

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДНЫХ CoMo- И NiW-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 НОСИТЕЛЬ

© Ал. А. Пимерзин, А. А. Савинов, Д. И. Ишутенко, С. П. Веревкин, А. А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244  
E-mail: al.pimerzin@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 октября 2019 г.  
После доработки 29 октября 2019 г.  
Принята к публикации 29 октября 2019 г.

*Синтезированы нанесенные CoMoS- и NiWS-катализаторы на основе композитного носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11. Исследованы кислотные и текстурные характеристики синтезированных материалов. Выполнено сравнение морфологии активной сульфидной фазы синтезированных катализаторов. Исследованы каталитические свойства нанесенных сульфидных катализаторов в реакции гидроизомеризации n-гексадекана и в процессе гидрооблагораживания дизельной фракции. Показана возможность получения гидрогенизатов с улучшенными низкотемпературными свойствами в присутствии нанесенных сульфидных катализаторов, не содержащих благородные металлы.*

**Ключевые слова:** гидроизомеризация; линейные парафины; бифункциональные катализаторы; сульфиды переходных металлов; низкотемпературные свойства; гидродесульфуризация

DOI: 10.1134/S0044461819130085

Процесс гидроизомеризации n-алканов имеет большое значение для современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Это эффективный способ повышения октанового числа бензинов прямой перегонки и улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и моторных масел [1, 2]. Так, изомеризат с близким к нулю содержанием серы является идеальным компонентом бензина. В технологии каталитической депарафинизации гидроизомеризация n-алканов позволяет избавиться от длинноцепочечных парафиновых углеводородов, которые имеют высокую температуру кристаллизации. Одним из преимуществ процесса каталитической депарафинизации является высокий выход конечного продукта, так как нежелательные компоненты не крекируются или выделяются из сырья, а изомеризуются

с сохранением числа углеродных атомов в молекулах [3, 4]. С учетом постоянного ужесточения экологических норм и требований, предъявляемых к товарным нефтепродуктам, роль процесса гидроизомеризации n-алканов непрерывно возрастает [5].

Процесс гидроизомеризации проводят на бифункциональных катализаторах. В качестве центров гидрирования/дегидрирования обычно выступают металлы с выраженными гидрирующими/дегидрирующими свойствами. Изомеризирующая функция реализуется на кислотных центрах носителя [4, 6]. Традиционные бифункциональные катализаторы изомеризации представляют собой благородные металлы, такие как платина или палладий, нанесенные на мезопористые кислотные носители [7–9]. Широкое применение в качестве носителя бифункционального

катализатора нашли различные цеолиты, алюмосиликаты и силикоалюмофосфаты [10, 11].

Одним из перспективных кислотных компонентов для катализаторов гидроизомеризации является материал SAPO-11. Он обладает умеренной кислотностью и упорядоченной пористой структурой, которые способствуют селективному образованию изомеров и ограничивают глубину крекинга. Использование оксида алюминия в качестве связующего и SAPO-11 в качестве кислотного компонента позволяет синтезировать и формовать в экструдаты носитель для катализаторов гидроизомеризации с благоприятными характеристиками [12, 13].

Наряду с носителем роль активного металлического компонента катализатора гидроизомеризации очень важна. Обычно в роли центров гидрирования/дегидрирования выступают такие благородные металлы, как Pt или Pd [11, 14]. Применение благородных металлов имеет ряд существенных недостатков. Так, для обеспечения высокой гидроизомеризирующей активности их содержание в катализаторе должно составлять не менее 0.5 мас%, что приводит к высокой стоимости такого катализатора [15]. Кроме того, благородные металлы чувствительны к каталитическим ядам. Они теряют активность в присутствии N- или S-содержащих соединений. Эти свойства благородных металлов накладывают определенные ограничения на их применение в катализаторах гидроизомеризации и повышают интерес исследователей к альтернативным активным компонентам катализаторов.

В работе [12] показана принципиальная возможность реализации процесса гидроизомеризации n-алканов на сульфидном CoMo-катализаторе. С учетом полученных результатов в данной работе решается актуальная задача сравнительного изучения CoMo и NiW каталитических систем в процессе гидроизомеризации линейных алканов нефтяных фракций.

### Экспериментальная часть

В качестве носителя катализаторов использовали композитный материал  $Al_2O_3$ -SAPO-11 с содержанием SAPO-11 40 мас%, приготовленный методом совместной экструзии гидроксида алюминия и силикоалюмофосфата. SAPO-11 синтезировали в соответствии с методикой [17]. Структуру полученного материала подтверждали с помощью рентгенофазового анализа. Носитель предварительно измельчали и отбирали фракцию 0.25–0.5 мм. В качестве прекурсоров активной фазы CoMo- и NiW-катализаторов использовали 12-молибдофосфорную гетерополи-

кислоту ( $PmO_{12}$ ГПК) (х.ч.), 12-вольфрамфосфорную гетерополиоксидную кислоту ( $PW_{12}$ ГПК) (х.ч.), а также карбонаты кобальта  $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$  (х.ч.) и никеля  $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$  (х.ч.). Лимонную кислоту использовали в качестве органического комплексона. Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости водными растворами прекурсоров из расчета обеспечения поверхностной концентрации молибдена (вольфрама)  $4 \text{ ат} \cdot \text{нм}^{-2}$  и мольного соотношения Co/Mo (Ni/W) = 1/2. Пропитанные катализаторы сушили на воздухе (2 ч), затем при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Содержание металлов в синтезированных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu).

Текстурные характеристики композитного носителя и синтезированных катализаторов 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  $p/p = 0.005\text{--}0.3$ . 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  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10 об%  $NH_3$  в гелии (скорость потока газа  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при температуре  $60^\circ\text{C}$  (скорость подъема температуры  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) в течение 30 мин, затем проводили удаление химически не связанного  $NH_3$  при температуре  $60^\circ\text{C}$  в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию  $NH_3$  в токе гелия с подъемом температуры до  $750^\circ\text{C}$  (скорость подъема температуры  $8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) и выдержкой в течение 45 мин.

Морфологию активной фазы сульфидированных катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Теснаи G2 20 с LaB6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для расчета средних значений линейного размера и числа слоев  $MoS_2$  в упаковке было охарактеризовано не менее 500 частиц, произвольно отобранных на 8–12 участках микрофотографий поверхности катализатора.

Средняя длина частиц активной фазы  $\bar{L}$  и среднее число слоев сульфида молибдена (вольфрама)  $\bar{N}$  в кристаллитах активной фазы рассчитывались как среднее арифметическое:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1, \dots, n} l_i}{n}, \quad (1)$$

где  $l_i$  — длина кристаллита  $i$ ,  $n$  — общее число плит  $\text{MoS}_2$ ;

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1, \dots, n} n_i N_i}{n}, \quad (2)$$

где  $n_i$  — число частиц с  $N_i$  слоев  $\text{MoS}_2$ .

Дисперсность частиц активной фазы ( $D$ ) оценивали исходя из найденных средних геометрических характеристик активной фазы и предположения, что частицы  $\text{MoS}_2$  имеют форму правильной шестиугольной призмы [18, 19]. Под дисперсностью понимали величину, равную отношению суммы краевых ( $\text{Mo}_E$ ) и угловых ( $\text{Mo}_C$ ) атомов молибдена в частицах активной фазы к общему числу атомов ( $\text{Mo}_T$ ):

$$D = (\text{Mo}_E + \text{Mo}_C) / \text{Mo}_T, \quad (3)$$

которое характеризует степень доступности координационно-ненасыщенных краевых и угловых атомов сульфидной фазы, участвующих в химических реакциях.

Процесс изомеризации *n*-гексадекана изучали на лабораторной установке проточного типа. В качестве сырья использовали раствор *n*-гексадекана (3 мас%) и толуола. Реакции исследовали в интервале температур 300–340°C, давление 1.5 МПа, расход водорода 1 л·ч<sup>-1</sup>, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 1–3 ч<sup>-1</sup>, загрузка катализатора 2.5 см<sup>3</sup>, при загрузке образцов катализаторов в реактор применялся инертный разбавитель — карбид кремния, фракция 0.25–0.5 мм, 1:1 по объему. Перед исследованием каталитических свойств синтезированные катализаторы активировали непосредственно в химическом реакторе лабораторной установки.

Идентификацию продуктов выполняли на газовом хроматографе с масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010. Основными продуктами изомеризации *n*-гексадекана были метилпентадеканы и диметилтетрадеканы. Текущий анализ продуктов осуществлялся на газожидкостном хроматографе Кристалл-2000М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой OV-101 (30 м × 0.25 мм).

В каждом эксперименте оценивали селективность протекания реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана как отношение получаемых изомеров  $C_{16}$  к началь-

ной концентрации субстрата и глубину его крекинга ( $X_{\text{крек}}$ ):

$$\text{Sel} = \frac{c_i}{c_n} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$X_{\text{крек}} = \frac{c_0 - c_1 - c_i}{c_n} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где  $c_0$  — содержание *n*-гексадекана в сырье,  $c_1$  — содержание *n*-гексадекана в гидрогенизате,  $c_i$  — содержание изомеров  $C_{16}$  в гидрогенизате.

Константы скорости реакции изомеризации *n*-гексадекана, нормированные на количество активного металла (моль), определяли в допущении, что реакция протекает по первому порядку, и рассчитывали из уравнения

$$k = - \frac{F}{N_{\text{Me}}} \ln \left( \frac{c_0}{c} \right), \quad (6)$$

где  $k$  — константа скорости первого порядка (моль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>),  $c_0$  — начальная концентрация (*n*-гексадекана),  $c$  — концентрация (*n*-гексадекана) в соответствующий момент времени,  $F$  — расход сырья (моль·ч<sup>-1</sup>),  $N_{\text{Me}}$  — количество молей металла в загруженной навеске катализатора.

При исследовании процесса гидрооблагораживания нефтяных дистиллятов с получением продуктов с улучшенными низкотемпературными свойствами в качестве сырья использовалась гидроочищенная дизельная фракция.

Для сырья и гидрогенизатов определяли плотность по ГОСТ 3900–85, фракционный состав — на АРНС-9 по ГОСТ 2177–99, содержание моно-, ди- и трициклических ароматических углеводородов — методом ВЭЖХ на Prominence 20.

Определение содержания общей серы и азота в получаемых катализаторах выполняли на анализаторе Analytik Jena MultiEA 5000 согласно ГОСТ Р ЕН ИСО 20846–2006 и ASTM D 4629.

Температуру застывания определяли по ГОСТ 20287–91, температуру вспышки в закрытом тигле — по ГОСТ 6356–75.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для синтезированных катализаторов и исходного носителя. Построенные кривые соответствуют изотермам IV типа со ступенчатой десорбцией, а образованная петля гистерезиса соответствует типу  $H_3$ , характерному для пористых

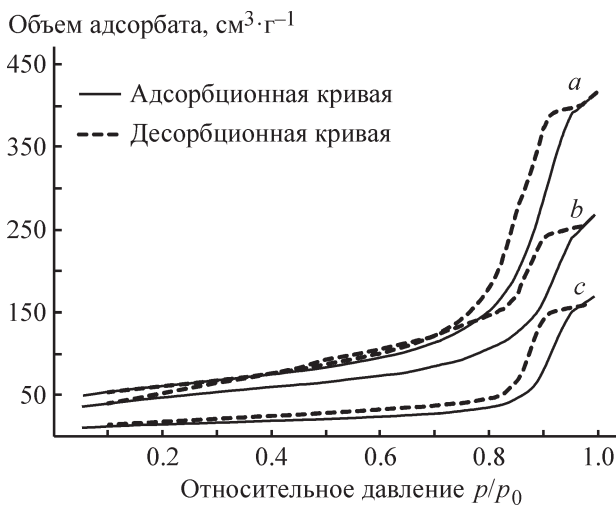


Рис. 1. Кривые адсорбции–десорбции азота при 77 К для исходного композитного носителя (a) и синтезированных катализаторов CoMo (b) и NiW (c) в сульфидном состоянии.

материалов с плоскопараллельной организацией частиц [20, 21].

Измеренное содержание активных металлов в синтезированных образцах близко к расчетному значению (табл. 1).

Нанесение активных компонентов на композитный носитель приводит к снижению его удельной поверхности с 206 до 166  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  в случае CoMo-катализатора и 142  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для NiW-образца. Доля микропор при этом незначительно увеличивается (табл. 1). Этот эффект объясняется частичной блокировкой мезопор внесенными металлами и формированием вторичных пор из кокса, образующегося за счет разложения лимонной кислоты при сульфидировании катализаторов.

При нанесении активной фазы на композитный носитель происходит увеличение кислотной функции

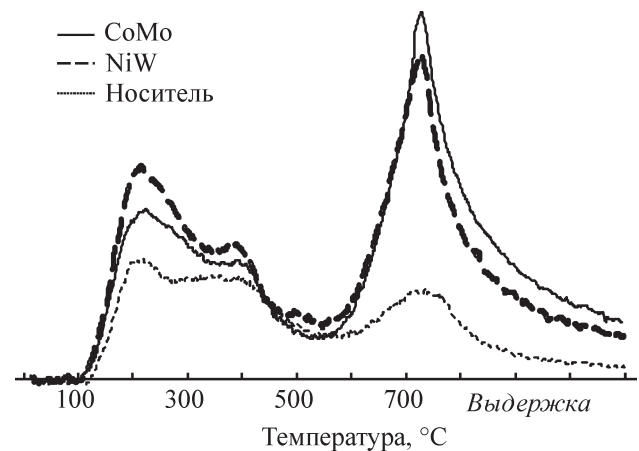


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака для синтезированных катализаторов и исходного носителя.

для сульфидных катализаторов (рис. 2). Значительные изменения наблюдаются в области сильных кислотных центров, температурная область 600–750°C, что можно объяснить появлением дополнительных кислотных центров у металлов активной фазы [22]. Общая кислотность по аммиаку при нанесении активной фазы увеличивается примерно в 1.6 раза по сравнению с исходным носителем.

На рис. 3 показаны типичные ПЭМ ВР снимки для исследованных катализаторов. Черные полосы на фотографиях соответствуют слоям кристаллитов сульфидной фазы Mo(W)S<sub>2</sub>. Для NiW-катализатора характерны более длинные и многослойные частицы дисульфида вольфрама по сравнению с CoMo-катализатором. Полученные в результате статистической обработки ПЭМ ВР снимков морфологические характеристики активной сульфидной фазы приведены в табл. 2 вместе с результатами количественного исследования кислотных характеристик синтезированных образцов. Более длинные сульфидные части-

Таблица 1

Состав и текстурные характеристики исследованных материалов

Образец	Содержание металла в образце, мас%		Удельная плотность нанесения Mo (W), ат·нм <sup>-2</sup>	Удельная площадь поверхности S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>		Средний диаметр пор D <sub>p</sub> , нм	Удельный объем пор V <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
	Mo (W)	Co (Ni)		общая (БЭТ)	микропор (t-plot)		
Носитель	—	—	—	206	25	12.0 & 3.8*	0.63
CoMoS	10.6	3.1	3.45	166	42	12.0 & 3.8*	0.38
NiWS	18.5	2.8	3.44	142	47	11.9 & 3.8*	0.31

\* Бимодальное распределение пор.

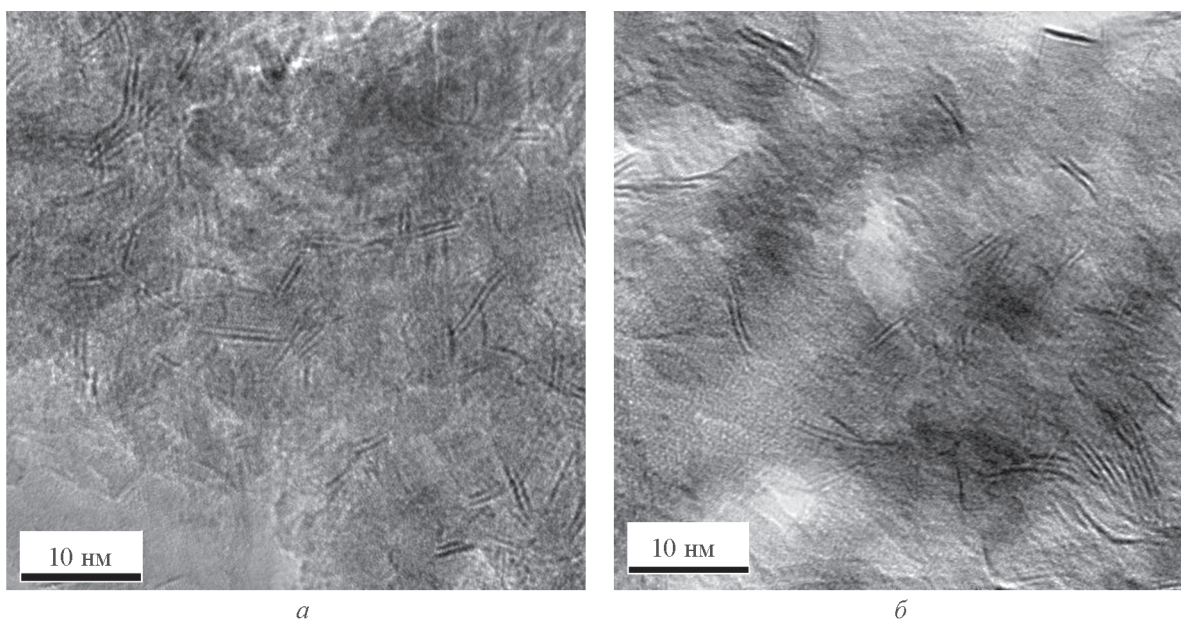


Рис. 3. Снимки ПЭМ ВР сульфидных катализаторов: CoMo (а), NiW (б).

цы активной фазы NiW-катализатора характеризуются меньшей дисперсностью.

Результаты исследования реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии синтезированных сульфидных катализаторов систематизированы в табл. 3.

Исследованные сульфидные катализаторы гидроизомеризации (табл. 3) позволили достигнуть глубины превращения *n*-гексадекана 56% при температуре 340°C и ОСПС 1 ч<sup>-1</sup>. NiW-Катализатор обеспечивал немного большую конверсию линейного алкана — на 1–5%, но при этом наблюдалось ускорение и побочной реакции крекинга. Выход продуктов распада выше в среднем на 1–2% в каждом опыте. Стоит отметить, что оба исследованных катализатора обеспечивают высокую селективность процесса изомеризации на уровне 80%.

Для исследованных катализаторов наблюдается линеаризация кинетических данных изомеризации *n*-гексадекана в координатах, соответствующих уравнению первого порядка (рис. 4).

Активность катализаторов оценивали, сравнивая константы скорости реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана, нормированные на моль активного металла в образце. Важно отметить, что при близких значениях конверсии *n*-гексадекана константы скорости реакции выше на NiW-катализаторе почти в 1.5 раза при каждой исследованной температуре процесса.

Для оценки возможности гидрооблагораживания нефтяных фракций с целью улучшения их низкотемпературных свойств на синтезированных сульфидных катализаторах были проведены испытания по переработке гидроочищенной дизельной фракции

Таблица 2

Морфологические характеристики активной фазы и кислотные характеристики исследованных материалов\*

Образец	Морфология частиц активной фазы			Кислотность по данным ТПД NH <sub>3</sub> , мкмоль·г <sup>-1</sup>			
	$\bar{L}$ , нм	$\bar{N}$	$D$	НТ	СТ	ВТ	сумма
Носитель	—	—	—	347	155	223	725
CoMoS	3.6	2.1	0.33	421	205	512	1137
NiWS	4.6	1.9	0.26	415	198	616	1229

\*  $\bar{L}$  — средняя длина частиц,  $\bar{N}$  — среднее число слоев, НТ — низкотемпературные (слабые) кислотные центры, СТ — среднетемпературные (средней силы) кислотные центры, ВТ — высокотемпературные (сильные) кислотные центры.

Таблица 3

Параметры реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии сульфидных катализаторов

Условия опыта		Параметры реакции гидроизомеризации <i>n</i> -C <sub>16</sub> на катализаторе							
T, °C	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	СоМо				NiW			
		конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> , %	крекинг, %	селективность, %	константа скорости реакции $k \cdot 10^2$ , моль·моль <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> , %	крекинг, %	селективность, %	константа скорости реакции $k \cdot 10^2$ , моль·моль <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>
300	3.0	5.0	1.0	80	0.68	5.0	1.0	80	1.06
	1.0	11.6	1.0	91		12.2	1.0	92	
320	3.0	8.2	1.1	87	1.39	10.4	1.5	86	1.56
	2.0	12.2	2.5	79		12.5	2.8	78	
	1.0	24.7	4.7	81		20.8	5.5	74	
340	3.0	19.2	2.9	85	3.75	26.8	3.9	85	5.48
	2.0	30.7	6.2	80		31.8	7.1	78	
	1.0	52.8	9.8	81		55.9	11.4	80	

при температуре 350°C, ОСПС 1.0 ч<sup>-1</sup>, давлении в системе 4.0 МПа и кратности H<sub>2</sub>/сырье = 400 нл/л (табл. 4). Основной реакцией в данном процессе является изомеризация *n*-алканов, побочной — реакция гидрокрекинга. Глубину протекания целевых реакций оценивали по снижению температуры застывания продукта, побочных — по выходу стабильного изомеризата.

Результаты гидропереработки дизельной фракции согласуются с результатами, полученными в экспери-

менте на модельном сырье. NiW-Катализатор позволяет снизить температуру застывания перерабатываемой дизельной фракции до -40°C, а СоМо — до -36°C, что свидетельствует о немного меньшей глубине изомеризации линейных алканов в присутствии СоМо-образца. При этом СоМо-катализатор в изученных условиях обеспечивает выход стабильного изомеризата 96.8% против 96.1% на NiW-катализаторе. Фракционный состав получаемых изомеризатов отличается от сырья небольшим снижением температуры

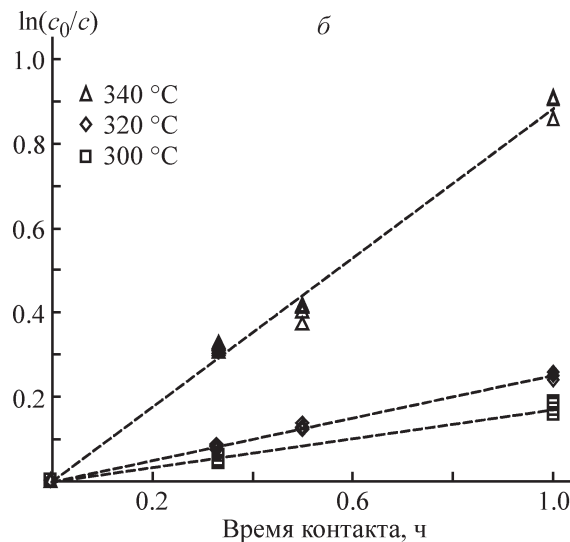
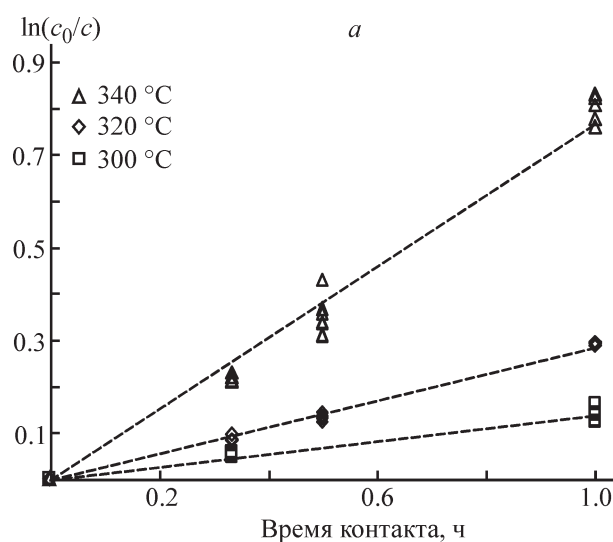


Рис. 4. Линейаризация экспериментальных данных для реакции изомеризации *n*-гексадекана на катализаторах СоМо (а) и NiW (б) в интервале температур 300–340°C.

Таблица 4

Результаты исследования реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии сульфидных катализаторов

Показатель	Сырье	Катализатор	
		CoMo	NiW
Выход стабильного изомеризата, %	—	96.8	96.1
Фракционный состав, температура, °С:			
НК	168	170	165
перегоняется 10 об%	217	220	219
перегоняется 50 об%	279	275	271
перегоняется 90 об%	329	322	318
перегоняется 95 об%	341	335	335
КК	348	342	339
Плотность при 15°С, кг·м <sup>-3</sup>	844	835	832
Массовая доля серы, мг·кг <sup>-1</sup>	10	6	8
Температура застывания, °С	минус 19	минус 36	минус 40
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	70	65	61
Массовая доля ароматических углеводородов, %:	23.2	21.9	18.5
в том числе ПАУ	1.3	1.1	0.9

конца кипения, по-видимому, за счет крекирования в первую очередь высококипящих компонентов. С этим же связано незначительное снижение плотности изомеризатов по сравнению с сырьевой фракцией. Температура вспышки для исследованных нефтепродуктов находится в пределах ожидаемых значений для дизельных фракций. Важно отметить, что в процессе гидроизомеризации наблюдалось снижение содержания серы. В полученных катализатах концентрация общей серы составляла 6 и 8 ppm для CoMo- и NiW-катализатора соответственно. Таким образом, синтезированные катализаторы проявляют гидродесульфуризирующую активность в исследованных условиях, что может быть использовано для гидрооблагораживания нефтяных фракций. Вместе со снижением содержания общей серы в получаемых катализатах наблюдалось снижение концентрации ароматических углеводородов на 1.3% в присутствии CoMo-образца и 4.7% для NiW-катализатора. Такие результаты свидетельствуют о возможности комплексной переработки нефтяных фракций на сульфидных катализаторах.

На основе проведенных исследований сульфидный NiW-катализатор, приготовленный на основе композитного носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11, можно рекомендовать как перспективную каталитическую систему для гидрооблагораживания нефтяных фракций

с целью улучшения их низкотемпературных характеристик.

### Выводы

Синтезированы и исследованы сульфидные CoMo- и NiW-катализаторы на основе композитного носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11. Показано, что нанесение активной фазы на композитный носитель приводит к формированию на поверхности катализаторов дополнительного количества высокотемпературных кислотных центров, при этом существенного различия кислотных свойств CoMo- и NiW-катализаторов не обнаружено.

Активная сульфидная фаза, сформированная NiW-композицией металлов, отличается меньшей дисперсностью по сравнению с CoMo активной фазой. При этом в процессе гидроизомеризации парафиновых углеводородов линейного строения NiW-катализатор проявляет более высокую активность. Так, в реакции изомеризации *n*-гексадекана константа скорости реакции на NiW-катализаторе при температуре процесса 340°С почти в 1.5 раза выше рассчитанной константы скорости реакции в присутствии CoMo-катализатора. Повышенная активность NiW-образца сопровождается более интенсивным крекингом по сравнению с CoMo-катализатором. В реакции ги-

дроизомеризации n-гексадекана выход продуктов крекинга в присутствии NiW-катализатора на 1–2% выше по сравнению с CoMo-образцом.

Опыты по гидропереработке дизельной фракции на синтезированных катализаторах подтверждают закономерности, установленные для реакции гидроизомеризации модельного сырья. В присутствии NiW-катализатора удалось снизить температуру застывания с –19 до –40°C. CoMo-Катализатор обеспечивал получение изомеризата с температурой застывания –36°C, однако выход стабильной дизельной фракции при этом был выше на 0.7%. Важным результатом является снижение остаточного содержания общей серы в получаемых катализатах. Активность синтезированных катализаторов в реакции удаления серосодержащих соединений потенциально может быть использована для переработки высокосернистого сырья.

### Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность к.х.н., научному сотруднику кафедры ХТПНГ Самарского государственного технического университета А. В. Можяеву за помощь в выполнении исследований методами ТПД аммиака и низкотемпературной адсорбции азота.

Авторы выражают благодарность ЦКП «Высокие технологии и аналитика наносистем» Новосибирского государственного университета за проведение анализов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 14.574.21.0139 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0139).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

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

*Савинов Александр Андреевич*, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6251-8839>

*Ишутенко Дарья Игоревна*, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0341-7859>

*Веревкин Сергей Петрович*, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

*Пимерзин Андрей Алексеевич*, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8988-4652>

### Список литературы

- [1] *Митусова Т. Н., Хавкин В. А., Гуляева Л. А., Калинина М. В., Виноградова Н. Я.* Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. 2012. № 2. С. 6–8.
- [2] *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. N 1. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
- [3] *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. № 12. С. 3–7.
- [4] *Бурсиан Н. Р.* Изомеризация парафиновых углеводородов. Справ. нефтепереработчика. Л.: Химия, 1986. С. 178–190.
- [5] *Галиев Р. Г., Хавкин В. А., Данилов А. М.* О задачах российской нефтепереработки // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. 2009. № 2. С. 3–7.
- [6] *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>
- [7] *Brosius R., Kooyman P. J., Fletcher J. C. Q.* Selective formation of linear alkanes from n-hexadecane primary hydrocracking in shape-selective MFI zeolites by competitive adsorption of water / ACS Catal. 2016. V. 6. N 11. P. 7710–7715. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02223>
- [8] *Musselwhite N., Na K., Sabyrov K., Alayoglu S., Somorjai G. A.* Mesoporous aluminosilicate catalysts for the selective isomerization of n-hexane: the roles of surface acidity and platinum metal // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. N 32. P. 10231–10237. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04808>
- [9] *Глотов А. П., Ролдугина Е. А., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Демикхова Н. Р., Стыценко В. Д., Егазарьянц С. В., Максимов А. Л., Винокуров В. А.* Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлаузита // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 8. С. 1173–1183 [Glotov A. P., Roldugina E. A., Artemova M. I., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Stytsenko V. D., Egazar'yants S. V., Maksimov A. L.,



- Vinokurov V. A.* Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080108>.
- [10] *Герасимов Д. Н., Фадеев В. В., Логинова А. Н., Лысенко С. В.* Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Ч. II // *Катализ в пром-сти.* 2015. № 2. С. 30–45. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-30-45>
- [11] *Герасимов Д. Н., Фадеев В. В., Логинова А. Н., Лысенко С. В.* Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Ч. I // *Катализ в пром-сти.* 2015. № 1. С. 27–54. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-1-27-54>
- [12] *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.* 2018. V. 329. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.034>
- [13] *Ma Z., Liu Z., Song H., Bai P., Xing W., Yan Z., Zhao L., Zhang Z., Gao X.* Synthesis of hierarchical SAPO-11 for hydroisomerization reaction in refinery processes // *Appl. Petrochem. Res.* 2014. V. 4. N 4. P. 351–358. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0071-0>
- [14] *Yadav R., Singh A. K., Sakthivel A.* Mesoporous silico-aluminophosphates derived from microporous precursors as promising catalyst for hydroisomerization // *Catal. Today.* 2015. V. 245. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2014.09.026>
- [15] *Кононова О. Н., Дуба Е. В., Шнайдер Н. И., Поздняков И. А.* Ионообменное извлечение платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1007–1013 [Kononova O. N., Duba E. V., Shneider N. I., Pozdnyakov I. A. Ion exchange extraction of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions / *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1239–1245. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080080>].
- [16] *Chang J.-R., Chang S.-L., Lin T.-B.*  $\gamma$ -Alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: a structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation // *J. Catal.* 1997. V. 169. N 1. P. 338–346. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1997.1709>
- [17] *Mériaudeau P., Tuan V. A., Nghiem V. T., Lai S. Y., Hung L. N., Naccache C.* SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization // *J. Catal.* 1997. V. 169. N 1. P. 55–66. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1647>
- [18] *Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J. P.* A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Appl. Catal.* 1984. V. 13. N 1. P. 127–159.
- [19] *Hensen E. J., Kooyman P., van der Meer Y., van der Kraan A., de Beer V. H., van Veen J. A., van Santen R.* The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles // *J. Catal.* 2001. V. 199. N 2. P. 224–235. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3158>
- [20] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 121–142.
- [21] *Thommes M.* Physical adsorption characterization of nanoporous materials // *Chem. Ing. Tech.* 2010. V. 82. N 7. P. 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- [22] *Startsev A. N.* Concept of acid-base catalysis by metal sulfides // *Catal. Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.044>