизельного топлива, особенно в условиях холодного климата [4]. Производство топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами основано на нескольких технологических приемах и каталитических процессах. Одним из наиболее распространенных приемов является облегчение фракционного состава. Это позволя-

ет не вовлекать в товарные топлива высокомолекулярные углеводороды, но сокращает сырьевую базу производства. Применение каталитических процессов, с этой точки зрения, является более эффективным. Селективный гидрокрекинг приводит к образованию двух молекул меньшего размера из длинноцепочечного *n*-алкана, что обеспечивает снижение температур помутнения и застывания [5]. Улучшение низкотемпературных свойства перерабатываемого сырья в процессе гидроизомеризации осуществляется за счет изменения конфигурации углеродного скелета длинноцепочечных линейных алканов с образованием разветвленных изомеров [6]. И в том и в другом случае, в процессе каталитической гидроконверсии снижается содержание парафиновых углеводородов в сырье [7, 8]. При этом путь гидроизомеризации позволяет сохранить больший выход дизельного топлива с

улучшенными низкотемпературными свойствами и минимизировать выход углеводородных газов.

В промышленных катализаторах гидродепарафинизации и гидроизомеризации, как правило, в качестве гидрирующих компонентов используются дорогостоящие металлы платиновой группы, а в качестве кислотных – силикоалюмофосфаты [9–11]. Однако, катализаторы на основе благородных металлов обладают крайне низкой устойчивостью к каталитическим ядам, в частности, к серо-содержащим соединениям [12]. По этой причине активно развивается направление катализаторов без благородных металлов, более устойчивых к ядам. Так, например, сульфиды переходных металлов широко используются в катализаторах гидроочистки и способны обеспечивать достаточную каталитическую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования при значительно меньшей, нежели у благородных металлов, стоимости [13–15].

Различные типы цеолитов, оксидов циркония, природных глин и мезопористых алюмосиликатов применяются в качестве кислотных компонентов бифункциональных катализаторов [16–18]. Лучше всего в реакциях гидроизомеризации проявляют себя силикоалюмофосфаты типа SAPO-11 [19]. Однако, в некоторых случаях, помимо изомеризирующей функции полезна и крекирующая функция катализатора, например для корректировки фракционного состава получаемого гидрогенизата с одновременным повышением выхода бензина при переработке утяжеленного сырья [20, 21]. С целью управления селективностью процесса гидроконверсии изучены различные подходы, например изменение количества гидрирующих активных центров [22], типа гидрирующего компонента [23], изменение кислотного компонента, количества и типа используемого цеолита [24–27]. Использование цеолитсодержащих катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, как правило, приводит к преимущественному протеканию реакций крекинга [28, 29].

В работах [12, 30, 31] показано преимущественное снижение крекирующей активности бифункциональных катализаторов на основе благородных металлов в присутствии азотсодержащих молекул в сырье. Соответственно переработка азотсодержащего сырья или применение азотсодержащих добавок к подготовленному сырью может позволить управлять селективностью процесса гидро-

конверсии. Такой подход ещё недостаточно изучен применительно к бифункциональным катализаторам на основе сульфидов переходных металлов и представляет, как научный, так и промышленный интерес.

Цель данной работы – синтез и изучение катализаторов на основе сравнительно более дешевых сульфидов и цеолитов типа ZSM-5, Beta и Y в реакции гидроконверсии *n*-гексадекана с целью определения возможности управления селективностью процесса путем добавления азотсодержащих соединений в сырье.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кислотных добавок были выбраны широко используемые коммерческие образцы цеолитов NH<sub>4</sub>NaY (Si/Al = 2.5), Beta (Si/Al = 30), ZSM-5 (Si/Al = 30). Композитные носители для катализаторов в виде гранул диаметром 1 мм и длиной 2 мм были приготовлены в экструдере с использованием в качестве связующего псевдобемита компании Sasol и азотной кислоты как пептизирующего агента. Экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч. После прокаливания композитный носитель содержал 40 мас. % NH<sub>4</sub>NaY, Beta или ZSM-5 и 60 мас. % γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CoMo-катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости раствором предшественников активных компонентов: фосфорномолибденовой кислотой (H<sub>3</sub>PМо<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·18H<sub>2</sub>O), кобальтом углекислым основным водным (CoCO<sub>3</sub>·*m*Co(OH)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O) и лимонной кислотой квалификации «х. ч». Метод синтеза описан в [32]. После пропитки образцы сушили при температурах 60, 80°C по 2 ч и 110°C 6 ч. Расчетное содержание оксида молибдена(VI) в катализаторах составляло 15 мас. %, кобальта(II) – 3.5 мас. %. Содержание активных металлов было выбрано на основе опубликованных литературных данных и результатов собственных исследований [14, 33, 34]. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS Shimadzu.

Текстурные характеристики композитных носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome

Autosorb-1. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении  $p/p_0 = 0.05-0.3$ . Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Характеристики микропор оценивались с помощью метода  $t$ -plot.

Кислотные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Исследование состояло из трех этапов. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре  $120^\circ\text{C}$  в токе гелия в течение 5 ч (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10 об. %  $\text{NH}_3$  в гелии (скорость потока газа  $30\text{ см}_3\cdot\text{мин}^{-1}$ ) при температуре  $60^\circ\text{C}$  (скорость подъема температуры  $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) в течение 30 мин, затем проводили удаление химически не связанного  $\text{NH}_3$  при температуре  $60^\circ\text{C}$  в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию  $\text{NH}_3$  в токе гелия с подъемом температуры до  $750^\circ\text{C}$  (скорость подъема температуры  $8^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и выдержкой в течение 45 мин.

Каталитические свойства бифункциональных катализаторов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В изотермическую область реактора загружали  $1.5\text{ см}^3$  частиц катализатора размером  $0.25-0.50\text{ мм}$ . СоМо-катализаторы сульфидировали газозаводно при  $400^\circ\text{C}$  и 1 МПа в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (10/90 об. %) в течение 4 ч. В качестве модельного сырья для оценки характеристик гидроизомеризации использовали смесь  $n$ -гексадекана (3 мас. %) в  $n$ -гептане. В условиях некаталитической обработки, выбранные субстраты химическим превращением не подвергались. Каталитическую активность исследовали при следующих условиях: температурный интервал  $280-360^\circ\text{C}$ , 1.5 МПа  $\text{H}_2$ , объемная скорость подачи сырья (ОСПС)  $1-3\text{ ч}^{-1}$  и объемное отношение  $\text{H}_2$  к сырью 150 нл/л.

Состав жидких продуктов в образцах, отобранных каждые 1 ч, определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и  $30\text{ м} \times 0.5\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$  неполярной колонкой OV-101 (неподвижная фаза – диметилполисилоксан). Условия анализа: температура детектора  $250^\circ\text{C}$ , температура

испарителя  $250^\circ\text{C}$ ; температурная программа: изотерма 2 мин при  $110^\circ\text{C}$ , затем нагрев со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $250^\circ\text{C}$ . Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость – 30 см/с. Для получения конверсии в стационарном режиме процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч при постоянных условиях.

Идентификацию продуктов выполняли на газовом хроматографе с квадрупольным масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010, снабженном  $100\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$  неполярной колонкой Agilent DB-Petro (неподвижная фаза – диметилполисилоксан). Температура испарителя –  $250^\circ\text{C}$ , температура детектора –  $200^\circ\text{C}$ ; температурная программа: изотерма 10 мин при  $140^\circ\text{C}$ , затем нагрев со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $290^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой 20 мин (изотерма). Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость – 30 см/сек.

Конверсию и селективность изомеризации рассчитывали с использованием следующих уравнений:

$$X_{\text{iso}} = \frac{\text{изо-гексадеканы}}{\text{начальное содержание } n\text{-гексадекана}},$$

$$Sel_{\text{iso}} = \frac{\text{изо-гексадеканы}}{\text{превращенный } n\text{-гексадекан}}.$$

Константу скорости реакции гидроизомеризации определяли по уравнению:

$$k_{\text{iso}} = -\frac{F}{m} \ln(1 - X_{\text{iso}}),$$

где  $k_{\text{iso}}$  – константа реакции псевдопервого порядка для гидроизомеризации  $n$ -гексадекана ( $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ );  $X_{\text{iso}}$  – представляет собой конверсию (%)  $n$ -гексадекана в изомеры  $\text{C}_{16}$ ;  $F$  – поток реагента ( $n$ -гексадекана) ( $\text{моль}/\text{ч}$ ),  $m$  – навеска катализатора (г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 1. Катализаторы, содержащие в качестве кислотных добавок цеолиты Beta и ZSM-5, показывают высокую крекирующую активность при практически полном отсутствии продуктов изомеризации. Во всем диапазоне исследованных температур от  $280$  до  $320^\circ\text{C}$  глубина крекинга гек-

**Таблица 1.** Результаты каталитических испытаний в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана<sup>a</sup>

Катализатор	Конверсия	280°C	300°C	320°C
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Beta(40%)	$x_{iso}$	<3	<3	<3
	$x_{cr}$	>95	>95	>95
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM-5(40%)	$x_{iso}$	3	3	3
	$x_{cr}$	>95	>95	>95
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM-5(5%)	$x_{iso}$	<3	3	3
	$x_{cr}$	30	66	>95
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NaY(40%)	$x_{iso}$	<3	5	9
	$x_{cr}$	10	19	27

<sup>a</sup> При 1.5 МПа H<sub>2</sub>, ОСПС 1 ч<sup>-1</sup> и объемном отношении H<sub>2</sub> к сырью 150 нл/л.

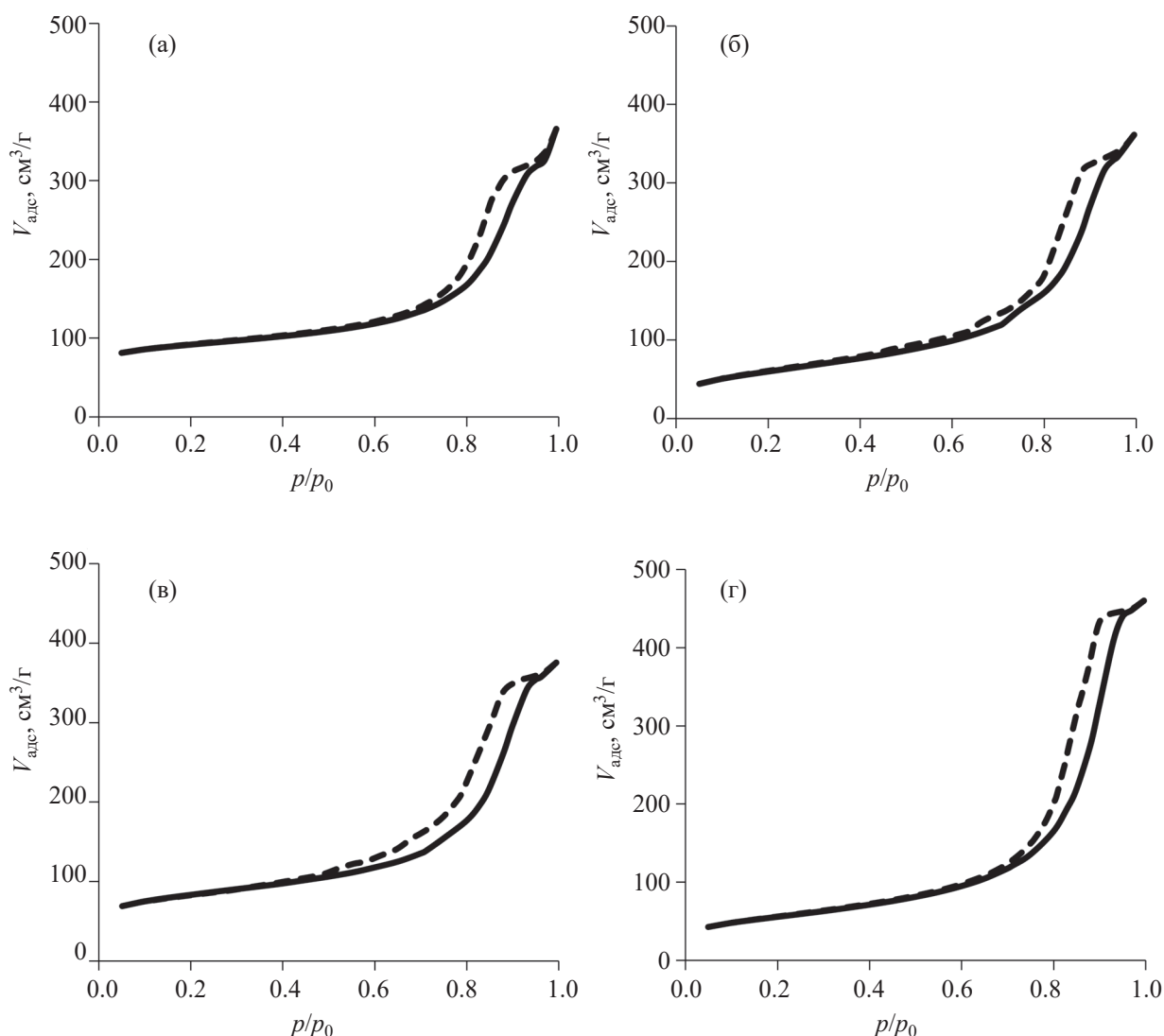
**Таблица 2.** Текстульные характеристики носителей катализаторов и использованных цеолитных добавок

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D$ , нм	$S_{микро}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NaY(40%)	293	0.489	12	143	0.073
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Beta(40%)	282	0.525	12	109	0.057
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM-5(40%)	276	0.542	12	92	0.046
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM-5(5%)	195	0.728	12	–	–
NH <sub>4</sub> NaY	703	0.357	–	690	0.360
Beta	483	0.315	–	380	0.198
ZSM-5	253	0.156	–	236	0.122

садекана составляла более 95%. Данные катализаторы, могут найти свое применение в переработке тяжелого сырья с целью получения дополнительных количеств легких компонентов товарной продукции.

С целью снижения скорости протекания реакций крекинга и повышения селективности процесса изомеризации был приготовлен катализатор с меньшим содержанием кислотной добавки (ZSM-5) 5 мас. %: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5(5%), т.к. за реакции крекинга отвечают кислотные центры катализатора. Однако, добиться заметного повышения селективности изомеризации с помощью снижения содержания ZSM-5 в катализаторе не удалось. Маршрут крекинга преобладает в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана на CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5(5%) катализаторе. Достичь достаточно высокой селективности изомеризации при умеренной крекирующей активности удалось лишь при использовании катализатора на основе цеолита NH<sub>4</sub>NaY. Проявляя меньшую интегральную активность, при 320°C катализатор обеспечил глубину изомеризации порядка 10%, в то время как крекинг не превышал 30%. Различия в каталитических свойствах катализаторов напрямую связаны с их физико-химическими свойствами.

На рис. 1 показаны изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для полученных композитных носителей. Построенные кривые соответствуют изотермам IV типа, характерным для мезопористых материалов. Петли гистерезиса типа H3 указывают на щелевидные поры характерные для мезопористого оксида алюминия [35]. Текстульные характеристики полученных образцов представлены в табл. 2. Все полученные образцы обладают одинаковым размером мезопор – около 12 нм, характерным для оксида алюминия, полученного из псевдобемита, что указывает на воспроизводимость условий приготовления. Образцы, содержащие по 40 мас. % цеолитной добавки, имеют площади и объемы микропор, соответствующие текстурным характеристикам исходных цеолитов, также представленных в табл. 2. Наибольшей площадью удельной поверхности и объемом микропор обладает образец, содержащий цеолит NH<sub>4</sub>NaY. Образец содержащий 5 мас. % цеолита ZSM-5 по текстурным характеристикам наиболее близок к обычному мезопористому  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с малым содержанием добавки и ограничениями метода t-plot [36]. В целом, существенных различий в текстурных свойствах полученных носителей нет.



**Рис. 1.** Кривые адсорбции–десорбции азота при 77 К для носителей: (а)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}(40\%)$ , (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}(40\%)$ , (в)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}(40\%)$ , (г)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}(5\%)$ . Сплошная кривая – адсорбция, пунктир – десорбция.

На рис. 2 показаны кривые ТПД  $\text{NH}_3$  полученных носителей. На всех кривых можно выделить три области с максимумами около 220, 450 и 700°C, соответствующие кислотным центрам разной силы. Количественная оценка кислотных свойств, полученных образцов представлена в табл. 3. Все образцы носителей имеют близкие значения суммарной общей кислотности, кроме, ожидаемо, образца, содержащего меньшее количество цеолитной добавки. Образцы, содержащие цеолит ZSM-5, при этом, характеризуются большим числом среднетемпературных кислотных центров.

Высокая крекирующая активность катализаторов, содержащих цеолиты Beta и ZSM-5, может быть объяснена высокой кислотностью используемых цеолитов и малыми размерами микропор, вызывающими, диффузионные ограничения внутри цеолитного кристалла, обеспечивая большее время контакта молекул субстрата с кислотными центрами крекинга [10, 37, 38]. Снижение количества цеолитной добавки не приводит к значительному увеличению селективности по отношению к реакции изомеризации, поскольку число среднетемпературных центров, способствующих протеканию

реакций крекинга снижается незначительно. При этом суммарная кислотность носителя с меньшим количеством цеолита снижается не пропорционально количеству вводимой добавки. Это может быть связано с более эффективным распределением малого количества цеолитной добавки с образованием дополнительных кислотных центров при взаимодействии цеолита и связующего [39, 40].

Относительно высокая селективность реакции изомеризации при умеренной крекирующей активности в присутствии катализатора на основе цеолита  $\text{NH}_4\text{NaY}$  (табл. 4) может быть связана с его умеренной кислотностью, представленной в равной степени кислотными центрами Льюиса и Бренстеда, что способствует протеканию реакции гидроизомеризации [41, 42]. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с линейным уравнением реакции первого порядка (рис. 3). Наблюдаемая константа скорости реакции изомеризации для катализатора на основе цеолита  $\text{NH}_4\text{NaY}$  составила  $4.74 \times 10^5$  моль/(г·ч) при  $360^\circ\text{C}$  при селективности 30%.

С целью повышения селективности гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии синтезированного катализатора на основе  $\text{NH}_4\text{NaY}$  были проведены исследования влияния присутствия

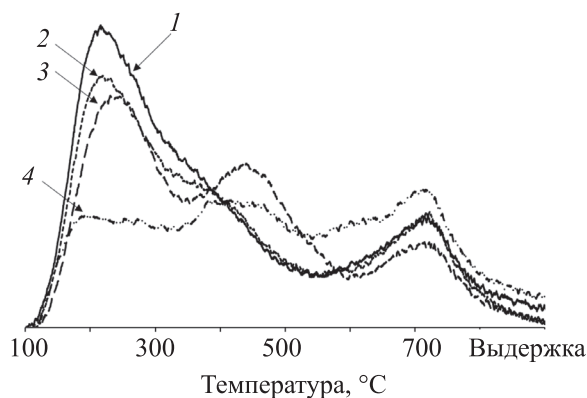


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака для носителей: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}$ (40%), 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}$ (40%), 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (40%), 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (5%).

азотосодержащих соединений в сырье процесса. В качестве источника азота использовали хинолин из расчета концентрации азота в сырье 50 и 150 ppm. Также стоит отметить, что хинолин в гидрогенизатах отсутствовал. Присутствие азота в сырье в количестве 50 ppm приводит к снижению почти на порядок скорости протекания реакций крекинга с  $1.12 \times 10^4$  моль/(г·ч) до  $1.57 \times 10^5$  моль/(г·ч) при  $360^\circ\text{C}$  (рис. 4). Это связано с тем, что хинолин в условиях эксперимента адсорбируется преимуще-

Таблица 3. Кислотные характеристики синтезированных носителей<sup>a</sup>

Образец	Кислотность по данным ТПД $\text{NH}_3$ , мкмоль·г <sup>-1</sup>			
	НТ	СТ	ВТ	сумма
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}$ (40%)	589	370	353	1312
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}$ (40%)	544	360	372	1276
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (40%)	490	495	250	1235
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (5%)	254	361	440	1055

<sup>a</sup> НТ – низкотемпературные кислотные центры (100–300°C), СТ – среднетемпературные (300–600°C), ВТ – высокотемпературные (600–750°C).

Таблица 4. Результаты испытаний катализатора на основе цеолита  $\text{NH}_4\text{NaY}$  в гидроконверсии сырья в присутствии азотосодержащих соединений<sup>a</sup>

Температура, °C	320	340	360	340	360	360
Азота в сырье, ppm	–	–	–	50	50	150
Степень превращения, (%) в реакциях:						
– изомеризации	9	13	18	8	11	5
– крекинга	27	37	44	4	9	5
$SeI_{iso}$ , %	19	26	29	67	55	50

<sup>a</sup> При 1.5 МПа  $\text{H}_2$ , ОСПС 1 ч<sup>-1</sup> и объемном отношении  $\text{H}_2$  к сырью 150 нл/л.

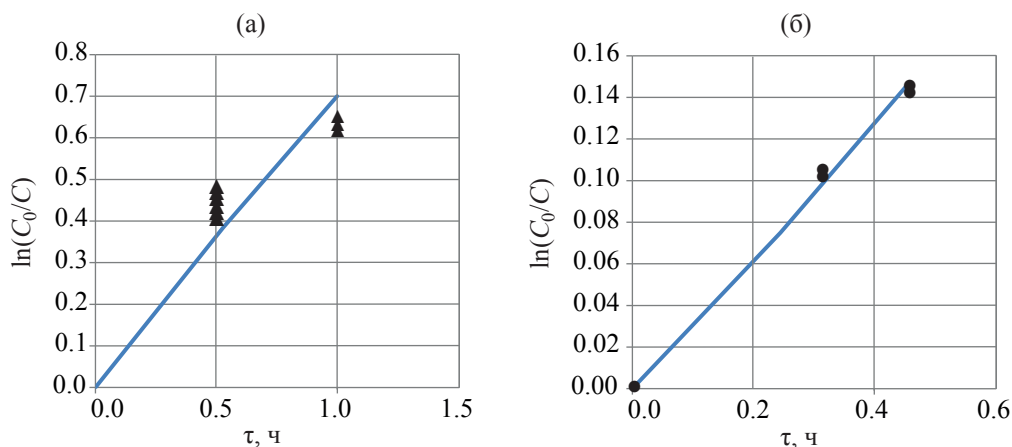


Рис. 3. Линейная зависимость между концентрацией *n*-гексадекана и условным временем контакта для реакции гидрокрекинга (а) и гидроизомеризации (б).

ственно на сильных кислотных центрах, способствующих реакции крекинга [43]. При этом скорость реакции гидроизомеризации снижается, что приводит к увеличению селективности изомеризации почти в три раза (с 23 до 61%). Положительный эффект ингибирования может быть связан с тем, что при подавлении части кислотных центров достигается оптимальное для протекания реакции гидроизомеризации соотношение кислотных центров и центров гидрирования [44]. при увеличении количества азота в сырье до 150 ppm наблюдается значительное подавление и реакции изомеризации, в результате адсорбции азотистых оснований и на более слабых кислотных центрах.

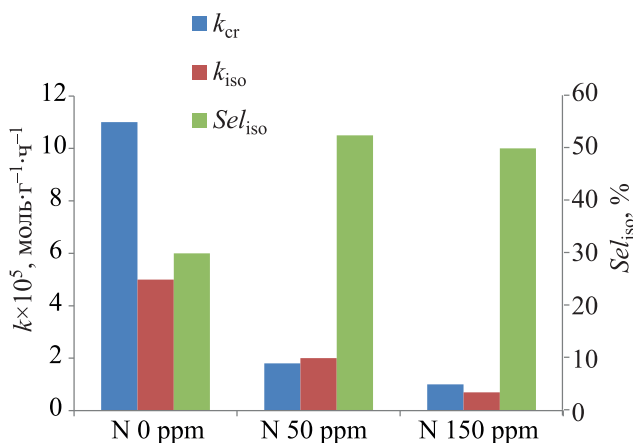


Рис. 4. Зависимость селективности реакции гидроизомеризации, скорости гидрокрекинга и гидроизомеризации от количества введенного в сырье хинолина.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы на основе сульфидов переходных металлов с различным кислотным цеолитным компонентом и его содержанием. Синтезированные материалы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и ТПД аммиака. Каталитическая активность синтезированных образцов была исследована в реакциях гидроконверсии *n*-гексадекана.

В процессе гидроконверсии гексадекана на сульфидных катализаторах, содержащих цеолиты Beta и ZSM-5 наблюдается преобладание реакций крекинга в виду высокой крекирующей активности, вызванной большим количеством сильных кислотных центров и малым размером микропор, используемых цеолитов. Снижение доли цеолитного компонента до 5 мас. % не оказывает существенного влияния на селективность химических превращений *n*-гексадекана в исследованном диапазоне температур. Бифункциональные каталитические композиции на основе цеолитов типа Beta и ZSM-5 могут быть рекомендованы для решения задач переработки утяжеленного сырья с целью получения дополнительного количества легких компонентов.

Относительно высокой (до 30%) селективности реакции гидроизомеризации, при умеренной крекирующей активности удалось добиться при использовании катализатора на основе цеолита

$\text{NH}_4\text{NaY}$ , что связано с большим размером микропор и умеренной кислотностью используемой добавки. Бифункциональная каталитическая композиция на основе цеолитов типа  $\text{NH}_4\text{NaY}$  и сульфидов переходных металлов, после дополнительной оптимизации, может быть рекомендована в качестве катализатора гидроизомеризации и легкого гидрокрекинга среднедистиллятных фракций с целью улучшения низкотемпературных свойств.

Контролируемое введение азотистых оснований в сырье позволяет, в некоторой степени, управлять селективностью в реакциях гидроизомеризации/гидрокрекинга за счет ингибирования кислотных центров катализатора. В работе показана эффективность такого подхода при использовании сульфидных бифункциональных катализаторов. Введение небольших количеств (50 ppm) азота в виде хинолина позволило увеличить селективность реакции гидроизомеризации с 30 до 60%, при незначительном снижении наблюдаемой скорости реакции.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Виноградов Николай Александрович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3048-8495>

Глотов Александр Павлович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Точилин Николай Викторович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3757-9135>

Винокуров Владимир Арнольдович, г.н.с., д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

Пимерзин Алексей Андреевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании Sasol (Германия) за предоставленный образец порошка псевдобемита.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00293).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes // *Catal. Rev.* 2007. V. 49. № 1. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
2. *Weyda H., Köhler E.* Modern refining concepts: An update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // *Catal. Today.* 2003. V. 81. № 1. P. 51–55. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00101-9)
3. *Konnov S.V., Monakhova Y.V., Knyazeva E.E., Yushchenko V.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I.* Hydroisomerization of *n*-octane on platinum-containing micro-mesoporous molecular sieves // *Petrol. Chemistry.* 2009. V. 49. № 1. P. 79–85. <https://doi.org/10.1134/S0965544109010149>
4. *Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А. Мисько О.М.* Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками // *Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний.* 2013. V. 12. P. 3–7.
5. *Onishchenko M.I., Maksimov A.L.* Activity of supported and in situ synthesized beta zeolite catalysts in the hydrocracking of vacuum gas oil // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. № 8. P. 651–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080194>
6. *Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Baranova S. V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A.* Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 3. P. 151–156. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091>
7. *Rezgui Y., Guemini M.* Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for *n*-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel-tungsten supported on silica-alumina catalysts // *Appl. Catal.* 2005. V. 282. № 1–2. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.044>
8. *Chavarría J.C., Ramírez J., González H., Baltanas M.A.* Modelling of *n*-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/H $\beta$ -alumina Bifunctional catalyst, using the single event concept // *Catalysis Today.* 2004. V. 98. № 1–2 Spec. iss. P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.03>



9. *Guisnet M.* "Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // *Catal. Today*. 2013. V. 218–219. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028>
10. *Weitkamp J., Jacobs P.A., Martens J.A.* Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 *n*-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite // *Appl. Catal.* 1983. V. 8. № 1. P. 123–141. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80058-X)
11. *Martens G.G., Marin G.B., Martens J.A., Jacobs P.A., Baron G.V.* A fundamental kinetic model for hydrocracking of C8 to C12 alkanes on Pt/US-Y zeolites // *J. Catal.* 2000. V. 195. № 2. P. 253–267. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2993>
12. *Galperin L.B.* Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur and nitrogen compounds // *Appl. Catal.* 2001. V. 209. № 1–2. P. 257–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00759-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00759-6)
13. *Pimerzin A.A., Nikul'Shin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A.* Effect of surface modification of the support of hydrotreating catalysts with transition metal oxides (sulfides) on their catalytic properties // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 4. P. 245–254. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030067>
14. *Pimerzin A.A., Roganov A.A., Verevkin S.P., Konnova M.E., Pilshchikov V.A., Pimerzin A.A.* Bifunctional catalysts with noble metals on composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SAPO-11 carrier and their comparison with CoMoS one in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.034>
15. *Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A.* Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catal. Today*. 2020. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
16. *Glotov A., Stytsenko V., Artemova M., Kotelev M., Ivanov E., Gushchin P., Vinokurov V.* Hydroconversion of aromatic hydrocarbons over bimetallic catalysts // *catalysts*. MDPI. 2019. V. 9. № 4. P. 384–396. <https://doi.org/10.3390/catal9040384>
17. *Zhu S., Liu S., Zhang H., Lü E., Ren J.* Investigation of synthesis and hydroisomerization performance of SAPO-11/Beta composite molecular sieve // *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. Science Press*. 2014. V. 35. № 10. P. 1676–1686. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60133-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60133-9)
18. *Smolnikov M.D., Dzhikiya O.V., Zatolokina E.V., Kir'Yanov D.I., Belyi A.S.* Isomerization of *n*-hexane over bifunctional Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. № 6. P. 473–480. <https://doi.org/10.1134/S096554410906005X>
19. *Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 481. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
20. *Lian Z., Yang C., Shi L., Meng X., Liu N., Yang Y., Wang X.* Non-hydrocracking of diesel over hierarchical HZSM-5 zeolite to produce gasoline // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. № 12. P. 4587–4598. <https://doi.org/10.1002/aoc.4587>
21. *Meng X., Lian Z., Wang X., Shi L., Liu N.* Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel // *Fuel*. 2020. V. 270. P. 117426–117435. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117426>
22. *Regali F., Liotta L.F., Venezia A.M., Montes V., Boutonnet M., Järås S.* Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of *n*-hexadecane // *Catal. Today*. 2014. V. 223. P. 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.028>
23. *Kinger G., Vinek H.* *n*-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 218. № 1–2. P. 139–149. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00629-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00629-9)
24. *Maesen T.L.M., Schenk M., Vlught T.J.H., De Jonge J.P., Smit B.* The shape selectivity of paraffin hydroconversion on TON-, MTT-, and AEL-type sieves // *J. Catal.* 1999. V. 188. № 2. P. 403–412. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2673>
25. *Corma A., Martinez A., Pergher S., Peratello S., Perego C., Bellusi G.* Hydrocracking-hydroisomerization of *n*-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter // *Appl. Catal. A*. 1997. V. 152. № 1. P. 107–125. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00338-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00338-9)
26. *Zhang W., Smirniotis P.G.* Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for *n*-octane hydroisomerization and hydrocracking // *J. Catal.* 1999. V. 182. № 2. P. 400–416. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2337>
27. *Calemma V., Peratello S., Perego C.* Hydroisomerization and hydrocracking of long chain *n*-alkanes on Pt/amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Appl. Catal.* 2000. V. 190. № 1–2. P. 207–218. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00292-6)
28. *Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Y., Paukshtis E.A., Golubev I.S., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* Influence of USY zeolite recrystallization on physicochemical properties and catalytic performance of NiMo/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrocracking catalysts // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.003>
29. *Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O. V., Pereyma V.Y., Gerasimov E.Y., Do-*

- bryakova I. V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization // *Catal. Today*. 2018. V. 305. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.048>
30. *Lee S.W., Ihm S.K.* Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // *Fuel*. 2014. V. 134. P. 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.068>
31. *Galperin L.B.* Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur and nitrogen // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130 A. P. 257–262. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80966-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80966-0)
32. *Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A.* Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using Co<sub>2</sub>Mo 10-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 152–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.014>
33. *Pimerzin A.A., Savinov A.A., Ishutenko D.I., Verevkin S.P., Pimerzin A.A.* Isomerization of Linear Paraffin Hydrocarbons in the Presence of Sulfide CoMo and NiW Catalysts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SAPO-11 Support // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 12. P. 1772–1779. <https://doi.org/10.1134/S1070427219120198>
34. *Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V., Pimerzin A.* Transition metal sulfides- and noble metal-based catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization: A Study of Poisons Tolerance // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 6. P. 594. <https://doi.org/10.3390/catal10060594>
35. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
36. *Lippens B.C., de Boer J.H.* Studies on pore systems in catalysts. V. The t-method // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 3. P. 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
37. *Dik P.P., Danilova I.G., Golubev I.S., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bok T.O., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of zeolite properties // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 178–190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.012>
38. *Vu X.H., Armbruster U., Martin A.* Catalysts micro/mesoporous zeolitic composites: recent developments in synthesis and catalytic applications // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 12. P. 183–206. <https://doi.org/10.3390/catal6120183>
39. *Whiting G.T., Meirer F., Mertens M.M., Bons A.-J., Weiss B.M., Stevens P.A., de Smit E., Weckhuysen B.M.* Binder effects in SiO<sub>2</sub>- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bound zeolite ZSM-5-based extrudates as studied by microspectroscopy // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. № 8. P. 1312–1321. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402897>
40. *Michels N.L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J.* Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 8. P. 2409–2417. <https://doi.org/10.1021/cs500353b>
41. *Abramova A.V., Slivinskii E.V., Goldfarb Y.Y., Panin A.A., Kulikova E.A., Kliger G.A.* Development of efficient zeolite-containing catalysts for petroleum refining and petrochemistry // *Kinetics and Catalysis*. 2005. V. 46. № 5. P. 758–769. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0133-5>
42. *Liao J., Zhang Y., Fan L., Chang L., Bao W.* Insight into the acid sites over modified NaY zeolite and their adsorption mechanisms for thiophene and benzene // *Ind. Eng. Chem. Res. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 58. № 11. P. 4572–4580. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05046>
43. *Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L.* Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts // *J. Chem. Soc.* 1996. V. 92, № 8. P. 1401–1407. <https://doi.org/10.1039/ft9969201401>
44. *Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C., Guisnet M.* Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of *n*-decane on PtHY catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 162. № 2. P. 179–189. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0275>