

НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби»

УДК 665.656.2:665.753.4

На правах рукописи

АБДИЛЬДИНА КАМИЛЛА МАНАПҚЫЗЫ

**Разработка катализаторов нового класса для производства
низкозастывающих дизельных топлив**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Отечественный научный консультант
кандидат химических наук,
Г.К. Василина

Зарубежный научный консультант
доктор химических наук,
профессор
Н. Октар
(Университет Гази)

Республика Казахстан
Алматы, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Классификация дизельного топлива и международные стандарты, регламентирующие его эксплуатационные показатели	12
1.2 Динамика производства и потребления дизельного топлива в Казахстане.....	15
1.3 Методы депарафинизации дизельных фракций.....	17
1.3.1 Сольвентная депарафинизация.....	19
1.3.2 Каталитическая депарафинизация	20
1.4 Гидроизомеризация высших n-алканов и дизельной фракции нефти на бифункциональных катализаторах	21
1.5 Механизм процесса гидроизомеризации высших n-алканов на бифункциональных катализаторах.....	23
1.6 Катализаторы гидроизомеризации.....	25
1.6.1 Катализаторы на основе аморфных оксидов или смеси оксидов.....	26
1.6.2 Катализаторы на основе цеолитов.....	27
1.6.3 Катализаторы на основе силикоалюмофосфатов.....	29
1.6.4 Катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов	33
1.7 Роль бентонита в качестве носителя катализаторов	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
2.1 Список использованных в работе материалов.....	41
2.2 Методика синтеза мезопористых алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе.....	41
2.3 Методы исследования физико-механических и физико-химических характеристик мезопористых материалов и бифункциональных катализаторов.....	44
2.3.1 Методика определения насыпной плотности и механической прочности катализаторов.....	45
2.3.2 Метод адсорбции/десорбции азота.....	46
2.3.3 Метод рентгеновского малоуглового и широкоуглового рассеяния (XRD)	46
2.3.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье с диффузным отражением (DRIFT).....	46
2.3.5 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR).....	46
2.3.6 Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH ₃)...	47
2.3.7 Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H ₂).....	48
2.3.8 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	48
2.4 Исследование состава и физико-химических характеристик дизельных фракций до и после испытаний.....	49

2.4.1	Метод хроматомасс-спектрометрии.....	49
2.4.2	Определение температуры помутнения и температуры застывания дизельных фракций.....	50
2.4.3	Метод определения плотности дизельной фракции.....	50
2.4.4	Метод определения содержания серы в дизельной фракции.....	51
2.4.5	Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.....	51
2.4.6	Метод определения предельной температуры фильтруемости и цетанового числа.....	51
2.4.7	Метод определения цетанового индекса.....	52
2.4.8	Метод определения фракционного состава дизельной фракции	52
2.5	Испытания катализаторов в процессе гидроизомеризации на проточной установке.....	52
2.5.1	Тестирование катализаторов на установке проточного типа.....	52
2.5.2	Формулы для расчета конверсии процесса гидроизомеризации.....	53
2.6	Определение погрешностей экспериментальных результатов.....	53
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	55
3.1	Физико-химические характеристики синтезированных мезопористых алюмосиликатов.....	55
3.2	Физико-механические и физико-химические характеристики бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов.....	64
3.3	Характеристика дизельных фракций нефти до проведения опытов.....	77
3.4	Исследование активности синтезированных катализаторов в процессе депарафинизации дизельной фракции	79
3.5	Физико-химические характеристики отработанных катализаторов.....	88
3.6	Предполагаемый механизм протекания реакций процесса депарафинизации на разработанных катализаторах.....	90
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

ГОСТ 2177. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

ГОСТ 22254-92. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.

EN 23015. Определение температуры помутнения нефтепродуктов.

ASTM D2500. Стандартный метод определения температуры помутнения нефтепродуктов.

ГОСТ 27768. Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом.

ISO 3015. Нефть и нефтепродукты из природных и искусственных источников. Определение точки помутнения.

ISO 3016. Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести.

ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия.

ГОСТ 3122067 Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа.

ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия

ГОСТ 3900. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром.

ГОСТ Р 51947. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуорисцентной спектроскопии.

ASTM D 5771. Метод определения температуры помутнения нефтепродуктов (оптическое детектирование при ступенчатом охлаждении).

ASTM D5950. Стандартный метод испытаний температуры текучести нефтепродуктов (метод автоматического наклона).

ГОСТ 5950. Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали. Общие технические условия.

ASTM D6175. Испытание на радиальную прочность на раздавливание экструдированных частиц катализатора и носителя катализатора

ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле.

ASTM D97. Стандартный метод определения точки потери текучести нефтепродуктов.

ASTM D975. Стандартная спецификация на дизельные топлива.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

°C	– градус Цельсия
БЭТ	– модель Брунауэр-Эммет-Тэллера
ГМК	– горно-металлургический комплекс
ГОСТ	– межгосударственный стандарт
МЭ РК	– Министерство энергетики Республики Казахстан
НИИ НХТиМ	– Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов
НПЗ	– нефтеперерабатывающий завод
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТПВ - H ₂	– температурно-программированное восстановление водородом
ТПД - NH ₃	– температурно-программированная десорбция аммиака
AIPO	– алюмофосфаты
BEA	– трехбуквенный код Бета - цеолита в соответствии с определением Международной ассоциации цеолитов (IZA)
BHJ	– модель Баррет-Джойнер-Халенда
СТА	– цетилтриметиламмония
DRIFT	– инфракрасное Фурье–преобразование диффузного отражения
EDX	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
FAU	– трехбуквенный код фожазита в соответствии с определением Международной ассоциации цеолитов (IZA)
FER	– трехбуквенный код ZSM-35 в соответствии с определением Международной ассоциации цеолитов (IZA)
FTIR	– инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
H - бентонит	– активированный бентонит
IUPAC	– Международный союз теоретической и прикладной химии
MAS	– мезопористый алюмосиликат
MCM- 41	– мезопористый силикат (Mobil Composition of Matter No. 41)
MFI	– трехбуквенный код пентасила в соответствии с определением Международной ассоциации цеолитов (IZA)
MOR	– трехбуквенный код морденита в соответствии с определением Международной ассоциации цеолитов (IZA)
PEO	– полиэтиленгликоль
PPO	– полипропиленгликоль
SAPO	– силикоалюмофосфат
SBA-15	– мезопористый силикат (Santa Barbara Amorphous-15)
T	– температура
USY	– обозначает ультрастабильный цеолит Y
XRD	– рентгеновское малоугловое/широкоугловое рассеяния
ZSM	– алюмосиликат, цеолит (Zeolite Socony Mobil)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита для производства низкозастывающих дизельных топлив с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день, в связи с уменьшением запасов средних и лёгких нефтей, количество которых, по прогнозам, будет недостаточным для удовлетворения требуемого спроса к 2035 году, перед научным сообществом стоит вопрос качественной переработки тяжелой сырой нефти и ее производных [1, 2]. Это особенно актуально для Казахстана в связи с преобладанием запасов высокопарафинистых нефтей.

Одной из ценных фракций парафинистых нефтей является дизельная фракция, которая может быть использована в качестве товарного топлива. Однако высокое содержание алканов нормального строения (~10-40%) в составе дизельной фракции приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик топлива и, как следствие, невозможности использовать дизельную фракцию без дополнительной переработки в холодное время года при более низких температурах, что критично для многих регионов Казахстана с холодными зимами. В связи с этим все большее применение находит процесс гидроизодепарафинизации дизельной фракции, в результате которого n-алканы в присутствии катализаторов превращаются в алканы разветвленного строения и, как следствие, улучшаются эксплуатационные характеристики дизельной фракции. Широкое распространение в этом процессе получили бифункциональные катализаторы на основе цеолитов и мезопористых материалов, промотированные переходными металлами.

В связи с вышеизложенным, настоящая работа посвящена исследованию активности промотированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций. Реализация исследования заключается в синтезе бифункциональных катализаторов, изучении их физико-химических характеристик и тестировании их активности в процессе депарафинизации дизельных фракций, а также исследовании углеводородного состава и эксплуатационных характеристик дизельных фракций до и после процесса.

Цель работы: разработка активных и селективных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и бентонита для процесса гидроизодепарафинизации дизельных фракций.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез мезопористых алюмосиликатов с высокоразвитой удельной поверхностью и с большими объемами пор.

2. Синтез бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита таганского месторождения.

3. Изучение физико-химических характеристик синтезированных алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе.

4. Изучение влияния природы и содержания промотирующих добавок на активность бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельной фракции в реакторе проточного типа в интервале температур 260-340°C, давлении 1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹.

5. Определение оптимальных параметров процесса гидроизодепарафинизации дизельных фракции в присутствии синтезированных катализаторов.

6. Получение дизельных топлив с низкотемпературными характеристиками.

7. Составление вероятного механизма превращения высших n-парафинов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракции в присутствии синтезированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита.

Объекты исследования: мезопористый алюмосиликат, активированный бентонит, нанесенные бифункциональные моно- и биметаллические Ni, Mo, Ni-Mo-содержащие катализаторы, дизельное топливо.

Предмет исследования: способы синтеза эффективных катализаторов для процесса гидроизодепарафинизации дизельных топлив и их физико-механические и физико-химические свойства, а также каталитическая активность.

Методы исследования: Синтезированные образцы были изучены следующими методами: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, метод малоуглового и широкоуглового рассеяния (РФА), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье диффузного отражения адсорбированного пиридина (DRIFT), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH₃), температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Состав и физико-химические характеристики дизельных фракций до и после испытаний анализировались методом хроматомасс-спектрометрии, а также были определены следующие характеристики: температура помутнения и температура застывания дизельных фракций, плотность, содержание серы, температуры вспышки в закрытом тигле, предельная температура фильтруемости, цетановый индекс и цетановое число.

Научная новизна и основные результаты исследования:

1. Синтезированы мезопористые материалы с высокоразвитой удельной поверхностью больше 500 м²/г, объемами пор больше 0,8 см³/г и размерами пор, лежащими в диапазоне мезопор (2-4 нм) методом со-конденсации (C₂H₅O)₄Si и (втор-BuO)₃Al/Al(Oi-Pr)₃ и гексадециламина в качестве структурообразующего агента.

2. Впервые синтезированы бифункциональные катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита таганского месторождения (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с необходимым балансом сил кислотных центров Льюиса и Бренстеда катализаторов, позволяющих им селективно вести процесс гидроизодепарафинизации дизельных топлив.

3. Изучены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с применением метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, малоуглового и широкоуглового рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, температурно-программированной десорбции аммиака, температурно-программированного восстановления водородом.

4. Впервые изучено влияние природы и содержания промотирующих добавок на активность бифункциональных катализаторов, кислотными компонентами которых являются мезопористые алюмосиликаты и активированный бентонит, в процессе гидродепарафинизации дизельной фракции в реакторе проточного типа в интервале температур 260-340°C, давлении 1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹.

5. Установлено, что максимальный выход дизельной фракции 97,4% в процессе гидроизодепарафинизации на катализаторе 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит достигается при температуре 320°C, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

6. Установлено, что использование синтезированного бифункционального катализатора 5% Ni-1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас.%) в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций, при оптимальных условиях проведения процесса, позволяет получить дизельное топливо с низкотемпературными характеристиками, отвечающими требованиям, предъявляемым к топливам холодного климата: предельная температура фильтруемости – минус 33°C, температура вспышки в закрытом тигле – 39°C и температура застывания – минус 36°C.

7. Предложен вероятный механизм превращения высших n-парафинов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций в присутствии бифункциональных никель-, молибден-, никель-молибденсодержащих катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование предложенной в работе методики синтеза мезопористого материала со-конденсацией $(C_2H_5O)_4Si$ и $(втор-BuO)_3Al/Al(Oi-Pr)_3$ и при использовании гексадециламина в качестве структурообразующего агента позволяет получить образцы с удельной поверхностью больше 500 м²/г, объемами пор больше 0,8 см³/г и размерами пор, лежащими в диапазоне мезопор (2-4 нм).

2. Промотирование носителя (MAS-H-бентонит) бифункционального катализатора биметаллическими системами (Ni-Mo) в сравнении с монометаллическими способствует достижению необходимого баланса сил кислотных центров Льюиса и Бренстеда катализаторов, что позволяет им селективно вести процесс гидроизодепарафинизации дизельных топлив.

3. Наибольший выход дизельной фракции (97,4%) в процессе гидроизодепарафинизации достигается на катализаторе 5% Ni - 1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас.%), позволяющий получить дизельное топливо с низкотемпературными характеристиками: предельная температура фильтруемости – минус 33°C, температура вспышки в закрытом тигле – 39°C и температура застывания – минус 36°C.

Теоретическая и практическая значимость работы: Изучение активности промотированных катализаторов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций отвечает технологическим нуждам нефтехимической индустрии страны. Учет специфики казахстанской нефти и использование в составе катализаторов, в том числе, отечественных сырьевых ресурсов (бентонит Таганского месторождения) будут способствовать импортозамещению дорогих зарубежных катализаторов на основе платины, что также даст позитивный экономический эффект. Кроме того, развитие нефтехимической промышленности и разработка/производство катализаторов будут способствовать диверсификации экономики страны, важность которой была также отмечена Президентом РК неоднократно. Установленная активность промотированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельных топлив позволит внести вклад в развитие технологии производства катализаторов и генерировать свои тренды в области улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнялась в рамках проектов, финансируемых Министерством науки и высшего образования РК: AP08052032 «Разработка технологии получения новых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов для производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами» (№госрегистрации 0120PK00096, 2020-2022); AP15473256 «Исследование активности промотированных композитов на основе мезопористых алюмосиликатов в процессе депарафинизации дизельных фракций» (№ госрегистрации 0122PK00919, 2022-2024).

Публикации. Результаты исследований диссертационной работы опубликованы в 17 научных трудах, в том числе:

– 1 статья в международном рецензируемом журнале Open Chemistry (Q2, перцентиль 54%);

– 7 статей, входящих в перечень журналов, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан;

– 9 материалов и тезисов на международных научных конференциях.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:

1. The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion // Open Chemistry (подготовка обзора и анализ литературных данных, получение экспериментальных данных в университете Гази, получение и обработка результатов, анализ литературных данных).

2. N-hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS – based bifunctional catalyst // Химический журнал Казахстана (получение экспериментальных данных, подготовка обзора и анализ данных).

3. Hydroisomerization of diesel fractions of Kumkol and Zhetybay oils in the presence of a bifunctional catalyst based on mesoporous aluminosilicate // Промышленность Казахстана (получение экспериментальных данных, подготовка обзора и анализ данных).

4. Физико-химические характеристики и каталитическая активность композитов на основе мезопористых алюмосиликатов // Химический журнал Казахстана (получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных данных).

5. Synthesis and physicochemical characteristics of mesoporous aluminosilicates // Известия национальной академии наук Республики Казахстан АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (подготовка обзора и анализ данных, получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов).

6. Эволюция и роль процесса депарафинизации в нефтепереработке // Нефть и газ (подготовка обзора и анализ данных).

7. The role of the binder in the composition of catalysts for the hydroisomerization process // Нефть и газ (подготовка обзора, получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов).

8. Мезопористые алюмосиликаты как перспективные носители катализаторов нефтехимических процессов // Нефть и газ (получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов).

9. Материалы докладов научных конференций и симпозиумов (получение и описание экспериментальных данных, обсуждение и получение результатов анализов, подготовка материалов).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 разделов, заключения и списка использованных источников. Диссертация изложена на 107 страницах, содержит 26 таблиц, 39 рисунков. Список использованной литературы содержит 214 источников.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям к.х.н., и.о. доцента. Василю Г.К. и д.х.н., профессору Нурай Октар за поддержку, рекомендации, наставничество и большой вклад в становление автора как молодого ученого.

Автор также благодарит сотрудников лаборатории окислительного катализа РГП на ПХВ «Институт проблем горения» (Алматы), в частности, к.х.н. Ергазиеву Г.Е., а также сотрудников Университета Гази (Анкара, Турция) за помощь в проведении экспериментов и анализов.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Классификация дизельного топлива и международные стандарты, регламентирующие его эксплуатационные показатели

Дизельное топливо – это жидкое тягучее вещество желтого цвета, применяемое в дизельных двигателях в качестве топлива. Обычно оно производится путем перегонки нефти и получения керосиново-газойлевых фракций. Название "дизельное топливо" происходит от имени немецкого инженера Рудольфа Дизеля. В 1892 году Дизель подал заявку на патент своего изобретения: "нового рационального теплового двигателя" [3].

Дизельные двигатели устанавливаются в грузовые автомобили, автобусы, поезда, морские суда, в сельскохозяйственную, строительную и военную технику, а также в некоторые виды легковых автомобилей и грузовики малого размера. Дизельное топливо используется и для питания дизель-генераторов, особенно в удаленных поселениях, например, на Аляске и в других местах по всему миру. Дизельные генераторы широко применяются в промышленных комплексах, высотных зданиях, учреждениях, больницах и электросетях в качестве резервных и аварийных источников энергии.

Существует три разновидности дизельного топлива в зависимости от условий применения,

1. Л (летнее) – рекомендуется для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 10-14°C и выше.

2. З (зимнее) – рекомендуется для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 40°C и выше.

3. А (арктическое) – рекомендуется для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 60°C и выше.

Основные эксплуатационные показатели дизельного топлива представляют собой характеристики, которые применяются для определения качества и пригодности топлива к использованию в дизельных двигателях. Эти показатели позволяют определить эффективность работы топлива в двигателе, степень безопасности, эмиссионные характеристики и общую производительность.

Основные эксплуатационные показатели дизельного топлива согласно ГОСТ 305-82 включают:

Цетановое число: Определяет скорость самовозгорания топлива в цилиндре двигателя при сжатии воздухом. Высокое цетановое число обеспечивает улучшение работы двигателя, повышение мощности и экономичности.

Фракционный состав: Определяет содержание различных компонентов в составе топлива, таких как легкие и тяжелые фракции. Правильный фракционный состав обеспечивает полное сгорание топлива, снижение выделения дымов и токсичности отработанных газов.

Вязкость и плотность: Вязкость указывает на текучесть топлива, а плотность – на его массу в единице объема. Оптимальные значения вязкости и

плотности обеспечивают нормальную подачу топлива, его распыливание в камере сгорания и работоспособность системы фильтрации.

Низкотемпературные свойства: Определяют способность топлива сохранять подвижность и не застывать при низких температурах окружающей среды. Хорошие низкотемпературные свойства обеспечивают нормальное функционирование системы питания и предотвращают засорение топливных систем.

Степень чистоты: Характеризует наличие примесей и загрязнений в топливе. Чистое топливо предотвращает засорение фильтров и износ двигателя.

Температура вспышки: Указывает на минимальную температуру, при которой топливо может воспламениться от искры или открытого пламени. Высокая температура вспышки обеспечивает безопасное использование топлива.

Содержание серы, непредельных углеводородов и металлов: Определяет содержание вредных для человека и окружающей среды веществ в топливе. Низкое содержание серы и других вредных компонентов уменьшает образование нагара, коррозию и износ деталей двигателя.

Таблица 1 – Характеристики дизельного топлива в соответствии с ГОСТ 305-82

Показатели	Норма для марок		
	Л	З	А
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав:			
– 50% перегоняется при температуре, °С, не выше	280	280	255
– 90% перегоняется при температуре (конец перегонки), °С, не выше	360	340	330
– кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Температура застывания, °С, не выше, для климатической зоны:			
– умеренной	-10	-35	-
– холодной	-	-45	-55
Температура помутнения, °С, не выше, для климатической зоны:			
– умеренной	-5	-25	-
– холодной	-	-35	-
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:			
– для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62	40	35
– для дизелей общего назначения	40	35	30
Массовая доля серы, ppm, не более, в топливе:			
– вида I	2 000	2 000	2 000
– вида II	5 000	5 000	5 000
– коксуемость 10%-ного остатка, %, не более	0,20	0,30	0,30
– коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	860	840	830
Примечание – Для топлива марок Л, З, А: содержание сероводорода, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей и воды – отсутствие, испытание на медной пластинке – выдерживают			

В соответствии с таблицей 1, согласно ГОСТ 305-82, действующего на территории Республики Казахстан, регламентируются следующие показатели для дизельного топлива.

В соответствии с ГОСТ 32511-2013, по физико-химическим и эксплуатационным показателям топливо должно соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Требования к дизельному топливу ЕВРО

Наименование показателя	Значение
Цетановое число, не менее	51,0
Цетановый индекс, не менее	46,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов), %, не более	8,0
Массовая доля серы, ppm, не более, для топлива:	
K3	350
K4	50
K5	10
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, выше	55
Коксуемость 10%-ного остатка разгонки), % масс., не более	0,3
Зольность, % масс., не более	0,01
Массовая доля воды, мг/кг, не более	200
Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более часов), не менее	20-25
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм, не более	2,000-4,500
Фракционный состав:	
при температуре 250°С перегоняется, % об., менее	65
при температуре 350°С перегоняется, % об., не менее	85
95% об. перегоняется при температуре, °С, не выше	360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7,0

Таблица 3 – Требования к летнему (сорт А, В, С, D) и межсезонному топливу (сорт Е, F)

Наименование показателя	Значение показателя для сорта					
	А	В	С	D	Е	F
Предельная температура фильтруемости*, °С, не выше	5	0	-5	-10	-15	-20
* – на территории Республики Казахстан установлены значения для межсезонного топлива не выше минус 5°С						

Помимо общих требований, в ГОСТ 32511-2013 прописаны требования, предъявляемые к определенным видам дизельного топлива (таблицы 3, 4). На основании этих требований летнее и межсезонное топлива подразделяются на

сорта (А, В, С, D – летнее, Е, F – межсезонное), а зимнее и арктическое топлива – на классы (0, 1, 2, 3 – зимнее, 4 – арктическое).

Таблица 4 – Требования к зимнему (классы 0, 1, 2, 3) и арктическому топливу (класс 4)

Наименование показателя	Значение для класса				
	0	1	2	3	4
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	-20	-26	-32	-38	-44
Температура помутнения, °С, не выше	-10	-16	-22	-28	-34
Плотность при 15 °С, кг/м ³	800,0-845,0	800,0-845,0	800,0-840,0	800,0-840,0	800,0-840,0
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,500-4,000	1,500-4,000	1,500-4,000	1,400-4,000	1,200-4,000
Цетановое число, не менее	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0
Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0
Фракционный состав: до 180°С перегоняется, % об., не более	10	10	10	10	10
до 360°С перегоняется, % об., не менее	95	95	95	95	95
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	55	55	40	30	30
* – на территории Республики Казахстан установлены значения для зимнего топлива не выше минус 15°С при температуре воздуха на месте применения топлива минус 15°С и выше					

Помимо стандартов, действующих на территории Казахстана, существуют стандарты, которые действуют на территории Европейского союза и США: EN 590 (соответствует стандарту ГОСТ 32511-2013) и ASTM D975 «Стандартная спецификация на дизельные топлива», которые также устанавливают спецификации для дизельного топлива.

В последние годы наблюдается рост потребления дизельного топлива во всем мире, в связи с чем соблюдение и ужесточение требований, предъявляемых к дизельным топливам, становится все более насущной и глобальной проблемой.

1.2 Динамика производства и потребления дизельного топлива в Казахстане

По данным Мониторингового агентства EnergyProm.kz [4] со ссылкой на Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан, в период с января по июнь 2022 года

производство дизельного топлива достигло рекордного уровня, составив 2,7 млн. тонн. Это на 13,9% больше, чем в аналогичном периоде 2021 года. Таким образом, наблюдается продолжающийся рост объема производства дизельного топлива, что взаимосвязано и с ростом потребления дизельного топлива.

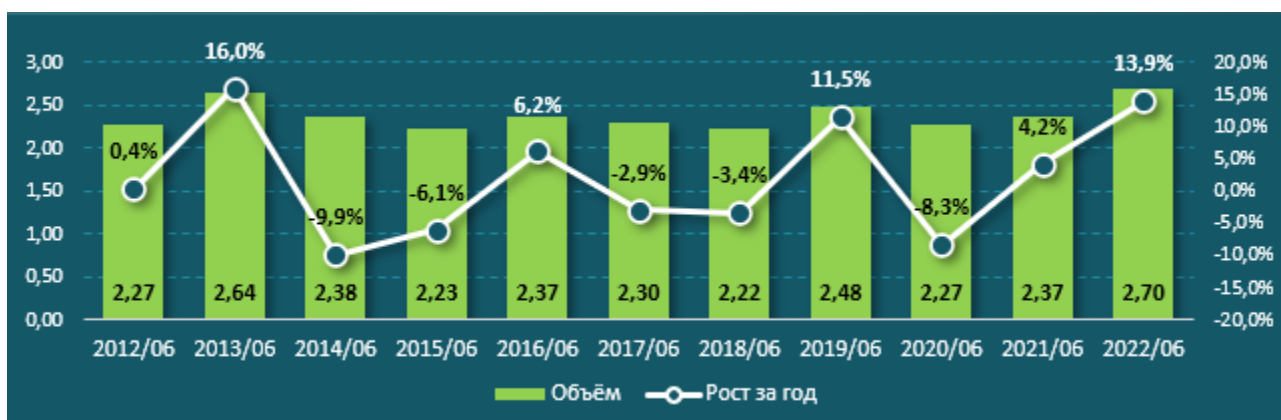


Рисунок 1 – Объемы производства дизельного топлива в Казахстане за период январь – июнь с 2012 по 2022 гг.

Примечание – Составлено по источнику [4]

На основе предоставленных данных (рисунок 1) можно выделить периоды роста, снижения и относительной стабильности в производстве дизельного топлива: заметный рост наблюдался с 2012 по 2013 год, с 2015 по 2016, с 2018 по 2019 и стабильный рост с 2020 по 2022 год. Особенно заметен рост производства в 2022 году, что указывает на изменение в спросе внутреннего рынка страны на дизельное топливо и увеличение объемов потребления.

По сообщениям МЭ РК, потребление дизельного топлива в 2023 году прогнозируется на уровне 5,8 млн. тонн по сравнению с производством в 5,1 млн. тонн. В 2022 году этот показатель составлял 5,6 и 5,3 млн. тонн, соответственно. Однако рост потребления связан не с основными отраслями экономики, такими как ГМК (горно-металлургический комплекс) и железная дорога, а растет за счет транзитного автотранспорта и «серого» экспорта в соседние страны из-за дешевой стоимости топлива [5].

Согласно данным на рисунке 2, в период с января по май 2022 года казахстанские нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) смогли удовлетворить 99% спроса на внутреннем рынке. Доля импорта сократилась с 4,2 до 1% за год. Объем импорта уменьшился в 3,6 раза по сравнению с аналогичным периодом в 2021 году и составил 23,2 тыс. тонн. Большая часть импорта (11,8 тыс. тонн) пришлась на Кыргызстан и Россию, а ещё 57,8 тонн – на Беларусь.

В то же время, объем реализации на внутреннем рынке за год увеличился на 21% и составил 2,2 млн. тонн. Экспорт сократился в 7,8 раза до 24,2 тыс. тонн. Основные направления экспорта включали Азербайджан (10,6 тыс. тонн), Россию (5,7 тыс. тонн), Таджикистан (4 тыс. тонн), Узбекистан (2,7 тыс. тонн) и Кыргызстан (1,2 тыс. тонн).

	2022/05	2021/05	Рост за год	2022/05	2021/05
Ресурсы	2 247,4	2 025,2	11,0%	Доля от ресурсов	
Производство	2 224,2	1 940,5	14,6%	99,0%	95,8%
Импорт	23,2	84,7	-72,6%	1,0%	4,2%
Использование	2 247,4	2 025,2	11,0%	Доля от использования	
Экспорт	24,2	187,9	-87,1%	1,1%	9,3%
Реализация на внутреннем рынке	2 223,2	1 837,3	21,0%	98,9%	90,7%

Экспорт и импорт дизельного топлива в разрезе стран. Январь–май 2022 | тыс. тонн



Рисунок 2 – Баланс ресурсов и использования дизельного топлива и за период январь-май с 2021 по 2022 гг.

Примечания:

1. Экспорт и импорт дизельного топлива в разрезе стран за январь-май 2022
2. Составлено по источнику [4]

На сегодняшний день увеличивающийся спрос на потребление дизельного топлива ставит перед учеными задачи по совершенствованию переработки и производства, улучшению экологических характеристик, разработке новых технологий и исследований, направленных на более эффективное и устойчивое использование этого вида топлива.

1.3 Методы депарафинизации дизельных фракций

В связи с истощением запасов средних и лёгких нефтей, количество которых, по прогнозам, будет недостаточным для удовлетворения требуемого спроса к 2035 году, перед мировым сообществом остро стоит вопрос качественной переработки тяжелой сырой нефти и ее производных [1, р. 151; 2, р. 226]. Это особенно актуально для стран с наибольшими запасами парафинистых нефтей, в число которых входит и Казахстан. Парафинистые нефти Казахстана относятся к подклассу высокопарафинистых нефтей (10-20%) с повышенной вязкостью ($35-100 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$) и средней плотностью ($840-880 \text{ кг/м}^3$) [6]. Одной из ценных фракций парафинистых нефтей является дизельная фракция, которая может быть использована в качестве товарного топлива. Однако высокое содержание алканов нормального строения (~10-40%) в составе дизельной фракции приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик топлива (например, высокой температуре застывания со значениями ~ минус 10-11°C) и, как следствие, невозможности использовать

дизельную фракцию без дополнительной переработки в холодное время года при более низких температурах, что критично для многих регионов Казахстана с холодными зимами.

Таким образом, в условиях растущего во всем мире интереса к устойчивым альтернативным источникам энергии, приоритетным направлением является поиск эффективных и более экономичных способов преобразования молекул больших размеров, входящих в состав сырой нефти, в их изомеры, обладающие лучшими эксплуатационными свойствами [7].

В современной нефтегазовой отрасли широко используются различные методы обработки различных фракций нефти для улучшения или изменения их исходных характеристик. К таким процессам относятся изомеризация, деароматизация, деасфальтизация, а также депарафинизация. Депарафинизация – это процесс, созданный для удаления из исходных керосино-газойлевых и масляных фракций нормальных парафиновых углеводородов и производства зимних дизельных топлив. Данный процесс используется, если необходимо снизить температуру застывания фракции, то есть увеличить стойкость топлива к морозам и холодному климату в целом, снизить урон по топливной системе различной техники из-за образования льда. Нормальные парафины обладают достаточно высокой температурой застывания, а их удаление – снижает эту температуру [8]. Кроме того, улучшаются и эксплуатационные характеристики дизельной фракции (температура застывания, температура помутнения, предельная температура фильтруемости, цетановое число и цетановый индекс и т.д.).

Так, например, согласно ГОСТ 20287, дизельное топливо имеет температуру застывания от -10°C до -35°C для умеренного климата. Если топливо необходимо подготовить к холодному климату, оно проходит процесс депарафинизации и температура застывания снижается до значений от -45°C до -55°C . Тем не менее, депарафинизация используется чаще для производства минеральных масел, чем для хладостойкого дизельного топлива [9].

Кроме температуры застывания, существует еще ряд важных параметров, применимых как к топливам, так и смазочным маслам. Для топлива очень важен такой параметр, как термическая стабильность. Чем выше данный параметр, тем ниже коксообразование от сгорания топлива, что благотворно влияет на металлические конструкции. Среди параметров, особенно важных для смазочных масел следует выделить летучесть и вязкость. Депарафинизация позволяет снизить летучесть масел при высоких температурах во время непосредственной работы двигателя, что ограничит образование паровой фазы. Вместе с этим, депарафинизация позволяет контролировать и вязкость смазочного масла, поддерживая её в умеренном диапазоне. Низкая вязкость не обеспечит необходимое смазывание даже при низкой летучести, что приведет к быстрому износу металла, а высокая вязкость обеспечит дополнительные потери энергии при работе двигателя.

На сегодняшний день принципиально используются два вида депарафинизации: сольвентная (чаще - карбамидная) и каталитическая.

1.3.1 Сольвентная депарафинизация

Следует отметить, что помимо нефтехимической отрасли, процесс депарафинизации получил широкое применение в биологии и в медицине. В данных областях используется так называемая сольвентная депарафинизация, то есть депарафинизация с использованием какого-либо растворителя. Например, при гистопатологиях часто используется растворитель ксилол, обладающий канцерогенными свойствами. Существует ряд исследований, позволяющих заменить растворители для депарафинизации на более экологичные и безопасные как для человека, так и для окружающей среды [10-12].

Сольвентная депарафинизация в нефтяной промышленности происходит следующим образом: растворитель смешивается с исходной фракцией, раствор охлаждается до необходимой температуры замерзания, и, выпавшие в осадок парафины, отфильтровываются [13, 14]. Наиболее распространенными растворителями для сольвентной депарафинизации в нефтегазовой промышленности считаются высшие кетоны и некоторые низшие, как, например, метилэтилкетон или ацетон в смеси с толуолом или бензолом, а также – жидкий пропан [9].

Сольвентная депарафинизация использовалась еще в середине XX века. Например, проводились исследования эффективности водяного раствора карбамида для процесса депарафинизации [15]. Суть карбамидной депарафинизации заключается в способности карбамида (мочевины, NH_2CONH_2) образовывать кристаллические комплексы с парафинами нормального строения. Образовавшийся комплекс представляет собой клатратное соединение, у которого доступное для включения молекул гостя пространство имеет форму каналов. Кристаллы комплекса обладают гексагональной структурой, в которой молекулы карбамида образуют спираль, связываясь друг с другом за счет водородных связей между атомами кислорода и азота смежных молекул. В этой спирали соседние молекулы карбамида повернуты относительно друг друга на 120° . Вдоль оси спирали образуется круглый в поперечном сечении канал со строго фиксированным диаметром (0,5 - 0,6 нм), внутри которого могут располагаться молекулы нормальных парафинов с эффективным диаметром менее 0,5 нм. Молекулы же разветвленных парафинов, ароматических и алициклических углеводородов, имеющих значительно больший эффективный диаметр, не могут разместиться в этих каналах и поэтому комплексов с карбамидом не образуют.

Полученный комплекс выпадает в осадок при комнатной температуре, после чего осуществляется нагрев осадка до 80°C . Далее, парафин подвергается плавлению и отделяется от мочевины. Мочевина возвращается в цикл.

Тем не менее, наиболее популярным методом депарафинизации на сегодняшний день является именно каталитическая депарафинизация [16].

1.3.2 Каталитическая депарафинизация

Каталитическая депарафинизация представляет собой особый процесс гидрокрекинга, используемый для улучшения свойств текучести при низких температурах средних дистиллятов и смазочных материалов путем крекинга нормальных парафинов.

Каталитическая депарафинизация производится на различных катализаторах и включает в себя ряд селективных реакций с высшими (длинноцепочечными) парафинами. Молекулы парафинов в ходе процесса расщепляются и изомеризуются. Для этого важно соблюдать температуру от 200°C до 480°C и давление от 0,7 до 7,5 МПа. Довольно большая разница объясняется полной зависимостью параметров процесса от типа выбранного катализатора и исходного сырья. Если реакции проходят в постоянном токе водорода, то такой процесс называется гидродепарафинизацией.

Сегодня в промышленности каталитическая депарафинизация осуществляется, в основном, на цеолитных мезопористых катализаторах, например, со структурой ZSM-5. Далее происходит селективный гидрокрекинг парафинов. Впервые данный способ был применен в 1977 году в процессе Mobil Distillate Dewaxing. Компания Akzo-Fina в 1988 году [17] смогла улучшить процесс, совместив гидроочистку и депарафинизацию, поставив соответствующие катализаторы друг за другом. В итоге было получено топливо с небольшим содержанием серы (менее 500 ppm) и низкой температурой застывания.

Как известно, фракции средних дистиллятов содержат большое количество высших парафинов, в том числе и дизельной фракции, где содержание высших парафинов доходит до 75% [18, 19, 20]. Такое большое количество парафинов ведет к повышению температуры замерзания, что делает их непригодными для создания топлива, эффективного в условиях холодных регионов, таких как северные и северо-восточные регионы Казахстана, где температура может опускаться до -40°C. Для улучшения стойкости к низким температурам к топливу могут быть добавлены различные депрессорные присадки или может быть осуществлено смешивание с керосиновой фракцией, но эти способы используются лишь как альтернатива для процесса каталитической депарафинизации [21].

Как было упомянуто выше, катализаторами в процессе депарафинизации обычно выступают синтетические цеолиты, они являются достаточно активными и универсальными. Цеолиты позволяют проводить некоторые процессы параллельно депарафинизации, например, гидроочистку [22]. Благодаря высоким температурам и давлению в ходе каталитической депарафинизации удастся проводить крекинг парафинов с образованием более легких парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов, а также – нафтенов.

Депарафинизация является неотъемлемой частью нефтяной промышленности, позволяет контролировать не только температуру застывания

и термическую стойкость, но также вязкость и летучесть – ключевые параметры для смазочных масел.

Депарафинизация может быть достигнута не только путем гидрокрекинга, но и путем изомеризации, как это осуществляется в процессе изодепарафинизации Chevron. Изопарафины имеют более низкую температуру плавления, чем обычные парафины. Объектами улучшения являются температура застывания и вязкость средних дистиллятов и масел, температура помутнения дизельного топлива, температура замерзания авиакеросина [21, p. 104].

До конца XX века основным технологическим процессом, позволяющим снизить температуру текучести сырья являлась каталитическая депарафинизация на основе, преимущественно, реакций гидрокрекинга. Тем не менее, снижение температуры текучести за счет селективного гидрокрекинга n-парафинов сырья до легких углеводородов приводит к значительным потерям целевого продукта. Изодепарафинизация, в свою очередь, позволяет улучшить низкотемпературные характеристики нефтяного сырья. В основе техпроцесса изодепарафинизации лежат реакции гидроизомеризации n-парафинов. Именно в результате реакции гидроизомеризации n-парафинов получаемые изопарафины остаются в составе целевого продукта [23]. Преобразование компонентов дизельных фракций в более ценные продукты и устранение нежелательных побочных продуктов позволяет придерживаться принципов «зеленой» химии в контексте использования катализаторов и новых подходов в каталитических технологиях.

1.4 Гидроизомеризация высших n-алканов и дизельной фракции нефти на бифункциональных катализаторах

Процесс каталитической депарафинизации основан на селективном гидрокрекинге и гидроизомеризации высших n-парафинов дизельной фракции на бифункциональных катализаторах [24-37]. Процесс гидроизомеризации представляет собой превращение высших n-алканов, которые содержатся в углеводородных фракциях нефти, в углеводороды разветвленного строения [38-42].

Широкое распространение для процесса гидроизомеризации n-алканов получили бифункциональные катализаторы [43]. Наличие в них металлических и кислотных центров позволяет обеспечивать функцию гидрирования/дегидрирования для насыщения/генерации алкеновых интермедиатов и кислотную функцию для скелетной перегруппировки по карбений-ионному механизму [44-46].

В научной литературе большинство исследований посвящены конверсии отдельно взятых алканов на бифункциональных катализаторах. Так, Дж. Амайя и др. [47] оценивали каталитическую эффективность NiMo, CoMo, NiW и CoW катализаторов, нанесенных на расслоенный вермикулит (минерал группы силикатов), модифицированный Al-Zr и Al-Sc для модулирования их кислотных свойств в процессе конверсии декана. Авторы статьи утверждают,

что все Мо-содержащие катализаторы достигли 100% конверсии в интервале температур от 225 до 325°C, в то время, как NiW-содержащие катализаторы достигли такой максимальной конверсии только при температурах от 350 до 400°C.

В процессе гидроконверсии н-декана находят применение бифункциональные катализаторы Pt/H-AlMCM-41. По сообщениям М. Сакмече и др. [48], наибольшую эффективность продемонстрировал Pt²⁺(2.5)-AlMCM-41 катализатор. Но выход продуктов реакции гидроизомеризации составил лишь 10,2% в противовес выходу 86,5% – в процессе гидрокрекинга.

В работе [49] в процессе гидроконверсии гексадекана были протестированы бифункциональные катализаторы со смешанной сульфидной активной фазой CoMoS, нанесенные на композитные иерархические алюмосиликатные носители, полученные методами SBA-15, MCM-41, встраивающимися в оксид алюминия. Наибольшую эффективность в данном исследовании продемонстрировал CoMoS/Al₂O₃-MCM-41 при температуре процесса 340°C: степень конверсии – 59,9%, селективность по изомерам – 31,4%.

Лишь малая часть исследований посвящена процессу гидроконверсии дизельной фракции. Так, в работе [50] исследовано поведение Pt-содержащих катализаторов на основе мезопористого аморфного алюмосиликата в процессе гидроконверсии н-парафинов C₁₉–C₃₈ с целью получения дизельной и керосиновой фракций с улучшенными низкотемпературными свойствами. В ходе исследования была достигнута степень конверсии 91% при выходе жидких углеводородов – 76% (320°C, объемная скорость подачи 0,5 ч⁻¹, мольное соотношение H₂: сырье = 600:1, давление 50 атм).

Казахстанские ученые также занимаются исследованиями, посвященными превращению углеводородного сырья. Так, например, Г. Закумбаева, Б. Туктин и др. [51] исследовали активность модифицированных Al₂O₃-Fe-Mo катализаторов в процессах гидроочистки и гидроизомеризации как бутилмеркаптан-алкановой смеси, так и дизельных фракций. Было установлено, что на катализаторах КТ-12 максимальная конверсия гексадекана составляет 79,7% при 450°C. В этих условиях выход изо-алканов, н-C₁-C₄-алканов и н-C₅-C₁₃-алканов составляет 44,1, 16,5 и 19,1% соответственно.

В работе [52] исследованы модифицированные Al-Ni-Mo катализаторы в процессах гидроочистки и гидроизомеризации бензиновых и дизельных фракций. Катализаторы испытывали на проточном реакторе при температуре 593-673К, давлении 2,0-4,5 МПа, скорости подачи 2-7 час⁻¹. Показано, что синтезированные катализаторы обладают полифункциональными свойствами и позволяют получать малосернистый бензин и дизельное топливо с улучшенными характеристиками. В ходе исследований, ученым удалось достичь степени гидродесульфуризации – 98,8%, степени гидроизомеризации – 44,7% для дизельных фракций.

Как показывают исследования, на селективность процесса гидроизомеризации н-алканов влияют несколько факторов:

гидро/дегидрирующая активность металла, баланс металлокислотных центров, пористость структуры и тип носителя [53-56]. Размеры пор катализатора в мезопористом диапазоне уменьшают диффузионные ограничения для объемных молекул, сохраняя при этом определенный уровень каталитической конверсионной активности [7, p. 205]. Было также установлено [57], что малый размер пор (0,45 нм × 0,52 нм) некоторых молекулярных сит не только ограничивает диффузию молекул, но и ускоряет вторичный крекинг изомерных продуктов.

Таким образом, процесс гидроизомеризации n-алканов занимает одну из центральных позиций в современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку является одним из наиболее перспективных и выгодных способов улучшения низкотемпературных физико-химических свойств дизельных фракций, а именно температуры помутнения, температуры застывания и предельной температуры фильтруемости.

1.5 Механизм процесса гидроизомеризации высших n-алканов на бифункциональных катализаторах

Реакция гидроизомеризации всегда сопровождается реакцией гидрокрекинга, которая в большей или меньшей степени снижает выход изомеризованных исходных молекул. Хорошо известно, что сначала происходит изомеризация n-парафинов, а крекинг является последовательной реакцией, которая предпочтительна для многоветвленных алканов. Моноразветвленные парафины подвержены крекингу меньше, чем многоветвленные парафины. Таким образом, для уменьшения реакций крекинга необходимо ограничить многоветвление [58, 59].

Реакции изомеризации обычно протекают на бифункциональных катализаторах, содержащих металлические центры для гидрирования/дегидрирования и кислотные центры для изомеризации углеводородного скелета через ионы карбения [60-66]. В соответствии с классическим механизмом изомеризации, парафины дегидрогенизируются на металлических центрах катализатора, а образовавшиеся олефины протонируются на кислотных центрах Бренстеда с образованием соответствующих алкилкарбениевых ионов. Эти карбениевые ионы подвергаются скелетным перегруппировкам и β-расщеплению путем депротонирования и гидрирования на металлических центрах до соответствующих парафинов. Последовательные шаги этого механизма, обычно, следующие:

1. Дегидрирование на металле.
2. Протонирование олефинов на кислотных центрах Бренстеда с образованием вторичного алкилкарбения.
3. Перегруппировка иона алкилкарбения путем образования циклического переходного состояния.
4. Депротонирование.

5. Гидрирование.

Бифункциональные катализаторы, которые содержат как металлические центры для (де)гидрирования парафина, так и кислотные центры для образования перегруппировки карбениевых ионов, могут быть использованы для гидроизомеризации n-алканов. Пути реакции гидроизомеризации n-алканов показаны на рисунке 3. Процесс (де)гидрирования на стадиях (1), (3), (7) и (8) происходит на металлических центрах, в то время как процесс перегруппировки карбениевого иона на стадиях (2), (4), (5) и (6) протекает на кислотных центрах катализатора.

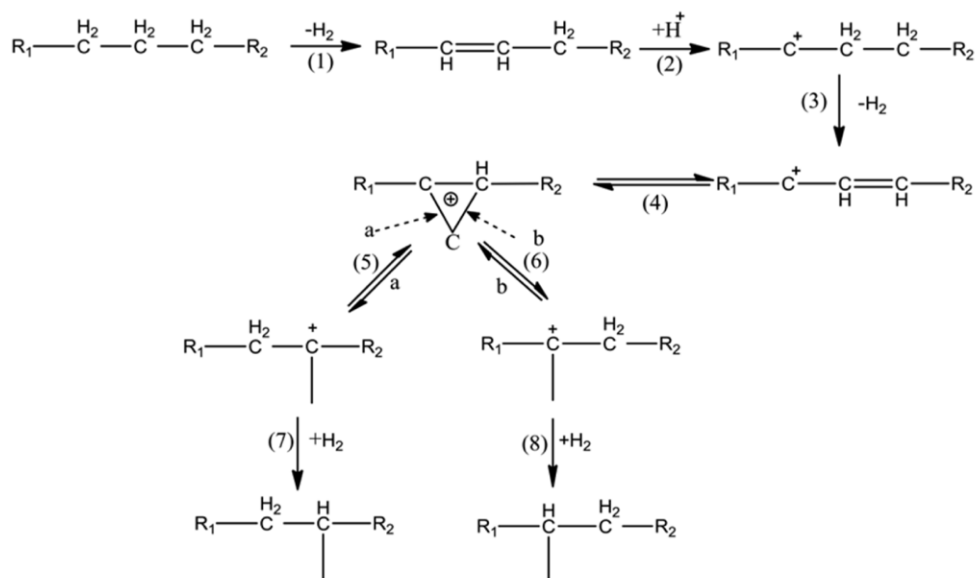


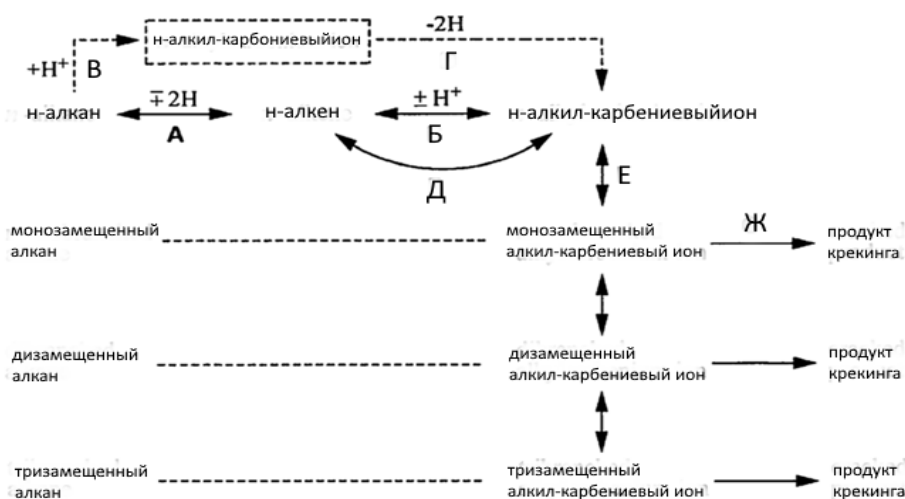
Рисунок 3 – Пути реакций гидроизомеризации n-алканов

Примечание – Составлено по источнику [67]

Схожая схема протекания реакций гидроизомеризации и крекинга n-парафинов на бифункциональных катализаторах представлена в работе [68] (рисунок 4).

На рисунке 4 показаны модифицированные бифункциональные пути гидроизомеризации и крекинга n-алканов. Алкены образуются в результате дегидрирования алкана на металлических участках (путь А). Ионы карбония также могут образовываться при присоединении протонов к алканам на кислотных центрах (путь В). Ионы карбения образуются в результате протонирования алкенов на кислотных участках (путь Б) или дегидрирования иона карбония (путь Г). Скорость образования ионов карбения по путям А и В намного выше, чем по путям В и Г. Пути на монофункциональных кислотных центрах соответствуют путям В и Г, так как получить алкены из алканов только на кислотных центрах достаточно сложно. Алкены и ионы алкилкарбения на кислотных центрах проходят конкурентную адсорбцию-десорбцию (путь Д). Ионы алкилкарбения могут либо перегруппировываться (Путь Е), либо подвергаться крекингу через β -расщепление (путь Ж). Случай, когда

перегруппировки ионов карбения являются лимитирующими стадиями, говорят о хорошей сбалансированности металлической и кислотной функций катализатора. Алкены, десорбированные с ионов алкилкарбения, гидрируются до алкановых продуктов на металлических участках. Расщепление (путь Ж) дает меньший ион карбения и фрагмент алкена, который немедленно гидрируется. Одноразветвленные изомеры могут превращаться в двухразветвленные изомеры в последовательных реакциях, а затем разветвленные изомеры могут превращаться в трехразветвленные изомеры.



А – гидрирование/дегидрирование на металлических центрах катализатора; Б – протонирование/депротонирование на кислотных центрах; В – добавление протона с образованием иона алкилкарбония на кислотных центрах; Г – дегидрирование с образованием иона алкилкарбения; Д – конкурирующая адсорбция - десорбция алкена и иона карбения на кислотных центрах; Е – перегруппировка алкилкарбениевого иона; Ж – крекинг алкилкарбениевого иона

Рисунок 4 – Пути реакций гидроизомеризации и крекинга n-парафинов

Примечание – Составлено по источнику [68, p. 206]

Выявленные закономерности гидроизомеризации длинноцепочечных n-парафинов важно знать для разработки оптимальных бифункциональных катализаторов для процесса депарафинизации дизельных фракций.

1.6 Катализаторы гидроизомеризации

В настоящее время в процессе гидроизомеризации широкое распространение получили бифункциональные каталитические системы, содержащие металлические центры с гидрирующей/дегидрирующей функцией и кислотные центры, отвечающие за скелетную изомеризацию углеводородов [69, 70]. Типичные кислотные носители бифункциональных катализаторов следующие:

- 1) аморфные оксиды или смесь оксидов (т.е. анион-модифицированные Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$);
- 2) цеолиты (Y, бета, морденит, ZSM-5, ZSM-22);
- 3) силикоалюмофосфаты (SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41);
- 4) мезопористые материалы (MCM-41, AlMCM-41) [71].

1.6.1 Катализаторы на основе аморфных оксидов или смеси оксидов

Анион-модифицированные оксиды металлов являются одними из первых катализаторов, использованных в промышленной нефтепереработке. Возможности простого синтеза и широкого варьирования кислотных и структурных свойств позволяют рассматривать анион-модифицированные оксиды в качестве эффективных носителей катализаторов различных процессов получения компонентов топлив [72].

Модификация оксидов металлов направлена на развитие их кислотных и каталитических свойств, которые, в свою очередь, зависят от сочетания природы модифицируемого оксида и аниона-модификатора, от способов введения модификатора и условий термообработки и т.д. Наиболее распространенным способом введения анион-модификатора является обработка оксида или его предшественника растворами кислот или легко разлагающихся солей, чаще всего аммониевых. В ряде случаев эффективные катализаторы формируются путем газофазной обработки оксида металла летучими соединениями модификатора. Но окончательное формирование любого анион-модифицированного оксида происходит на стадии прокаливания при температуре от 400 до 800°C.

Большинство анион-модифицированных оксидов алюминия, циркония и титана по своим кислотным свойствам являются суперкислотами. Возникновение бренстедовской кислотности при формировании анион-модифицированных оксидов металлов обусловлено реакцией нейтрализации части основных гидроксильных групп на поверхности оксида и образованием связи между катионом металла и модифицирующим анионом [73, 74].

Наличие бренстедовских кислотных центров, связанных с терминальными и мостиковыми группами M-OH, установлено также для сульфат-содержащих оксидов алюминия [75-77], титана [78, 79], циркония [80-82]. Кроме того, для сульфатированных оксидов титана и циркония предполагают возникновение дополнительного типа протона, делокализованного между атомами кислорода группы SO_4^{2-} и кислородом ближайшей группы M-OH.

Помимо этого, сульфатирование и последующее прокаливание приводят к формированию льюисовских кислотных центров, представленных координационно ненасыщенными катионами алюминия, титана и циркония [83, 84].

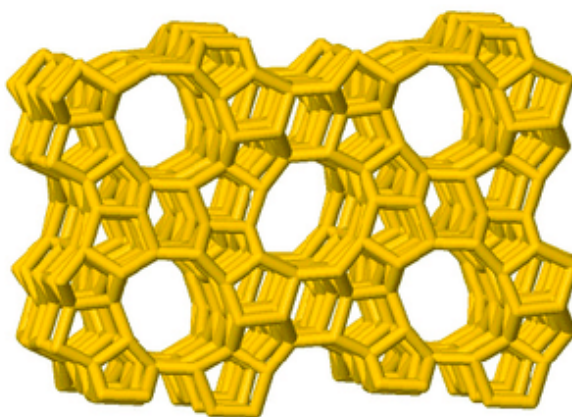
Оксидные системы с развитыми кислотными свойствами продолжают составлять основу традиционных технологий риформинга и изомеризации

углеводородов, однако на данный момент в последние десятилетия достигнуты значительные успехи в области цеолитного катализа.

1.6.2 Катализаторы на основе цеолитов

В 1950-х годах в промышленности широкое применение нашли синтетические цеолиты в качестве катализаторов/носителей в нескольких нефтехимических реакциях и в процессах нефтепереработки. Кристаллическая решетка цеолитов построена из тетраэдров TO_4 (Т - центральный атом оксида), так что каждый атом кислорода, находящийся в вершине каждого тетраэдра, является и вершиной для соседнего тетраэдра. Такой тип расположения атомов делает возможным формирование каркаса, содержащего внутренние каналы и полости, которые способны содержать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру свободного пространства. Размер канала или раскрытие поры характеризуются размером кольца – числом Т атомов в минимальном замкнутом цикле связей. Так, различают цеолиты с каналами из 8 Т (8MR), циклы из 10 атомов (10MR), 12 атомов (12MR) и т.д [85].

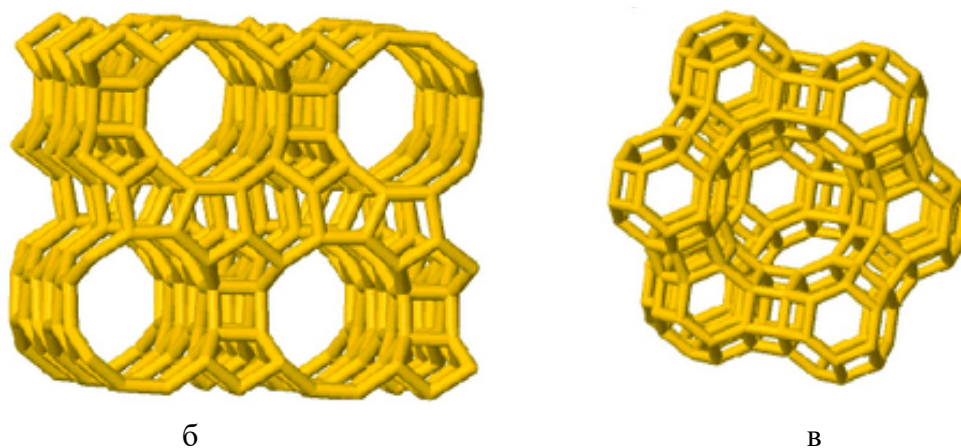
Как правило, поры цеолита имеют диаметр до 2 нм [86] – так называемые микропоры, и, благодаря своим регулярным отверстиям определенного размера, они позволяют небольшим молекулам диффундировать сквозь, задерживая более крупные, действуя как молекулярные сита. Обычно эти поры заполнены водой и другими катионами, но их можно легко заменить другими положительно заряженными ионами. В настоящее время известно 235 различных структур цеолитов (228 упорядоченных структур и 7 структур с частичным разупорядочением), обладающих особыми физическими и химическими свойствами, которым Международная ассоциация цеолитов присвоила уникальные трехбуквенные коды, такие как MFI, BEA и FAU (рисунок 5). Из них около двадцати реализованы в промышленных масштабах, но только пять составляют так называемую «большую пятерку»: MFI, BEA, MOR, FAU и FER.



а

а – MFI – цеолит 10-MR с диаметром пор 5,5 Å

Рисунок 5 – Три представителя «большой пятерки», лист 1



б – BEA – цеолит 12-MR с диаметром пор 6,0 Å; в – FAU – цеолит 12-MR с диаметром пор 7,4 Å

Рисунок 5, лист 2

Примечание – Составлено по источнику [87]

Селективность формы очень характерна для цеолитов 10 MR, когда длинноцепочечный алкан не может диффундировать в поры, например, Pt-H-ZSM-22 [88]. В этом случае субстрат реагирует на входе в поры, обеспечивая более высокую селективность по отношению к моноразветвленным продуктам. Это явление называется избирательностью устьев пор. Самой высокой селективностью по моноразветвленным продуктам обладают цеолиты 10 MR, демонстрирующие лучшие характеристики, чем 12 MR. Наименьшая селективность получена для цеолитов 14 MR [89].

Новый цеолит IZM-2 с кольцами 10 MR и 12 MR способствовал образованию многоветвленных изомеров в процессе гидроизомеризации н-декана. Этот катализатор готовили в присутствии этанола в качестве растворителя, что приводило к образованию сросшихся нанокристаллов цеолита, в основном содержащих поры двух типов. Такая структура в дополнение к площади поверхности 201 м²/г и большой внешней поверхности может объяснить высокую изомерную селективность [90].

Напротив, цеолиты 12 MR, такие как Beta и USY (USY обозначает ультрастабильный цеолит Y), образуют моно-, ди- и многоветвленные соединения, а также продукты крекинга. При использовании цеолитного катализатора Pt-H-Beta с оптимизированной кислотностью (Pt-H-Beta с соотношением Si/Al, равным 26) наблюдался выход изомеров 76% при конверсии 94% и 220°C при давлении 30 бар с молярным соотношением сырья H₂/сырье = 20 [91]. Однако на Pt-H-Beta с молярным соотношением Si/Al = 15 максимальный выход продуктов изомеризации при гидроизомеризации гексадекана, который удалось достичь, составил 44 масс. % при конверсии 60%, после чего продуктов крекинга образовывалось больше. Этот результат объясняется способностью реагента диффундировать в поры цеолита и дальнейшими реакциями крекинга образующихся продуктов. Образующиеся

моноразветвленные продукты обладают высокой скоростью крекинга. Было подтверждено, что усиленное образование соединений C_1 , C_2 и C_{14} происходит в результате гидрогенолиза на центрах Pt, присутствующих в катализаторе Pt-H-Beta. Одним из выводов этого исследования было то, что кислотность Pt-H-Beta слишком высока, что приводит к нежелательным продуктам крекинга.

Деалюминирование цеолитов полезно для повышения выхода изомеров при гидроизомеризации длинноцепочечных алканов. Обработанный кислотным выщелачиванием Pt-HY с соотношением Si/Al 24,8, содержащий микро- и мезопоры, также был исследован в гидроизомеризации гексадекана, что дало выход изомера 53% при конверсии 67%, что было выше, чем соответствующие значения для Pt-HY (Si/Al = 28,4), а именно 42% при конверсии 62% [92].

Цеолитовые нанолиты показали высокую селективность к разветвленным изомерам, когда изомеризация интенсивно протекает и на внешней поверхности катализатора. При увеличении толщины листа цеолита выход изомеров снижался с 50% при толщине листов 2 нм до 22% при использовании листов толщиной 300 нм. Интересно, однако, что не обнаружено корреляции между кислотностью и селективностью по изогептану в реакции гидроизомеризации гептана при использовании тонких нанолитов цеолита (2 нм) [93]. В работе сделан вывод, что объемные цеолиты из-за диффузионных ограничений не являются эффективными катализаторами гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов.

В последнее время интенсивно исследуется гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов для получения изомеров с лучшими топливными свойствами [94]. Основные усилия были направлены на разработку активных и селективных бифункциональных катализаторов, таких как различные цеолиты 10 MR, придающие селективность по форме, иерархические цеолиты и композиционные материалы. Основным недостатком цеолитов является слишком высокая кислотность и диффузионные ограничения транспорта крупных молекул в их пористой системе, приводящие к снижению селективности процесса по полиразветвленным изоалканам.

1.6.3 Катализаторы на основе силикоалюмофосфатов

В 1982 г. Уилсон и др. [95] из Union Carbide сообщили о новом классе кристаллических микропористых материалов, аналогичных цеолитам, но без диоксида кремния: алюмофосфаты – AlPO-n, где «n» представляет различные типы структуры. Эти материалы состоят из чередующихся тетраэдров AlO_4 и PO_4 , соединенных вместе атомами кислорода, что приводит к нейтральной открытой каркасной структуре. Общая формула может быть выражена как $[(AlO_2)_x(PO_2)_x] \cdot yH_2O$, что указывает на то, что, в отличие от большинства цеолитов, молекулярные сита AlPO-n имеют нейтральный каркас с соотношением Al/P 1:1. В нейтральных материалах кислотность может быть достигнута различными методами [96-100], такими как:

- 1) замещение металлом (MeAPO);
- 2) замещение кремнеземом (SAPO) [99, p. 672];

3) замещение металлом SAPO (MeAPSO).

Силикоалюмофосфаты (SAPO) – цеолитоподобные молекулярные сита, которые отличаются умеренной кислотностью, уникальной структурой пор и настраиваемой морфологией, широко используется в качестве носителя для катализаторов гидроизомеризации. Структурная гибкость SAPO позволила ввести в каркас различные переходные металлы, и их активность была изучена в различных условиях. В литературе хорошо известно, что природа, сила и интенсивность кислотных центров, присутствующих в SAPO, играют важную роль в каталитической конверсии, селективности продукта и стабильности системы. Среди нескольких изученных систем SAPO-11 изучена наиболее полно.

Чжан и др. [101] сообщили о гидроизомеризации *n*-гексадекана над SAPO-11 субмикронного размера, содержащего Pt. Катализатор с наименьшим размером кристаллов (0,4-0,5 мкм) и наибольшей площадью поверхности способствовал гидроизомеризации примерно на 22% больше, чем традиционная система (полученная гидротермальным методом при 160-220°C) с размером частиц 5-15 микрон. Реакция *n*-алкана, в основном, происходила на внешней поверхности и в устье пор посредством образования промежуточных соединений ионов карбения. В субмикронном размере SAPO-11 обладал большей площадью внешней поверхности, большим количеством кислотных центров, что способствовало лучшей активности.

Кихтянин и соавт. [102] изучали физико-химические свойства SAPO-31 и оценивали каталитические свойства Pt/SAPO-31 в процессе гидроизомеризации *n*-октана. Конверсия *n*-октана с участием Pt/SAPO-31 увеличивалась с повышением температуры реакции и кристалличности SAPO-31. Повышение кристалличности SAPO-31 способствовало увеличению конверсии *n*-октана и селективности продукта в диапазоне 35-80%, что согласуется с наличием большого количества кислотных центров.

Рен и соавт. [103] изучали гидроизомеризацию *n*-декана на SAPO-41 с различным содержанием Si, а именно 0,20 и 0,07 M, представленном как SAPO-41-B1 и SAPO-41-B2 соответственно, и бифункциональным Pt/SAPO-41. При степени превращения 84% SAPO-41-B1 и SAPO-41-B2 показали селективность 71% и 90,5% соответственно для изомеризованных продуктов. Наблюдаемая высокая селективность в отношении продуктов изомеризации и конверсии обусловлена наличием большого количества кислотных центров в SAPO-41 с низким содержанием кремнезема.

На эффективность SAPO также влияет баланс между металлическими и кислотными центрами катализатора. Наиболее прямым и эффективным путем для исследования эффектов металл-кислотного баланса является одновременное изменение характеристик двух активных центров. Среди различных методов достижения этой цели большое внимание в последние годы привлекла настройка значения n_{Me}/n_A путем изменения плотности кислотных центров Бренстеда (BAS) или загрузки металла. Согласно литературным данным, необходимым условием идеальной каталитической работы является

то, что значение n_{Me}/n_A должно быть достаточно высоким, чтобы катализируемая кислотой скелетная изомеризация промежуточных алкенов была стадией, ограничивающей скорость. Более того, количество BAS, встречающихся в алкеновых интермедиатах между двумя металлическими центрами, должно контролироваться значением n_{Me}/n_A , чтобы убедиться, что они претерпевают только одну скелетную трансформацию [104].

В качестве металлических центров, в основном, используются Pd, Pt или биметаллические системы (Ni/Co, Ni/W, Ni/Mo, W/Mo в сульфидированной форме). Однако сведение к минимуму использования драгоценных металлов при сохранении эффективности катализатора остается серьезной проблемой. Ученые разрабатывают несколько подходов к решению этой проблемы: а) снижение содержания дорогостоящих металлов в составе катализатора; б) использование переходного металла для изготовления биметаллических бифункциональных катализаторов для уменьшения загрузки благородных металлов; в) полная замена благородных металлов на переходные.

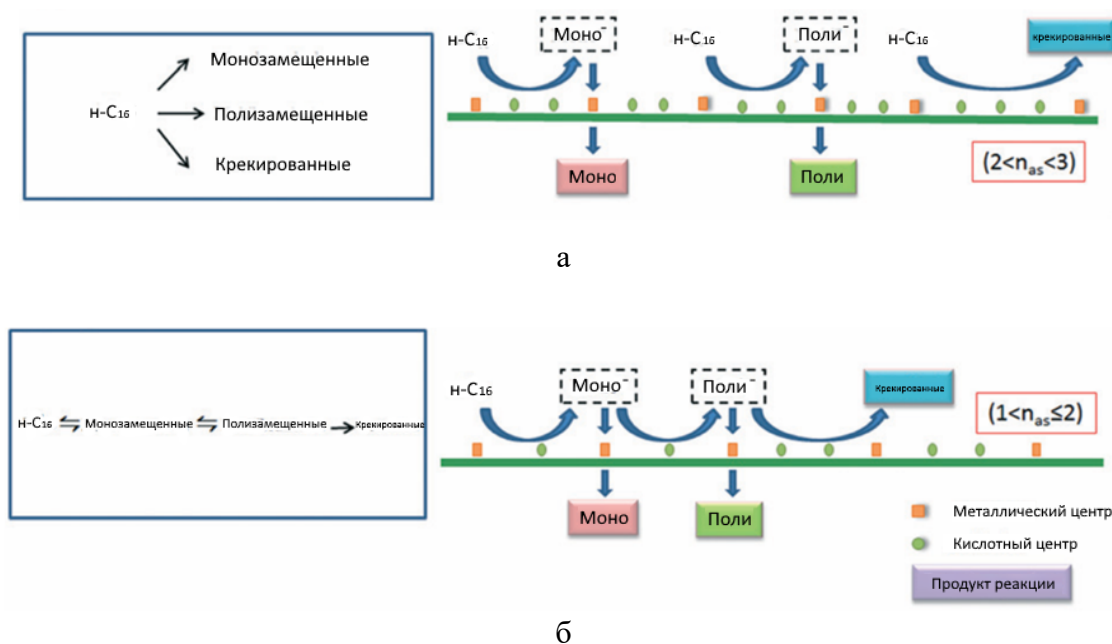
Так, в работе [105] демонстрируется новый бифункциональный катализатор реакций гидроизомеризации *n*-алканов, Pt-Al₂O₃/SAPO-11 (Pt-A/S11) с наноразмерными разделенными металл-кислотными активными центрами и с самым низким содержанием Pt, о котором когда-либо сообщалось: 0,015 мас. %. Данный катализатор демонстрирует необычайно высокий выход изомера 85,8% по сравнению с предыдущими опубликованными результатами и с традиционным катализатором Pt-SAPO-11/Al₂O₃ (65,6%). Было подтверждено, что частицы Pt в образцах 0,015 Pt-A/S11 существуют в одноатомной форме, что приводит к превосходным характеристикам гидроизомеризации.

В области разработки катализаторов изодепарафинизации актуальной тенденцией является проведение исследований, направленных на создание каталитических систем с уменьшенным содержанием дорогостоящих компонентов (замена платины на палладий, использование переходных металлов). Кроме этого платина, палладий, никель придают катализаторам дегидрирующие свойства, но они не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов, присутствующих в дизельной фракции. Для решения этого вопроса предлагается использовать катализаторы, промотированные биметаллами, такими как Ni-Mo. Катализаторы на их основе, обладают высокой гидрирующей активностью даже при значительном содержании серы в сырье.

Эффективность использования Ni-Mo биметаллической системы была рассмотрена в работе [106], в которой ученые продемонстрировали электронную настройку соединений Ni с помощью Mo, закрепленных на SAPO-11 (Ni-Mo/S-11), что позволяет провести высокоэффективную гидроизомеризацию *n*-алканов, сравнимую с коммерческой Pt/S-11. Хорошо диспергированные частицы Ni, находящиеся в тесном контакте с MoO₂, закрепляются на S-11 с помощью вакуумного способа. Существует очевидное присутствие переноса электронов от соединений Mo к Ni из-за тесного

контакта, который может увеличить плотность электронов вокруг Ni и, следовательно, способствовать активации и десорбции H на никелевом катализаторе. Кроме того, хорошая дисперсия частиц Ni-Mo на S-11 благоприятна для раскрытия большего количества бренstedовских кислотных центров S-11, ответственных за изомеризацию скелета. Эти характеристики обуславливают повышенную активность 3,0Ni-0,5Mo/S-11 в реакции гидроизомеризации n-гексадекана с высоким выходом изомеров 81,4%, сравнимым с 81,0% для 0,5 мас. % Pt/S-11.

Согласно сводке недавних исследований о влиянии металло-кислотного баланса на каталитическую активность катализаторов, значения n_{Me}/n_A все же должны быть достаточно высокими, чтобы значение n_{as} (среднее количество BAS, контактировавшее с одной молекулой n-гексадекана во время гидроизомеризации) было приближено к 1, однако не быть слишком большим, так как большое количество металлических центров будет ограничивать конверсию n-алкана и увеличивать стоимость получения конечного продукта [107]. К примеру, в работе [108] заметное улучшение каталитических характеристик катализатора Pd-Ni₂P/SAPO-31 обусловлено улучшенным балансом металлических и кислотных центров (рисунок 6).



а – низкие значения n_{Me}/n_A ; б – высокие значения n_{Me}/n_A

Рисунок 6 – Схема механизмов гидроизомеризации n-гексадекана на бифункциональных катализаторах Me/S31

Примечание – Составлено по источнику [107, с. 825]

Как показано на рисунке 6, для катализатора Pd/SAPO-31 величина n_{Me}/n_A составляет всего 0,019, а n_{as} равно 2,24 соответственно. На этом катализаторе в ходе реакции гидроизомеризации реализуется «несбалансированный» параллельный механизм гидроизомеризации

(рисунок 6а), что указывает на предпочтение изомерных продуктов подвергаться дальнейшему крекингу. Напротив, для катализатора Pd–Ni₂P/SAPO-31 значение n_{Me}/n_A увеличивается до 0,115, а n_{as} уменьшается до 1,77. Следовательно, гидроизомеризация *n*-гексадекана на катализаторе Pd–Ni₂P/SAPO-31 протекает по последовательному механизму (рисунок 4б), сравнительно идеальному для высокого выхода изомерных продуктов.

Таким образом, синтез и использование однородных мезопористых SAPO и применение этих систем в реакциях гидроизомеризации для получения более разветвленных алканов/алкенов до сих пор вызывает интерес у некоторых исследователей. Однако, фокус современного научного сообщества сместился на исследование и разработку катализаторов нового класса – мезопористых алюмосиликатов.

1.6.4 Катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов

Упорядоченные мезопористые материалы с регулируемым размером пор в диапазоне 2-50 нм привлекли большое внимание из-за их уникальной структуры с упорядоченной пористостью, большой площадью поверхности и объемом пор, а также потенциальным применением, в основном, в области катализа, адсорбции, сепарации, сенсоров и топливных элементов [109, 110]. Одними из мезопористых материалов, которые вызывают большой интерес для изучения, являются мезопористые алюмосиликаты, так как они нашли широкое применение в качестве катализаторов процесса превращения *n*-алканов в их разветвленные изомеры. Мезопористые алюмосиликаты способствуют высокой селективности процесса изомеризации (>90%) при средних степенях превращения (60-75%), а также с помощью применения различных методов их синтеза, появляется возможность регулирования размера их пор и, как следствие, получения размера молекул больше, чем у цеолитов [111-115].

Алюмосиликатные мезопористые молекулярные сита изначально были задуманы как дополнение к цеолитам для крекинга молекул тяжелого газойля. В связи с рядом потенциальных применений в гетерогенном кислотном катализе, например, в качестве кислотных компонентов бифункциональных катализаторов гидроизомеризации, многие исследования были посвящены синтезу, характеристике и применению в каталитических процессах алюмосиликатных мезопористых материалов. В результате, за последние годы было синтезировано множество различных структур несколькими путями, такими как внедрение алюминия после синтеза, ионный обмен или прямая соконденсация источников кремнезема и оксида алюминия. Использовались различные источники алюминия, соотношения Si/Al, условия термической обработки, pH и поверхностно-активные вещества, что, в конечном счете, привело к созданию огромного количества материалов с похожими или разными свойствами [116].

Большой прорыв в этой области совершили исследователи Mobil [117], описавшие синтез упорядоченных мезопористых алюмосиликатов в 1990 году. В основу метода легли золь-гель синтез твердых тел на основе диоксида

кремния и использование в этом синтезе свойств самосборки длинноцепочечных поверхностно-активных веществ (далее – ПАВ). Большая практическая значимость исследований Mobil подтверждается и тем, что мезопористые материалы, содержащие исключительно кремний, имеют химически инертный силикатный каркас и, следовательно, не содержат кислотных центров [118]. А внедрение алюминия в каркас мезопористых материалов обеспечило возможность использования регулярных пористых структур и наряду с этим проведение реакций с молекулами больших размеров за счет специально подобранной пористости, намного большей, чем у цеолитов и цеотипов.

Действие эффективного бифункционального катализатора для процесса гидроизомеризации должно быть направлено на минимизацию возможных побочных реакций: крекинга и гидрокрекинга. В результате протекания этих реакций происходит разложение *n*-парафинов до менее ценных и более легких продуктов, которые увеличивают летучесть конечных продуктов [119]. Для достижения указанных целей, необходимо повысить селективность реакции в сторону образования ценных продуктов за счет основательного изучения, понимания и контроля активных центров катализатора и баланса между металлическими и кислотными функциями. Было установлено [120], что кислотный носитель, обеспечивающий наилучшую селективность по изомерам, не содержит сильных кислотных центров Бренстеда, а только кислотные центры Льюиса средней силы. В связи с этим, мезопористые алюмосиликаты в качестве кислотных компонентов катализаторов гидроизомеризации представляют интерес в связи с тем, что диапазон их кислотности можно варьировать как на стадии синтеза, так и путем модификации готовых материалов [121].

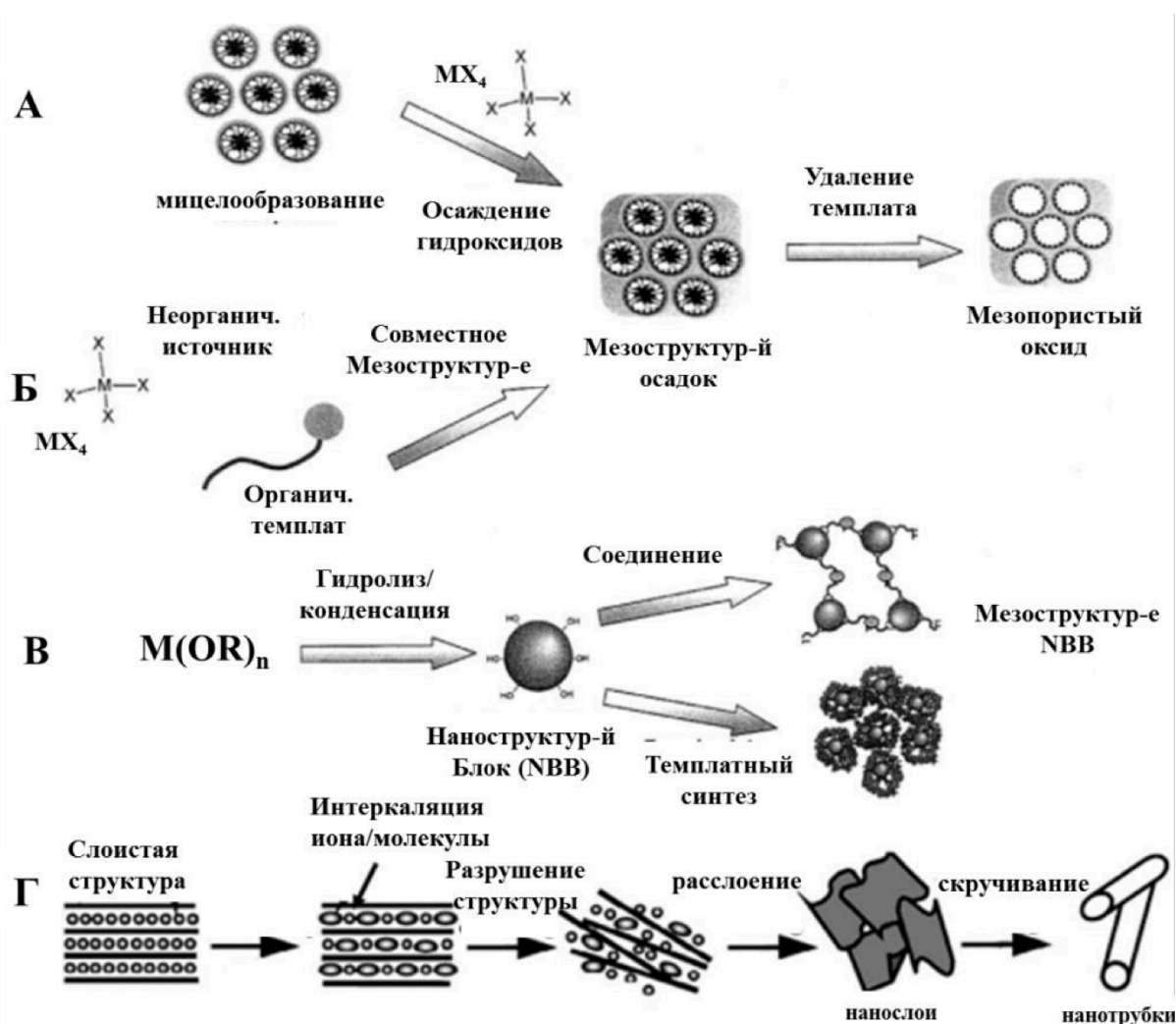
Мезопористые алюмосиликаты образуют три разные фазы: гексагональная фаза, кубическая фаза, нестабильная ламеллярная фаза. Среди них мезопористые алюмосиликаты с кубической фазой имеют большое распространение, а два других имеют ограниченное применение в катализе [122, 123].

Еще одним важным вопросом при синтезе мезоструктурированных алюмосиликатов является соотношение кремния и алюминия (Si/Al). Караханов и др. [120, р. 228] установили, что наиболее оптимальное соотношение Si/Al=10. Таким образом, мезопористые алюмосиликаты с высоким содержанием алюминия имеют более высокую удельную поверхность 1030 м²/г по сравнению с образцами с соотношением Si/Al = 20, 40 (673, 963 м²/г соответственно), а также обеспечивают более высокую селективность гидроизомеризации *n*-додекана.

Синтез мезопористых алюмосиликатов, преимущественно, основан на использовании темплатов и их дальнейшем удалении прокаливанием при 450-600°C. Неионогенные поверхностно-активные вещества являются идеальными кандидатами для крупномасштабных производств из-за их легкого удаления, их нетоксичности и биоразлагаемости. Так, использование неионогенных ПАВ в

качестве темплатов представляет наибольший интерес для нефтехимии и нефтепереработки. Материалы, синтезированные на основе гексадециламина, имеют самую высокую удельную поверхность (до 1030 м²/г) по сравнению с другими широко используемыми темплатами, например, триблок-сополимерами полиэтилена и полипропиленоксида (только до 750 м²/г) [124].

Большинство подходов к синтезу мезопористых материалов ограничивается использованием ПАВ в качестве структурообразующего агента, вокруг которого формируются мезопористые гидроксиды из неорганических прекурсоров (рисунок 7). Однако существуют и бестемплатные подходы, такие как мезоструктурирование наноблоков и получение нанотрубок интеркаляцией различных агентов в слоистую структуру [125, 126].



А – «формирование жидкого кристалла на темплате», Б – совместное мезоструктурирование, В – мезоструктурирование наноблоков, Г – получение нанотрубок (для TiO₂)

Рисунок 7 – Схематичное представление подходов к синтезу мезопористых материалов

Примечание – Составлено по источнику [125, р. 173]

Кроме того, мезопористые алюмосиликаты можно синтезировать с использованием различных технологий «снизу - вверх» и «сверху - вниз», таких как совместное осаждение, проведение привитой сополимеризации и осаждение с использованием источника кремния и источника алюминия, а также с помощью гидротермального и золь-гель методов.

Так, в работе [127] гидротермальная обработка слоистого силиката Na-RUB-18 при 150°C в течение 48 ч в присутствии изопропоксида алюминия и ионов цетилтриметиламмония (СТА) приводит к образованию молекулярно упорядоченных мезофаз алюмосиликат-ПАВ. В зависимости от метода (т.е. экстракции, окисления и прокаливания), используемого для удаления ПАВ, происходит превращение мезофаз в мезопористые материалы с сохранением мезоструктур с различными уровнями кристалличности (для экстрагированных и окисленных образцов) или аморфных (для прокаленных образцов) каркасов.

Самая высокая кристалличность в мезоструктуре, не содержащей ПАВ, достигается при соотношении Si/Al 20% после удаления поверхностно-активных веществ путем экстракции растворителем в подкисленном этаноле. Текстуальные свойства мезопористых материалов (площадь поверхности в диапазоне 141-388 м²/г и объем пор в диапазоне 0,12-0,46 см³/г) зависят от способа удаления ПАВ и соотношения Si/Al. Размер пор материалов (22-26 Å) ниже, чем у обычных материалов MCM-41, в то время как толщина стенок (обычно 25-28 Å) намного выше. Мезопористые алюмосиликаты являются сильнокислыми, при этом большинство образующихся кислотных центров (>80% и обычно выше 95%) классифицируются как сильные центры по сравнению с 50-70% для обычных материалов, например, материалов MCM-41. В целом, показано, что получение хорошо упорядоченных алюмосиликатных мезопористых материалов без ПАВ с сильной кислотностью возможно за счет использования кристаллического слоистого силиката (Na-RUB-18) в качестве исходного материала.

Более доступным методом получения каталитически активных мезопористых алюмосиликатов может быть золь-гель, основанный на использовании гидролизуемых молекулярных прекурсоров, главным образом алкоксидов кремния и алюминия. Золь-гель синтез алюмосиликатов для изготовления высокотемпературной керамики, мембран или осушителей подробно описан в литературе [128-130]. Известно, что одинаковые скорости гидролиза и конденсации источников кремния и алюминия необходимы для образования Si-O-Al [131]. Существуют различные способы регулирования скоростей гидролиза и конденсации алкоксидов-предшественников, например, подбором их активности. Йолдас [132] исследовал гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) водными растворами золя бемита, а в работах [133, 134] – растворами формиата и нитрата алюминия. Коломбан и Венданж [135] использовали предшественники с существующими связями Si-O-Al, а именно (BuO)₂-Al-O-Si(OEt)₃. В других цитируемых работах предлагается предварительный гидролиз менее активного компонента, как правило, источника кремния [136]. Другой способ выравнивания скорости гидролиза

соединений кремния и алюминия состоит в снижении реакционной способности более активного предшественника путем прививки хелатирующего лиганда; последним может быть либо ацетилацетон, либо ацетилацетонат-ион [137, 138]. Также можно регулировать скорость гидролиза исходных соединений кремния и алюминия, изменяя условия синтеза. Так, в работе [132, р. 480] для гидролиза смеси тетраэтилортосиликата алюминия и бутаоксида алюминия использовали только водяные пары, присутствующие в воздухе.

Следует отметить, что авторам работы [139] удалось синтезировать мезопористый материал с соотношением Si/Al 0,85 и распределением пор по размерам в диапазоне 3-5 нм из метасиликата натрия и нитрата алюминия без использования темплатов. Этим исследователям также удалось получить мезопористый материал из ТЭОС и нитрата алюминия с распределением пор по размерам в диапазоне 2-3 нм.

Так, в одних литературных источниках содержатся сведения об управлении образованием связи Al-O-Si, а в других – о формировании мезопористой структуры с достаточно узким распределением пор по размерам. В то же время при синтезе каталитически активных мезопористых алюмосиликатов необходимо одновременно решать две задачи: создание поверхностных кислотных центров в результате образования связи Si-O-Al и формирование мезопористой структуры, обладающей узким распределением пор по размерам, обеспечивающей эффективную диффузию компонентов из реакционной среды [131, р. 269]. Данные на этот счет весьма ограничены, в связи с чем поиск оптимальных методов синтеза мезопористых алюмосиликатов, при помощи которых возможно контролировать кислотность и размер пор является важной и насущной задачей для всего научного мирового сообщества.

Наиболее перспективными материалами, предназначенными для нефтехимических процессов, являются композиты на основе цеолитов, в том числе, цеолит-подобных материалов, таких как мезопористые алюмосиликаты [140-146]. Пористая структура и кислотность цеолитсодержащих композитов определяется составом и соотношением цеолита и матрицы, изменение которых позволяет регулировать их сорбционные и каталитические свойства. Также следует отметить, что для применения катализатора на основе цеолита на промышленном уровне, необходимо будет гранулировать его со связующим с целью получения стабильных экструдатов. В связи с этим, выбор эффективных и стабильных матриц, которые в составе цеолитсодержащих композитов, помимо обеспечения механической прочности в качестве связующего, должны выполнять самостоятельную функцию, направленную на повышение эффективности сорбционных и каталитических процессов. Наиболее перспективным для этих целей является применение оксидов, модифицированных природных бентонитов.

1.7 Роль бентонита в качестве носителя катализаторов

Исследования по влиянию связующего на кислотность и каталитические характеристики цеолитов очень важны для разработки промышленных катализаторов. В научной литературе по изучению влияния связующего на механические и кислотные свойства формованного мезопористого алюмосиликата [142, р. 460; 147] показано, что экструзия молекулярных сит мезопористого алюмосиликата с бентонитом приводит к изменению площади поверхности, объема пор и диаметра пор мезопористого алюмосиликата по сравнению с исходным материалом. Однако эти исследования, в целом, не учитывают влияние связующего на физико-химические свойства и каталитическую активность конечного катализатора. В соответствии с вышеизложенным представляется интересным исследовать каталитическую активность формованных со связующим Ni-Mo катализаторов, нанесенных на мезопористые алюмосиликаты.

Бентониты – это сложные природные минералы, которые относятся к классу алюмосиликатов, так как главными их компонентами являются SiO_2 (30-70%), оксид алюминия Al_2O_3 (10-40%) и вода (5-10%). В настоящей работе особый интерес представляют монтмориллониты. Структура монтмориллонита представляет трехслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рисунки 8, 9) [148].

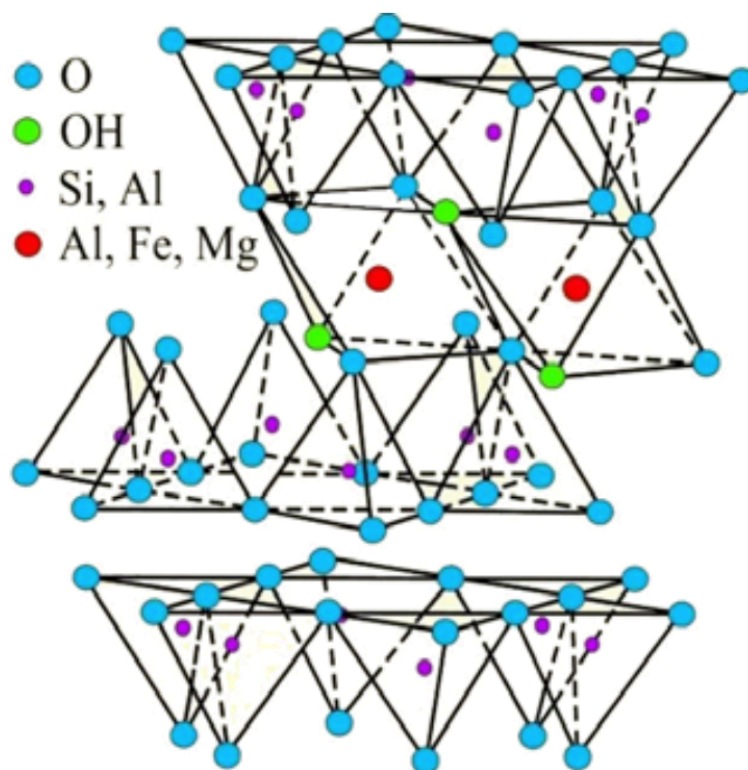


Рисунок 8 – Атомная кристаллическая структура монтмориллонита

Примечание – Составлено по источнику [149]



T – тетраэдр; O – октаэдр

Рисунок 9 – Схематическая структура монтмориллонита

Примечание – Составлено по источнику [148, с 67]

В промежутке между пакетами монтмориллонита находятся катионы металлов (Na, Ca, K, Mg, реже Li и иногда группа NH₃). Они уравнивают отрицательные заряды слоев. Чаще всего в обменном комплексе присутствуют все перечисленные выше катионы. Одним из свойств монтмориллонитовых глин является возможность их активирования и модифицирования (расшатывания микроструктуры сорбента) с помощью различных методов, что направлено на увеличение пористости и удельной поверхности, повышение ионнообменных свойств и создание различных активных центров [150-152].

Наиболее распространенным способом модификации глин, который позволяет изменять их кислотность, состав, структуру и, как следствие, каталитические свойства, является катионный обмен, проводимый в растворах минеральных кислот (с образованием H-формы алюмосиликата) [153]. Значительное повышение адсорбционной активности природных глин происходит при обработке H₂SO₄ в течение 6 часов. При активации H₂SO₄ изменяется химический состав глин, вследствие разложения глинистых частиц, роста содержания коллоидной кремнекислоты, осаждаемой на поверхности пор с увеличением удельной поверхности адсорбента. В монтмориллоните возрастает объем переходных пор, доступных для адсорбции молекул и ионов из растворов. При активации уменьшается содержание Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, в составе обменных катионов и возрастает содержание ионов в межслоевом пространстве. При химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличиваются общая пористость и удельная площадь поверхности.

Еще одним немаловажным аспектом использования бентонита в качестве одного из компонентов носителя катализаторов является экономическая целесообразность.

Таким образом, анализ обзора литературы показывает, что в мире идет нарастание процессов получения низкозастывающих дизельных топлив. Важную роль среди них играет каталитическая депарафинизация. Она является важным направлением к получению дизельных топлив с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

На основании данных из литературы, наблюдается следующий недостаток знаний в области исследования: 1) активность бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов мало исследована в процессе депарафинизации дизельной фракции; 2) имеющиеся исследования в этой области акцентируются на изучении физико-химических характеристик композитов и их активных центров, и в меньшей степени – на активности композитов, на исследовании углеводородного состава сырья до и после реакции, а также на факторах, влияющих на выход продукта и селективность; 3) отсутствует фокус на специфике казахстанской нефти с высоким содержанием парафинов и серы. В связи с чем, охват данных вопросов и поиск ответов на них является актуальным направлением для проведения исследований в этой области.

В связи с этим, разработка новых активных и селективных катализаторов процесса депарафинизации дизельных топлив является перспективным направлением нефтепереработки. Кроме того, актуально создание новых технологий, базирующихся на сырьевой базе Казахстана, принимая во внимание огромные запасы бентонитов и запасов углеводородного сырья в республике.

Регулирование пористости структуры и типа носителя, кислотности, введение промотирующих добавок в катализатор депарафинизации позволяет синтезировать катализаторы нефтепереработки с заданными свойствами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Список использованных в работе материалов

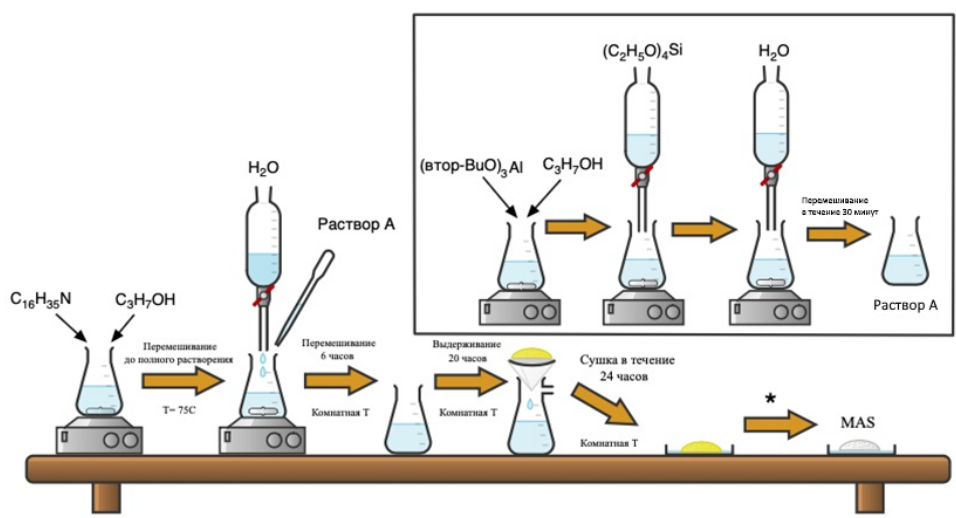
При выполнении данной работы были использованы реактивы, представленные в таблице 5 с указанием систематического названия, химической формулы веществ, производителя и степени чистоты реактивов.

Таблица 5 – Перечень реактивов, использованных в работе

Систематическое название	Химическая формула	Производитель	Степень чистоты, %
Тетраэтилортосиликат	$(C_2H_5O)_4Si$	«Sigma-Aldrich»	99,00
Гексадециламин	$C_{16}H_{33}NH_2$	«Sigma-Aldrich»	98,00
Втор-бутоксид алюминия	$C_{12}H_{27}AlO_3$	«Sigma-Aldrich»	95,00
Изопропоксид алюминия	$C_9H_{21}AlO_3$	«Sigma-Aldrich»	>98
Бентонит	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	Таганское месторождение	-
Азотная кислота	HNO_3	«Merck»	69,00
Карбонат никеля (II)	$NiCO_3$	«Merck»	>95,00
Вода	H_2O	-	99,99
Изопропиловый спирт	C_3H_8O	«Sigma-Aldrich»	>99,5
Тетрагидрат гептамолибдата аммония	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	«Merck»	99,00
Дизельная фракция нефти	-	Кумкольское нефтегазовое месторождение	-

2.2 Методика синтеза мезопористых алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе

С целью синтеза мезоструктурированных алюмосиликатов (MAS) с высоким содержанием алюминия, был использован метод соконденсации тетраэтилортосиликата $Si(OC_2H_5)_4$ и источников алюминия [154-157]. В данной работе были синтезированы образцы по идентичной методике с единственным различием – использовании двух разных источников алюминия – вторичного бутаоксида алюминия $(втор-BuO)_3Al$ и изопропоксида алюминия $Al(Oi-Pr)_3$. Схема синтеза MAS с использованием вторичного бутаоксида алюминия $(втор-BuO)_3Al$ приведена на рисунке 10.



* Высушенный образец был перенесен в муфельную печь и нагрет до 300 °С со скоростью нагрева 3 °С/мин. Далее, при этой температуре образец был выдержан в муфельной печи в течение 1 часа, а затем нагрет до 550 °С со скоростью 3 °С/мин. При этой температуре образец был подвергнут прокаливанию в течение 6 часов. Затем температура была повышена до 600 °С и образец прокаливался в течение еще 3 часов при интенсивной циркуляции воздуха.

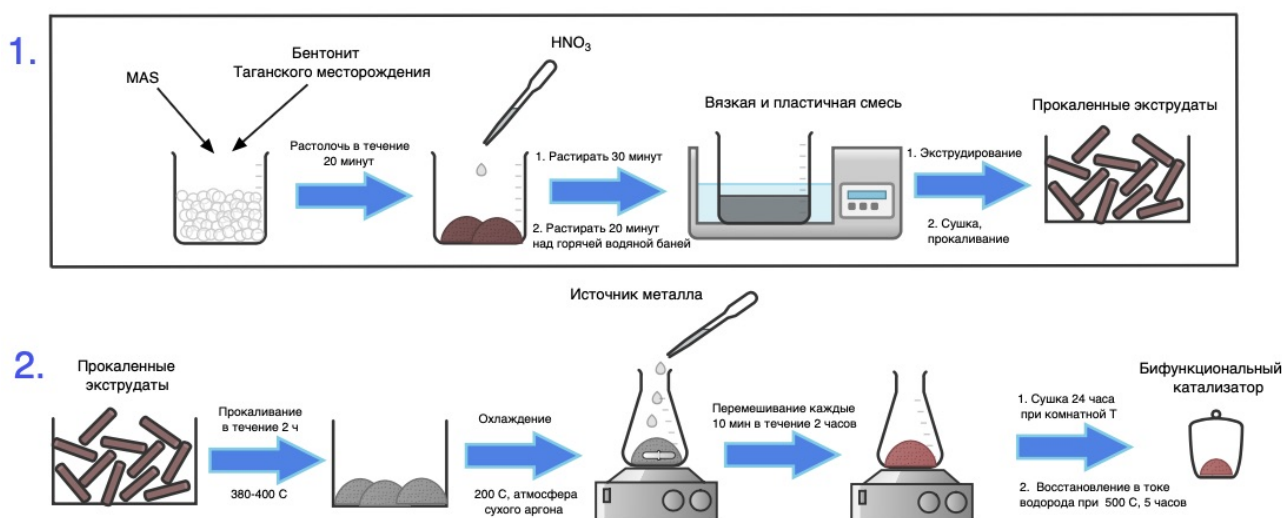
Рисунок 10 – Схема синтеза мезопористого алюмосиликата (MAS)

Примечание – Составлено по источнику [154, р. 227]

В данном методе гексадециламин был использован как структурообразующий темплат. В первую очередь, в пропиленовом стакане, снабженном магнитной мешалкой и капельной воронкой, втор-бутоксид алюминия/изопропоксид алюминия был растворен в изопропиловом спирте. Далее, при интенсивном перемешивании к нему по каплям добавляется раствор тетраэтилортосиликата. К перемешанному раствору в течение 5 минут по каплям прибавлялась дистиллированная вода, после чего полученный раствор перемешивался в течение 30 минут. В то же время, в пропиленовую колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещался гексадециламин и добавлялся изопропанол, после чего велось перемешивание и нагрев раствора до 75°C. После полного растворения ПАВ, к раствору прибавляли 100 мл дистиллированной воды. К полученной густой однородной массе, содержащей раствор ПАВ, порциями добавляли раствор смеси соединений кремния и алюминия (раствор А). Далее, после добавления воды, по каплям и при перемешивании в течение 10 минут, полученная смесь перемешивалась в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем она была выдержана без перемешивания при комнатной температуре в течение 20 часов. Далее, осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера, подвергнут сушке при комнатной температуре в течение 24 часов. Высушенный образец был перенесен в муфельную печь и нагрет до 300°C со скоростью нагрева 3°C/мин. Далее, при этой температуре образец был выдержан в муфельной печи в течение 1 часа, а затем нагрет до 550°C со скоростью 3°C/мин. При этой температуре образец был подвергнут прокаливанию в течение 6 часов. Затем температура была повышена до 600°C и образец прокаливался в течение еще 3 часов при интенсивной циркуляции воздуха.

Полученный образец MAS стал одним из компонентов носителя бифункционального катализатора и был помещен в фарфоровую чашу вместе с предварительно активированным бентонитом Таганского месторождения (Восточно-Казахстанская область, Казахстан), который использовался в качестве второго компонента носителя и связующего агента, в соотношении MAS/Н-бентонит – 35/65 (рисунок 11). Активацию бентонита проводили 20%-ным раствором серной кислоты.

Полученная смесь была аккуратно растолчена в течение 20 минут. При перемешивании постепенно прибавили раствор 0,53 мл концентрированной азотной кислоты в 42 мл воды, растирали в течение 30 минут. Далее растирали в течение 20 минут, нагревая смесь на горячей водяной бане. После того, как смесь стала вязкой и пластичной, она была помещена в экструдер, в результате чего были получены экструдаты диаметром 1,0 мм. Экструдаты были подвергнуты сушке в течение 20 часов при комнатной температуре и разделены на части длиной 3-4 мм. После этого они были подвергнуты сушке с продувкой воздуха в течение 2 часов при 60°C, затем 2 часов при 80°C, 2 часов при 110°C и еще 2 часов при 140°C. Далее высушенные экструдаты были подвергнуты термообработке в муфельной печи в потоке воздуха при 550°C в течение 3 часов.



1 – приготовление носителя бифункциональных катализаторов; 2 – промотирование носителя

Рисунок 11 – Схема синтеза бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата

Синтез бифункциональных моно- и биметаллических катализаторов, 1% Ni/MAS-Н-бентонит, 2% Ni/MAS-Н-бентонит, 5% Ni/MAS-Н-бентонит, 1% Mo/MAS-Н-бентонит, 2% Mo/MAS-Н-бентонит и 5%Ni-1%Mo/MAS-Н-бентонит были приготовлены с использованием методики влажной пропитки. В первую очередь, подвергли образцы носителя в форме экструдатов прокаливанию в течение 2 часов при температуре 380-400°C, затем охладили до

200°C в атмосфере сухого аргона. К прокаленному образцу добавили рассчитанное количество карбоната никеля NiCO₃, который использовался в качестве источника Ni. Далее, полученный раствор при постоянном перемешивании нагревали на кипящей водяной бане. Полученные образцы оставили сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов. Далее высушенные при комнатной температуре сушили в токе воздуха до 300°C, затем для перевода неактивной оксидной формы гидрирующих металлов произведена их активация при температуре 500°C в течение 5 часов в токе водорода 3 МПа, при соотношении H₂/катализатор ≈ 800 об/об. Таким образом были синтезированы образцы 1% Ni/MAS-H-бентонит, 2% Ni/MAS-H-бентонит, 5% Ni/MAS-H-бентонит.

Монометаллические бифункциональный катализаторы (1% Mo/MAS-H-бентонит, 2% Mo/MAS-H-бентонит) были синтезированы по той же методике, что и никель-содержащие катализаторы, с условием использования тетрагидрата гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O в качестве источника Mo.

Синтез биметаллического бифункционального композита 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит осуществлялся аналогично, с условием, что к прокаленным образцам носителя были одновременно добавлены рассчитанные количества источников Ni и Mo.

Таблица 6 – Список синтезированных образцов

Наименование образца	Источник алюминия
MAS-1	Al(Oi-Pr) ₃
MAS-2	(втор-BuO) ₃ Al
MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
1% Ni/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
2% Ni/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
5% Ni/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
1% Mo/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
2% Mo/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al
5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит	(втор-BuO) ₃ Al

В соответствии с рисунком 6, таким образом, были синтезированы 9 образцов, включая мезопористые алюмосиликаты, носители и бифункциональные катализаторы.

2.3 Методы исследования физико-механических и физико-химических характеристик мезопористых материалов и бифункциональных катализаторов

Для исследования синтезированных образцов были использованы различные физико-механические и физико-химические методы исследования, которые позволяют всесторонне подойти к вопросу изучения состава и свойств веществ.

2.3.1 Методика определения насыпной плотности и механической прочности катализаторов

Для определения насыпной плотности готовый катализатор был помещен в стеклянный мерный цилиндр до метки 10 мл и закрыт пробкой. Уплотнение слоя катализатора осуществлялось постукиванием цилиндра о деревянную подставку. По окончании уплотнения был отмечен объем уплотненного слоя. Катализатор высыпали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,01 г. Величина погрешности определения насыпной плотности не превышала $\pm 5\%$.

Насыпную плотность (ρ_H , г/см³) катализаторов рассчитывали как отношение массы навески к её объему по формуле (1):

$$\rho_H = \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (1)$$

где m_{cat} – масса катализатора определенного (10 мл) объема;

V_{cat} – уплотненный объем катализатора.

Механическая прочность (кг/см²) катализаторов была изучена на установке «Прочномер катализаторов – ПК-21-2,5» для определения прочности гранул катализаторов и сорбентов на раздавливание в статических условиях методом сжатия - ASTM D6175-03 (2019) Стандартный метод испытаний на радиальную прочность на раздавливание экструдированных частиц катализатора и носителя катализатора.

Отдельные экструдаты из типичного образца прокаливают, измеряют по длине, помещают между двумя плоскими поверхностями и прессуют в соответствии со стандартом ASTM D6175. Испытание проводят, чтобы определить, какое усилие требуется для измельчения экструдата. Метод повторяется, и рассчитывается сила на миллиметр, а также среднее значение всех частных.

В соответствии с ASTM D6175 прочность на раздавливание на миллиметр (X), рассчитанная для каждого экструдата, с точностью до десятых, выглядит следующим образом формула (2):

$$X = F/L \quad (2)$$

где X – прочность на раздавливание одного экструдата на миллиметр;

F – сила, необходимая для раздавливания экструдата;

L – длина экструдата вдоль его цилиндрической оси.

За результат исследования определенного образца катализатора принималось среднее арифметическое десяти значений исследуемых гранул.

- типовая погрешность определения усилия разрушения: 1%;
- максимальная погрешность определения усилия разрушения: зависит от диапазона измерения, но не более: 3%;
- дискретность измерения усилия разрушения не более: 1,0 Н;

- дискретность вычисления прочности: 0,001 Н/см²;
- точностные характеристики: Статическая абсолютная погрешность измерения сил в диапазоне от 1,5 до 15 Н – не более 0,2 Н, статическая относительная погрешность измерения сил в диапазоне от 15 до 150 Н – 1%, динамическая погрешность измерения сил $\pm 1,27 \cdot |v|$ Н.

2.3.2 Метод адсорбции/десорбции азота

Пористая структура синтезированных образцов и значения площади поверхности ВЕТ были изучены с помощью стандартного метода адсорбции/десорбции азота с использованием сорбтометра Quanta ChromeAutosorb-6. Перед анализом образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч до давления 3×10^{-3} атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэр-Эммет-Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0=0,2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЖН (Баррет-Джойнер-Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0=0,95$ см³/г.

2.3.3 Метод рентгеновского малоуглового и широкоуглового рассеяния (XRD)

Упорядоченность пористой структуры синтезированных материалов анализировалась при использовании метода рентгеновского малоуглового и широкоуглового рассеяния (XRD). Рентгенограммы были сняты на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 с источником радиации Cu K ($\lambda=0,15418$ нм) при скорости съемки 1 град/мин.

2.3.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье с диффузным отражением (DRIFT)

Определение кислотных центров Льюиса/Бренстеда в синтезированных катализаторах проводилось с помощью экспериментов по инфракрасному Фурье-преобразованию (DRIFT) диффузного отражения адсорбированного пиридина с использованием JASCO FT-IR-4700 спектрометра (рисунок 12). Перед этими испытаниями образцы предварительно обрабатывали при температуре 110°C для удаления воды, адсорбированной на кислотных участках. После адсорбции пиридина образцы сушили при температуре 40 °C, перед анализом DRIFT, фоновый спектр был записан с помощью KBr. Полученные спектры после десорбции пиридина вычитали из тех, которые были измерены до адсорбции пиридина (свежие образцы), чтобы определить полосы относительно кислотных центров Льюиса и Бренстеда.

2.3.5 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)

ИК-спектры образцов были получены с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) на JASCO FTIR-4700

спектрометре со спектральным разрешением 0,4 см⁻¹ (рисунок 12), применяя таблетирование порошка алюмосиликата со связующим бромидом калия при соотношении образец:KBr = 3:800.



Рисунок 12 – JASCO FT-IR-4700 спектрометр

2.3.6 Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH₃)

Температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД-NH₃) проводили на установке УСГА-101 (рисунок 13). Навеску образца массой 0,1 грамм (фракция 0,30-0,50 мм) помещали в кварцевый реактор, прокачивали при 512°C в токе гелия (139 мин, 20 мл/мин), а затем охлаждали. Адсорбцию аммиака (7 об.% NH₃ в N₂, скорость 40 мл/мин) проводили при 102°C в течение 1 ч, после чего продували систему гелием (60 мин). Кривые ТПД регистрировали в токе гелия (8 мл/мин) от 60 до 600°C при линейной скорости подъема температуры 8°C/мин.

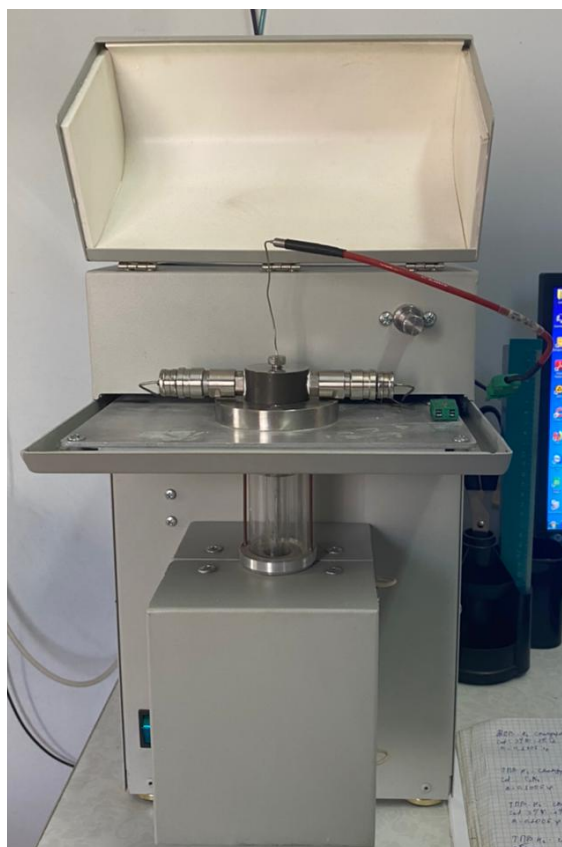


Рисунок 13 – Установка УСГА-101

2.3.7 Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н₂)

Методом ТПВ-Н₂ будет исследован характер восстановления активного компонента на поверхности катализатора. Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н₂) проводили на установке УСГА-101 (рисунок 13), включающей систему подготовки газов, проточный реактор (внутренний диаметр 4 мм) с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Образец (100 мг, фракция 0.30-0.50 мм) предварительно продували Ar при 480°C в течение 40 мин с последующим охлаждением до 50°C, затем нагревали со скоростью 10°C/мин от 50 до 950°C в потоке смеси 10 об. % Н₂ в Ar при скорости подачи 30 см³/мин. Анализ газовой смеси осуществляли с помощью детектора по теплопроводности.

2.3.8 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологию, целостность и локальный состав синтезированных образцов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием аппарата Hitachi TM-1000 (рисунок 14), оснащенного детектором для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).



Рисунок 14 – Аппарат Hitachi TM-1000

Таким образом, синтезированные образцы мезопористых алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе были исследованы с помощью следующих физико-химических методов анализа: стандартного метода адсорбции/десорбции азота, малоуглового и широкоуглового рассеяния (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье с диффузным отражением (DRIFT), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃), температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.4 Исследование состава и физико-химических характеристик дизельных фракций до и после испытаний

Оценка эффективности катализаторов в процессе гидроизомеризации дизельных фракций включает сравнение эксплуатационных характеристик топлива до и после процесса. В связи с этим были проведены следующие анализы: определен групповой углеводородный состав дизельной фракции, определены плотность, содержание серы, температура вспышки в закрытом тигле, температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания, температура текучести, цетановый индекс, цетановое число и фракционный состав. Анализы проводили в ТОО «Oilsert International», а также в «Лаборатории каталитической переработки легких нефтяных фракций» Научно-исследовательского института Новых химических технологий и материалов (НИИ НХТиМ).

2.4.1 Метод хроматомасс-спектрометрии

Групповой углеводородный состав дизельных фракций был исследован методом хроматомасс-спектрометрии на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C с диапазоном масс 1,6 - 1050 а.е.м.

2.4.2 Определение температуры помутнения и температуры застывания дизельных фракций

Температуру помутнения и температуру застывания дизельных фракций до и после опыта определяли на автоматическом аппарате ТПЗ-ЛАБ-22 (рисунок 15) в соответствии со стандартами ГОСТ 20287-91 (метод А), ASTM D5950, ASTM D 5771.

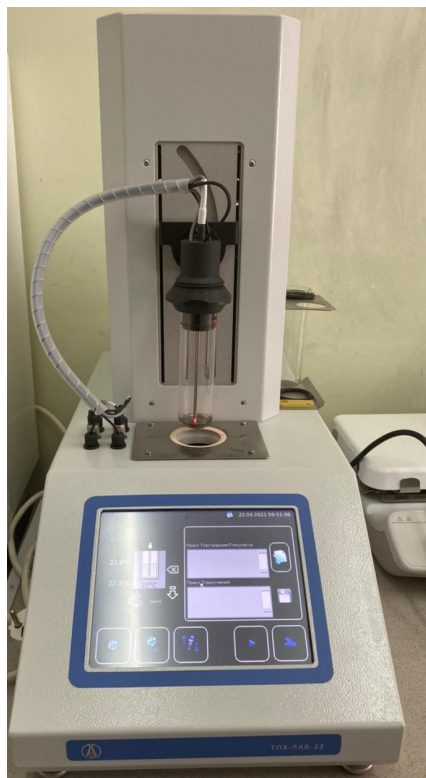


Рисунок 15 – Автоматический аппарат ТПЗ-ЛАБ-22

Параметры точности, сходимости и воспроизводимости эквивалентны и соответствуют результатам, полученным в соответствии с методами ASTM D2500, ASTM D 97, ГОСТ 20287-91 (методы А и Б), ГОСТ 5950, EN 23015, ISO 3015, ISO 3016. Аппарат оснащен встроенной охлаждающей установкой, способной охладить испытательную ячейку до 95°C без использования внешних систем охлаждения. Аппарат автоматически устанавливает и поддерживает температуру охлаждающей бани, проводит испытания, создает и сохраняет в памяти протоколы испытаний.

2.4.3 Метод определения плотности дизельной фракции

Плотность дизельной фракции при 15°C определяли в соответствии со стандартом ГОСТ Р 51069: Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. Плотность дизельной фракции при 20°C определяли в соответствии со стандартом ГОСТ 3900: Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. Плотность измерялась с использованием ареометра.

2.4.4 Метод определения содержания серы в дизельной фракции

Массовую долю серы в исходных соединениях и продуктах реакции определяли на рентгенофлуоросцентном энергодисперсионном анализаторе серы «Спектроскан S» в соответствии со стандартом ГОСТ Р 51947: Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуорисцентной спектрометрии.

2.4.5 Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле

Температуру вспышки в закрытом тигле определяли на аппарате для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-01 в соответствии со стандартом ГОСТ 6356-75: Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле.

2.4.6 Метод определения предельной температуры фильтруемости и цетанового числа

Предельную температуру фильтруемости и цетановое число определяли на анализаторе качества бензина, дизельного топлива и моторного масла «Октанометр SX-250» (рисунок 16) в соответствии со стандартом ГОСТ 22254-92: Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре и ГОСТ 3122: Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа.



Рисунок 16 – Автоматический аппарат ТПЗ-ЛАБ-22

2.4.7 Метод определения цетанового индекса

Цетановый индекс определяли на в соответствии со стандартом ГОСТ 27768: Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом.

2.4.8 Метод определения фракционного состава дизельной фракции

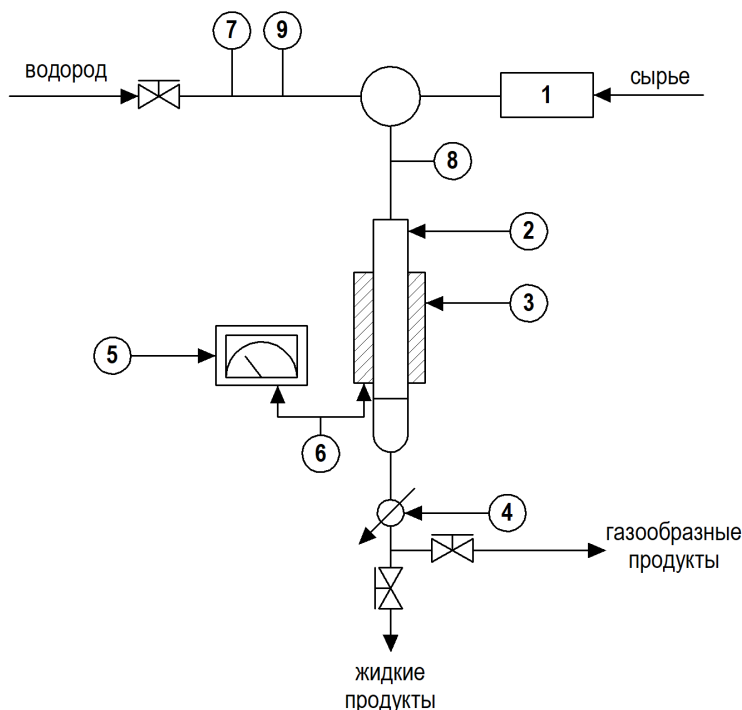
Фракционный состав исходных соединений определяли на аппарате для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-1 в соответствии со стандартом ГОСТ 2177: Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.

2.5 Испытания катализаторов в процессе гидроизомеризации на проточной установке

Испытание катализаторов осуществлялось на лабораторной установке с варьированием условий проведения процесса.

2.5.1 Тестирование катализаторов на установке проточного типа

Определение активности синтезированных катализаторов проводили на установке проточного типа (рисунок 17) с неподвижным слоем катализатора в температурном интервале 260-340°C; скорости подачи сырья составляли 1-3 час⁻¹, давления 0,5-2,0 МПа. Объемное соотношение Н₂:сырье=100 контролировали при помощи расходомера (9).



1 – насос; 2 – реактор; 3 – печь; 4 – конденсатор; 5 – регулятор температуры; 6 – термопара; 7 – регулятор давления; 8 – манометр; 9 – расходомер

Рисунок 17 – Схема лабораторной каталитической установки

Катализатор помещали в кварцевый реактор (2) длиной 500 мм и внутренним диаметром 8 мм. Масса катализатора составляла 4,5 г, высота слоя - 80 мм. Перед испытанием катализаторы восстанавливали при 500°C в течение 2 ч в потоке водорода (50 мл/мин).

Сырье с помощью насоса (1) поступает в кварцевый реактор (2), обогреваемый печью (3). Температуру в реакторе устанавливали с помощью регулятора температуры (5) и измеряли термопарой (6). Жидкие продукты реакции собирали в сборник, снабженный водяным прямым холодильником. Для предотвращения уноса изомерных продуктов потоком водорода, после холодильника устанавливали стеклянную ловушку с охлаждающей смесью (лед:соль=3:1).

Водород подавали из баллона через манометр (8). Расход газа регулировали вентилем тонкой регулировки (7) и измеряли с помощью расходомера (9). Далее водород через склянку с хлористым кальцием, для осушки, поступал в реактор. Степень чистоты водорода составляет (99,9%).

Продолжительность опытов, в зависимости от скорости подачи сырья и скорости образования жидких продуктов, составляла от 1 до 1,5 часа. Затем производилось охлаждение установки в токе водорода. Собранные в колбе жидкие продукты взвешивали на весах с точностью до 0,01. После 5-6-и часов пробега катализатора производили окислительную регенерацию катализатора воздухом при температуре 500 °С в течение 5 часов.

2.5.2 Формулы для расчета конверсии процесса гидроизомеризации

В работе была использована формула для расчета одного из самых важных технологических критериев эффективности химико-технологического процесса – степень конверсии:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация n-парафинов в составе исходной дизельной фракции;

C – концентрация n-парафинов в продукте реакции.

2.6 Определение погрешностей экспериментальных результатов

Все эксперименты по изучению каталитической активности катализаторов были проведены по три раза. Статистический анализ включал расчет средних значений формула (4), квадрата стандартного отклонения формула (5) и стандартной ошибки среднего значения формула (6) [158]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4)$$

где \bar{x} – среднее значение;

n – общее число значений χ_i .

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5)$$

где s^2 – квадрат стандартного отклонения;

\bar{x} – среднее значение;

n – общее число значений χ_i .

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

где $s_{\bar{x}}$ – стандартная ошибка среднего значения;

s – стандартное отклонение;

\bar{x} – среднее значение;

n – общее число значений χ_i .

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Физико-химические характеристики синтезированных мезопористых алюмосиликатов

Приоритетным направлением использования мезопористых алюмосиликатов является нефтяная отрасль, в частности процессы изомеризации и крекирования n-алканов. Эффективность таких процессов в основном, определяется составом применяемых катализаторов, в связи с этим подбор оптимального соотношения активных фаз и составом носителя позволит осуществлять управление процессом гидроизодепарафинизации дизельных фракций. Необходимым условием успешной работы катализатора является комбинирование его металлических и кислотных функций [159].

В настоящей работе металлическую функцию выполняют никель и молибден. Кислотную функцию выполняет носитель на основе мезопористого алюмосиликата и предварительно активированного бентонита таганского месторождения, при выборе которого следует учитывать следующие важные факторы: площадь поверхности, распределение пор по размерам, кислотность и стабильность во время реакции в потоке [160-164].

Мезопористые алюмосиликаты достаточно эффективно показали себя в гидроизомеризации высших n-парафинов и выявили один главный недостаток цеолитных носителей: микропористость. Это обусловлено тем, что цеолитные материалы с размерами пор в диапазоне микропор имеют диффузионные ограничения. Мезопоры, по сравнению с микропорами, обеспечивают более быстрый массоперенос и выполняют роль «молекулярных магистралей». Транспортные ограничения негативно сказываются как на активности, так и на селективности адсорбентов и катализаторов, а также сокращают срок их службы. Одним из векторов решения этой проблемы является сокращение пути диффузии или повышение эффективности диффузии в порах, что может быть успешно реализовано с помощью мезопористых материалов [165]. Меньшая пропускная способность цеолитов способствует не только меньшему массопереносу, но меньшему сроку службы, приводя к деактивации катализатора. Другим преимуществом мезопористых алюмосиликатов является их правильная и точная гексагональная структура и процесс синтеза, не включающих токсичных реагентов [166]. Помимо этого, в зависимости от конкретной задачи, кислотность мезопористых алюмосиликатов может быть модифицирована как во время синтеза, так и после.

Активность катализаторов превращения n-парафинов существенным образом определяется их физико-химическими характеристиками. В связи с этим нами исследованы физико-химические характеристики синтезированных образцов мезопористых алюмосиликатов и катализаторов на их основе.

Пористая структура синтезированных образцов и площадь удельной поверхности были изучены методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и модели БЭТ. Результаты обработки экспериментальных данных пористости и удельной поверхности мезопористых

алюмосиликатов с разным источником алюминия представлены на рисунках 18, 19 и в таблице 7.

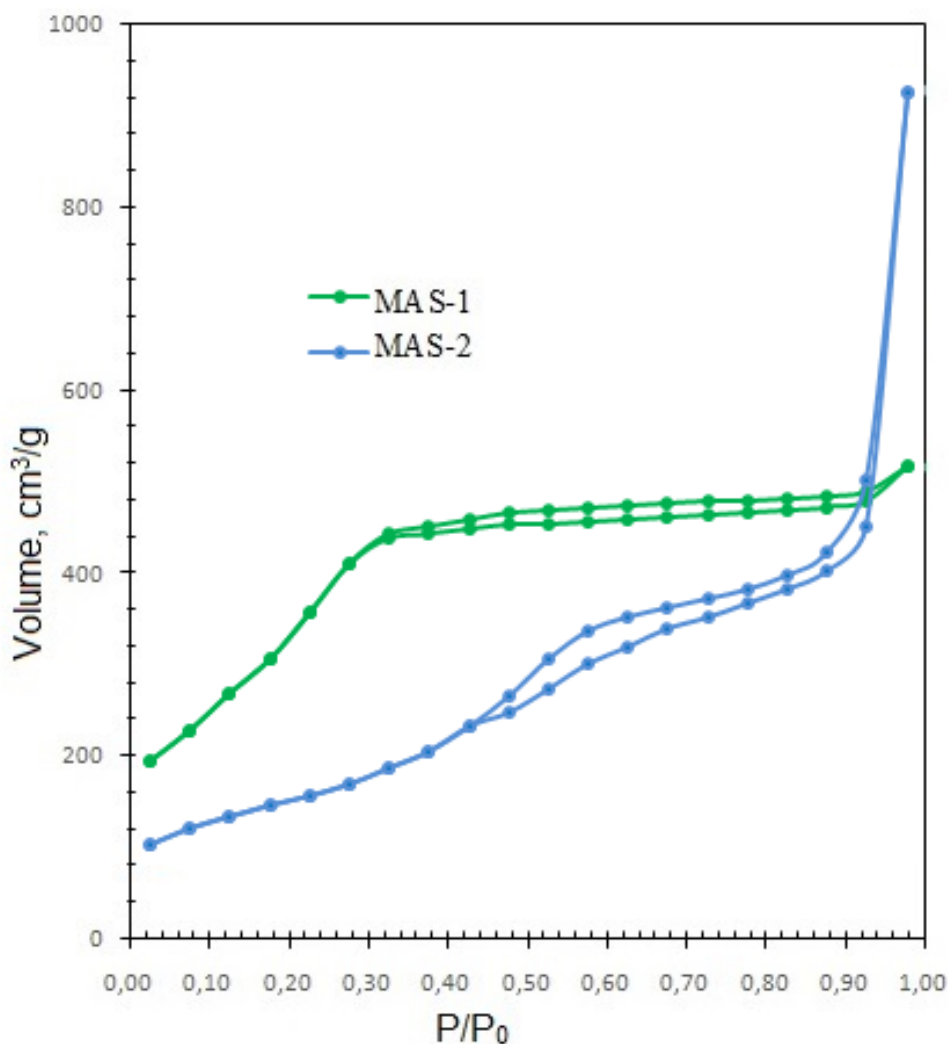


Рисунок 18 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на прокаленных MAS-1 и MAS-2

Согласно данным рисунка 18 изотермы адсорбции/десорбции азота на обоих изученных образцах относятся к IV типу по классификации Брунауэра, Эммета и Теллера, наличие в них петли гистерезиса связано с капиллярной конденсацией, наблюдаемой при $P/P_0=0,3-0,4$ происходящей в мезопорах. Однако они отличаются по типу петли гистерезиса. Согласно рекомендациям IUPAC, каждый тип петли связан с определенным типом пористой структуры. На изотерме образца MAS-2-N4 тип, свидетельствующий об узких щелевидных порах [167]. Кроме этого, небольшая петля гистерезиса в MAS-1, по сравнению с MAS-2, указывает на мезопористую структуру с порами размером менее 4 нм [168].

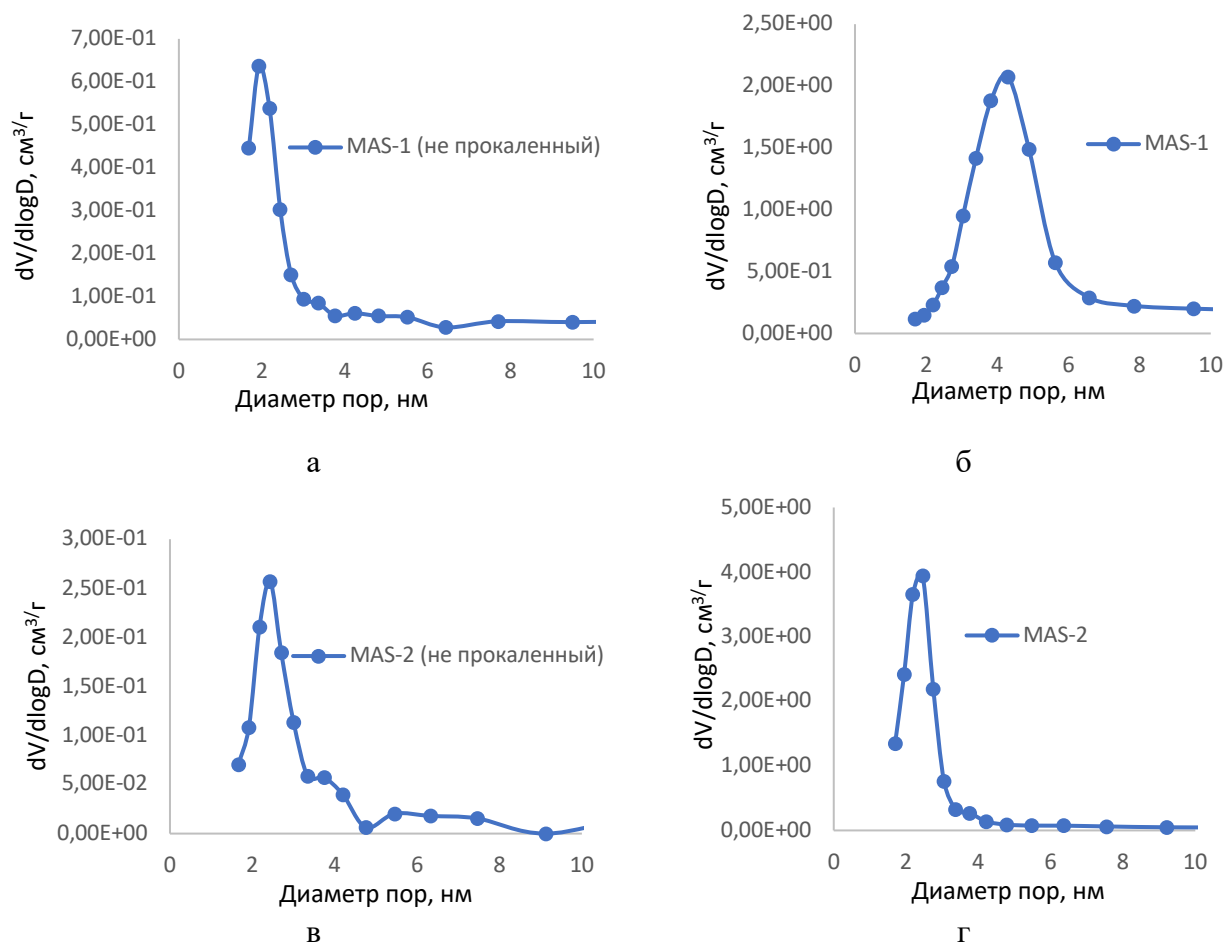


Рисунок 19 – Распределение пор по размерам не прокаленных (а и в) и прокаленных (б, г) образцов MAS-1 и MAS-2

Таблица 7 – Физические свойства образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
MAS-1 (не прокаленный)	64,6	0,094	2,431
MAS-1 (прокаленный)	1170,0	0,875	2,188
MAS-2 (не прокаленный)	291,8	0,4158	1,933
MAS-2 (прокаленный)	511,0	1,469	3,82

Также синтезированные материалы резко отличаются и по удельной поверхности, среднему диаметру и объему пор (таблица 1). Обнаруживаемый, после прокаливания (удаление темплата), рост указанных величин синтезированных образцов связан с особенностями его текстуры – наличием высокого объема и высокой однородности мезопор, увеличивающих доступ молекул азота во внешние открытые поры образца.

Согласно данным, приведенным на рисунке 2, кривые распределения пор по размерам не прокаленных образцов MAS-1 и MAS-2 характеризуются меньшими дифференциальными объемами пор и удельной поверхностью. Следует отметить, что на кривых распределения пор по размерам не

прокаленных образцов MAS-1 и MAS-2 проявляются би- и тримодальные распределения, соответственно, с невысоким пиком и преобладающим диаметром мезопор $\approx 2-5$ нм, а также размытым пиком шириной $\approx 4-30$ нм. По сравнению с видом кривых распределения пор по эффективным диаметрам не прокаленных образцов, у прокаленных при 500°C образцов, обнаруживается мономодальное распределение мезопор с небольшим пиком и преобладающим диаметром при $3,5-4,2$ нм. Появление тонкого пика на кривой распределения говорит об узком распределении пор по размерам.

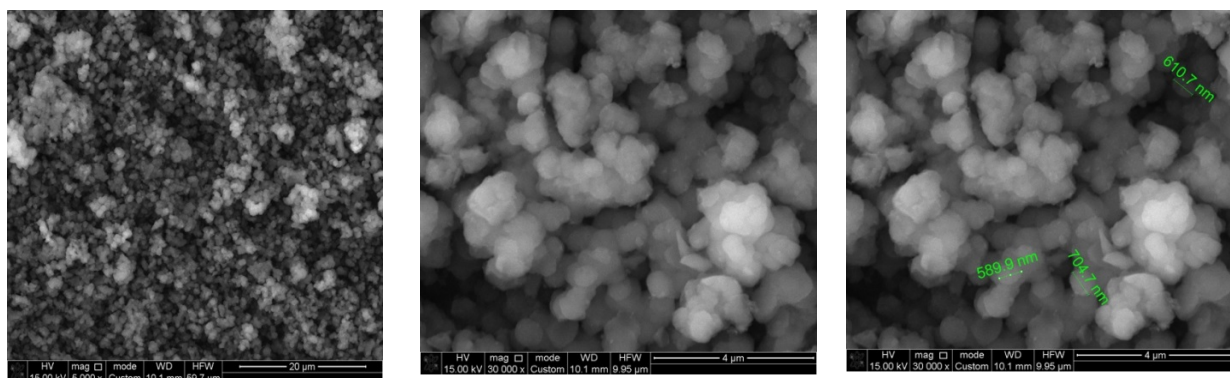


Рисунок 20 – СЭМ-изображения синтезированного алюмосиликата с увеличением 5000 и 30 000

В соответствии с рисунком 20, СЭМ-изображение на примере образца синтезированного алюмосиликата MAS-2 показывает множество однородных частиц округлой формы со средним диаметром 610 нм. Такой диаметр характерен для мезопористых алюмосиликатов, синтезированных в основной среде, что также свидетельствует о мезопористости полученных образцов.

Другим важным параметром является расстояние между мезопорами, которое анализировали с помощью малоугловой дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы малоуглового рассеяния мезопористых образцов на примере MAS-2 представлены на рисунках 21, 22.

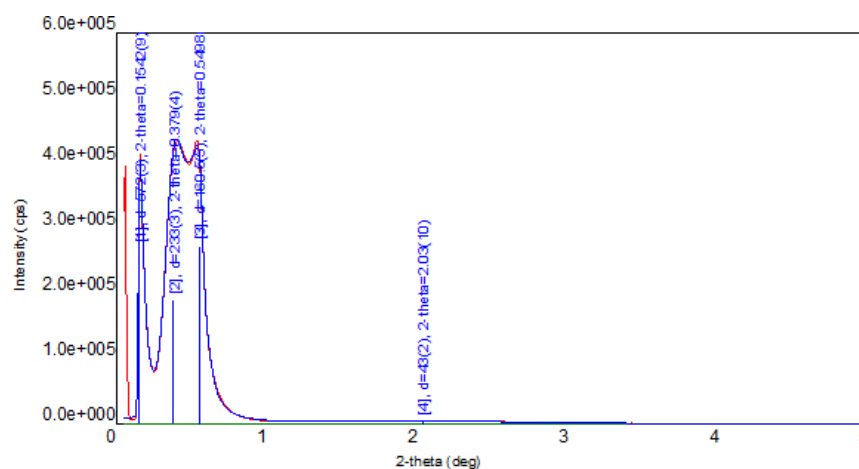


Рисунок 21 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния не прокаленного мезопористого алюмосиликата MAS-2

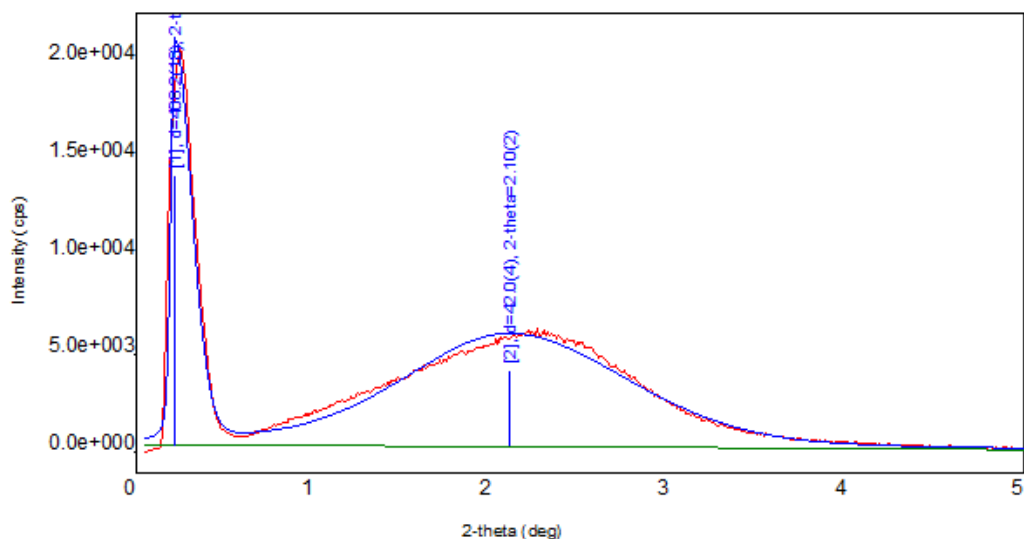


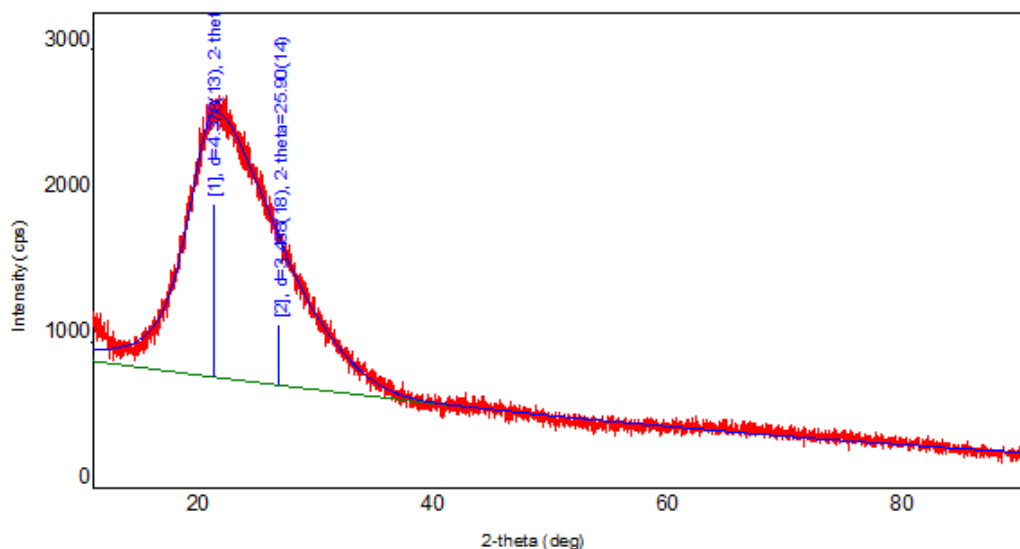
Рисунок 22 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния прокаленного мезопористого алюмосиликата MAS-2

Согласно данным рисунков 21, 22, на малоугловой рентгеновской картине прокаленного мезопористого алюмосиликата на примере MAS-2 появление широкого пика в диапазоне $1-3,5^\circ$ указывает на типичный неупорядоченный гексагональный порядок пор в виде червоточин, соответствующий мезопористому алюмосиликату типа HMS [169]. Интенсивность пика значительно выше после удаления поверхностно-активного вещества из-за улучшения контраста рассеяния между стенками кремнезема и пространством, которое они окружают [170]. В случае не прокаленного MAS-2, появление слабого дифракционного в области $2\theta 2,03^\circ$, что свидетельствует об ухудшении червоточинной структуры мезопористого алюмосиликата [171].

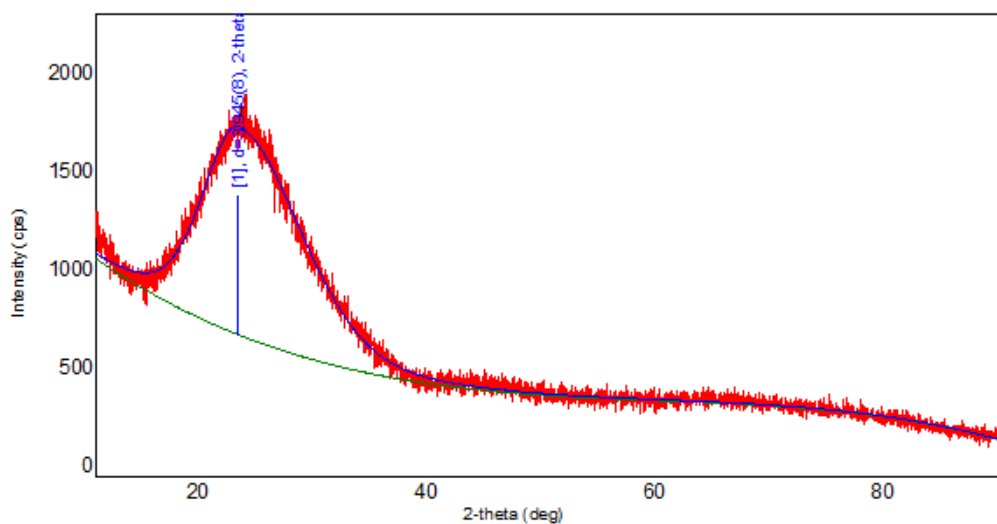
Присутствие выраженного пика в области значений углов $2\theta 2,1^\circ$ свидетельствует о наличии мезопористой структуры. Для образца MAS-2 пик интенсивности находится в области $2,1^\circ$, что при длине волны используемого излучения соответствует межплоскостному расстоянию 4,2 нм [172].

Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, БЭТ, СЭМ и малоуглового рентгенофазового анализа показал, что синтезированные образцы характеризуются мезопористостью с гексагональным порядком пор. Также мезопористые алюмосиликаты сохраняют свою структуру после прокаливания при 600°C с целью удаления темплата, однако в случае MAS-1, для синтеза которого в качестве источника алюминия был использован его изопророксид, не смотря на высокую удельную поверхность, наблюдается уменьшение размера пор и ухудшение мезоструктуры.

На рисунке 23а, 23б показаны широкоугловые рентгенограммы прокаленного (а) и не прокаленного (б) алюмосиликатного материала.



а



б

Рисунок 23 – Рентгенограмма широкоугольного рассеяния не прокаленного (а) и прокаленного (б) мезопористого алюмосиликата MAS-2

Оба образца имеют один широкий дифракционный пик, примерно при $2\theta=20-30^\circ$, соответствующий аморфному кремнезему и алюмосиликату [173].

Сила и концентрация кислотно-основных центров, находящихся в алюмосиликатах, оказывают сильное влияние на качественный и количественный состав продуктов реакции. В связи с этим исследование кислотных свойств мезопористых алюмосиликатных катализаторов имеет большое значение с точки зрения, как выяснения природы их активных центров, так и улучшения их селективности путем регулирования их кислотной функции и разработки новых эффективных катализаторов.

Кислотные характеристики синтезированных алюмосиликатов были исследованы методом температурно-программируемой десорбции аммиака и представлены на рисунке 24 и в таблице 8.

Таблица 8 – Концентрация и сила кислотных центров синтезированного мезопористого алюмосиликата

№ образца	Образец	Количество кислотных центров (количество поглощенного NH ₃ , мкмоль/г)			
		слабых T _{max} < 300°C	средних T _{max} = 300-500°C	сильных T _{max} > 500°C	общее количество
1	MAS-1	1876	-	-	1876
2	MAS-2	1144	27	-	1171

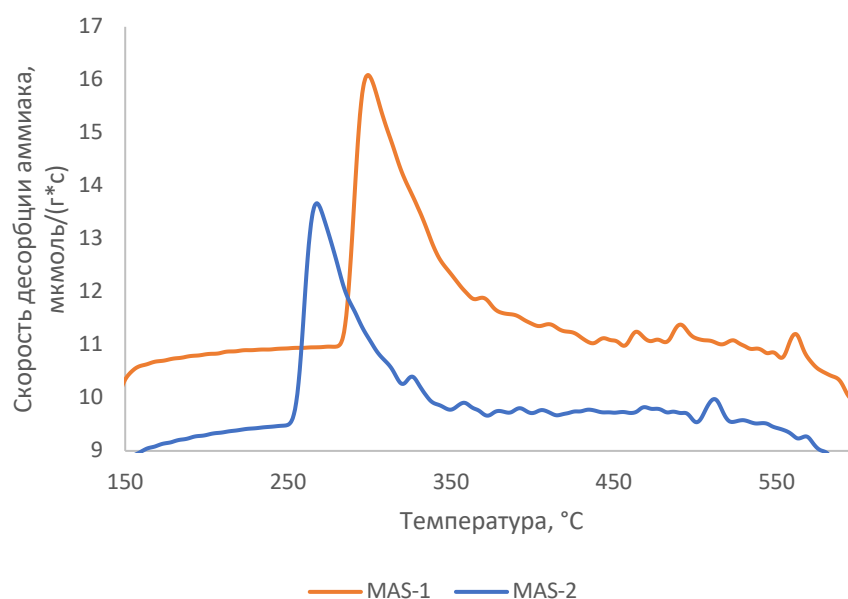


Рисунок 24 – ТД-NH₃-кривая синтезированных мезопористых алюмосиликатов

Как показано на рисунке 24, в профилях ТД-NH₃ мезопористого алюмосиликата MAS-1 наблюдается один пик при 299°C, указывающие на наличие только слабых кислотных центров на поверхности. По сравнению с термодесорбционной кривой MAS-1, в профилях ТД MAS-2 помимо слабых кислотных центров имеются кислотные центры средней силы, о чем свидетельствует пик при 358°C.

Для определения количества кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности мезопористых алюмосиликатов был проведен анализ ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием диффузного отражения (DRIFT) адсорбированных образцов пиридина. ИК-спектры адсорбированного пиридина на мезопористых алюмосиликатах представлены на рисунке 25.

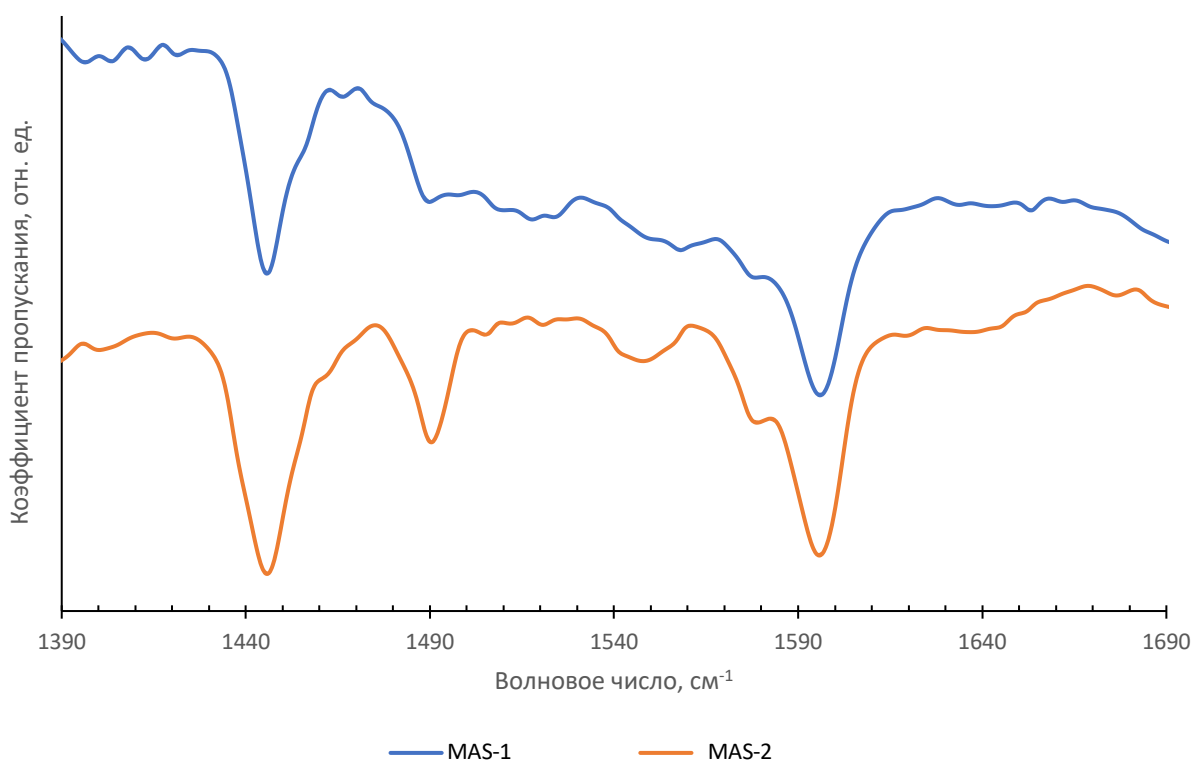


Рисунок 25 – ИК-спектры с Фурье-преобразованием диффузного отражения мезопористых алюмосиликатов MAS-1 и MAS-2

Из данных рисунка 25 видно, что на изученных образцах фиксируются полосы поглощения при 1445-1446, 1490 и 1595 см^{-1} . Наблюдаемые полосы при 1445-1446, 1595 см^{-1} в спектрах объясняются наличием связанного водородом пиридина, адсорбированного на центрах кислот Льюиса [174, 175]. Полоса, наблюдаемая примерно на 1490 см^{-1} , обусловлена адсорбцией пиридина, как на центрах Льюиса, так и на центрах кислоты Бренстеда [176-179]. Следует отметить, что указанная полоса поглощения отсутствует на ИК-спектрах, адсорбированного пиридина на MAS-1.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии диффузного отражения изученных образцов хорошо согласуются с данными ТПД- NH_3 .

Для исследования структуры синтезированных мезопористых алюмосиликатов была использована ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR). Инфракрасная спектроскопия дополняет дифракцию рентгеновских лучей в поисках изменений кристалличности путем сравнения пиковых интенсивностей в диапазоне от 1300 до 300 см^{-1} [180]. Эти полосы сгруппированы в два типа колебаний тетраэдрических звеньев TO_4 (где T = Al или Si): колебания, связанные со связями между тетраэдрами TO_4 , которые поэтому чувствительны к структурным изменениям и колебания тетраэдров TO_4 , нечувствительные к структурным изменениям.

ИК-Фурье спектры синтезированных образцов в диапазоне 400-4000 см^{-1} представлены на рисунке 26.

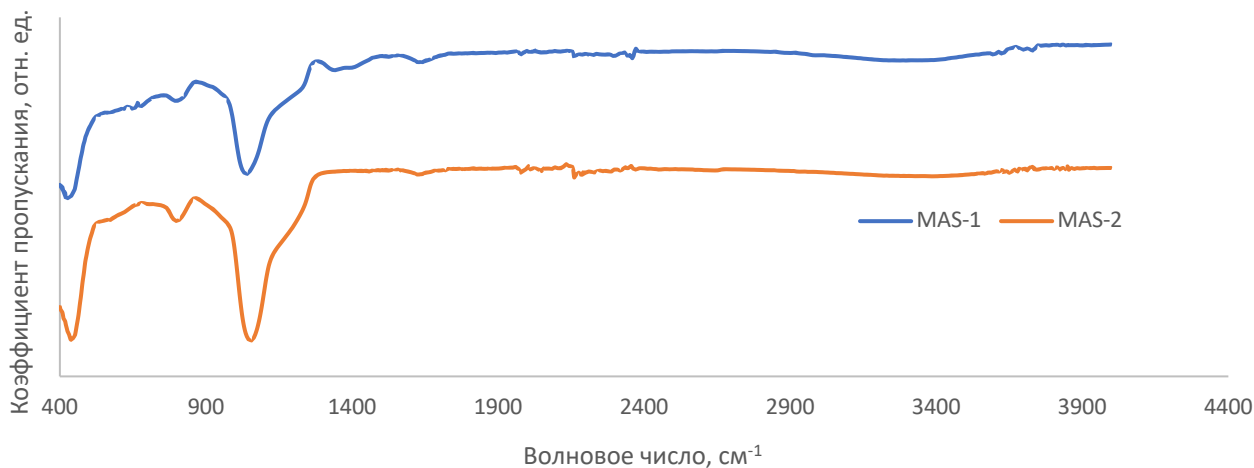


Рисунок 26 – ИК-Фурье-спектры синтезированных образцов MAS-1 и MAS-2

Согласно данным рисунка 26 ИК-спектры синтезированных образцов показали полосы при 450, 800 и 1059 см^{-1} . Появление полосы 1059 см^{-1} может быть отнесено к асимметричным колебаниям растяжения Si-O и Al-O внутри тетраэдров, в то время как полоса в областях 800 см^{-1} в спектрах изученных материалов указывает на кристаллическое упорядочение [181], т.е., по-видимому, обусловлена это внутренней вибрацией тетраэдров TO_4 , содержащих Al и Si. Полоса поглощения при 450 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям SiO_4 . Следует отметить, что характерная для идентификации кристаллических алюмосиликатов полоса 572 см^{-1} средней интенсивности, относящаяся колебаниям чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , входящих в решетку алюмосиликатного каркаса, отсутствует в спектрах синтезированных алюмосиликатных образцов, что согласуется с данными широкоугольной рентгенограммы (рисунок 19). Возможно, это связано с увеличенным по сравнению с полученными алюмосиликатами содержанием кремния в алюмосиликате. Известно, что с уменьшением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ интенсивность этой полосы снижается, и она смещается в высокочастотную область [182]. Колебания, полученные при 1620 см^{-1} , можно отнести к молекулярной воде, адсорбированной на поверхности оксида [183].

Таким образом, были синтезированы мезопористые алюмосиликаты MAS-1 и MAS-2 с использованием различных источников алюминия. Синтезированные образцы были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа. Наличие мезопористой структуры в синтезированных алюмосиликатах подтверждены данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, СЭМ, дифракции рентгеновских лучей и ИК-Фурье спектроскопии. По данным ИК-Фурье спектроскопии с диффузным отражением и ТПД- NH_3 анализов показано, что на поверхности синтезированных материалов в основном присутствуют слабые кислотные центры.

На основании полученных данных, мезопористый алюмосиликат, синтезированный с использованием в качестве источника Al втор-бутоксида алюминия, выбран как перспективный для бифункционального катализатора. Поэтому в качестве компоненты носителя бифункциональных катализаторов был использован MAS-2, далее обозначен как MAS.

3.2 Физико-механические и физико-химические характеристики бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов

Синтезированные образцы мезопористого алюмосиликата стали одним из компонентов носителя бифункционального композита вместе с бентонитом Таганского месторождения (Восточно-Казахстанская область, Казахстан). Использование предварительно активированного бентонита в качестве второго компонента носителя катализаторов обусловлено его доступностью, дешевизной, развитой удельной поверхностью, прочностью и термостабильностью [184]. С целью удешевления конечной стоимости катализаторов в качестве кислотного компонента катализатора использовался не просто мезопористый алюмосиликат (MAS), а смесь MAS + бентонит. Бентонит выступает в роли связующего (между MAS и металлами), а также влияет на кислотность катализатора, что подтверждено такими анализами, как ТПД-NH₃, ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения и т.д. Таким образом, финальная стоимость катализатора намного меньше, поскольку соотношение MAS:Н-бентонит = 35:65 позволяет экономить расход дорогостоящего мезопористого алюмосиликата и конкурировать по себестоимости с имеющимися аналогами.

Выбор в качестве промотирующих добавок никеля, молибдена, а также биметаллической Ni-Mo системы был обусловлен тем, что никель по гидрирующей активности может конкурировать с катализаторами на основе платины и палладия и также придает катализаторам дегидрирующие свойства. В то время, как молибден демонстрирует высокую устойчивость к отравлению серо- и азотсодержащими соединениями. Сочетание никеля с молибденом придает их смеси способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции, а также стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье [185].

В разделе 2 данной диссертации подробно описаны способы синтеза бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата (MAS) и предварительно активированной бентонитовой глины (Н-бентонит), и приведен список всех синтезированных катализаторов.

Активность и стабильность катализаторов превращения n-парафинов существенным образом определяется их физико-механическими и физико-химическими характеристиками.

Механическая прочность гранул катализатора оказывает существенное влияние на его эксплуатационные характеристики. Определение механической

прочности катализаторов включают в себя испытания на раздавливание и на истирание [186]. Недостаточная прочность катализатора увеличивает скорость его разрушения и уноса, что существенно снижает срок его службы. В нашем случае, так как активность синтезированных катализаторов изучался в установке со стационарным слоем катализатора, то основным критерием является прочность гранул на раздавливание. Физико-механические характеристики синтезированных образцов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Насыпная плотность и механическая прочность катализаторов

Катализаторы	Насыпная плотность, г/см ³	Механическая прочность, кг/см ²
MAS-1	0,455	25,3
MAS-2	0,478	27,1
MAS-H-бентонит	0,424	30,2
1% Mo/ MAS-H-бентонит	0,536	32,9
2% Mo/ MAS-H-бентонит	0,596	35,5
1% Ni/ MAS-H-бентонит	0,569	36,2
2% Ni/ MAS-H-бентонит	0,515	32,6
5% Ni/ MAS-H-бентонит	0,546	34,8
5%Ni-1% MAS-H-бентонит	0,577	45,4

Результаты испытания механической прочности образцов (таблица 9) показывают, что смешение мезопористого алюмосиликата с предварительно активированным бентонитом приводит к увеличению механической прочности. Кроме этого, введение промотирующих добавок приводит к дальнейшему повышению его механической прочности. Таким образом, разработанные катализаторы имеют достаточную механическую прочность. Прочность гранулы катализатора составляет 30,2-45,4 кг/см².

Насыпная плотность зависит от размера гранул вещества, их формы, пористости и т.д. При эксплуатации катализаторов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных топлив по мере увеличения количества сырья, пропускаемого через реактор, катализатор имеет свойство истираться. Образующиеся мелкие частицы размещаются в промежутках между крупными, в результате чего насыпная плотность увеличивается. Оптимальным диапазоном значений насыпной плотности катализаторов является 0,5-0,7 г/см³, поскольку при значениях ниже 0,5 г/см³ снижается механическая прочность, а при значениях выше 0,7 г/см³ наблюдается ухудшение регенерационных свойств. Таким образом, значения насыпной плотности всех синтезированных промотированных катализаторов находятся в допустимом диапазоне, при котором сохраняются хорошие регенерационные свойства и механическая прочность.

Текстурная характеристика имеет решающее значение для конечных каталитических характеристик синтезированных катализаторов на носителе.

Пористая структура синтезированных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата представлена на рисунках 27, 28 и в таблице 10.

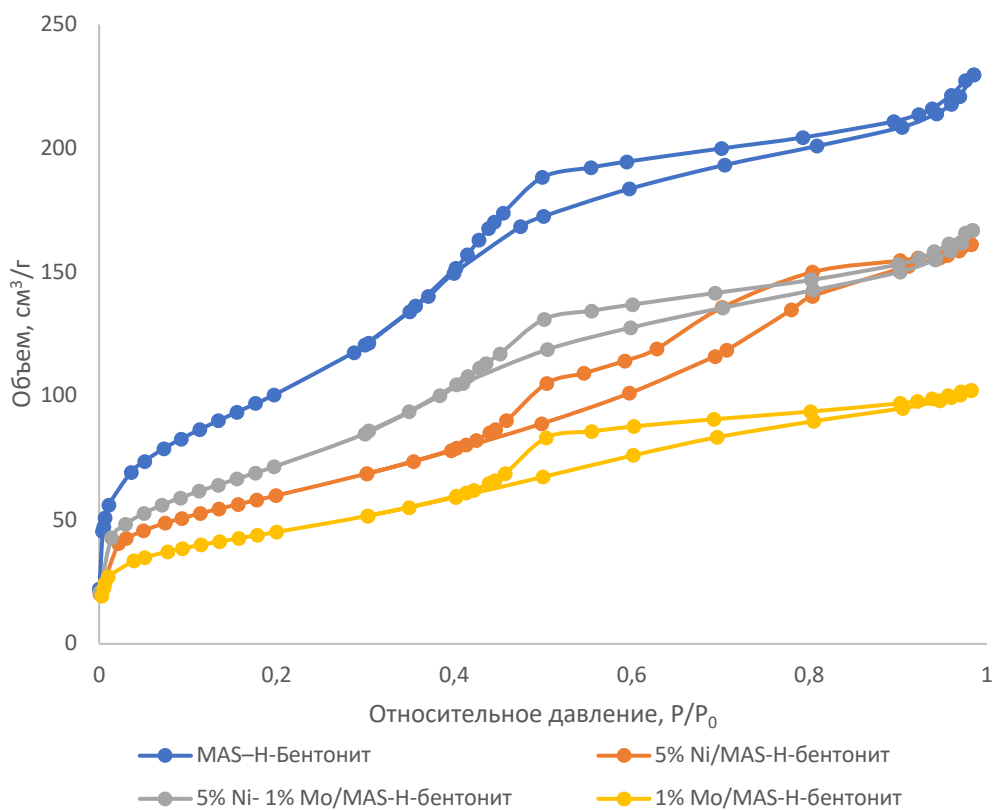


Рисунок 27 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на синтезированных катализаторах

Форма изотерм бифункциональных катализаторов аналогична изотермам мезопористых алюмосиликатов, что указывает на то, что характеристики пористости носителя не были повреждены после промотирования металлом. Также все полученные изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, с более выраженной петлей гистерезиса ближе к H4. Они содержат петлю гистерезиса при относительных давлениях, превышающих $P/P_0=0,4$, что характерно для мезопористых материалов [187]. Наличие петли гистерезиса в диапазоне низких давлений объясняется капиллярной конденсацией в мезопорах. Изотермы IV типа демонстрируют узкое распределение пор по размерам в диапазоне 2-50 нм. В то время как, гистерезис типа H4 ассоциируется с узкими щелевидными порами [167, p. 613].

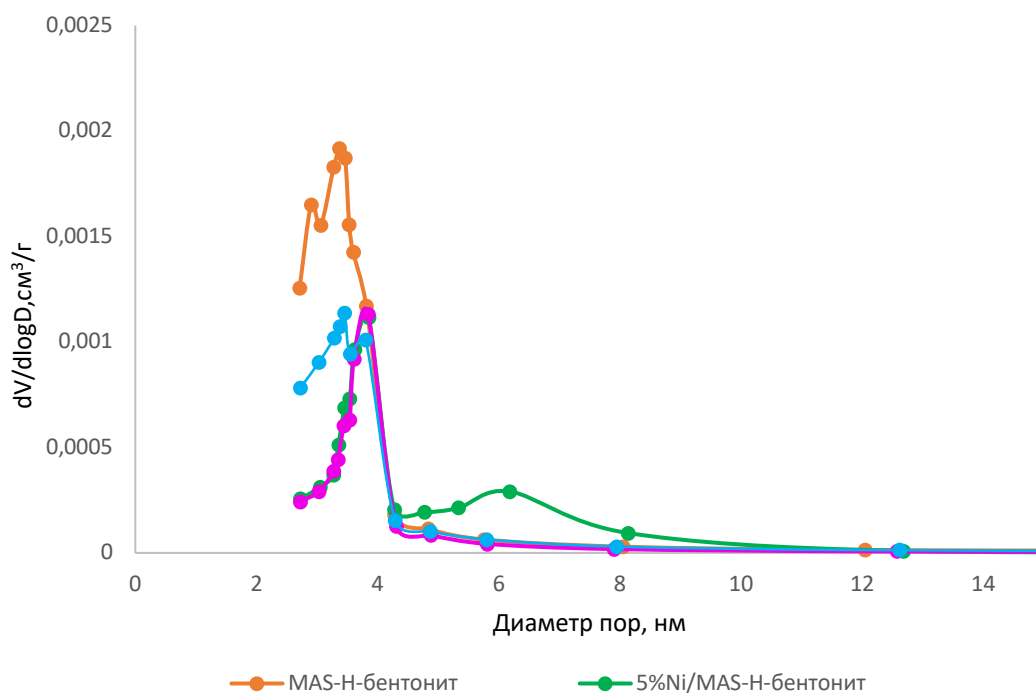


Рисунок 28 – Распределение пор по размерам синтезированных катализаторов

Распределение пор по размерам представлено на рисунке 28 были определены с использованием метода ВЖ. Согласно анализу ВЖ, средний размер пор в катализаторах составлял от 1,67 до 3,8 нм с центром в 2,9-6,9 нм, что соответствует мезопорам. Было обнаружено, что все образцы показывают бимодальные характеристики распределения пор по размерам [173, р. 173]. Эта система двойной пористости делает алюмосиликатный материал лучшим кандидатом для применения в качестве катализатора.

Результаты определения удельной поверхности, объема и среднего диаметра мезопор синтезированных материалов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Физические свойства образцов

№ образца	Катализатор	SSA, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
1	MAS-Н-бентонит	375,1	0,3523	3,5
2	1% Mo/MAS-Н-бентонит	283,6	0,2166	2,17
3	5% Ni/MAS-Н-бентонит	151,7	0,3565	1,67
4	5%Ni - 1% Mo/MAS - Н-бентонит	265,4	0,2567	3,8

Согласно данным таблицы 10 наблюдалось уменьшение площади и объема пор катализаторов, промотированных никелем и молибденом по сравнению с удельной поверхностью MAS (таблица 7). Вероятно, это связано с частичным блокированием системы пор алюмосиликата промотирующими

добавками. Снижение величины удельной поверхности, а также объема пор является основным признаком закрепление металла в порах носителя [188].

Дальнейшие доказательства формирования окончательных структур были получены с помощью измерений дифракции рентгеновских лучей на промотированных катализаторах на основе MAS и H-бентонита. Рентгенофазовый анализ нанесенных никелевых и молибденовых катализаторов дает полезную информацию о наличии или отсутствии Ni- и Mo-фаз. Рентгенограммы катализаторов, содержащих никель и молибден в диапазоне 2θ 10-90, представлены на рисунке 29.

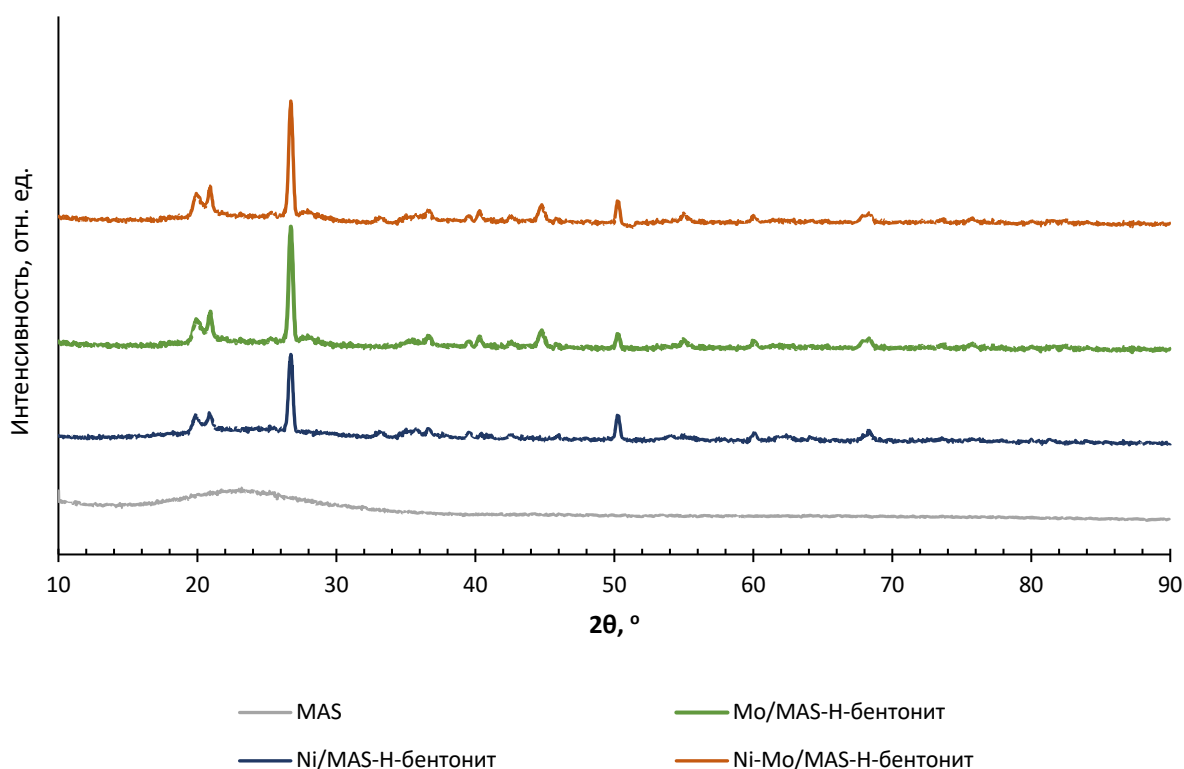


Рисунок 29 – Рентгенограмма широкоугольного рассеяния мезопористого алюмосиликата и катализаторов на его основе

Для сравнения рентгенограмма чистого мезопористого алюмосиликата также приведена на этом же рисунке 29. На рентгенограмме мезопористого алюмосиликата наблюдается один широкий горб в области $20-30^\circ 2\theta$, который указывает на отсутствие каких-либо кристаллических фаз. По сравнению с рентгенограммой синтезированного алюмосиликата, дифракционные пики катализаторов, промотированных Ni и Mo, появляются при значениях $2\theta=20^\circ$, 27° и 50° , которые принадлежат Ni и Mo, образующимся при высоких температурах прокаливания. Заметный дифракционный пик стал более выраженным при $2\theta=27^\circ$, что указывает на образование кристаллов MoO_3 и NiMoO_4 в Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит, соответственно

[189]. Появление четких и резких дифракционных сигналов свидетельствуют о лучшем упорядочении кристаллической структуры в матрице носителя [190].

Еще одной из важных характеристик бифункциональных катализаторов является сила кислотных центров, поскольку наилучшая селективность по изомерам обеспечивается кислотностью носителя, которая определяется оптимальным соотношением сильных кислотных центров Бренстеда и слабых кислотных центров Льюиса [191].

Профили ТПД-NH₃, адсорбированного при 100°C на прекурсорах образцах, представлены в таблице 11 и на рисунке 30.

Таблица 11 – Концентрация и сила кислотных центров MAS, H-бентонит и MAS-H-бентонит

№ образца	Образец	Количество кислотных центров (количество поглощенного NH ₃ , мкмоль/г)			
		слабых T _{max} <300°C	средних T _{max} =300-500°C	сильных T _{max} >500°C	общее количество
1	MAS	1144	27	-	1171
2	H-бентонит	4819	18	-	4837
3	MAS-H-бентонит	1193	-	-	1193

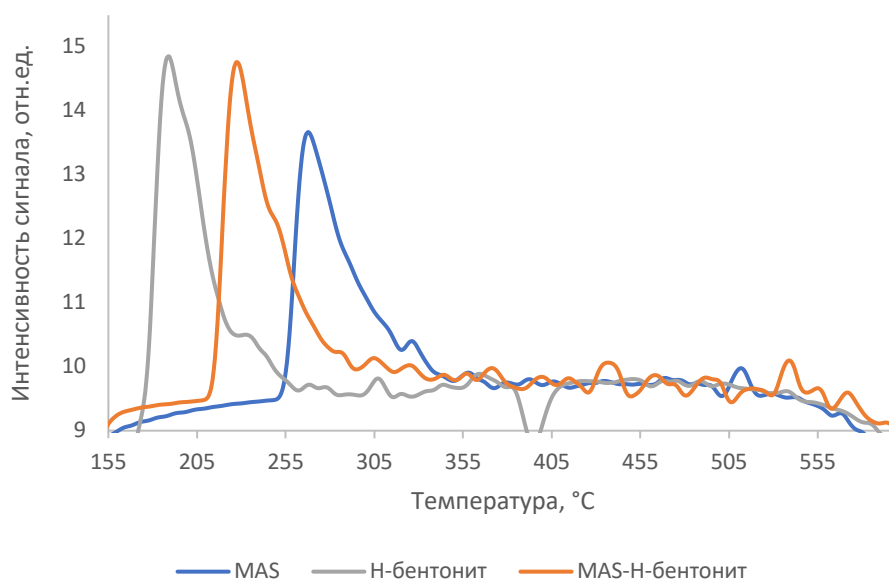


Рисунок 30 – ТПД-NH₃-кривые мезопористого алюмосиликата, предварительно активированного бентонита и не промотированного композита на основе мезопористого алюмосиликата

Согласно данным рисунка 30 и таблицы 11, для образцов мезопористого алюмосиликата, предварительно активированного бентонита и композита на их основе десорбционные кривые аммиака имеют одинаковый вид, т.е. с одним термодесорбционным пиком. Однако эти образцы отличаются по силе и концентрации кислотных центров. Так, например, образец синтезированного

мезопористого алюмосиликата имеет примерно 98% слабых кислотных центров (1144 мкмоль/г) и 2% кислотных центров средней силы (27 мкмоль/г), тогда как, у предварительно активированного бентонита концентрация слабых кислотных центров почти в 4 раза больше и составляет 4819 мкмоль/г. Смешение мезопористого алюмосиликата с активированным бентонитом приводит к смещению пика десорбции аммиака в сторону высоких температур, в отличие от образца активированного бентонита, что указывает на увеличение силы кислотных центров. Однако, площадь кривой десорбции аммиака становится меньше.

Концентрация различных кислотных центров, выраженная в мкмоль десорбированного NH_3 на 1 г катализатора, представлена в таблице 12 и на рисунке 31.

Таблица 12 – Концентрация и сила кислотных центров синтезированных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов

№ образца	Образец	Количество кислотных центров (количество поглощенного NH_3 , мкмоль/г)			
		слабых $T_{\text{max}} < 300^\circ\text{C}$	средних $T_{\text{max}} = 300-500^\circ\text{C}$	сильных $T_{\text{max}} > 500^\circ\text{C}$	общее количество
1	1% Mo/ MAS- H-бентонит	419	81	120	620
2	2% Mo/ MAS- H-бентонит	440	116	128	684
3	1% Ni/ MAS- H-бентонит	255	162	29	446
4	2% Ni/ MAS- H-бентонит	252	174	6	432
5	5% Ni/ MAS- H-бентонит	231	196	94	521
6	5%Ni- 1%Mo/MAS- H-бентонит	491	122	130	743

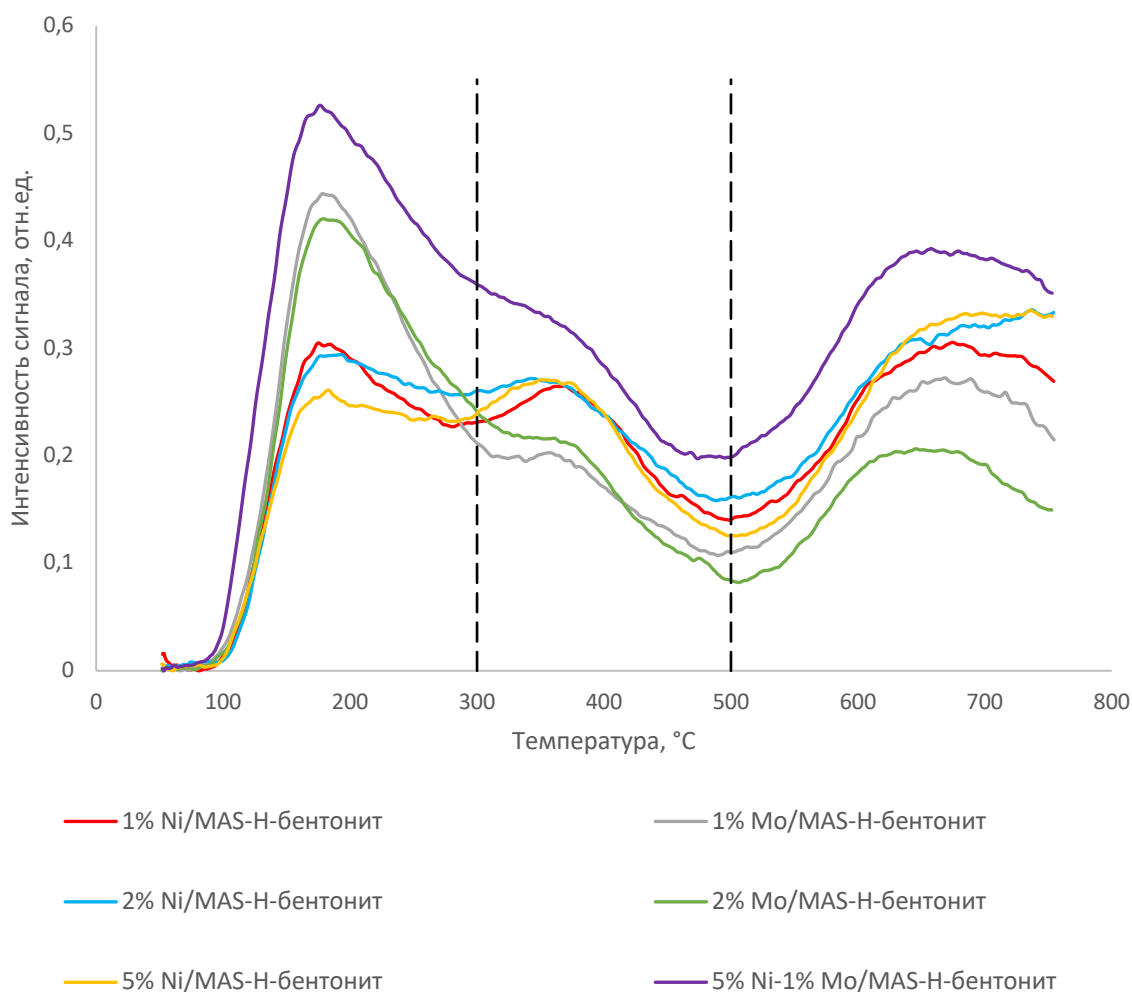


Рисунок 31 – ТПД-NH₃ -кривые синтезированных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов

Сравнение данных рисунков 30, 31 и таблиц 11, 12 показывает, что в отличие от композита на основе мезопористого алюмосиликата и H-бентонита, термодесорбционные кривые NH₃ для образцов, промотированных никелем и молибденом имеют иной характер, при этом сила кислотных центров увеличивается, но происходит уменьшение общей их концентрации. Возможно это обусловлено блокировкой кислотных центров промотирующей добавкой.

На ТПДА-кривых образцах, промотированных никелем наблюдаются три термодесорбционных пика с четко выраженными максимумами в области низких, средних и высоких температур. Первый, низкотемпературный пик ($T_{\text{макс}} = 180-185^{\circ}\text{C}$) обычно относят к десорбции аммиака, адсорбированного на слабых кислотных центрах, второй пик ($T_{\text{макс}} = 350-365^{\circ}\text{C}$) – для десорбции аммиака, адсорбированного на кислотных центрах средней силы [192-194]. Высокотемпературный пик при температуре выше 500°C соответствует сильным кислотным центрам. Согласно полученным данным, по термодесорбции аммиака (таблица 12), на поверхности синтезированных образцов, промотированных никелем, находятся слабые кислотные центры –

44-57%, умеренно средней силы – 35-41, и только 7-18% можно отнести к сильным кислотным центрам.

Термодесорбционные кривые образцов катализаторов, промотированных молибденом, в отличие от образцов, промотированных никелем, имеют два максимума в области низких и высоких температур и плечо в области средних температур и образцы в основном характеризуются слабыми кислотными центрами 64-68 %. Увеличение силы и количества кислотных центров на поверхности носителей при введении источника молибдена может быть объяснено возрастанием числа координационно ненасыщенных ионов Al^{3+} вследствие стремления ионов Mo^{6+} «перетягивать» на себя ионы кислорода [195].

Следует отметить, что при увеличении содержания и никеля, и молибдена в катализаторе, общая концентрация кислотных центров увеличивается с 446 до 521 и с 620 до 684 $^{\circ}C$, соответственно, в основном за счет сильных кислотных центров. Это связано с миграцией никеля и молибдена в каналы носителя и его взаимодействием с сильными кислотными центрами [196].

При совместном промотировании катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и предварительно активированного бентонита наблюдается увеличение концентрации низко- и высокотемпературных кислотных центров.

Таким образом, из результатов ТПД- NH_3 , показано, что на концентрацию и силу кислотных центров влияет природа и содержание промотирующих добавок катализаторов. Образец 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит имеет большее количество кислотных центров, доступных для хемосорбции NH_3 , чем образцы катализаторов, промотированных только никелем и молибденом.

Для определения относительной силы кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности мезопористых алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе, были проанализированы ИК-спектры адсорбированных образцов пиридина (рисунок 32).

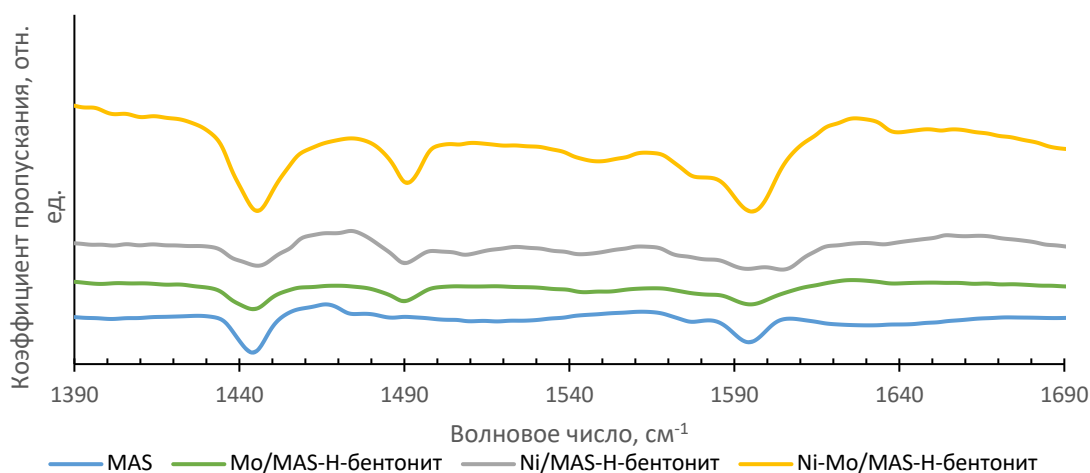


Рисунок 32 – ИК-спектры с Фурье-преобразованием диффузного отражения мезопористого алюмосиликата и бифункциональных катализаторов на его основе

На исследуемых образцах, как и в случае мезопористых алюмосиликатов, фиксируются полосы поглощения при 1445-1447, 1490 и 1595 см^{-1} . Как уже ранее упоминалось, полосы поглощения при 1445 и 1595 см^{-1} объясняются наличием пиридина, связанного водородной связью, адсорбированного на центрах кислот Льюиса [197]. Полосы при 1445-1447 см^{-1} связаны с сильной связью центров Льюиса с пиридином, 1595 см^{-1} – со слабой связью центров Льюиса с пиридином [175, р. 258]. Полоса, наблюдаемая примерно при 1490 см^{-1} , связана с адсорбцией пиридина как на кислотных центрах Льюиса, так и на кислотных центрах Бренстеда. Появление полосы при 1550 см^{-1} на ИК-спектре катализатора Ni-Mo/MAS-H-бентонит объясняется наличием пиридина, связанного водородной связью, адсорбированного на центрах кислот Бренстеда. Из ИК-спектров диффузного отражения видно, что образец катализатора Ni-Mo/MAS-H-бентонит имеет более сильные центры Льюиса и Бренстеда и высокую кислотность по сравнению с монометаллическими катализаторами, что хорошо согласуется с данными ТПД- NH_3 .

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата, промотированного никелем и молибденом, различаются по прочности и концентрации кислотных центров. Наиболее сильные кислотные центры характерны для образца катализатора на основе мезопористого алюмосиликата, промотированного одновременно ионами никеля и молибдена.

Для исследования сохранения кристаллического упорядочения и взаимодействия металл–носитель в катализаторах была использована ИК-Фурье спектроскопия. На рисунке 33 приведены ИК-Фурье-спектры бифункциональных катализаторов в диапазоне длин волн от 400-4000 см^{-1} .

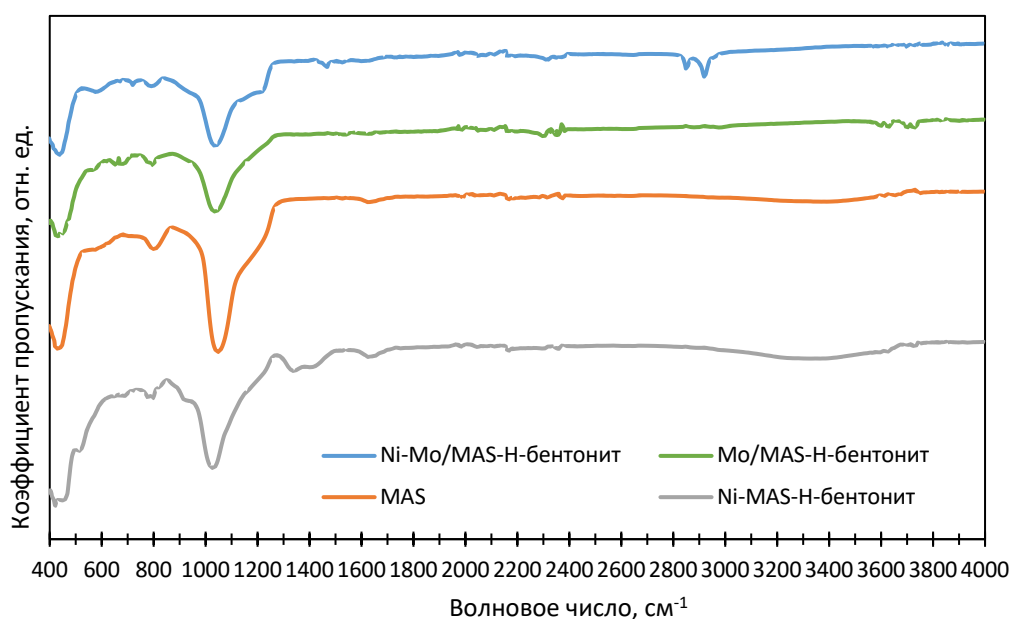


Рисунок 33 – ИК-Фурье-спектры синтезированных мезопористого алюмосиликата и бифункциональных катализаторов на его основе

Спектры, полученные методом ФТ-ИК-спектроскопии для моно и биметаллических систем, содержащих MAS и предварительно активированный бентонит, демонстрируют появление таких полос поглощения, как 450, 800, 930, 1059, 1350 и 1620 см^{-1} .

В ИК-спектрах бифункциональных катализаторов пик при 1059 см^{-1} был отнесен к асимметричному растяжению Si-O-Si и Al-O-Al, а пик при 800 см^{-1} отнесен к растяжению тетраэдрических структурных единиц SiO_4^{4-} . Пик при 930 см^{-1} на ИК-спектрах катализаторов, промотированных Ni и Ni-Mo, был отнесен к валентным колебаниям Si-O с соседними ионами металлов, этот пик использовался для характеристики включения ионов металлов в каркас кремнезема Si-O-Me [191, р. 251], причем по форме плеча при 930 см^{-1} , которое совмещено с пиком при 1059 см^{-1} , можно сказать, что взаимодействие металл-носитель очень сильное согласно [198]. Доказательство образования Si-O-Ni по изменению в колебаниях групп Si-OH в полосе при 961 см^{-1} также было представлено в работе [199].

В ИК-спектрах диапазон при волновых числах менее 500 и пик при 1350 см^{-1} связаны с колебаниями Si-O-Si. Наличие пика при 1620 см^{-1} , связанного со связью O-H, объясняется присутствием частиц гидроксида алюминия и кремния и захваченной воды.

Взаимодействие никеля и молибдена с носителями и между никелем и молибденом были изучены методом температурно-программированного восстановления водородом. Данные по ТПВ полученных прекурсоров оксидов в зависимости от содержания никеля и молибдена в диапазоне 1-5 и 1-2 мас.%, соответственно представлены на рисунке 34 и в таблице 13.

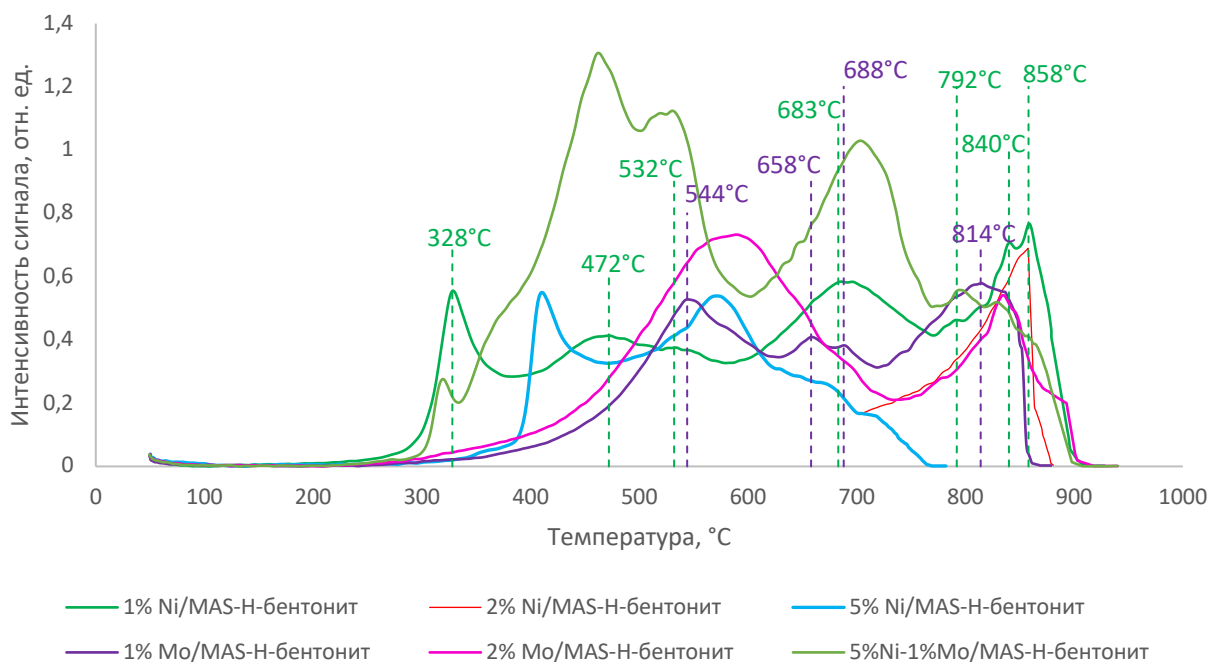


Рисунок 34 – Кривые температурно-программированного восстановления водородом бифункциональных катализаторов

Таблица 13 – Данные температурно-программированного восстановления водородом бифункциональных катализаторов

№ образца	Образец	Температура, °С	Количество поглощенного H ₂ , мкмоль/г
1	1% Mo/MAS-H-бентонит	544	170
		658	15
		688	14
		814	1
2	2% Mo/MAS-H-бентонит	589	651
		834	142
3	1% Ni/MAS-H-бентонит	328	127
		472	144
		532	37
		683	126
		792	2
		840	33
4	2% Ni/MAS-H-бентонит	858	57
		415	127
		603	930
		710	81
		763	13
5	5% Ni/MAS-H-бентонит	866	2
		411	124
		571	164
		657	4
6	5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит	317	29
		460	670
		529	406
		702	472
		792	41
		827	15

На кривых катализаторах, промотированных 1 мас.% никелем наблюдается 6 пиков: 328, 472, 532, 683, 840 и 858°С и плечо при 792°С. При увеличении содержания никеля в катализаторе низкотемпературный пик смещается в сторону более высоких температур. Пик около 328°С соответствует восстановлению свободного NiO на носителе катализатора [200, 201]. Этот пик восстановления соответствует восстановлению частиц NiO, которые имеют минимальное взаимодействие или вообще не взаимодействуют с носителями. Пики восстановления в диапазоне от 450 °С до примерно 800°С могут быть связаны с сильным взаимодействием NiO и носителя. Пик при 532°С относится к восстановлению Ni²⁺ до NiO [202] и к восстановлению монослойных частиц оксида никеля на поверхности катализатора [203]. Пик при 683°С соответствует восстановлению частиц оксида никеля, слабо взаимодействующих с алюмооксидным носителем (NiO–Al₂O₃) [204]. Высокие температуры восстановления (683, 792°С) могут свидетельствовать о наличии

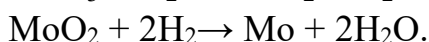
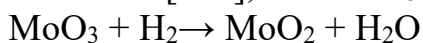
трудновосстанавливаемой шпинели NiAl_2O_4 [205, 206]. Образец, промотированный никелем, также имеет пики восстановления при 840 и 858°C. Эти высокие температуры восстановления связаны с восстановлением Ni^{2+} до Ni , сильно взаимодействующего с носителем из оксида алюминия из-за эффекта металлического сплава [200, р. 1056; 207].

В случае катализатора MAS–Н-бентонит, промотированного 1 мас.% Мо на ТПВ кривой наблюдались 4 пика: при 544, 658, 688 и 814°C, а в случае образца, промотированного 2 мас. % Мо 2 пика при 589 и 834°C.

Пик при 544°C обусловлен восстановлением полимерных октаэдрических форм молибдена $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ [208]. Другие пики восстановления от 589 до 688°C могут быть связаны с восстановлением оксида молибдена (Mo^{4+}) до металлического молибдена (Mo^0) [209]. Высокотемпературные пики при 814 и 834°C включают глубокое восстановление всех форм Мо, включая высокодисперсные тетраэдрические формы Мо [210].

Таким образом, на поверхности катализатора 2% Мо/ MAS-Н-бентонит сосуществуют как октаэдрические, так и тетраэдрические формы молибдена, как это наблюдается в ИК-спектрах.

Известно [211], что MoO_3 без носителя восстанавливается в два этапа:



Однако это определение не является однозначным из-за того, что разные виды молибдена взаимодействуют с поверхностью двух подложек в разной степени, что отражается на низкотемпературных и высокотемпературных пиках.

Также известно [212], что тетраэдрические формы молибдена трудно восстановить, а октаэдрические виды и другие полиэдрические виды легко восстанавливаются. На основании приведенного выше обсуждения низкотемпературный пик может быть отнесен к октаэдрическим формам молибдена, а высокотемпературный пик может быть отнесен к тетраэдрическим формам.

Совместное промотирование композита на основе MAS и Н-бентонита сдвигает все пики восстановления в область более низких температур. Пики наблюдались при 317, 460, 529, 702, 792, 827°C. Это означает, что повышается восстановительная способность молибдена и никеля. Пик при 460°C связан с восстановлением фазы NiMoO_4 [213], что согласуется с данными широкоугольного рассеяния.

Таким образом, синтезированные бифункциональные катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата и предварительно активированного бентонита были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции N_2 , дифракции рентгеновских лучей, ТПД- NH_3 , ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения, ИК-Фурье спектроскопии и ТПВ- H_2 . Распределение пор по размерам и петля гистерезиса изотерм адсорбции/десорбции азота катализаторов подтверждает сохранность гексагональной мезопористой структуры даже после введения никеля и

молибдена. Дифрактограмма рентгеновских лучей демонстрирует образование кристаллических фаз никеля и молибдена. По данным ТПД-NH₃ и ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения показано, что все бифункциональные катализаторы характеризуются слабыми, средними и сильными кислотными центрами, и большей кислотностью обладает катализатор, совместно промотированный никелем и молибденом. Восстановительная способность промотирующих добавок катализатора 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит, по результатам ТПВ-H₂, увеличивается.

3.3 Характеристика дизельных фракций нефти до проведения опытов

Одним из важнейших критериев эксплуатационной эффективности дизельных топлив, применяемых в условиях холодных климатических зон, являются хорошие низкотемпературные свойства, значениями которых определяется функционирование системы питания двигателей при отрицательных температурах окружающей среды и в условиях хранения топлива. Низкотемпературные свойства определяются, в первую очередь, содержанием неразветвленных парафинов и характеризуются тремя показателями: температурой помутнения, температурой застывания и предельной температурой фильтруемости [214].

Объектом исследования при испытании синтезированных образцов катализаторов были прямгонные гидроочищенные дизельные фракции. Физико-химические показатели дизельной фракции приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Характеристика дизельной фракции

Показатели	Значения
Плотность при 15°C, кг/м ³	838,7,
Плотность при 20°C, кг/м ³	835,0
Содержание серы, ppm	251
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	66
Температура помутнения, °C	-8
Предельная температура фильтруемости, °C	-10
Температура застывания, °C	-12
Цетановый индекс	57,5
Цетановое число	52,3
Фракционный состав:	
Температура начала кипения, °C	197
Выход фракции до температуры 350°C, % об.	97

Для получения более подробной информации о составе дизельных фракций, было выполнено определение группового углеводородного состава с использованием метода хроматомасс-спектрометрии. Этот метод позволяет получить более подробную информацию о составе дизельных фракций, так как он способен разделить их на различные группы углеводородных соединений,

что помогает более полно понять химические особенности дизельных фракций и их потенциальное влияние на окружающую среду и работу дизельных двигателей. Групповой углеводородный состав и хроматограмма исследуемой дизельной фракции представлены на рисунке 35 и в таблице 15.

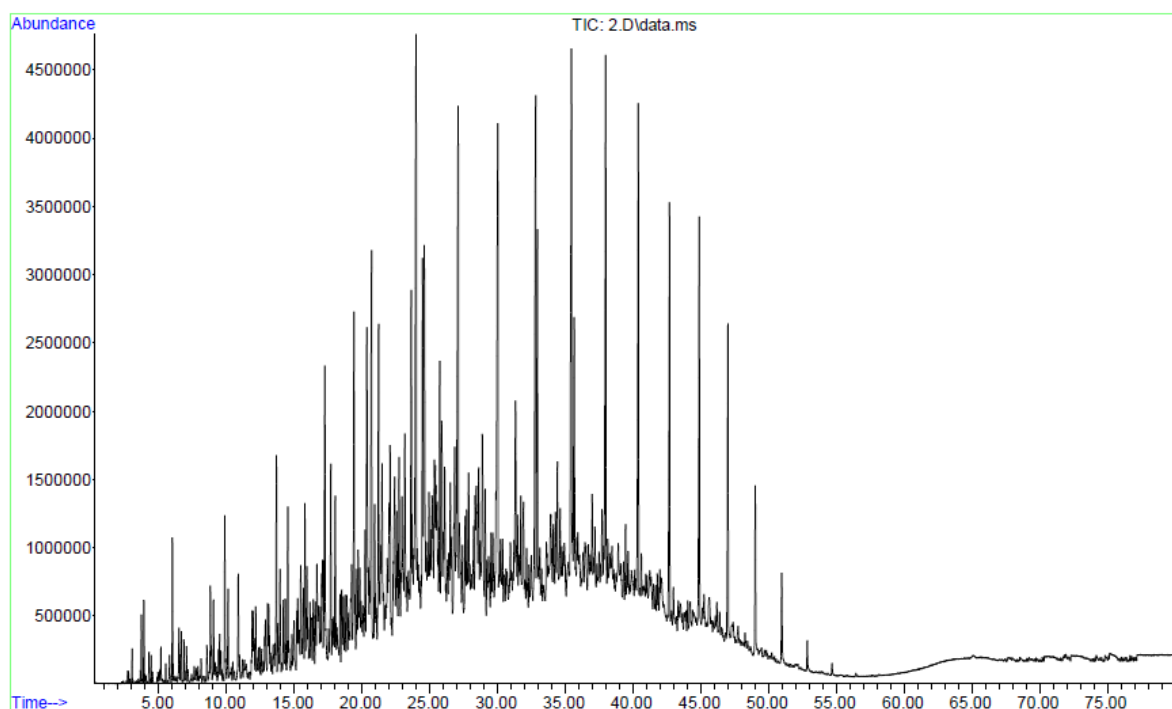


Рисунок 35 – Хроматограмма дизельной фракции

Таблица 15 – Групповой углеводородный состав дизельной фракции

Соединения	Содержание, мас. %
Н-парафины	18,15
Изо-парафины	16,08
Нафтены	32,78
Ароматические углеводороды, %	26,31
из них моноциклические	24,3
полициклические	2,01
Олефины	1,72
Гетероатомные соединения	4,96
Итого	100,0

Анализ группового углеводородного состава исследуемой дизельной фракции показывает, что исходная дизельная фракция содержит значительное количество н-парафинов 18,15 мас.%, которые определяют температурные свойства дизельной фракции. Состав парафиновых углеводородов характеризуются углеводородами от C₁₀ до C₂₇. Очевидно, что когда топливо имеет более низкую концентрацию н-алканов и более высокое содержание изоалканов, температура помутнения (температура, при которой начинают образовываться кристаллы) и максимальная температура фильтруемости

топлива снижаются, что указывает на улучшение характеристик в холодных условиях. Кроме того, в состав сырья входит более 20 мас.% моноароматических углеводородов. Также дизельная фракция содержит небольшие количества полициклических ароматических соединений и соединений с гетероатомами.

3.4 Исследование активности синтезированных катализаторов в процессе депарафинизации дизельной фракции

Разработанные бифункциональные катализаторы были протестированы в процессе депарафинизации дизельной фракции. Бифункциональность синтезированных катализаторов заключается в наличии в них металлических и кислотных центров, что позволяет обеспечивать функцию гидрирования/дегидрирования для насыщения/генерации алкеновых интермедиатов и кислотную функцию – скелетную перегруппировку по карбений-ионному механизму. В качестве гидро-/дегидрирующего компонента были использованы никель, молибден и никель-молибден, а кислотного компонента – смесь мезопористого алюмосиликата и предварительно активированного бентонита.

Результаты каталитической гидродепарафинизации дизельных топлив зависят от состава катализаторов и различных условий процесса, включая температуру, давление и объемную скорость подачи сырья (таблицы 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24).

Каталитическая активность синтезированных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов исследована на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Экспериментальные исследования проводились при следующих условиях: в температурном интервале 260-340°C, 1-3,0 МПа H₂; скорость подачи сырья 0,5-2 час⁻¹. Для определения выхода дизельной фракции, полученные в результате гидроизодепарафинизации продукты стабилизировали с целью удаления легкокипящих продуктов.

Таблица 16 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 1% Мо/MAS-H-бентонит

Условия	Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %	
1	2	3	4	5	
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-14±0,1	52±0,7	-26±0,4	93,6±0,2
	280	-19±0,5	50±0,7	-31±0,2	90,6±0,3
	300	-27±0,2	45±0,5	-36±0,2	87,5±0,2
	320	-38±0,1	36±0,2	-38±0,3	85,2±0,2
	340	-42±0,3	20±0,6	-41±0,2	72,4±0,4
Р, МПа, 320 °С, 1 ч ⁻¹	1	-36±0,5	40±0,3	-36±0,8	87,7±0,7
	2	-38±0,1	36±0,2	-38±0,3	85,2±0,2
	3	-46±0,7	30±0,1	-28±0,1	83,5±0,3

Продолжение таблицы 16

	1	2	3	4	5
<i>W</i> , час ⁻¹ , 320 °С, 2 МПа	0,5	-40±0,3	35±0,4	-40±0,2	83,7±0,9
	1,0	-38±0,1	36±0,2	-38±0,3	85,2±0,2
	1,5	-33±0,1	49±0,2	-34±0,4	86,5±0,3
	2,0	-29±0,6	57±0,2	-27±0,8	88,6±0,3

Таблица 17 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 2% Мо/MAS-Н-бентонит

Условия		Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %
<i>T</i> , °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-16±0,7	51±0,2	-27±0,6	92,8±0,2
	280	-18±0,6	47±0,1	-28±0,2	89,2±0,2
	300	-27±0,1	43±0,1	-31±0,1	85,7±0,1
	320	-33±0,2	35±0,1	-36±0,1	84,0±0,3
	340	-36±0,3	31±0,4	-40±0,2	73,2±0,3
<i>P</i> , МПа, 320 °С, 1 ч ⁻¹	1	-30±0,2	38±0,3	-39±0,2	86,3±0,7
	2	-33±0,2	35±0,1	-36±0,1	84,0±0,3
	3	-38±0,1	30±0,8	-33±0,8	82,5±0,3
<i>W</i> , час ⁻¹ , 320 °С, 2 МПа,	0,5	-36±0,3	31±0,3	-30±0,6	82,9±0,2
	1,0	-33±0,2	35±0,1	-36±0,3	84,0±0,1
	1,5	-28±0,6	37±0,8	-22±0,2	86,2±0,1
	2,0	-26±0,3	47±0,4	-19±0,2	87,4±0,2

Анализ данных таблиц 16, 17 показывает, что температурные свойства полученных продуктов зависят от количества молибдена в составе катализатора Мо/MAS-Н-бентонит. В обоих случаях с увеличением температуры процесса от 260 до 340°С наблюдается улучшение эксплуатационных характеристик: температура застывания продуктов снижается от -26 до -41°С, предельная температуры фильтруемости также снижается от -14 до -42°С, возможно за счет продуктов гидрокрекинга длинноцепных *n*-парафинов, которые имеют склонность агрегировать в дизельном топливе и засорять топливные фильтры. Однако увеличение температуры процесса приводит к уменьшению выхода дизельной фракции. Это особенно заметно в продуктах, полученных при гидродепарафинизации дизельной фракции на 2% Мо-содержащем катализаторе на основе мезопористого алюмосиликата. Снижение выхода целевого продукта можно объяснить за счет увеличения доли вторичного гидрокрекинга короткоцепочечных *n*-парафинов, образующихся в результате гидрокрекинга длинноцепочечных *n*-парафинов, с получением углеводородов бензинового ряда, повышением его выхода и снижением выхода дизельного топлива. Наиболее оптимальными условиями проведения процесса гидроизодепарафинизации дизельной фракции и на 1% Мо/MAS-Н-бентонит, и на 2% Мо/MAS-Н-бентонит являются 320°С, 2 МПа и 1 ч⁻¹.

При сравнении эксплуатационных характеристик дизельных фракции при оптимальных условиях процесса, можно сделать вывод, что из двух образцов наиболее эффективным является катализатор 1% Mo/MAS-H-бентонит, возможно это связано с преобладанием легковосстанавливающихся октаэдрических форм молибдена по данным ТПВ-H₂, которые отвечают за гидрирующую и дегидрирующую функции. Кроме этого, уменьшение выхода дизельной фракции при увеличении содержания молибдена в катализаторе, вероятно обусловлено наличием сильных кислотных центров, согласно данным ТПД-NH₃, ответственных за процесс гидрокрекинга.

На основании вышеизложенного, для установления механизма процесса гидроизодепарафинизации был проведен анализ состава продуктов процесса в присутствии 1% Mo/MAS-H-бентонит (таблица 18), что обусловлено улучшенными температурными свойствами полученных на данном катализаторе продуктов реакции.

Таблица 18 – Выход продуктов гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 1% Mo/MAS- H-бентонит

Условия		Изо-парафины, мас. %	Н-парафины C ₁₀ -C ₂₇ , мас. %	Нафтены, мас. %	Ароматические углеводороды, мас. %	Продукты гидрокрекинга, мас. %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	19,5±0,3	11,7±0,2	32,77±0,2	26,30±0,1	5,5±0,2
	280	21,3±0,2	12,3±0,1	32,72±0,2	26,30±0,2	6,5±0,3
	300	23,9±0,2	10,7±0,3	32,55±0,3	26,28±0,5	7,2±0,3
	320	24,3±0,3	9,6±0,1	33,01±0,1	25,85±0,3	8,5±0,2
	340	27,1±0,4	9,2±0,2	35,26±0,4	24,57±0,8	9,1±0,1
Р, МПа, 320 °С, 1 ч ⁻¹	1	37,2±0,2	11,4±0,2	24,84±0,6	26,05±0,2	7,8±0,3
	2	24,3±0,3	9,6±0,1	33,01±0,1	25,85±0,3	8,5±0,2
	3	18,4±0,4	7,1±0,5	33,86±0,5	25,03±0,7	10,2±0,4
W, час ⁻¹ , 320 °С, 2 МПа	0,5	26,5±0,5	8,5±0,5	30,80±0,2	25,21±0,6	10,1±0,1
	1,0	24,3±0,3	9,6±0,1	33,01±0,1	25,85±0,3	8,5±0,2
	1,5	21,7±0,6	11,9±0,2	32,74±0,1	26,25±0,1	5,6±0,3
	2,0	17,2±0,1	13,2±0,8	32,75±0,1	26,30±0,1	2,9±0,7

Для бифункционального катализатора 1% Mo/MAS-H-бентонит процесс гидроизодепарафинизации идет в двух направлениях: гидроизомеризация и гидрокрекинг. Увеличение температуры процесса от 260 до 340°С приводит к уменьшению содержания высших длиноцепных парафиновых углеводородов, это обусловлено увеличением скорости реакции гидрокрекинга, соответственно большее количество парафинов подвергается данной реакции. Обратная зависимость наблюдается и при увеличении давления и объемной скорости подачи сырья процесса с 1 до 3 МПа и с 0,5 до 2,0 ч⁻¹, соответственно. Незначительные изменения в содержании нафтенов в продуктах реакции по сравнению с исходным сырьем могут быть объяснены: в случае увеличения (с 32,78 до максимум 35,26 мас.%) – вероятно, тем, что моноароматические углеводороды при высоком давлении и температуре подверглись

гидрированию; а в случае уменьшения (с 32,78 до минимум 24,84 мас.%) – часть нафтенов превратилась в изопарафины. Низкая степень гидродеароматизации менее 2% возможно, объясняется преобладанием сильных кислотных центров над кислотными центрами средней силы, которые играют ключевую роль в процессе гидроизодепарафинизации. Уменьшение выхода дизельной фракции (таблица 16) коррелирует с данными по групповому составу углеводородов и может быть объяснено увеличением доли гидрокрекинга.

Таблица 19 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 1% Ni/MAS-H-бентонит

Условия		Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-12±0,2	53±0,3	-19±0,2	97,0±0,1
	280	-16±0,1	50±0,3	-21±0,5	96,7±0,2
	300	-23±0,3	47±0,4	-23±0,6	94,8±0,4
	320	-27±0,3	41±0,4	-26±0,3	92,3±0,2
	340	-30±0,1	37±0,1	-29±0,1	90,4±0,7
Р, МПа, 320°С, 1 ч ⁻¹	1	-25±0,4	44±0,2	-27±0,2	96,4±0,5
	2	-27±0,3	41±0,4	-26±0,3	92,3±0,2
	3	-29±0,6	36±0,8	-24±0,2	91,2±0,2
W, час ⁻¹ , 320°С, 2 МПа	0,5	-28±0,5	37±0,3	-28±0,1	91,2±0,2
	1,0	-27±0,3	41±0,4	-26±0,3	92,3±0,2
	1,5	-22±0,2	46±0,2	-22±0,1	95,8±0,4
	2,0	-20±0,1	55±0,7	-15±0,2	96,7±0,8

Таблица 20 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 2% Ni/MAS-H-бентонит

Условия		Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-12±0,2	55±0,2	-18±0,2	97,0±0,2
	280	-15±0,3	52±0,2	-19±0,2	95,9±0,1
	300	-21±0,2	48±0,2	-22±0,1	94,3±0,2
	320	-25±0,2	43±0,1	-24±0,3	93,1±0,2
	340	-28±0,1	38±0,2	-27±0,2	90,0±0,2
Р, МПа, 320 °С, 1 ч ⁻¹	1	-22±0,2	46±0,3	-26±0,4	95,4±0,2
	2	-25±0,5	43±0,4	-24±0,2	93,1±0,3
	3	-28±0,8	37±0,5	-22±0,3	92,5±0,2
W, час ⁻¹ , 320 °С, 2 МПа	0,5	-28±0,5	38±0,2	-27±0,2	91,7±0,2
	1,0	-25±0,2	43±0,4	-24±0,2	93,1±0,4
	1,5	-23±0,1	45±0,2	-19±0,2	95,3±0,6
	2,0	-19±0,2	57±0,1	-12±0,6	96,8±0,2

Таблица 21 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 5% Ni/MAS-H-бентонит

Условия		Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-15±0,2	53±0,2	-20±0,2	97,0±0,1
	280	-17±0,2	50±0,5	-21±0,1	96,5±0,1
	300	-26±0,3	46±0,2	-25±0,2	96,3±0,1
	320	-31±0,1	41±0,2	-30±0,2	95,4±0,2
	340	-35±0,2	33±0,3	-33±0,2	93,3±0,2
Р, МПа, 320 °С, 1 ч ⁻¹	1	-20±0,3	42±0,2	-29±0,4	96,5±0,5
	2	-31±0,1	41±0,2	-30±0,2	95,4±0,2
	3	-34±0,2	32±0,2	-25±0,4	93,7±0,6
W, час ⁻¹ , 320 °С, 2 МПа	0,5	-33±0,4	34±0,3	-29±0,6	93,8±0,1
	1,0	-31±0,1	41±0,2	-27±0,2	95,4±0,2
	1,5	-27±0,1	46±0,6	-20±0,5	96,2±0,1
	2,0	-25±0,6	55±0,7	-12±0,2	96,8±0,2

Среди трех синтезированных катализаторов с различным содержанием никеля наилучшие результаты показал 5% Ni/MAS-H-бентонит. С увеличением содержания никеля от 1 до 2 и далее до 5 мас. % в катализаторе, при оптимальных условиях процесса, выход дизельной фракции составил 92,3; 93,1 и 95,4, соответственно. Это, вероятно, объясняется усилением взаимодействия между никелем и носителем, что согласуется с данными ТПВ-Н₂ и ИК-Фурье спектроскопии. Согласно литературным данным [184, р. 7231], содержание никеля более 5 мас.% в катализаторе приводит к снижению взаимодействия металла и носителя за счет агломерации избыточной фазы никеля.

Выявленные закономерности влияния температуры, давления и объемной скорости подачи сырья сохраняются и для никельсодержащих катализаторов, как и в случае молибденсодержащих катализаторов.

На основании вышеизложенного, для установления механизма процесса гидроизодепарафинизации был проведен анализ состава продуктов процесса в присутствии 5% Ni/MAS-H-бентонит (таблица 22), что обусловлено улучшенными температурными свойствами полученных на данном катализаторе продуктов реакции.

Таблица 22 – Выход продуктов гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 5% Ni/MAS-H-бентонит

Условия		Изо-парафины, мас. %	Н-парафины C ₁₀ -C ₂₇ , мас. %	Нафтены, мас. %	Ароматические углеводороды, мас. %	Продукты гидрокрекинга, мас. %
1		2	3	4	5	6
Т, °С, 2 МПа,	260	20,5±0,1	13,9±0,2	32,52±0,1	26,15±0,2	0,2±0,3
	280	22,6±0,2	12,3±0,1	32,99±0,2	25,77±0,6	0,4±0,2

Продолжение таблицы 22

1		2	3	4	5	6
1 ч ⁻¹	300	25,8±0,2	11,7±0,2	33,45±0,2	24,18±0,2	0,7±0,1
	320	22,4±0,3	12,6±0,3	35,16±0,1	23,81±0,2	0,7±0,1
	340	29,2±0,2	9,0±0,5	33,22±0,4	22,64±0,2	0,8±0,2
P, МПа, 320°С, 1 ч ⁻¹	1	24,5±0,1	13,7±,7	33,51±0,2	25,15±0,3	0,7±0,2
	2	22,4±0,3	12,6±0,3	35,16±0,1	23,81±0,2	0,7±0,1
	3	16,2±0,3	10,1±0,4	35,85±0,2	23,13±0,5	0,5±0,2
W, час ⁻¹ , 320°С, 2 МПа	0,5	25,7±0,4	10,3±0,3	30,66±0,3	22,98±0,2	0,8±0,1
	1,0	22,4±0,3	12,6±0,3	35,16±0,1	23,81±0,2	0,7±0,1
	1,5	20,4±0,2	14,2±0,5	32,70±0,1	26,01±0,2	0,3±0,8
	2,0	17,3±0,6	17,2±0,4	32,69±0,2	26,15±0,2	0,0±0,0

Согласно данным таблицы 22 на катализаторе, промотированном никелем, в отличие от Мо-содержащего катализатора, основной реакцией процесса депарафинизации является гидроизомеризация высших n-парафинов. Выход изопарафинов в зависимости от температуры, давления и объемной скорости подачи сырья находится в диапазоне значений от 16,2 до 29,2 мас.%. По сравнению с Мо-содержащим катализатором, на катализаторе 5% Ni/MAS-H-бентонит доля процесса деароматизации увеличивается с менее 2 до 3,67%, что может быть обусловлено большим количеством кислотных центров средней силы.

Таким образом, при сравнении лучшего молибденсодержащего катализатора с лучшим никельсодержащим катализатором, установлено, что промотированный никелем катализатор при идентичных оптимальных условиях демонстрирует лучшие эксплуатационные характеристики и больший выход дизельной фракции.

Учитывая содержание серы в исходной дизельной фракции 251 ppm, возможно отравление никелевого катализатора по мере увеличения его использования, так как углеводород, адсорбированный на поверхности никеля, отравленной серой, мигрирует на алюмосодержащий носитель, на котором он подвергается крекингу на кислотных центрах. Когда поверхность Ni становится насыщенной серой, Ni становится менее эффективным в конверсии углеводородов. Углеводороды, адсорбированные на центрах Ni-S, мигрируют к алюмосодержащему носителю, где они подвергаются кислотному крекингу с образованием продуктов крекинга. Для решения этой проблемы в работу включено исследование активности катализатора с биметаллическими системами – Ni-Mo/MAS-H-бентонит. Роль молибдена сводится к тому, что он оттягивает на себя серу и предохраняет никель от отравления, в то время как сам никель проводит гидрирование.

Таблица 23 – Эксплуатационные показатели продукта гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

Условия		Предельная температура фильтруемости, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура застывания, °С	Выход дизельной фракции, %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	-12±0,1	52±0,1	-19±0,1	97,2±0,1
	280	-16±0,2	50±0,2	-22±0,3	97,5±0,3
	300	-22±0,2	45±0,1	-27±0,3	96,3±0,2
	320	-33±0,1	39±0,3	-36±0,1	97,4±0,2
	340	-36±0,4	27±0,4	-38±0,2	96,9±0,1
Р, МПа, 320°С, 1 ч ⁻¹	1	-21±0,6	43±0,3	-30±0,5	98,1±0,4
	2	-33±0,1	39±0,3	-36±0,1	97,4±0,2
	3	-36±0,8	34±0,2	-28±0,6	95,6±0,5
W, час ⁻¹ , 320°С, 2 МПа	0,5	-35±0,3	34±0,6	-24±0,6	96,8±0,7
	1,0	-33±0,1	39±0,3	-36±0,1	97,4±0,2
	1,5	-29±0,1	48±0,5	-23±0,3	97,2±0,2
	2,0	-26±0,5	56±0,3	-17±0,2	97,2±0,2

Таблица 24 – Выход продуктов гидроизодепарафинизации дизельной фракции на 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

Условия		Изо-парафины, мас. %	Н-парафины C ₁₀ -C ₂₇ , мас. %	Нафтены, мас. % 32,78	Ароматические углеводороды, мас. % 26,31	Продукты гидрокрекинга, мас. %
Т, °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹	260	20,5±0,1	13,9±0,1	32,65±0,1	26,27±0,2	0,5±0,2
	280	22,6±0,2	12,3±0,2	32,68±0,3	26,23±0,3	0,5±0,2
	300	25,8±0,1	11,7±0,3	32,99±0,2	25,33±0,2	1,0±0,1
	320	25,3±0,3	10,6±0,1	33,04±0,2	25,16±0,5	1,2±0,3
	340	29,2±0,2	9,0±0,2	33,75±0,2	24,81±0,6	4,3±0,4
Р, МПа, 320°С, 1 ч ⁻¹	1	30,2±0,1	14,5±0,2	27,24±0,4	26,25±0,4	0,8±0,1
	2	25,3±0,3	10,6±0,1	33,04±0,2	25,16±0,5	1,2±0,3
	3	17,2±0,2	8,1±0,6	33,85±0,4	24,95±0,3	1,0±0,4
W, час ⁻¹ , 320°С, 2 МПа	0,5	27,5±0,3	8,5±0,8	33,10±0,7	24,82±0,4	1,2±0,1
	1,0	25,3±0,3	10,6±0,1	33,04±0,2	25,16±0,5	1,2±0,3
	1,5	23,5±0,2	13,9±0,4	31,54±0,5	26,05±0,3	0,6±0,3
	2,0	19,2±0,5	16,6±0,3	32,82±0,3	26,27±0,2	0,3±0,7

Для изученного образца бифункционального катализатора, содержащего 5%Ni и 1%Mo увеличение температуры процесса от 260 до 340°С приводит к снижению температуры застывания продуктов от -19 до -38°С. Предельная температуры фильтруемости также снижается от -12 до -36°С, температура вспышки в закрытом тигле – от 52 до 27°С. Поэтому оптимальной температурой процесса гидроизодепарафинизации дизельной фракции на всех изученных катализаторах является 320°С. Лучших эксплуатационных характеристик при наибольшем выходе дизельной фракции 97,4 мас. % удалось достичь на биметаллических бифункциональных катализаторах по сравнению с

монометаллическими. По аналогии с молибденсодержащими катализаторами продукты процесса на 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит демонстрируют незначительные изменения в содержании нефтяных и ароматических соединений по сравнению с исходным сырьем.

Для всех изученных катализаторов повышение давления в процессе гидроизодепарафинизации дизельной фракции от 1,0 до 3,0 МПа привело к повышению активности синтезированных катализаторов. Более высокое давление процесса 3,0 МПа негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках полученных продуктов вероятно за счет увеличения концентрации водородных молекул. Считается, что на металлических участках катализатора н-парафины проходят первую стадию процесса гидроизомеризации, когда они дегидрируются до олефинов. Полученные олефины затем изомеризуются в кислотных центрах катализатора после протонирования до карбокатионов. Исходя из этих требований, зависимости можно объяснить тем, что падение давления ускоряет процесс гидроизомеризации за счет возможности дегидрирования исходных н-парафинов до олефинов. В связи с вышесказанным, процесс гидродепарафинизации дизельной фракции на синтезированных бифункциональных катализаторах рекомендуется проводить при 2 МПа.

Увеличение значения объемной скорости подачи сырья с 0,5 до 2 ч⁻¹ при одинаковой температуре привело к снижению глубины протекания процесса. Это возможно связано с тем, что более высокие значения объемной скорости подачи сырья эквивалентны более низким значениям времени контакта сырья с катализатором. Оптимальной скоростью изученного процесса является 1 ч⁻¹.

Для наглядности и сравнения активности лучших катализаторов данные по эксплуатационным показателям и групповому составу полученных продуктов были приведены в сводной таблице 25.

Таблица 25 – Сравнительная таблица показателей сырья и продуктов реакции, полученных на катализаторах 1% Mo/MAS-H-бентонит, 5%Ni/MAS- H-бентонит и 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

Показатели	Сырье	Продукты реакции, полученные на катализаторах при 320 °С, 2 МПа, 1 ч ⁻¹		
		1% Mo/MAS-H-бентонит	5%Ni/MAS-H-бентонит	5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит
1	2	3	4	5
Содержание н-парафинов C ₁₀ -C ₂₇ , мас. %	18,15	9,6±0,1	12,6±0,3	10,6±0,1
Содержание изо-парафинов, мас.%	16,08	24,3±0,3	22,4±0,3	25,3±0,3
Нафтены	32,78	33,01±0,1	35,16±0,1	33,04±0,2
Ароматические углеводороды, % из них моноциклические полициклические	26,31	25,85±0,3	23,81±0,2	25,16±0,5
	24,3 2,01	24,7±0,3 1,15±0,3	23,64±0,2 0,17±0,2	24,26±0,5 0,90±0,5

Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5
Продукты гидрокрекинга, мас. %	-	8,5±0,2	0,7±0,1	1,2±0,3
Выход дизельной фракции, %	-	85,2±0,2	95,4±0,2	97,4±0,2
Предельная температура фильтруемости, °С	-10	-38±0,1	-31±0,1	-33±0,1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	66	36±0,2	41±0,2	39±0,3
Температура застывания, °С	-12	-38±0,3	-30±0,2	-36±0,1

Из таблицы 27 видно, что 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит является наиболее перспективным катализатором из 6-ти разработанных, так как позволяет достичь наибольшего выхода дизельной фракции 97,4% за счет гидроизомеризации n-высших парафинов, содержащихся в исходном сырье. При этом было получено низкозастывающее дизельное топливо, по эксплуатационным характеристикам близкое к зимнему виду топлива.

Таким образом, выход целевых продуктов процесса гидроизодепарафинизации дизельных фракции зависит от условий проведения процесса, а также от свойств используемого бифункционального катализатора, который представляет собой систему, содержащую Ni, Mo и Ni-Mo, обладающие гидрирующей/дегидрирующей активностью, а также носитель MAS-H-бентонит, обладающий кислотными свойствами. Прежде всего, температура процесса определяет скорость гидрокрекинга высших n-парафинов и влияет на крекинг низкомолекулярных n-парафинов и олефинов. Кроме того, температура определяет селективность реакции гидроизомеризации и конверсию сырья, то есть эффективность превращения начального сырья в конечный продукт. Так, например, на бифункциональных катализаторах на основе мезопористого алюмосиликата, промотированного молибденом выход продуктов гидрокрекинга больше, по сравнению с катализаторами, промотированными никелем и совместно промотированного никелем и молибденом. Такое различие в выходах селективных продуктов можно объяснить различным балансом между кислотными центрами Льюиса и Бренстеда.

На основании физико-химических, низкотемпературных и эксплуатационных характеристик установлено, что использование бифункциональных катализаторов, совместно и отдельно промотированных никелем и молибденом позволяет получать дизельные фракции, низкотемпературные свойства которых отвечают требованиям, предъявляемым к дизельным топливам для холодного климата.

3.5 Физико-химические характеристики отработанных катализаторов

С увеличением количества перерабатываемого сырья активность катализатора постепенно снижается за счет отложения кокса на его поверхности, отравления и спекания. Как следствие, снижается конверсия сырья в целевой продукт. За счет этого увеличивается содержание н-парафинов в продукте, ухудшается предельная температура фильтруемости и температура застывания.

На примере бифункционального катализатора на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита (5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит), в присутствии которого в результате процесса гидродепарафинизации при оптимальных условиях удалось получить дизельное топлива с наилучшими эксплуатационными характеристиками.

На рисунке 36 представлены фотографии бифункционального катализатора, промотированного никелем и молибденом до опыта, после регенерации в течение 2 часов и отработанного в течение 20 часов без регенерации. Регенерацию проводили ступенчато в токе воздуха в течение 5 часов при 500°C.

Как видно из представленных снимком, после частичной регенерации изученного катализатора визуально можно сказать, что при указанных условиях происходит выжиг кокса на поверхности катализатора.



а

б

в

а – свежеприготовленный; б – частично регенерированный в течение 2 часов, в – отработанный

Рисунок 36 – Катализатор 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

Физико-химические характеристики отработанного катализатора представлены на рисунках 37, 38 и в таблице 26.

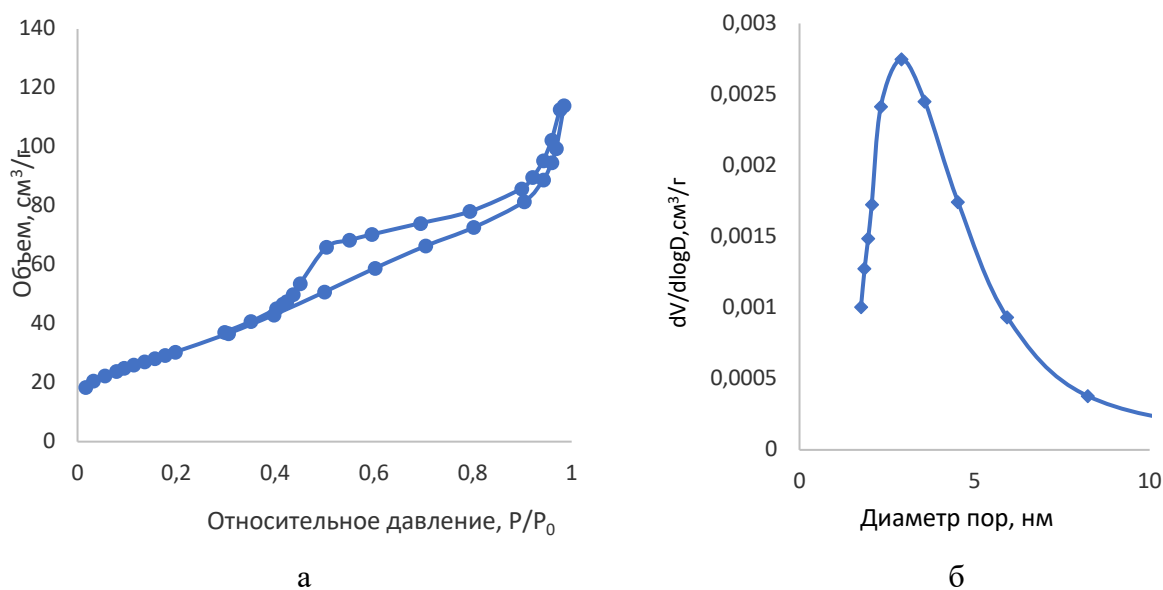


Рисунок 37 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и кривая распределения пор по размерам (б) отработанного катализатора 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

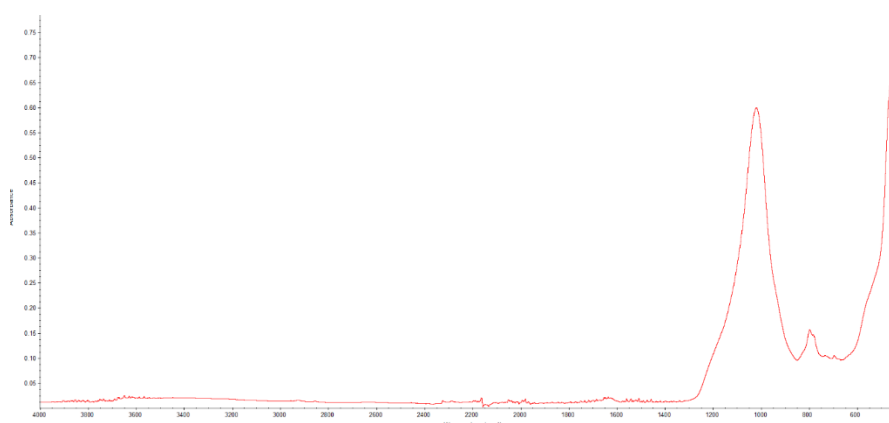


Рисунок 38 – ИК-Фурье спектроскопия 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

Таблица 26 – Удельная поверхность и пористость 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит

№ образца	Катализатор	SSA, м² /г	Объем пор, см³ /г	Средний размер пор, нм
1	5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит	265,4	0,2567	3,8
2	5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит (отработанный)	111,4	0,1177	2,4

Согласно представленным данным рисунков 37, 38 и таблицы 26 по пористости и удельной поверхности отработанного катализатора в течение 20 часов без регенерации можно наблюдать уменьшение его удельной поверхности, объема пор и среднего размера пор. Это, вероятно, объясняется частичным закупориванием пор коксом. Однако структура отработанного катализатора не изменяется.

Таким образом, можно предположить, что оптимальные условия синтеза, подобранные компоненты носителя и активной фазы позволяют получить активные, селективные и стабильные катализаторы для процесса гидродепарафинизации дизельной фракции.

3.6 Предполагаемый механизм протекания реакций процесса депарафинизации на разработанных катализаторах

Предполагаемый механизм протекания реакций процесса депарафинизации дизельных топлив был разработан на основе экспериментальных и литературных данных [67, р. 6070; 68, р. 205]. Так как исходное сырье представляет собой не модельное соединение, а смесь углеводородов, включение в схему каждого из них – нецелесообразно. В связи с чем, было предложено рассмотреть механизм на примере *n*-гептадекана, содержание которого в исследуемой дизельной фракции преобладает над остальными *n*-парафинами согласно данным по исследованию углеводородного состава сырья. Анализ группового состава углеводородов в исходном сырье и продуктах показывает, что ключевыми и конкурирующими реакциями процесса гидроизодепарафинизации дизельной фракции являются гидроизомеризация и гидрокрекинг, в то время как доля остальных возможных реакций (например, деароматизация, циклизация и т.д.) очень мала, в связи с чем, они не были отобраны в схеме предполагаемого механизма протекания реакций процесса депарафинизации на разработанных катализаторах (рисунок 39).

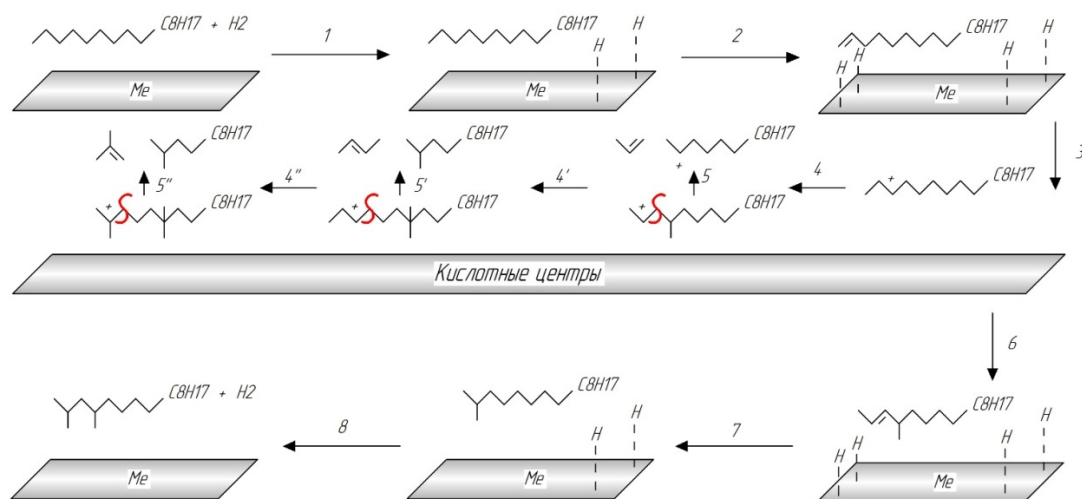


Рисунок 39 – Предполагаемая схема механизма протекания реакций процесса депарафинизации на бифункциональных катализаторах на основе мезопористого алюмосиликата

Согласно рисунку 39, в зависимости от катализатора протекает селективный гидрокрекинг и гидроизомеризация *n*-парафинов. На первой стадии (1) *n*-парафин и водород, в присутствии которого были проведены опыты, адсорбируются на поверхности катализаторов.

На металлических центрах (Ni, Mo, Ni-Mo) на второй стадии (2) протекает реакция дегидрирования, в результате которой образуется алкен. Третья стадия (3) характеризуется диффундированием молекулы углеводорода к кислотным центрам и образованием алкилкарбениевых ионов в результате протонирования. Далее происходит перегруппировка карбокатионов и образование моно-, ди- триметильных парафинов (4, 4' и 4''). На этом этапе дальнейший механизм может протекать в двух направлениях: гидрокрекинга (5, 5' и 5'') и гидроизомеризации (6) или, в зависимости от баланса сил кислотных и металлических центров.

В случае гидрокрекинга алкилкарбениевые ионы подвергаются первичному и вторичному β -расщеплению, так как при числе углеродов в исходном веществе $C > 12$ и не идеальном крекинге не происходит быстрой десорбции первичных продуктов крекинга и как следствие наиболее крупные фрагменты будут подвергаться вторичному β -расщеплению.

На стадии гидроизомеризации (6) наблюдается депротонирование полизамещенных алкилкарбениевых ионов и дальнейшее диффундирование обратно к металлическим центрам. На металлических центрах проходит гидрирование молекулы (7). Завершается механизм десорбцией с поверхности катализатора образовавшихся продуктов реакции и дегидрированного водорода (8).

Таким образом, предполагаемый механизм отражает 2 основных пути протекания реакций процесса депарафинизации n-парафинов, входящего в состав исследуемой дизельной фракции. Регулировать селективность процесса возможно при помощи регулирования кислотности катализатора, которая является предопределяющим фактором и рассмотрена в данной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие **выводы**:

1. Синтезированы мезопористые материалы с высокоразвитой удельной поверхностью больше 500 м²/г, объемами пор больше 0,8 см³/г и размерами пор, лежащими в диапазоне мезопор (2-4 нм) методом со-конденсации (C₂H₅O)₄Si и (втор-BuO)₃Al/Al(Oi-Pr)₃ и гексадециламина в качестве структурообразующего агента.

2. Впервые синтезированы бифункциональные катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита таганского месторождения (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с необходимым балансом сил кислотных центров Льюиса и Бренстеда катализаторов, позволяющих им селективно вести процесс гидроизодепарафинизации дизельных топлив.

3. Изучены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с применением метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, малоуглового и широкоуглового рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, температурно-программированной десорбции аммиака, температурно-программированного восстановления водородом.

4. Впервые изучено влияние природы и содержания промотирующих добавок на активность бифункциональных катализаторов, кислотными компонентами которых являются мезопористые алюмосиликаты и активированный бентонит, в процессе гидродепарафинизации дизельной фракции в реакторе проточного типа в интервале температур 260-340°C, давлении 1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹.

5. Установлено, что максимальный выход дизельной фракции 97,4% в процессе гидроизодепарафинизации на катализаторе 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит достигается при температуре 320°C, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

6. Установлено, что использование синтезированного бифункционального катализатора 5% Ni-1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас.%) в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций, при оптимальных условиях проведения процесса, позволяет получить дизельное топливо с низкотемпературными характеристиками, отвечающими требованиям, предъявляемым к топливам холодного климата: предельная температура фильтруемости – минус 33°C, температура вспышки в закрытом тигле – 39°C и температура застывания – минус 36°C.

7. Предложен вероятный механизм превращения высших n-парафинов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций в присутствии бифункциональных никель-, молибден-, никель-молибденсодержащих катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Wang B., Duan P.G., Xu Y.P. et al. Co-hydrotreating of algae and used engine oil for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components // *Energy*. – 2017. – Vol. 136. – P. 151-162.
- 2 Hart A., Leeke G., Greaves M. Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation // *J. Wood Fuel*. – 2014. – Vol. 119. – P. 226-235.
- 3 Легковой дизель – 75 лет спустя // <https://www.dw.com/ru>. 21.04.2023.
- 4 Производство дизельного топлива бьет все рекорды: за первое полугодие объем достиг 2,7 миллиона тонн // <https://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/proizvodstvo-dizelnogo-topliva-byot-rekordy-za>. 09.06.2023.
- 5 Производство дизельного топлива в Казахстане увеличилось на треть // <https://mgorod.kz/nitem/proizvodstvo-dizelnogo-topliva-v-kazakhstan>. 15.06.2023.
- 6 Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранблаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе // *Современные наукоемкие технологии*. – 2015. – №4. – С. 100-106.
- 7 Zhang Y., Liu D., Lou B. et al. Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite // *Fuel*. – 2018. – Vol. 226. – P. 204-212.
- 8 Классен И.А., Абдильдина К.М., Закиров Ж.Е. Эволюция и роль процесса депарафинизации в нефтепереработке // *Нефть и газ*. – 2022. – Т. 6, №132. – С. 84-190.
- 9 Депарафинизация // <https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya>. 22.05.2023.
- 10 Alwahaibi N.Y., Aldughaihi S.H. A substitute to xylene in deparaffinization and clearing prior to cover slipping in histopathology // *Journal of Laboratory Physicians*. – 2019. – Vol. 11, №2. – P. 118-122.
- 11 Premalatha B.R., Patil S., Rao R.S. et al. Mineral oil-A biofriendly substitute for xylene in deparaffinization: A novel method // *Journal of Contemporary Dental Practice*. – 2013. – Vol. 14, №2. – P. 281-286.
- 12 Prema V., Prasad H., Srichinthu K.K. et al. Biofriendly substitutes for xylene in deparaffinization // *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*. – 2020. – Vol. 12, №5. – P. 623-630.
- 13 Speight J.G. Hydrocarbons from crude oil // In book: *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. – NY., 2019. – P. 95-142.
- 14 James G.S. *Refining Processes. The Refinery of the Future*. USA: Gulf Professional Publishing, 2020. – 656 с.
- 15 Mitrofanov M.G., Berezyuk F.A., Karaibog E.V. et al. Carbamide deparaffinization of diesel fuel using filtration under pressure // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 1968. – Vol. 4, №2. – P. 92-95.
- 16 Fahim M.A. et al. *Fundamentals of Petroleum Refining*. – London: Elsevier, 2010. – 516 p.

- 17 Corma A., Martínez A. Zeolites in refining and petrochemistry // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – Vol. 157 – P. 337-366.
- 18 Alvarez-Majmutov A., Chen J. et al. Deriving the Molecular Composition of Middle Distillates by Integrating Statistical Modeling with Advanced Hydrocarbon Characterization // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28, №12 – P. 7385-7393.
- 19 Huth M., Heilos A. Fuel flexibility in gas turbine systems: impact on burner design and performance // In book: *Modern Gas Turbine Systems*. – Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy, 2013. – P. 635-684.
- 20 Zakirov Z.E., Umbetkaliyeva K.M., Abdrassilova A.K. Hydroisomerization of n-hexadecane in the presence of catalysts based on mesostructured aluminosilicate // *Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі»*. – Алматы. – 2021. – С. 7.
- 21 Azev V.S., Privalenko A.N., Sharin E.A. et al. Low-Temperature Properties of Mixed Diesel Fuels // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2001. – Vol. 37 – P. 103-106.
- 22 Konoval'chikov O.D., Frejman L.L., Konoval'chikov L.D. et al. Bifunctional catalysts for transformer oil production // *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*. – 1991. – Vol. 1 – P. 14-15.
- 23 Изодепарафинизация // <https://neftegaz.ru/tech-library/ngk>. 05.11.2022.
- 24 Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Nesterenko N.S. et al. Structure and catalytic properties of dealuminated modified zeolite // *Petroleum Chemistry*. – 2006. – Vol. 46, №6. – P. 398-404.
- 25 Seung-Woo L. et al. 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. – Vol. 134. – P. 237-243.
- 26 Gagea B.C., Lorgouilloux Y., Altintas Y. et al. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 265. – P. 99-108.
- 27 Pham T. et al. ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 306. – P. 121-127.
- 28 Jaroszewska K., Masalska A., Czycz D. et al. Activity of shaped Pt/AlSBA-15 catalysts in n-hexadecane hydroisomerization // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 167. – P. 1-10.
- 29 Lee E., Yun S., Park Y.-K. et al. Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on SAPO-11 // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20. – P. 775-780.
- 30 Lee H.W., Jeon J.-K., Jeong K.-E. et al. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/Y zeolites with different acid characteristics // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 232. – P. 111-117.
- 31 Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л. и др. Гидроизомеризация н-додекана на бифункциональных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52, №4. – С. 256-261.

- 32 Köhler E.O. Catalytic dewaxing with zeolites for improved profitability of ULSD production // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – Vol. 170. – P. 1292-1299.
- 33 Krasilnikova L.A., Grudanova A.I., Gulyaeva L.A. Learning of efficiency of use of zeolitic materials as components of catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 98. – P. 30-33.
- 34 Chiranjeevi T., Muthu Kumaran G., Gupta J.K. et al. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios // *Termochimica Acta.* – 2006. – Vol. 443. – P. 87-92.
- 35 Liu Y., Hanaoka T., Murata K., Sakanishi K. Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkane and Fischer-Tropsch wax over bifunctional Pt-promoted Al-HMS catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2007. – Vol. 165. – P. 781-785.
- 36 Moisa R.M., Vassilina G.K., Umbetkaliyeva K.M., Abildin T.S. N-hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS - based bifunctional catalyst // *Химический журнал Казахстан.* – 2019. – №3. – С. 171-179.
- 37 Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K., Moisa R.M., Abildin T.S. Hydroisomerization of diesel fractions of Kumkol and Zhetybay oils in the presence of a bifunctional catalyst based on mesoporous aluminosilicate // *Промышленность Казахстана.* – 2019. – №2. – С. 62-64.
- 38 Weyda H., Köhler E. Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // *Catal. Today.* – 2003. – Vol. 81. – P. 51-55.
- 39 Akhmedov V., Al-Khowaiter S. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high n-alkanes // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2007. – Vol. 49. – P. 33-139.
- 40 Guisnet M., Gilson J.-P. Zeolites for cleaner technologies. – London: Imperial College Press, 2002. – 378 p.
- 41 Martens J.A., Verboekend D., Thomas K. et al. Hydroisomerization of Emerging Renewable Hydrocarbons using Hierarchical Pt/H-ZSM-22 Catalyst // *Chem Sus Chem.* – 2013. – Vol. 6. – P. 421-425.
- 42 Mortier R.M., Malcolm M.F., Fox F., Orszulik S.T. Chemistry and technology of lubricants. – Dordrecht: Springer, 2010. – 560 p.
- 43 Забара Н.А., Классен И.А., Абдильдина К.М., Василина Г.К. Моделирование процесса гидроизомеризации н-гексадекана // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі». – Алматы. – 2023. – С. 13.
- 44 Chu H.Y. Skeletal isomerization of hexane over Pt/H-Beta zeolites: is the classical mechanism correct // *Journal of Catalysis.* – 1998. – Vol. 178. – P. 352-362.
- 45 Yu F., Yin J., Gang S. et al. Mechanistic pathways for olefin hydroisomerization and aromatization in fluid catalytic cracking gasoline hydro-upgrading // *Energy Fuels.* – 2009. – Vol. 23. – P. 3016-3023.
- 46 Claude M.C., Martens J.A. Monomethyl-branching of long n-alkanes in the range from decane to tetra- cosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst // *J Catal.* – 2000. – Vol. 190. – P. 39-48.

47 Amaya J., Suarez N. et al. Bifunctional catalysts supported on modified vermiculite for the hydroconversion of decane. Effect of the metal phase (Mo or W) and promoters (Ni or Co) // *Catalysis today*. – 2020. – Vol. 356. – P. 271-283.

48 Sakmeche M., Belhakem A., Ghomari S.A. et al. Hydroconversion of n-C₁₀ alkanes using functionalized AlMCM-41 as catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – Vol. 129. – P. 975-990.

49 Vinogradov N.A., Glotov A.P., Savinov A.A. et al. The mesoporous silicate-alumina composites application as supports for bifunctional sulfide catalysts for n-hexadecane hydroconversion // *Journal of Porous Materials*. – 2021. – Vol. 28. – P. 1449-1458.

50 Lysenko S.V., Kulikov A.B., Onishchenko M.I. et al. Conversion of C₁₉–C₃₈ n-Paraffins into Components of Kerosene and Diesel Fuels on Pt-Containing Amorphous Aluminosilicate // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2016. – Vol. 71. – P. 37-44.

51 Zakumbaeva G.D., Tuktin B., Gazizova A.D. Hydropurification and Hydroisomerisation of Butyl-Mercaptan-Alkane Mixes and Diesel Oil Fractions on Alumo-Iron-Molybdenum Catalysts // *Eurasian ChemTech Journal*. – 2001. – Vol. 3. – P. 55-58.

52 Tuktin B., Zakumbaeva G.D. Multifunctional Sulfide Catalysts in the Processes of Hydropurification and Hydroisomerisation of Gasoline and Diesel Oil Fractions // *Eurasian ChemTech Journal*. – 2000. – Vol. 2. – P. 93-96.

53 Weitkamp J., Ernst S., Barthomeuf D. et al. Factors influencing the selectivity of hydrocracking in zeolites // In book: *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*. – NY., 1990. – P. 343-354.

54 Girgis M.J., Tsao Y.P. Impact of catalyst Metal-Acid balance in n-Hexadecane hydroisomerisation and hydrocracking // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – Vol. 35. – P. 386-396.

55 Lopatkin S.V., Ione K.G. Isomerization of normal hexadecane using bifunctional catalysts in the presence of aromatics // *Heterogeneous catalysis: proceed. of the 9th internat. sympos.* – Varna, 2000. – P. 847.

56 Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G. et al. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts // *J. Catal.* – 1996. – Vol. 162. – P. 179-189.

57 Chen C.Y., Ouyang X., Zones S.I. et al. Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 164. – P. 71-81.

58 Martens J.A., Tielen M., Jacobs P.A. Relation Between Paraffin Isomerisation Capability and Pore Architecture of Large-Pore Bifunctional Zeolites // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1989. – Vol. 46. – P. 49-60.

59 4851109A US. Integrated hydroprocessing scheme for production of premium quality distillates and lubricants / Chen N., LaPierre R., Partridge R. et al.; publ. 25.07.89. – 16 p.

60 Weitkamp J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1982. – Vol. 21. – P. 550-558.

61 Liu Y., Liu C., Tian Z. et al. Sn-Modified Pt/SAPO-11 Catalysts for Selective Hydroisomerization of n-Paraffins // *Energy Fuels.* – 2004. – Vol. 18. – P. 1266-1271.

62 Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 77. – P. 1-45.

63 Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M. Hydroconversion of n-dodecane over Pt/SAPO-11 catalyst // *Appl. Catal. A* – 1998. – Vol. 170. – P. 139-144.

64 Zhao X.S., Lu G.Q.J. Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 1556-1561.

65 Walendziewski J., Pniak B. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2003. – Vol. 250. – P. 39-47.

66 Василина Г.К., Умбеткалива К.М., Талиева М.Х., Қалдыбаева А.К., Абдрасилова А.К., Хайыргельдинова А.Р., Василина Т.К. Характеристика и активность бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата в процессе превращения n-гексадекана // *Материалы 6-й Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии Функциональных материалов».* – Алматы, 2020. – С. 202-206.

67 Zhang M., Chen Y., Wang L. et al. Shape Selectivity in Hydroisomerization of Hexadecane over Pt Supported on 10-Ring Zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2016. – Vol. 55. – P. 6069-6078.

68 Park K.-C., Ihm S.-K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – Vol. 203, №2. – P. 201-209.

69 Guisnet M. Ideal bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // *Catal. Today.* – 2013. – Vol. 218-219. – P. 123-134.

70 Yue Y.-H., Gedeon A., Bonardet J.-L. et al. Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity // *Studies in surface science and catalysis.* – 2000. – Vol. 129. – P. 209-218.

71 Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Appl. Catal., A.* – 2005. – Vol. 293. – P. 1-10.

72 Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О. и др. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив // *Российский химический журнал.* – 2007. – Т. 51, №4. – С. 75-84.

73 Zhang W., Sun M., Prins R.J. Multinuclear MAS NMR Identification of Fluorine Species on the Surface of Fluorinated γ -Alumina // *Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 106. – P. 11805-11809.

74 Zhang W., Sun M., Prins R. et al. A High-Resolution MAS NMR Study of the Structure of Fluorinated NiW/ γ -Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // *Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 107. – P. 10977-10982.

75 Przystajko W., Fiedorow R., Lana I.G.D. Surface properties of sulphate-containing aluminas // *Appl. Catal.* – 1985. – Vol. 15. – P. 265-275.

76 Nicholas C.P., Ahn H., Marks T.J. Synthesis, Spectroscopy, and Catalytic Properties of Cationic Organozirconium Adsorbates on “Super Acidic” Sulfated Alumina. “Single-Site” Heterogeneous Catalysts with Virtually 100 Active Sites // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – Vol. 125, №14. – P. 4325-4331.

77 Yang T.-S., Chang T.-H., Lin C.-H. et al. Mechanism of n-butane isomerization over superacidic sulfated metal oxides // *Molecular Catalysis A.* – 2000. – Vol. 159. – P. 397-402.

78 Панов А.Г., Иванов А.В., Кустов Л.М. и др. Исследование кислотных свойств TiO₂, модифицированного ионами SO₄²⁻ // *Кинетика и катализ.* – 1997. – Т. 38, №3. – P. 468-473.

79 Noda L.K., de Almeida R.M., Probst L.F.D. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction // *J. Mol. Catal., A: Chem.* – 2005. – Vol. 225. – P. 39-46.

80 Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K. Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. – P. 4794-4796.

81 Chen F.R., Coudurier G., Joly J.F. et al. Superacid and catalytic properties of sulfated zirconia // *J. Catal.* – 1993. – Vol. 143. – P. 616-620.

82 Kustov M., Kazansky B. Infrared spectroscopic study of the interaction of cations in zeolites with simple molecular probes. Part 1. Adsorption of molecular hydrogen on alkaline forms of zeolites as a test for localization sites // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 2675-2678.

83 Arata K. Solid Superacids // *Adv. Catal.* – 1990. – Vol. 37. – P. 165-211.

84 Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes // *Appl. Catal., A.* – 1996. – Vol. 146. – P. 3-32.

85 Бушуев Ю.Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. – Иваново, 2011. – 103 с.

86 Ertl G., Knözinger H., Schüth F. et al. Physical Properties – Microporosity // In book: *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* – Weinheim: Wiley VCH, 2009. – P. 729-770.

87 Database of Zeolite Structures // <http://www.iza-structure.org/>. 16.01.2018.

88 Merabti R., Pinardi L., Lemberton J.L. et al. Effect of Na exchange of a HBEA zeolite on the activity and the selectivity of a bifunctional Pt-HBEA catalyst for n-hexadecane hydroisomerization. Comparison with a Pt-HZSM-22 catalyst // *React. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – Vol. 100. – P. 1-9.

89 Martens J.A., Verboekend D., Thomas K. et al. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite // *Catal. Today.* – 2013. – Vol. 219. – P. 135-142.

90 Mota F.M., Bouchy C., Guillon E. et al. IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 301. – P. 20-29.

91 Batalha N., Astafan J., Dos Reis C. et al. Hydroisomerization of n-hexadecane over bifunctional Pt-HBEA catalysts. Influence of Si/Al ratio on activity selectivity // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2015. – Vol. 114. – P. 661-673.

92 Kenmogne R., Finiels A., Cammarano C. et al. Hydroconversion of n-hexadecane over bifunctional microporous and mesoporous catalysts. Influence of pore architecture on selectivity // *J. Catal.* – 2015. – Vol. 329. – P. 348-354.

93 Kim J., Kim W., Seo Y. et al. N-heptane isomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 301. – P. 187-197.

94 Taliyeva M.H., Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K. Zeolite-containing catalysts for the process of hydroisomerization n-hexadecane // Сборник тезисов V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвященной 85-летию Казахского национального университета имени аль-Фараби. – Новосибирск. – 2019. – С.161-163.

95 Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A. et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104. – P. 1146-1147.

96 Yu J., Xu R. Insight into the construction of open-framework aluminophosphates // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35. – P. 593-604.

97 Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L. et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 106. – P. 6092-6093.

98 Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. Porous aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2005. – Vol. 35. – P. 351-395.

99 Martens J.A., Jacobs P.A. Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents, in *Advanced Zeolite Science and Application* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – Vol. 85. – P. 653-685.

100 Selvam P., Sakthivel A., Kholdeeva O. et al. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications.* – New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. – 546 p.

101 Zhang S., Chen S.-L., Dong P. et al. Synthesis and catalytic hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves with small crystals // *Chin. J. Catal.* – 2007. – Vol. 28, №10. – P. 857-864.

102 Kikhtyanin O.V., Toktarev A.V. et al. Influence of crystallinity on the physico-chemical properties of SAPO-31 and hydroconversion of n-octane over Pt loaded catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2010. – Vol. 378. – P. 96-106.

103 Ren X. et al. Hydroisomerization of n-decane over Pt/SAPO-41 catalyst // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – Vol. 298. – P. 144-151.

104 Zhang P., Liu H., Zhu H. et al. Synthesis and catalytic application of alumina@SAPO-11 composite via the in situ assembly of silicoaluminophosphate

nanoclusters at an alumina substrate // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – P. 4209-4218.

105 Yu R., Tan Y., Yao H. et al. Toward n-Alkane Hydroisomerization Reactions: High-Performance Pt-Al₂O₃/SAPO-11 Single-Atom Catalysts with Nanoscale Separated Metal-Acid Centers and Ultralow Platinum Content // *ACS Appl Mater Interfaces.* – 2022. – Vol. 14, №39. – P. 44377-44388.

106 Wang D., Kang X., Gu Y. et al. Electronic Tuning of Ni by Mo Species for Highly Efficient Hydroisomerization of n-Alkanes Comparable to Pt-Based Catalysts // *ACS Catal.* – 2020. – Vol. 10, №18. – P. 10449-10458.

107 Zhang Y., Wang W., Jiang X. et al. Hydroisomerization of n-hexadecane over a Pd–Ni₂P/SAPO-31 bifunctional catalyst: synergistic effects of bimetallic active sites // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – P. 817-828.

108 Wu Sh., Huang J., Wu T. et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for tert-butylation of phenol // *Chin. J. Catal.* – 2006. – Vol. 27. – P. 9-14.

109 Linssen T., Cool P., Vansant E.F. et al. Octane hydroisomerization over hexagonal mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite // *J. Porous Mater.* – 2005. – Vol. 12. – P. 35-40.

110 Kaldybayeva A.K., Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K. Hydrodearomatization of hydrocarbons using nickel – containing catalysts based on Al-SBA // Сборник тезисов V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвященной 85-летию Казахского национального университета имени аль-Фараби. – Новосибирск. – 2019. – С. 405-407.

111 Zhai S., Zheng J. et al. Comparative study on the acidic and catalytic properties of Al-MSU-2 and Al-MCM-41-like samples: both synthesized from the same zeolite-like precursor // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93-95. – P. 675-680.

112 Hidrobo A., Retuert J., Araya P. Mesoporous aluminosilicate molecular sieve: Control of textural properties by post-synthesis hydrothermal treatment // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2003. – V. 48, №3. – P. 69-73.

113 Tuktin B.T., Tenizbaeva A.S., Samshat N.A. et al. Hydroprocessing of diesel oil fractions on modified alumina catalysts // *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology.* – 2019. – Vol. 3, №435. – P. 56-62.

114 Léonard A., Su B.-L. A mechanistic study on the degradation of highly ordered, non-ionic surfactant templated aluminosilicate mesoporous materials Al-CMI-1 in boiling water // *Elsevier.* – 2007. – V.165. – P. 113-116.

115 Абдрасилова А.К., Абдильдина К.М., Василина Г.К., Классен И.А., Забара Н.А., Байдулла Д.Р. Мезопористые алюмосиликаты как перспективные носители катализаторов нефтехимических процессов // *Нефть и газ.* – 2022. – №6. – С.115-125.

116 Garrone E., Fajula F. Acidity and basicity of ordered silica-based mesoporous materials // *Molecular Sieves.* – 2008. – V.6. – P. 213-267.

117 Linssen T., Cassiers K., Cool P. et al. Physicochemical and structural characterization of mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite with additional aluminum incorporation // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15. – P. 4863-4873.

118 Pat. 5602292 US. Catalyst for the hydroisomerization of long-chain n-paraffins and process for preparing it / Perego C., Zanibelli L., Flego C. et al.; publ. 02.11.97. – 6 p.

119 Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 81. – P. 3-16.

120 Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L. et al. Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52, №4. – P. 228-232.

121 Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – Vol. 34. – P. 2014-2017.

122 Romero A.A., Alba M.D., Klinowski J. Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48 // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 123-128.

123 Lysenko S.V., Kryukov I.O. et al. Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – Vol. 51. – P. 151-156.

124 Mukai Y., Hisamitsu T., Mizutani Y. Survey of petroleum refining technology for high-quality (ultra-low sulfur content) diesel fuel. – Tokyo, 2001. – 14 p.

125 Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2009. – Vol. 125. – P. 170-223.

126 Mota F.M., Bouchy C., Guillon E. et al. IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 301. – P. 20-29.

127 Alam N., Mokaya R. Strongly acidic mesoporous aluminosilicates prepared via hydrothermal restructuring of a crystalline layered silicate // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, №15. – P. 7799-7809.

128 Yoldas B.E., Deborah P.P. Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and microstructural effects // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 23, №5. – P. 1895-1900.

129 Pierre A.C. Porous sol-gel ceramics // *Ceramics International*. – 1997. – Vol. 23, №3. – P. 229-238.

130 Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. – Boston: Academic Press, 2013. – 912 p.

- 131 Miller J.B., Ko E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method // *Catal. Today*. – 1997. – Vol. 35. – P. 269-292.
- 132 Yoldas B.E. Microstructure of monolithic materials formed by heat treatment of chemically polymerized precursors in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system binary // *American Ceramic Society bulletin*. – 1980. – Vol. 59, №4. – P. 479-483.
- 133 Pramanik P., Saha S.K. A novel technique for the preparation of gels and powders of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by the sol-gel method // *Journal of Materials Science Letters*. – 1992. – Vol. 11, №6. – P. 311-312.
- 134 Li D.X., Thomson W.J. Mullite formation kinetics of a single - phase gel, *Journal of the American Ceramic Society* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – Vol. 73. – P. 964-969.
- 135 Colomban Ph., Vendange V. Sintering of alumina and mullites prepared by slow hydrolysis of alkoxides: the role of the protonic species and pore topology // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – Vol. 147, №148. – P. 245-250.
- 136 Pozarnsky G.A., McCormick A.V. Multinuclear NMR study of aluminosilicate sol-gel synthesis using the prehydrolysis method // *J. Non Crystall.* – 1995. – Vol. 190. – P. 212-225.
- 137 Sanchez C., Livage J., Henry M. et al. Chemical modification of alkoxide precursors // *J. Non Crystall. Solids*. – 1988. – Vol. 100, №1-3. – P. 65-76.
- 138 Pouxviel J.C., Boilot J.P., Mackenzie J.D. et al. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. – N.Y.: Wiley, 1988. – 1014 p.
- 139 Vit Z., Šolcová O. Synthesis and properties of mesoporous silica–alumina with narrow pore size distribution obtained without use of pore-regulating agents // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – Vol. 96. – P. 197-204.
- 140 Dorado F., Romero R., Canizares P. Influence of clay binders on the performance of Pd/HZSM-5 catalysts for the hydroisomerization of n-butane // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – P. 3428-3434.
- 141 Lucas A., Valverde J.L., Sánchez P. et al. Influence of the binder on the n-octane hydroisomerization over palladium-containing zeolite catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43. – P. 8217-8225.
- 142 Chandrasekar G., Hartmann M., Palanichamy M. et al. Extrusion of AISBA15 molecular sieves: an industrial point of view // *Catal. Commun.* – 2007. – Vol. 8. – P. 457-461.
- 143 Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П. Модифицированные бентонитовые глины как сорбенты, катализаторы, носители активных каталитических фаз. – Минск: БГТУ, 2022. – 172 с.
- 144 Sánchez P., Dorado F., Ramos M.-J. et al. Hydroisomerization of $\text{C}_6\text{-C}_8$ n-alkanes, cyclohexane and benzene over palladium and platinum beta catalysts agglomerated with bentonite // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 314, №2. – P. 248-255.
- 145 Пат. 2709522 С1 РФ. Катализатор совместного крекинга нефтяных фракций / Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. и др.; опубл. 18.12.2019, Бюл. №35. – С. 8

- 146 Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К. и др. Отечественные микросферические катализаторы крекинга // Катализ в промышленности. – 2003. – Т. 2. – С. 37-48.
- 147 Abdildina K. M., Vassilina G.K., Классен И.А. The Role of the binder in the composition of catalysts for the hydroisomerization process // Oil and Gaz. – 2022. – №6. – P.153-160.
- 148 Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства: состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013. – 575 с.
- 149 Olphen V. et al. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals. – NY.: Pergamon Press, 1979. – 346 p.
- 150 Bergaya F., Gerhard L. Surface modification of clay minerals // Applied clay Science. – 2001. – Vol. 19. – P. 1-3.
- 151 Steudel A. Selection strategy and modification of layer silicates for technical application. – Karlsruhe: Uninersitat Karlsruhe, 2010. – 278 p.
- 152 Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Наумкина Н.Н. и др. Структурные изменения бентонитсодержащих глин в ходе их модифицирования // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. по матер. конф. – Яльчик, 2006. – С. 301-305.
- 153 Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р. и др. Композиционные материалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51, №4. – С. 69-73.
- 154 Vassilina G., Abdildina (Umbetkaliyeva) K., Abdrassilova A. et al. The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion // Open Chemistry. – 2022. – Vol. 20. – P. 225-236.
- 155 Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K., Abdrassilova A.K., Khaiyrgeldinova A.R., Vassilina T.K., Zakirov Zh.Y., Taliyeva M.Kh., Kaldybayeva A.K. Synthesis and physicochemical characteristics of mesoporous aluminosilicates // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology. – 2020. – №6. – P. 29-36.
- 156 Абдрасилова А.К., Абдильдина К.М., Василина Г.К., Классен И.А., Кустубаев Н.С. Мезокеуекті алюмосиликаттар негізіндегі катализаторлардың синтезі және физика-химиялық сипаттамалары // Химия және химиялық технология бойынша ХІ халықаралық Бірімжанов съездінің еңбектері. - Алматы. – 2021. – 144-145.
- 157 Abdrassilova A.K., Umbetkaliyeva K.M., Zakirov Zh.E., Vassilina G.K., Dosmail T.Sh. Synthesis and phisico-chemical characteristics of catalysts based on mesoporous aluminosilicates // Материалы 7-й МеждународнойРоссийско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии Функциональных материалов». – Алматы. – 2021. – С. 82-83.
- 158 Peters C.A. Statistics for analysis of experimental data // <https://gradebuddy.com/doc/2600243/statistics-for-analysis-of-experimental>. 05.08.2020.
- 159 Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. – Ed. 2nd. – NY.: McGraw-Hill, 1997. – 848 p.

160 Ren S., Zhao R., Zhang P. et al. Effect of activation atmosphere on the reduction behaviors, dispersion and activities of nickel catalysts for the hydrogenation of naphthalene // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2014. – Vol. 111. – P. 247-57.

161 Burch R., Flambard A.R. Support effects in nickel catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1984. – Vol. 85. – P. 16-24.

162 Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V. et al. Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: structure-activity correlation // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 242. – P. 319-331.

163 Ghuge K.D., Bhat A.N., Babu G.P. Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – Vol. 103. – P. 183-204.

164 González-Marcos M.P. et al. Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalytic activity in nickel on silica systems // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 120. – P. 185-196.

165 Kouznetsova T., Sauka J., Ivanets A. Template synthesis and gas adsorption properties of ordered mesoporous aluminosilicates // *Applied Nanoscience*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1903-1915.

166 Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992 – Vol. 114, №27. – P. 10834-10843.

167 Sing K.S.W., Everett D.H. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57, №4. – P. 603-619.

168 Katie A.C., Rémy G.-N., Javier G.-M. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – P. 389-414.

169 Zhang X., Qu Z., Jia J. et al. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: effects of preparation methods // *Powder Technol.* – 2012. – Vol. 230. – P. 212-218.

170 Sanz-Pérez E.S., Arencibia A., Calleja G. et al. Tuning the textural properties of HMS mesoporous silica. Functionalization towards CO₂ adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 260. – P. 235-244.

171 Zhang X., Qu Zh., Jia J. et al. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 230. – P. 212-218.

172 Умбеткалиева К.М., Василина Г.К., Абдрасилова А.К., Хайыргельдинова А.Р., Василина Т.К., Досмаил Т.Ш. Физико-химические характеристики и каталитическая активность композитов на основе мезопористых алюмосиликатов // *Химический журнал Казахстана*. – 2020. – №4 (72). – С. 73-81.

173 Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C.V. et al. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-

HMS and Al-SBA-16 substrates // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 92. – P. 168-184.

174 Aguado J., Escola J.M., Castro M.C. et al. Metathesis of 1-hexene over rhenium oxide supported on ordered mesoporous aluminas: comparison with $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 284. – P. 47-57.

175 Chakraborty B., Viswanathan B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 49. – P. 253-260.

176 Xinyu C., Min J., Xiangwen G.L. et al. Catalytic performance of grafted Al-MCM-41 in hydroisomerization of n-dodecane // *Appl Surf Sci*. – 2010. – Vol. 256, №20. – P. 5856-5861.

177 Mokaya R., Jones W., Luan Z. et al. Acidity and catalytic activity of the mesoporous aluminosilicate molecular sieve MCM-41 // *Catal Lett*. – 1996. – Vol. 37, №1-2. – P. 113-120.

178 Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // *Chem Rev*. – 1997. – Vol. 97, №6. – P. 2373-2420.

179 Lopez T., Navarrete J., Gomez R. et al. Preparation of sol-gel sulfated $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and characterization of its surface acidity // *Appl Catal A*. – 1995. – Vol. 125, №2. – P. 217-232.

180 Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1989. – V. 44, №2. – P. 147-154.

181 Fioravanti I.L. FTIR Study of the Relation, between Extra-framework Aluminum Species and the Adsorbed Molecular Water, and its Effect on the Acidity in ZSM-5 Steamed // *Zeolite Materials Research*. – 2013. – Vol. 16. – P. 792-802.

182 Rabo J.A. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. – Washington DC: American Chemical Society, 1976. – 796 p.

183 Cordoba G., Arroyo R., Fierro J.L.G. et al. Study of Xerogel – Glass Transition of CuO/SiO_2 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 123. – P. 93-99.

184 Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алматы: Наука, 1986. – 168 с.

185 Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Гидроочистка топлив: учеб. пос. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.

186 Пивоварова Н.А., Кириллова Л.Б., Морозов А.Ю. Гетерогенный катализ в нефтепереработке: учеб. пос. – Астрахань: АГТУ, 2015. – 196 с.

187 Yu G., Chen X., Xue W. et al. Melting-assisted solvent-free synthesis of SAPO-11 for improving the hydroisomerization performance of n-dodecane // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 41. – P. 622-630.

188 Garg S., Soni K. et al. Effect of ordered mesoporous Zr SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts 2. Variation of molybdenum and promoter loadings // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 261. – P. 128-136.

189 Wang M., He M., Fang Y. et al. The Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed hydrodeoxygenation of FAME to aviation fuel // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 100. – P. 237-241.

190 Vivenes A., Méndez F.J., Bastardo-González E. et al. M-Mo/HMS (M = Fe, Co o Ni) en sus formas sulfuradas y nitruradas como potenciales sistemas catalíticos de hidrodesulfuración // *Avances en Química*. – 2015. – Vol. 10, №1. – P. 55-65.

191 Wu P., Tatsumi T., Komatsu T. et al. A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties in the selective oxidation of alkenes // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 202. – P. 245-255.

192 Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Исаев С.А. ИК-спектроскопическое исследование влияния связующего на кислотные свойства цеолита в композициях оксид алюминия-пентасил // *Кинетика и катализ*. – 1992. – Т. 33, №1. – С. 242-245.

193 Ma D., Lu Y., Su L.L. et al. Remarkable improvement on the methane aromatization reaction: a highly selective and cokingresistant catalyst // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106. – P. 8524-8530.

194 Xiong Z.-T., Zhang H.-B., Lin G.-D. et al. Study of W/HZSM-5-based catalysts for dehydroaromatization of CH₄ in absence of O₂. Action of promoters Zn and Li // *Catal. Lett.* – 2001. – Vol. 74, №3-4. – P. 233-239.

195 Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2007. – № 1. – С. 90-97.

196 Heba M. Characterization and catalytic activity of NiO/mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15 in conversion of some hydrocarbons // *Egyptian J. Petroleum*. – 2012. – Vol. – 21. – P. 1-10.

197 Vassilina G., Umbetkaliyeva K., Oktar N., Karaman B., Vassilina T. Characterization and catalytic activity of Ni/mesoporous aluminosilicate HMS and Mo/mesoporous aluminosilicate HMS in the conversion of n-hexadecane // *Materials Today: Proceedings (Scopus)*. – 2020. – Vol. 31, №3. – P. 580-583

198 Bukhari C.C., Chong H.D., Setiabudi N. et al. Optimal Ni loading towards efficient CH₄ production from H₂ and CO₂ over Ni supported onto fibrous SBA-15 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, №15. – P. 7228-7240.

199 Jusoh N.W., Jalil A.A., Triwahyono S. et al. Sequential desilication-isomorphous substitution route to prepare mesostructured silica nanoparticles loaded with ZnO and their photocatalytic activity // *Appl Catal A Gen.* – 2013. – Vol. 468. – P. 276-287.

200 Sangsong S., Ratana T., Tungkamani S. et al. The Demonstration of the Superiority of the Dual Ni-Based Catalytic System for the Adjustment of the H₂/CO Ratio in Syngas for Green Fuel Technologies // *Catalyst*. – 2020. – Vol. 10, №9. – P. 1056-1-1056-16.

201 Luisetto I., Tuti S. et al. Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance // *Appl Catal A Gen.* – 2015. – Vol. 500. – P. 12-22.

- 202 Yang E., Noh Y.S., Hong G.H. et al. Combined steam and CO₂ reforming of methane over La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite oxides // *Catal Today*. – 2018. – Vol. 299. – P. 242-250.
- 203 Patcas F., Honicke D. Effect of alkali doping on catalytic properties of alumina-supported nickel oxide in the selective oxidehydrogenation of cyclohexane // *Catal Commun*. – 2005. – Vol. 6, №1. – P. 23-27.
- 204 Miletić N., Izquierdo U., Obregón I. et al. Oxidative steam reforming of methane over nickel catalysts supported on Al₂O₃–CeO₂–La₂O₃ // *Catal Sci Technol* – 2015. – Vol. 5, №3. – P. 1704-1715.
- 205 Stroud T., Smith T.J., Saché E. et al. Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts // *Appl Catal B*. – 2018. – Vol. 224. – P. 125-135.
- 206 Li P.P., Lang W.Z., Xia K. et al. The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction // *Appl Catal A*. – 2016. – Vol. 522. – P. 172-179.
- 207 Saché E., Johnson S., Pastor-Pérez L. et al. Biogas Upgrading Via Dry Reforming Over a Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst: Influence of the Biogas Source // *Energies*. – 2019. – Vol. 12, №6. – P. 1007-1-1007-14.
- 208 Muthu G., Garg S., Soni K. et al. Effect of Al-SBA-15 Support on Catalytic Functionalities of Hydrotreating Catalysts. II. Effect of Variation of Molybdenum and Promoter Contents on Catalytic Functionalities // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46, №14. – P. 4747-4754.
- 209 Behnejad B., Abdouss M., Tavasoli A. Comparison of performance of Ni–Mo/ γ -alumina catalyst in HDS and HDN reactions of main distillate fractions // *Pet. Sci.* – 2019. – Vol. 16. – P. 645-656.
- 210 Qu L. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 215, №1. – P. 7-13.
- 211 Arnoldy P., de Jonge J.C.M., Moulijn J.A. Temperature programmed reduction of molybdenum (VI) oxide and molybdenum (IV) oxide // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89. – P. 4517-4526.
- 212 Maity S.K., Rana M.S., Srinivas B.N. et al. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 153. – P. 121-127.
- 213 Alibouri M., Seyyed M., Ghoreishi K. et al. Hydrodesulfurization Activity of NiMo/Al-HMS Nanocatalst Synthesized by Supercritical Impregnation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48. – P. 4283-4292.
- 214 Akshabayeva A., Taliyeva M.Kh., Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K. Dewaxing diesel fractions of «Petro Kazakhstan Oil Products» LLP in the presence of a bifunctional catalyst based on mesoporous aluminosilicate // *Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Элемі»*. – Алматы. – 2019. – С. 7.