

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

ХАЙРУЛЛИНА ЗУЛЬФИЯ РУСТАМОВНА

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ПАРАФИНОВ  $C_{16+}$  НА Pt/SAPO-11 ВЫСОКОЙ  
СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ  
СТРУКТУРОЙ**

Специальность 2.6.12.

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Кутепов Борис Иванович

Уфа – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1 Гидроизомеризация н-парафинов на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах .....	10
1.1 Значение процесса гидроизомеризации н-парафинов для нефтеперерабатывающей промышленности России .....	10
1.2 Термодинамика и механизм реакций гидроизомеризации н-алканов.....	11
1.3 Катализаторы процесса гидроизомеризации н-алканов C <sub>7+</sub> .....	14
1.3.1 Способы приготовления силикоалюмофосфата SAPO-11 и катализаторов на его основе.....	20
1.4 Основные параметры процесса гидроизомеризации н-алканов .....	23
1.4.1 Общие закономерности .....	23
1.4.2 Гидроизомеризация н-гексадекана .....	25
1.4.3 Гидроизомеризация дизельной фракции.....	27
1.5 Промышленные процессы гидроизомеризации н-парафинов на цеолитсодержащих катализаторах .....	29
Выводы по главе 1 .....	33
Глава 2 Объекты и методы исследований .....	37
2.1 Методики приготовления молекулярных сит и катализаторов .....	37
2.2 Методики исследования физико-химических свойств алюмофосфата AlPO <sub>4</sub> -11 и силикоалюмофосфата SAPO-11 .....	41
2.3 Каталитические испытания.....	46
2.3.1 Методики изучения каталитических свойств катализаторов в гидроизомеризации н-гексадекана.....	46
2.3.2 Методика изучения каталитических свойств катализаторов в гидроизомеризации дизельной фракции .....	48
Глава 3 Разработка синтеза силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11ммм .....	52
3.1 Влияние стадии низкотемпературной выдержки исходного геля на результаты кристаллизации порошкообразных AlPO <sub>4</sub> -11 и SAPO-11 .....	53
3.1.1. Кристаллизация порошкообразного AlPO <sub>4</sub> -11.....	53

3.1.2 Кристаллизация порошкообразного SAPO-11 .....	60
3.2. Влияние источника алюминия на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов порошкообразного $AlPO_4-11$ и SAPO-11 .....	66
3.3. Влияние содержания кремния на морфологию, дисперсность, характеристики пористой структуры и кислотность кристаллов порошкообразного SAPO-11 .....	67
3.4 Синтез силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11ммм .....	70
Выводы по главе 3 .....	80
Глава 4 Исследование каталитических свойств полученных материалов в гидроизомеризации н-гексадекана и дизельной фракции .....	82
4.1 Каталитические свойства катализаторов на основе образцов порошкообразного SAPO-11, отличающихся кислотностью и характеристиками пористой структуры .....	82
4.1.1 Каталитические свойства образцов катализаторов на основе SAPO-11, приготовленных с использованием различных источников алюминия .....	82
4.1.2 Каталитические свойства образцов катализаторов на основе SAPO-11 с различным содержанием кремния .....	85
4.2 Каталитические свойства образцов катализаторов Pt/SAPO-11/ $Al_2O_3$ , Pt/SAPO-11ммм .....	87
4.3 Каталитические испытания образца 0,5%Pt/SAPO-11ммм в гидроизомеризации гидроочищенной дизельной фракции .....	91
4.4 Принципиальная технологическая схема и материальный баланс процесса гидроизомеризации н-парафинов дизельной фракции на катализаторе Pt/SAPO-11ммм .....	96
Выводы по главе 4 .....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	99
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	116

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Климатические условия РФ обуславливают большую потребность в высококачественных низкозастывающих дизельных топливах. Как известно основным компонентом, ухудшающим низкотемпературные свойства (предельная температура фильтруемости, температура помутнения, температура застывания, плотность, кинематическая вязкость) в составе товарных топлив, являются нормальные парафины. В настоящее время наиболее перспективным процессом для удаления нормальных парафинов из дизельного топлива является их превращение в изопарафины в процессе каталитической гидроизомеризации. Сведения о современных катализаторах гидроизомеризации н-парафинов дизельных топлив весьма ограничены. Известно, что применяют гранулированные бифункциональные системы, содержащие гидрирующий-дегидрирующий компонент (Pt или Pd), кислотный компонент (высокомодульные цеолиты ZSM-5, ZSM-23 в H-форме или силикоалюмофосфат SAPO-11).

Молекулярное сито SAPO-11 характеризуются наличием кислотных центров умеренной силы (энергия сродства к протону PA 1190-1210 кДж/моль) и одномерной пористой структуры носителя с входными окнами размером 0,40\*0,65 нм, обеспечивающими доступность каталитически активных центров только для нормальных парафинов. Несмотря на значительное количество опубликованных работ, посвященных синтезу SAPO-11 остаются актуальные вопросы, связанные с исследованием закономерностей синтеза молекулярного сита SAPO-11 и последующего создания на основе полученных результатов новых каталитических систем.

### **Степень разработанности темы исследования**

Первые промышленные установки для проведения процесса гидроизомеризации н-парафинов на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита разработаны компанией Chevron в 1993 году. На данный момент главными лицензиарами технологий по гидроизомеризации н-парафинов

масляных фракций являются Chevron и Exxon Mobil, а отечественных промышленных аналогов этого процесса пока не существует.

В настоящее время исследования по получению катализаторов гидроизомеризации *n*-парафинов проводятся различными научными центрами и коллективами: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ООО «РН-ЦИР» (г. Москва), Chevron (США), ExxonMobil (США), Haldor Topsoe (Дания), Sinoprec (Китай) и др.

Несмотря на имеющиеся в литературе результаты в области получения каталитических систем на основе SAPO-11, остаются актуальными вопросы одновременного решения проблем конструирования каталитически активных центров и формирования пористой структуры, которая бы обеспечивала селективную диффузию к ним молекул исходных веществ и обратную диффузию молекул образующихся продуктов.

**Целью диссертационной работы** является разработка перспективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации *n*-парафинов в дизельном топливе.

Для достижения сформулированной цели решались следующие **основные задачи**:

- изучение влияния условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11;
- выяснение зависимости морфологии и пористой структуры образцов  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 от природы источника алюминия и условий кристаллизации;
- разработка перспективных для практической реализации способов их синтеза порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;
- разработка способа синтеза гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с микро, мезо- и макропористой структурой (SAPO-11ммм);

- синтез и исследование каталитических свойств в гидроизомеризации нормальных парафинов  $C_{16+}$  платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, различной кислотности и характеристиками пористой структуры.

### **Научная новизна**

Обнаружено, что формирование молекулярного сита  $AlPO_4-11$  высокой степени кристалличности и фазовой чистоты из реакционного геля состава  $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 1,0$ ди-н-пропиламин  $\cdot 50H_2O$  происходит через следующие стадии: образование аморфного алюмофосфата при выдержке геля при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (24 часа); индукционный период при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  продолжительностью  $\sim 1$  час, в который происходит формирование промежуточной фазы на основе кристаллического непористого алюмофосфата; интенсивный рост кристаллов  $AlPO_4-11$  при той же температуре в течение от 3 до 6 часов и дальнейшая перекристаллизация  $AlPO_4-11$  в кристобалит.

Показано, что реакционная способность источника алюминия влияет на фазовый состав образующихся при его взаимодействии с раствором фосфорной кислоты алюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации. Приготовленные с использованием гидратированных оксидов алюминия алюмофосфатные гели содержат фазы нерастворенного бемита, фосфата ди-н-пропиламина и аморфного алюмофосфата. В алюмофосфатном геле, синтезированном с применением изопропоксида алюминия, содержится только фаза аморфного алюмофосфата.

Установлено, что кристаллы алюмофосфата  $AlPO_4-11$ , синтезированные с использованием бемита, представляют собой прямоугольные пластины размером от 1 до 2 мкм с объемом микропор  $0,12\text{ см}^3/\text{г}$  и удельной поверхностью  $120\text{ м}^2/\text{г}$ , приготовленные на основе псевдобемита, характеризуются морфологией кристаллов в виде вытянутых призм с объемом микропор и удельной поверхностью  $120\text{ м}^2/\text{г}$ . Образец алюмофосфата  $AlPO_4-11$ , полученный на основе изопропоксида Al, имеет псевдосферическую морфологию кристаллов размером  $\sim 10$  мкм состоящих из нанокристаллов размером  $\sim 50$  нм и микро-мезопористую структуру.

При изучении влияния температуры и продолжительности выдержки перед кристаллизацией силикоалюмофосфатного геля состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 1,0$  ди-н-пропиламин  $\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ , приготовленного с использованием псевдобемита, фосфорной кислоты, тетраэтилортосиликата и указанного темплата, обнаружено, что в нем формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки. Ее повышение до  $90\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет увеличить долю аморфного силикоалюмофосфата и при дальнейшей кристаллизации получить молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость заключается в получении новых сведений о закономерностях кристаллизации алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей в молекулярные сита  $\text{AlPO}_4$ -11 и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Разработаны перспективные для практической реализации способы их синтеза в порошкообразном и гранулированном виде и на их основе перспективная каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе н-парафинов.

Практическая значимость заключается в том, что полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов, характеризующихся высокой эффективностью в гидроизомеризации высших нормальных парафиновых углеводородов с получением низкозастывающих дизельных топлив.

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, проведении экспериментов по синтезу алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных молекулярных сит  $\text{AlPO}_4$ -11 и SAPO-11 соответственно, и исследованию каталитических характеристик полученных материалов, и также в анализе полученных результатов, а также подготовке материалов к публикации и их апробации.

## **Методология и методы исследования**

В основе исследований лежит методология системного анализа, которая предусматривает последовательное изучение с применением методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии, рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР  $^{27}\text{Al}$  и  $^{31}\text{P}$ , MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , определения статической адсорбционной емкости цеолитов, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, ТПД- $\text{NH}_3$  закономерностей синтеза микропористых молекулярных сит  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и SAPO-11, а также SAPO-11ммм; дальнейшую разработку с использованием полученных результатов способов приготовления упомянутых выше материалов с требуемыми характеристиками; создание на их основе и детальное исследование каталитических свойств бифункциональных систем в гидроизомеризации гексадекана и дизельного топлива на проточных установках.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- влияние условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и SAPO-11;
- зависимость морфологии и пористой структуры образцов  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и SAPO-11 от природы источника алюминия;
- способы синтеза порошкообразных молекулярных сит  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;
- перспективный для практической реализации способ синтеза молекулярного сита SAPO-11ммм;
- каталитические свойства в гидроизомеризации нормальных парафинов платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, отличающихся кислотностью и характеристиками пористой структуры.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Основные положения и результаты научно-квалификационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: «Роскатализ» (г. Казань, 2021), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Грозный, 2021), «Нефть и газ-2021»

(г. Москва, 2021), «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск, 2020), «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2020), «Нефть и газ-2020» (г. Москва, 2020), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020), «Актуальные проблемы науки и техники-2020» (г. Уфа, 2020), «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2020), «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (г. Новосибирск, 2018), Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы (г. Уфа, 2018), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018), «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2018).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 25 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 19 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 18 таблиц и библиографию из 118 наименований.

## ГЛАВА 1 ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ПАРАФИНОВ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

### 1.1 Значение процесса гидроизомеризации н-парафинов для нефтеперерабатывающей промышленности России

По данным Минэнерго за 2018 г в РФ было произведено 78,38 млн. т дизельного топлива [1]. Суровые климатические условия нашей страны служат причиной потребления большого количества низкозастывающих дизельных топлив и масел, необходимость в которых не обеспечивается в полной мере. В 2018 году потребление зимнего дизеля составило 19,3 млн. т, в то время как на Российских нефтеперерабатывающих заводах было произведено 15,4 млн. т. Российские НПЗ просто не могут произвести необходимые рынку объемы высококачественного дизельного топлива (Рисунок 1.1), устойчивом к температурам не выше минус 20 °С [2].

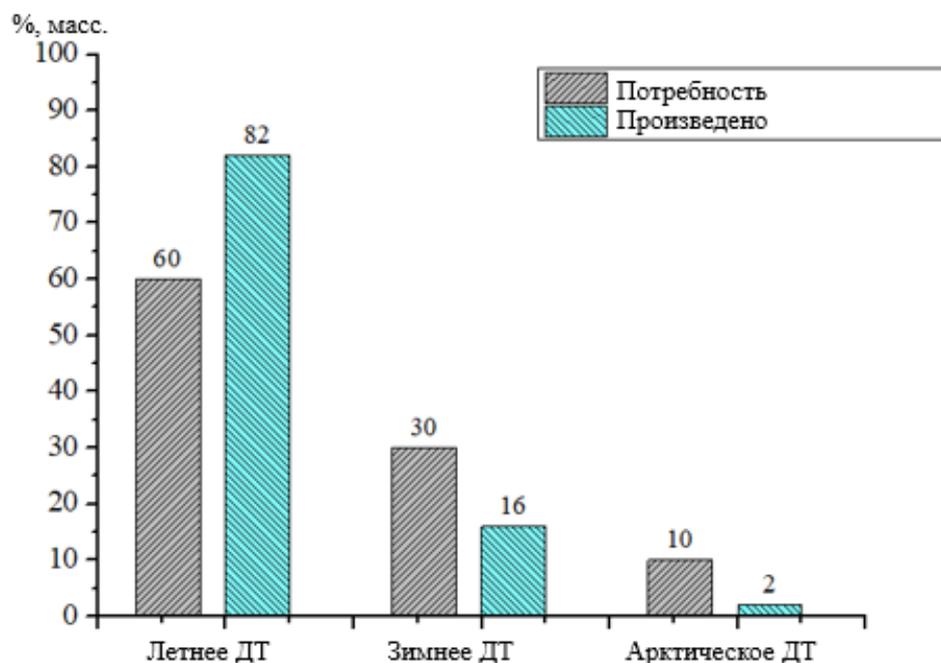


Рисунок 1.1 – Доля летнего, зимнего и арктического дизельного топлива от произведенного и необходимого на рынке (данные Минэнерго 2020 г.) [1]

Основными компонентами, определяющие низкотемпературные характеристики (предельная температура фильтруемости, температура помутнения, температура застывания, плотность, кинематическая вязкость) дизельного топлива и вязкостные свойства базовых масел, являются парафиновые углеводороды нормального строения. В среднестиллятных фракциях содержание *n*-парафинов составляет от 9 до 30% в зависимости от природы исходной нефти. Для получения низкозастывающих дистиллятов содержание в них нормальных парафинов не должно превышать, как правило, от 2 до 7% [3]

В настоящий момент на территории РФ производство указанных выше нефтепродуктов осуществляется с помощью сольвентной и каталитической депарафинизации, а также введением присадок [4]. В последнее время все больший интерес в нефтеперерабатывающей промышленности вызывают процессы изодепарафинизации (или гидроизомеризации), в которых улучшение низкотемпературных характеристик достигается не за счет удаления *n*-парафинов, а за счет селективной их изомеризации в изоалканы. Наряду с улучшением низкотемпературных свойств дизельных топлив и масел наблюдается сохранение цетанового числа дизельных топлив, а также увеличение выхода целевых продуктов по сравнению с традиционными технологиями [4].

Следует отметить, что термин «изодепарафинизация» является относительно новым для русскоязычной научной литературы, поэтому достаточно часто его называют «изомеризация», «гидроизомеризация», «гидроизодепарафинизация». Вместе с тем, термин «изодепарафинизация» (*isodewaxing*) все чаще используется не только для обозначения технологии фирмы Chevron, но и для процессов, разработанных другими фирмами [5].

## **1.2 Термодинамика и механизм реакций гидроизомеризации *n*-алканов**

Как известно, реакции изомеризации нормальных алканов являются обратимыми и экзотермическими (с небольшим выделением тепла порядка от 6 до 8 кДж/моль), которые протекают без изменения объема. Термодинамическое

равновесие определяется только температурой, следовательно, при низких температурах образуются более разветвленные изомеры. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле n-парафина [6-8].

Установлено, что изомеризация нормальных алкановых углеводородов на бифункциональных катализаторах, содержащих металлические и кислотные центры, осуществляется через следующие этапы, представленные на Рисунке 1.2: дегидрирование n-алкана в n-алкен (1), образование карбокатиона (2), изомеризация карбокатиона (3), отщепление протона от карбокатиона (4), гидрирование изоалкена в изоалкан (5) [9-10].

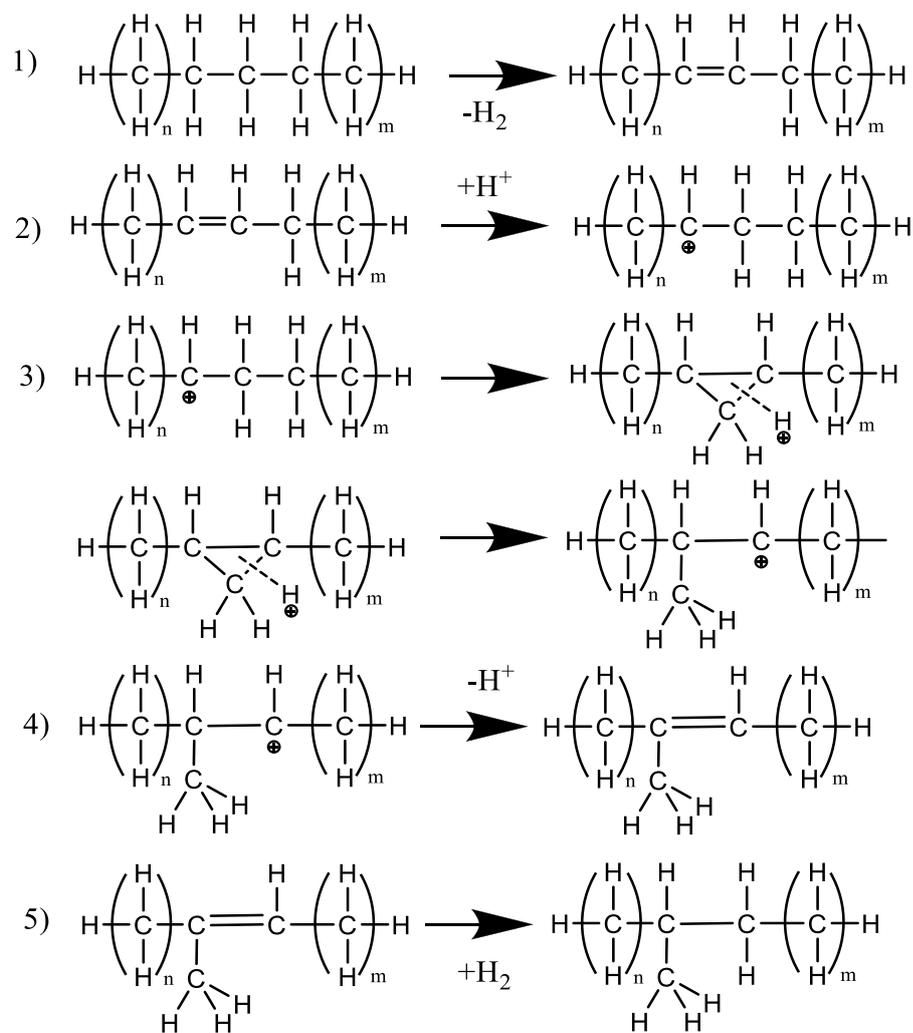


Рисунок 1.2 – Механизм изомеризации нормальных алкановых углеводородов на бифункциональных катализаторах [9]

Стадия гидрирования-дегидрирования осуществляется на металлических центрах катализатора, тогда как образование и перегруппировка карбокатионов – на кислотных [9]. Согласно представленному на Рисунке 1.2 механизму, общая скорость процесса определяется скоростью лимитирующей стадии: перегруппировки карбокатиона. В реакции изомеризации n-парафины последовательно превращаются в моно-, ди- и три-разветвленные изомеры. Известно, что углеводороды с третичным атомом углерода подвержены крекингу посредством  $\beta$ -разрыва [9-10].

Основными побочными реакциями, снижающими селективность гидроизомеризации, являются гидрокрекинг нормальных алканов и олигомеризация олефинов, которые образуются при дегидрировании n-алканов и при депротонировании карбокатионов. При взаимодействии олефинов с карбокатионами образуются молекулы с большей углеродной цепью (Рисунок 1.3):

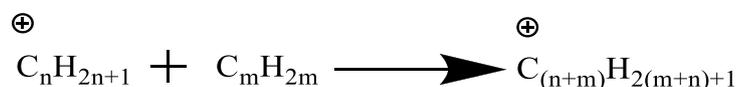


Рисунок 1.3 – Взаимодействие олефинов с карбокатионами [9]

Углеводороды с более длинной углеродной цепью трудно десорбируются с поверхности катализатора и приводят к его закоксовыванию. Кроме того, эти тяжелые углеводороды вступают в реакции гидрокрекинга, что снижает селективность процесса по продуктам изомеризации n-алканов. Обычно протекание реакций олигомеризации подавляют путем поддержания низкой равновесной концентрации олефинов в реакционной смеси, что достигается за счет использования катализаторов с высокой концентрацией гидрирующих центров и повышенного давления водорода [5].

Суммарно маршруты гидроизомеризации и крекинга n-парафинов можно представить на Рисунке 1.4. Принятые обозначения: 1 – реакции гидрирования-дегидрирования на металлических центрах; 2 – протонирование-

депротонирование на кислотных центрах; 3 – присоединение протона с образованием алкилкарбониевого иона на кислотных центрах; 4 – дегидрирование с образованием алкилкарбениевого иона; 5 – конкурирующая реакция адсорбции-десорбции *n*-алкена и алкилкарбениевого иона на кислотных центрах; 6 – перегруппировка алкилкарбениевого иона; 7 – крекинг алкилкарбениевого иона [5, 10-12].



Рисунок 1.4 – Схема гидроизомеризации и крекинга *n*-парафинов на бифункциональных катализаторах [5, 10-12]

### 1.3 Катализаторы процесса гидроизомеризации *n*-алканов $C_{7+}$

Как уже отмечалось, гидроизомеризация *n*-алканов проводится на бифункциональных катализаторах, на металлических центрах которых протекают реакции гидрирования-дегидрирования, а на кислотных центрах носителя – реакции изомеризации [13]. Поэтому наблюдается зависимость активности, селективности и стабильности каталитической системы от характеристик кислотных и металлических центров, в частности от баланса между ними. Кроме того, для обеспечения эффективной диффузии реагирующих молекул не менее

важны характеристики пористой структуры цеолита, а именно, наличие транспортных пор [14]. Баланс между кислотной и металлической функцией характеризуется отношением количества дегидрирующих-гидрирующих центров к кислотным ( $n_{me}/n_a$ ). Идеальная ситуация наблюдается при больших значениях  $n_{me}/n_a$ , тогда катализатор дезактивируется из-за закоксовывания очень медленно. При этом, n-алкан последовательно превращается в моно- и диветвленные изомеры [14]. Однако увеличение отношения  $n_{me}/n_a$  выше определенного значения становится неоправданным, поскольку дальнейшее увеличение содержания гидрирующего компонента не влияет на результаты гидроизомеризации [14-15]

Бифункциональные катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt или Pd) более селективны в гидроизомеризации n-парафинов, чем катализаторы, в состав которых входят переходные металлы, такие как Ni, Co, Mo или W [11].

Следует отметить, что в эффективных катализаторах гидроизомеризации n-парафинов  $C_{7+}$  нежелательно присутствие активных кислотных центров, на которых протекают побочные реакции гидрокрекинга [15]. По этой причине используемые в настоящее время каталитические системы для процессов гидроизомеризации n-парафинов  $C_5-C_6$ , содержащие «сильные» кислотные центры, неэффективны в гидроизомеризации n-парафинов  $C_{7+}$  [16-17].

К основным характеристикам кислотного носителя, определяющим его эффективность в гидроизомеризации n-парафинов относятся: сила кислотных центров, их наличие на внешней поверхности и размер пор [11].

В работах [18-19] авторы исследовали влияние дисперсности частиц платины Pt на результаты гидроизомеризации n-алканов. С увеличением дисперсности частиц Pt наблюдается лишь незначительное повышение конверсии n-алканов, при этом наблюдаются значительные различия в селективности гидроизомеризации. Наибольшая селективность достигается у образцов бифункционального катализатора в интервале размеров частиц Pt от 3 до 8 нм. При меньших размерах частиц Pt возрастает выход продуктов гидрогенолиза (метана и этана), тогда как при увеличении размера частиц повышается выход продуктов крекинга (пропан, бутаны и пентаны).

Авторы работ [20-21] исследовали влияние структуры кислотного носителя на изомеризацию *n*-алканов. Как уже отмечалось, селективность бифункционального катализатора гидроизомеризации будет зависеть от баланса между двумя каталитическими функциями, а именно силой и концентрацией Бренстедовских кислотных центров, а также природы и дисперсности металла. Если скорость гидрирования высока, то активность и селективность бифункционального катализатора будут зависеть только от кислотности цеолита в отсутствие диффузионных ограничений. Снижение кислотности уменьшит крекинг, но также и общую активность, поскольку стадия перегруппировки карбокатиона на кислотном центре является лимитирующей стадией всего процесса. Структура пор также может влиять на результаты гидроизомеризации *n*-алканов. Например, среднепористые цеолиты, такие как ZSM-22, ZSM-23 и SAPO-11, имеют высокую селективность в гидроизомеризации, потому что их каналы слишком малы для образования разветвленных изомеров, которые очень активны в крекинге.

Эффективный катализатор процесса гидроизомеризации *n*-парафинов  $C_{15+}$  должен обладать ситовым эффектом (для изомеризации только длиноцепочечных нормальных парафинов), балансом между металлическими и кислотными центрами умеренной силы (для снижения селективности крекинга нефтепродуктов), средним размером пор от 5 до 6 Å, высокой дисперсностью металла (для Pt размер частиц от 3 до 8 нм) в каналах катализатора [18-19, 22].

В гидроизомеризации *n*-алканов  $C_{15}-C_{20}$  используют бифункциональные катализаторы, содержащие благородный металл (Pt, Pd) и кислотный носитель, такие как цеолиты: SAPO-11 [6, 23], ZSM-23 [24-25], ZSM-22 [25-27], ZSM-5 [28-30], USY [30-31], SDUSY [31], H-BETA [32-35], SAPO-31 [36-38], SAPO-41 [39-40] и др.

В качестве катализаторов процесса гидроизомеризации *n*-алканов масляных фракций  $C_{18}-C_{22}$  могут выступать бифункциональные катализаторы на основе: ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, EU-1, ZSM-50, Ferrierite,

ZSM-35, NU-23, Laumontite, ZSM-23, EU-13, KZ-1, SSZ-32, ZSM-57, SSZ-44, SSZ-35, Theta-1, ZSM-22 [41-42] и др.

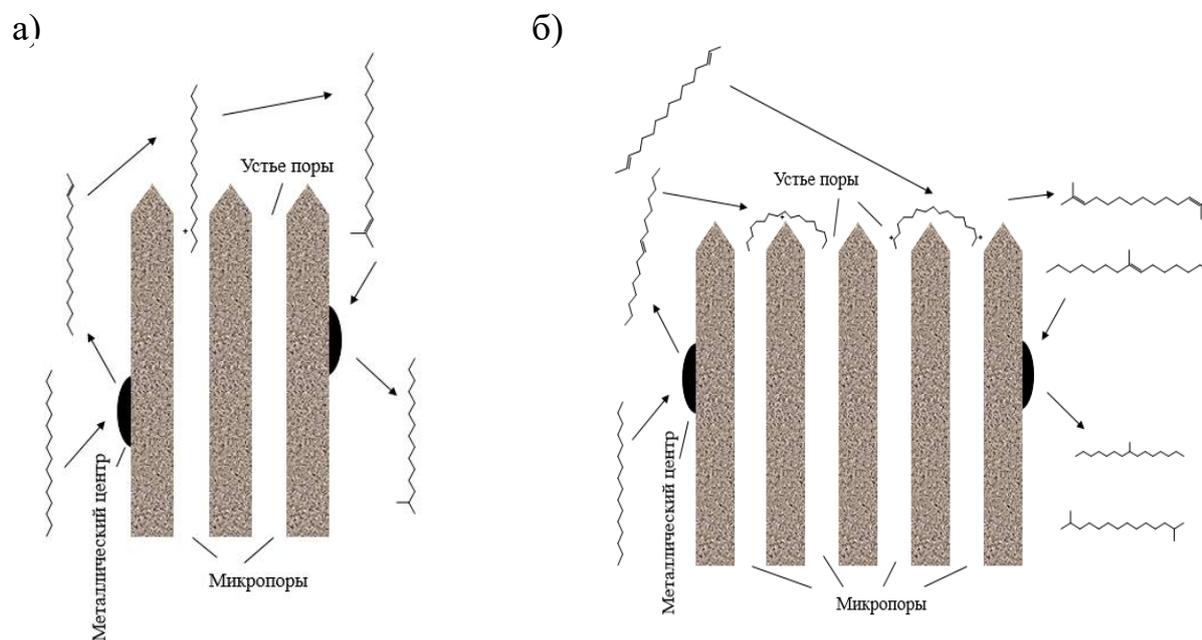
Одним из наиболее перспективным из упомянутых выше кислотных компонентов катализаторов для скелетной изомеризации *n*-парафинов  $C_{7+}$  является силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита характеризуются более низкой кислотностью, чем другие цеолитные кислотные носители, и обеспечивают лучшие условия для гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-парафинов [11]. Высокая селективность в гидроизомеризации *n*-парафинов в изо-парафины катализаторов на основе SAPO-11 объясняется сочетанием умеренной кислотности и одномерной канальной структуры с эллиптическими порами размерами  $4,0 \times 6,5 \text{ \AA}$  [11, 26].

В настоящее время существуют две основные теории, которые могут дать объяснение высокой селективности образования изомеров в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-парафинов на катализаторах на основе цеолитов с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор  $\sim 5 \text{ \AA}$ . Основой обеих теорий является молекулярное моделирование положения парафинов внутри структуры цеолитов [5].

В рамках первой теории «free- energy landscape approach» (FEL) особенности работы катализаторов объясняются молекулярно-ситовым эффектом. При этом в основе этого эффекта лежит различие в значениях свободной энергии образования Гиббса молекул реагентов, продуктов и переходных комплексов внутри микропор цеолита, причем детальный химический состав цеолита не принимается во внимание, а оценивается лишь влияние структуры цеолита на значения термодинамических показателей. При этом размер каналов цеолита таков, что он «блокирует» образование объемных переходных комплексов, ведущих к изомерам, имеющим четвертичный атом углерода [5]. Согласно теории FEL, преобладает образование монометилзамещенных изомеров при невысоких значениях степени превращения. Этот факт можно объяснить тем, что в каналах цеолитных материалов скорость диффузии 2-метилзамещенных изомеров выше

скорости диффузии изомеров с метильной группой, расположенной ближе к центру молекулы. При увеличении длины углеродной цепи исходного парафина происходит повышение количества сильноразветвленных изомеров ввиду увеличения возможных интермедиантных комплексов, размер которых не препятствует их образованию внутри каналов цеолита [5].

Согласно второй теории «pore mouth and key-lock selectivity» (PMKLS) реакции изомеризации и крекинга осуществляются в устьях пор внешней поверхности кристаллов цеолита (Рисунок 1.5). Как известно, кислотные центры Бренстеда обычно подразделяются на три типа: кислотные центры на внешней поверхности, кислотные центры в устьях пор и кислотные центры в микропорах [5, 43]. Пространство в устье пор и наличие кислотных центров Бренстеда достаточно для селективного образования моно- и диметилзамещенных изомеров. В то время как кислотные центры на внешней поверхности приводят скорее к крекингу *n*-парафинов [5, 43].



*a* - «pore mouth selectivity» (PM); *б* - «key-lock selectivity» (KL)

Рисунок 1.5 – Иллюстрация особенностей протекания реакций гидроизомеризации *n*-парафинов  $C_{7+}$  в рамках теории «pore mouth and key-lock selectivity» (PMKLS)

В рамках теории PMKLS различают два вида сорбции n-алкана в устьях пор цеолита: сорбция молекулы n-алкана в устье одного канала (положение «pore mouth» (PM)) и сорбцию молекулы n-алкана одновременно в двух устьях соседних каналов (положение «key-lock» (KL)) [5]. Положение боковых цепей определяется адсорбцией промежуточных соединений. При относительно низких температурах основная углеродная цепь n-алкана находится внутри микропор, что приводит к образованию метильных разветвлений вблизи конца основной цепи. В то время как при более высоких температурах два хвоста длинноцепочечного n-алкана располагаются в соседних устьях микропор, что способствует изомеризации углеродного скелета, происходящей в середине основной углеродной цепи, и селективному образованию метильных разветвлений, расположенных в центре или образованию двух метильных разветвления на концах основной цепи [5, 43].

Таким образом, при сорбции n-алканов по типу «pore mouth» образуются монометилзамещенные изомеры с крайним положением метильной группы, а сорбция n-алкана в устьях пор цеолита по типу «key-lock» приводит либо к формированию монометилзамещенных изомеров с центральным положением метильной группы и диметилзамещенные изомеры, либо к образованию диметилзамещенных изомеров, в которых метильные группы разделены как минимум двумя атомами углерода [5, 43]. При этом, преимущественное образование 2-метилзамещенных изомеров для n-алканов с малой длиной цепи объясняется тем, что сорбция молекул реагентов в положении «pore mouth» с образованием интермедиатов 2-метилизомеров является энергетически более выгодной. Увеличение длины цепи исходного n-алкана приводит к увеличению доли интермедиатов сильноразветвленных изомеров, сорбирующихся, как уже было сказано ранее, в положении «key-lock» [5, 43].

Авторы теории «pore mouth and key-lock selectivity» также допускают осуществление очень медленных реакций крекинга n-парафинов внутри пор цеолита с образованием n-алканов меньшей молекулярной массы.

### 1.3.1 Способы приготовления силикоалюмофосфата SAPO-11 и катализаторов на его основе

Известно, что силикоалюмофосфатные молекулярные сита представляют собой класс неорганических твердых материалов, пористая структура которых формируется из кислородсодержащих тетраэдров алюминия, фосфора и кремния [6, 23]. По классификации IUPAC они относятся к микропористым материалам, диаметр пор которых варьируется в диапазоне от 4 до 12 Å [44].

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11 образуется внедрением атома Si в нейтральную алюмофосфатную решетку  $AlPO_4-11$ . Существует два механизма замещения атомом Si атомов решетки  $AlPO_4-11$ . Согласно первому механизму (SM 2), один атом Si замещает один атом P. По второму механизму (SM 3), два атома Si замещают по одному атому P и Al. При этом тетраэдрическая решетка остается нейтральной, в то время как при реализации первого механизма образуются Бренстедовские кислотные центры [45]. На практике реализуется SM 2 механизм и смешанный SM 2+ SM 3, который приводит к образованию силикатных островков [45].

Как уже отмечалось выше, из-за наличия умеренной кислотности и уникальной структуры пор катализаторы на основе силикоалюмофосфатов SAPO-11 являются перспективными промышленными катализаторами гидроизомеризации n-парафинов  $C_{7+}$ . Учитывая, что реакция изомеризации n-парафинов является последовательной, необходимо её останавливать на стадии получения монометилзамещенных изомеров, которые более устойчивы к крекингу, чем ди- и триметилзамещенные изомеры [46].

Известны способы приготовления силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 гидротермальным синтезом, а также методом превращения «сухого» геля [47-49]. Больше распространение получил гидротермальное синтез, который включает стадии смешения источников алюминия, кремния, фосфора со структурно-направляющим агентом (темплатом) и водой с последующей термической обработкой в диапазоне температур от 175 до 200 °C в течение от 12

до 24 часов в автоклаве с тефлоновым покрытием. Продукт кристаллизации промывается дистиллированной водой, после чего высушивается и прокаливается в муфельной печи [47-48].

Синтез силикоалюмофосфатных молекулярных сит с помощью метода превращения «сухого» геля можно разделить на два типа: паровая конверсия (steam-assisted conversion, SAC) и парофазный перенос (vapor-phase transport, VPT). В подходе SAC высушенный гель истирают в порошок, затем помещают на подложку в верхней части автоклава с тефлоновым вкладышем, в то время как очень небольшое количество воды находится на дне автоклава. Порошок геля подвергают кристаллизации на пару, после чего он превращается в цеолит. Метод VPT аналогичен SAC, за исключением того, что темплат не содержится в исходном сухом геле, а вместо воды на дно автоклава добавляют небольшое количество водного раствора с темплатом. Продукт кристаллизации промывается дистиллированной водой, после чего подвергается термообработке [49].

В качестве источника алюминия предлагают использовать: псевдобемит [49,50], бемит [23], гиббсит [45], изопророксид алюминия [6, 51]. Источником кремния может служить кабосил [6], тетраэтилортосиликат [6], коллоидный оксид кремния Ludox-40 [51], силикозоль [50]. В качестве структурно–направляющего агента (темплата) предлагают использовать: дипропиламин [6, 50, 51], диизопрпиламин [49], дибутиламин [49], диэтиламин [49] или смеси этих аминов [52].

Известны способы синтеза микропористых силикоалюмофосфатных молекулярных сит в водной, этиленгликолевой [6] и во фтороводородсодержащих средах [53].

Обычно, при кристаллизации микропористых силикоалюмофосфатных сит SAPO-11, подвод необходимой энергии осуществляют за счет термического нагрева, в то же время известны методы синтеза с использованием микроволнового излучения [54].

Известно, что уменьшение размера кристаллов и формирование развитой системы транспортных мезопор в молекулярном сите SAPO-11 является

эффективным путем повышения селективности по изомерам *n*-парафинов бифункциональных катализаторов, приготовленных на его основе, за счет увеличения скоростей диффузии *n*-парафинов к каталитически активным центрам и продуктов реакции обратно [5, 9, 18, 46].

Известны различные способы образования мезопористой структуры в цеолитных материалах: удаление атомов из кристаллической решетки (деалюминирование, десилицирование, облучение), применение структурно-направляющих агентов совместно с поверхностно-активными веществами и твердыми темплатами (углеродные материалы, полимеры и др.), силилирование и комбинация этих способов [91].

В качестве агентов, способствующих образованию вторичных мезопор, в синтезе SAPO могут использоваться различные поверхностно-активные вещества, амины, имины, соли аммония и полимеры (полистирольные сферы) [91].

Известны способы получения микро-мезопористого силикоалюмофосфата SAPO-11 с использованием сахарозы [55], гидрохлорида полигексаметиленбигуанида (PHMB) [56], Polyquaternium-10 (PQ-10, целлюлоза 2-(2)-гидрокси-3-(триметиламмоний) пропоксид) этиловый эфир хлорида) [57].

Авторами работы [58] предложен способ синтеза силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 в среде этиленгликоля при сверхкритическом состоянии диоксида углерода, который позволяет получить образцы SAPO-11 с более мелкими кристаллами и большей площадью внешней поверхности.

Авторы работы [59] предлагают способ синтеза SAPO-11 с иерархической структурой пор путем направленной ориентированной сборки предварительно изготовленных наноразмерных кристаллитов. Такой синтез возможен путем прерывания процесса конверсии сухого геля для получения наноразмерных кристаллитов, поскольку показано, что рост кристаллов происходит преимущественно за счет их наращивания. Ориентация сборки может контролироваться для формирования трехмерной губчатой морфологии или двумерной структуры типа карточного домика путем изменения добавок. Полученные структуры характеризуются высокой степенью контроля

морфологии, размера и пористой структуры кристаллов и кислотных свойств. Эта универсальная методика позволяет избежать более долгих и дорогих темплатных способов, которые были предложены ранее.

Известен [60] способ синтеза мезопористых алюмофосфатов с использованием органосилановых поверхностно-активных веществ. При этом, органический хвост поверхностно-активного вещества способствует формированию мезопористой структуры, в то время как кремниевая составляющая внедряется в образующиеся алюмофосфатные каркасы цеолита.

Известен [60] способ синтеза иерархически пористых алюмофосфатов с добавлением 3- (триметоксисилил) пропил] гексадецил-диметиламмонийхлорид ( $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$ , ТРНАС).

В последнее время все больший интерес вызывают композитные силикоалюмофосфатные материалы, когда силикоалюмофосфатные наноразмерные кластеры кристаллизуются на поверхности какой-либо подложки, например, на поверхности оксида алюминия [61].

Авторами работы [62] предложен метод прямого синтеза иерархического молекулярного сита SAPO-11 путем двухстадийной гидротермальной кристаллизации через одновременное использование катионного поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в качестве темплата и неионогенного сополимера поли (этиленоксид) -блок-поли (пропиленоксид) - блок полиэтиленоксид (F127) в качестве ингибитора роста кристаллов.

## **1.4 Основные параметры процесса гидроизомеризации n-алканов**

### **1.4.1 Общие закономерности**

Широкоизвестный факт, что на эффективность действия катализатора существенное влияние оказывают параметры реакции: температура, давление, скорость подачи сырья и т.п. Высокая стабильность катализатора процесса гидроизомеризации n-парафинов и максимальный возможный выход изомерных

продуктов возможны только при нахождении оптимальных условий реакции на каждом конкретном катализаторе. Таким образом, исследование каталитических свойств бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов и их сравнение зачастую осуществляют в широком интервале условий реакции [5, 63].

В работе [18, 46] исследовали влияние длины цепи *n*-алканов на селективность в гидроизомеризации *n*-алканов на катализаторе Pt/MOR. С ростом длины цепи *n*-парафина снижается селективность образования изомеров и, следовательно, увеличивается вклад реакций крекинга *n*-парафинов (Рисунок 1.6). При повышении конверсии селективность по изомерам уменьшается, из-за последовательного крекинга изопарафинов [46]. Увеличение температуры реакции в диапазоне от 345 до 380 °С приводит заметному снижению селективности только при самой высокой из исследованных температур [46].

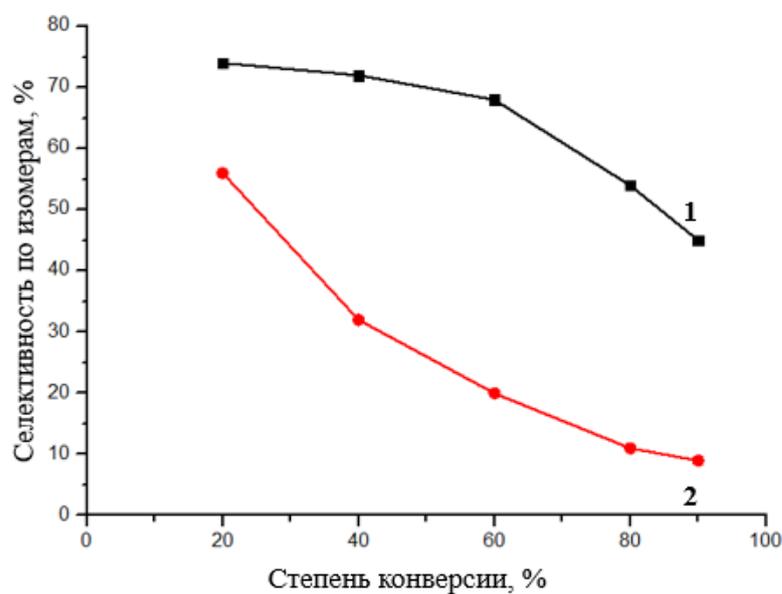


Рисунок 1.6 – Зависимость селективности гидроизомеризации на катализаторе Pt/MOR *n*-алканов *n*-C<sub>28</sub> (1) и *n*-C<sub>36</sub> (2) от конверсии при температуре реакции 360 °С, давлении 8,1 МПа

### 1.4.2 Гидроизомеризация н-гексадекана

При разработке новых каталитических систем для гидроизомеризации н-парафинов, содержащихся в дизельных фракциях, для предварительной оценки их каталитических свойств в качестве модельного сырья используют н-гексадекан. Ниже приведено описание результатов изучения каталитической гидроизомеризации этого парафина, имеющиеся в литературе (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Гидроизомеризация н-С<sub>16</sub> на цеолитсодержащих катализаторах

Источник	Каталитическая система	Давление, МПа	Температура, °С	Массовая скорость подачи, ч <sup>-1</sup>	Мольное отношение H <sub>2</sub> /н-гексадекан	Максимальный выход, % масс.
1	2	3	4	5	6	7
[6]	Pt/SAPO-11	0,1	275-375	1	5	67,2
[23]	Pt/SAPO-11	0,1	250-450	1,0	44	40
[64]	Pt/ZSM-23	8,0	230-290	1-2	6	73,9
[65]	Pt/SAPO-11	8,0	330-370	1-2,4	10-15	63,8
[31]	Pt/SDUSY	3,5	149-316	1	155	44,2
[31]	Pt/SAPO-11	3,5	149-316	1	155	70,6
[31]	Pt/ZSM-5	3,5	149-316	1	155	0,5
[31]	Pt/Beta	3,5	149-316	1	155	40
[18]	Pt/MOR	2,0	157-327	2	5	8,1
[21]	Pt/HBEA	3,0	220	2-100	20	35
[21]	Pt/HMCM-22	3,0	220	2-100	20	12
[21]	Pt/HZSM-5	3,0	220	2-100	20	6
[66]	Pt/ZSM-22	5,0	300-370	3,5	68	61,2
[66]	Pt/ AISBA-15	5,0	300-370	3,5	68	56,6
[28]	Pt/ZSM-22	4,0	260-320	1,0	8	56

1	2	3	4	5	6	7
[67]	Pt/SAPO-11	1,5	280-400	1,0-3,0	150	66
[68]	Pt/ZSM-22	6,0	290-327	1,1	10,9	77,8
[69]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Beta	5,0-10,0	260-320	1,1-2,8	68	35,5
[70]	Pt/ZSM-48	4,0	310	4,2	1,1	12,4
[71]	Pt/SAPO-11	4,5	280-385	1,0	15	80,0
[72]	Pd/SAPO-41	4,0	355	3,7	8,72	82,0
[73]	Pt/HNUY-10	1,1	197-212	2,0	10	77
[73]	Pt/HUSY	1,1	197-212	2,0	10	60
[73]	Pt/HZSM-48	1,1	197-212	2,0	10	56
[73]	Pt/HEU-1	1,1	197-212	2,0	10	43
[73]	Pt/HMOR	1,1	197-212	2,0	10	42
[73]	Pt/HZSM-5	1,1	197-212	2,0	10	19

Из анализа результатов [6, 18, 21, 23, 28, 31, 64-73], представленных в Таблице 1.1 видно, что процесс гидроизомеризации н-гексадекана изучен весьма подробно. При этом, исследованы следующие каталитические системы: Pt/HMOR, Pt/HZSM-5, Pt/HUSY, Pt/ZSM-22, Pt/HBEA, Pt/SAPO-11 и др. Каталитические свойства бифункциональных катализаторов исследованы в широком интервале значений параметров: температура изменялась в диапазоне от 149 до 450 °С, давление от 0,1 до 10,0 МПа, массовая скорость подачи от 1,0 до 100,0 ч<sup>-1</sup>, мольное отношение H<sub>2</sub>/н-гексадекан от 1 до 155. Максимальный выход изомеров н-гексадекана составляет 82,0%.

Таким образом, в гидроизомеризации модельного сырья (н-гексадекана) на бифункциональных цеолитосодержащих катализаторах максимальный выход изомеров C<sub>16</sub> не превышает 85%. Известно, что создание иерархической пористой структуры может существенно влиять на каталитическую активность, селективность и стабильность катализатора. Однако, в литературе нет

однозначных рекомендаций по созданию развитой транспортной системы пор в гранулированных цеолитсодержащих материалах.

### 1.4.3 Гидроизомеризация дизельной фракции

Гидроизомеризация *n*-парафинов имеет важное значение при производстве высококачественных дизельных топлив. Этот процесс используют для улучшения низкотемпературных характеристик (предельная температура фильтруемости, температура помутнения, температура застывания, плотность, кинематическая вязкость) дизельных фракций путем превращения *n*-парафинов, которые имеют высокие температуры кристаллизации, в их изомеры [11, 67].

Авторы работы [74] предлагают способ получения дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами гидропереработкой нефтяного сырья в интервале температур от 250 до 400 °С, давлении водорода от 2,0 до 7,0 МПа, массовой скорости подачи сырья от 0,5 до 10,0 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>/углеводород от 1 до 20 на бифункциональном катализаторе на основе цеолитов ZSM-12, BETA, L или SAPO-11. Гидропереработка нефтяных фракций путем контактирования углеводородного сырья, прошедшего стадию гидроочистки, с катализатором на основе ZSM-12, BETA, L, SAPO-11, модифицированного металлами II, VI и VIII групп Периодической системы позволяет достичь максимального выхода изомеров C<sub>5+</sub> 64,9% масс. К сожалению, авторы не приводят данные о низкотемпературных характеристиках получаемого продукта.

В работе [75] разработан способ проведения гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов с числом углерода C<sub>20-100</sub> на бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе на основе ультрастабильного цеолита Y и активного металлического компонента (Pt, Pd). Процесс проводят в диапазоне температур от 200 до 350 °С, давлении водорода в диапазоне от 0,5 до 8,0 МПа и объемной скорости подачи жидкого сырья от 0,1 до 5,0 ч<sup>-1</sup> с получением среднего дистиллята с цетановым числом порядка 75. Однако, данный метод применим только для твердых парафинов, полученных

синтезом Фишера-Тропша, и не подходит для гидроизомеризации средних нефтяных дистиллятов. Кроме того, получаемый по описанному способу продукт имеет температуру застывания (от минус 27 до минус 28 °С) с выходом конечного продукта 55% масс.

Авторы работы [76] предлагают процесс гидроизомеризации дизельных дистиллятов на бифункциональном катализаторе, носитель которого состоит из влажной смеси цеолитов со связующим –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Смесь цеолитов содержит от 83,0 до 87,5% масс. цеолита структурного типа пентасил с модулем от 55 до 70 и от 12,5 до 17,0% масс. цеолита типа USY с модулем от 12 до 55. Процесс гидроизомеризации дизельных дистиллятов осуществляют при следующих значениях параметров: температуре в диапазоне от 250 до 400 °С, давлении от 2,0 до 7,0 МПа, объемной скорости подачи сырья от 1,0 до 7,0 ч<sup>-1</sup>, при соотношении  $\text{H}_2$ /сырье от 600 до 1200  $\text{нм}^3/\text{м}^3$ . При гидроизомеризации дизельного дистиллята с предельной температурой фильтруемости минус 12 °С и цетановым числом 49,0 выход конечных продуктов достигает до 94,1% масс. Получаемые продукты имеют предельную температуру фильтруемости от минус 44 до минус 26 °С и цетановое число от 46,5 до 49,6.

В работе [77] описан способ получения катализатора, содержащего цеолит Beta, оксид алюминия и Pt для гидроизомеризации n-парафинов. Процесс гидроизомеризации на нем проводят при давлении 2,86 МПа, при температуре в диапазоне от 330 до 370 °С, расходе сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 356 л/л. Однако, недостатком данного катализатора и процесса в целом является низкий выход целевого продукта. К сожалению, авторы не приводят данные о низкотемпературных характеристиках получаемого продукта.

Известен способ гидроизомеризации n-парафинов дизельного топлива и катализатор на основе Pd/ZSM-48 [72], согласно которому процесс проводят в диапазоне температур от 200 до 475 °С, давлении от 0,1 до 20,0 МПа, расходе сырья от 0,1 до 20,0 ч<sup>-1</sup>, отношении  $\text{H}_2$ /сырье от 50 до 1000  $\text{м}^3/\text{м}^3$ . Получаемый продукт имеет температуру застывания ниже минус 30 °С и его выход не превышает 72%.

В работе [78] катализатор содержит в качестве основных компонентов цеолит ZSM-23 и палладий. Парафинсодержащее сырье с концом кипения не более 360 °С подвергают гидроизомеризации при температуре от 320 до 340 °С, давлении от 25 до 65 атм, объемной скорости подачи сырья от 2 до 6 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении Н<sub>2</sub>/сырье от 200 до 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В указанных условиях выход целевой фракции с температурой застывания минус 42 °С составляет порядка 90%.

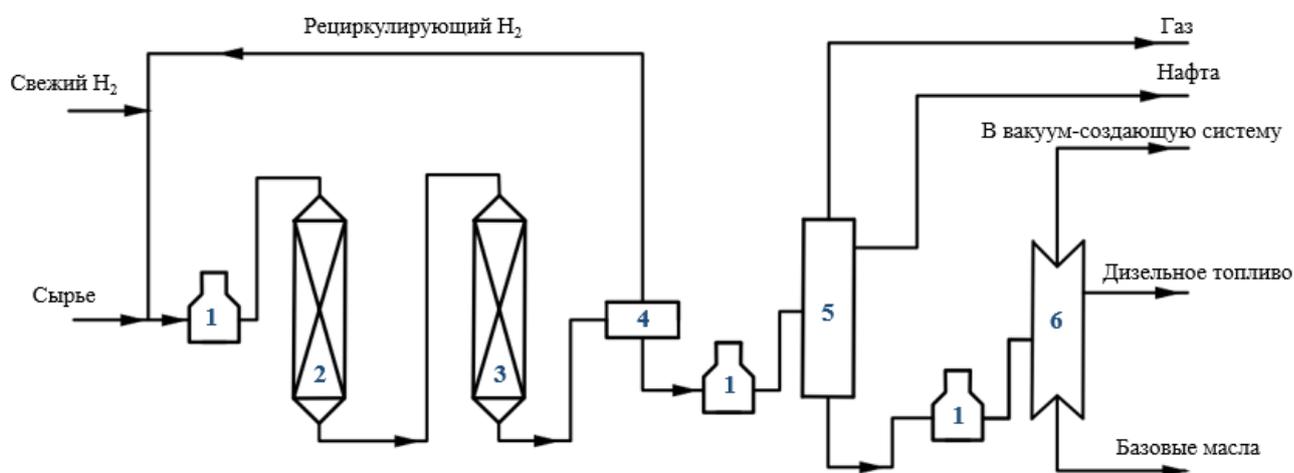
Таким образом, на сегодняшний день не разработаны методы получения низкозастывающих дизельных топлив с температурой фильтруемости минус 22 °С и ниже гидроизомеризацией дизельной парафинсодержащей фракции на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах с и выходом более 95%.

### **1.5 Промышленные процессы гидроизомеризации n-парафинов на цеолитсодержащих катализаторах**

В России процесс гидроизомеризации средних дистиллятов с целью производства высококачественных и низкозастывающих продуктов представлена лишь на некоторых нефтеперерабатывающих заводах. Так, в июле 2020 года на Московском нефтеперерабатывающем заводе Газпром нефти был запущен комплекс переработки нефти, который включает гидроочистку дизельного топлива с блоком изодепарафинизации [88]. В 2023 г. Татнефть только предполагает запустить установку по производству арктического дизельного топлива на базе импортного катализатора, однако, ведутся исследования по разработке отечественного катализатора процесса гидроизомеризации дизельных фракций [88].

Промышленно реализованные и разрабатываемые технологии гидроизомеризации дизельных дистиллятов обеспечивают депрессию значений низкотемпературных свойств топлива (температуры помутнения, застывания) на уровне от 20 до 60 °С при выходе целевого продукта не более 90% масс. [89]

Большее промышленное распространение получил процесс гидроизомеризации масляных фракций для производства базовых смазочных материалов. Промышленный процесс гидроизомеризации масляных фракций впервые был реализован компанией Chevron на катализаторе ISODEWAXING® на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 [90]. Данная технология позволяет селективно и с высоким выходом превращать n-парафины в изомеры, вместо их расщепления, и значительно улучшает низкотемпературные свойства продуктов (температура застывания, предельная температура фильтруемости и др.) [91]. В качестве побочных продуктов в процессе гидроизомеризации образуются ценные средние дистилляты, которые могут быть использованы в качестве компонентов реактивного и дизельного топлив.



*1 – печь; 2 – реактор гидроизомеризации; 3- реактор каталитического гидрирования непредельных соединений; 4- блок выделения водородсодержащего газа; 5- отпарная колонна; 6 – вакуумная колонна*

Рисунок 1.7 - Принципиальная технологическая схема процесса ISODEWAXING фирмы Chevron

Сырье по технологии ISODEWAXING подвергается переработке при температуре процесса от 300 до 400 °С, давлении от 1,4 до 20,0 МПа, объемной

скорости подачи сырья от 0,2 до 10,0 ч<sup>-1</sup>, соотношении H<sub>2</sub>/сырье от 1000:1 до 1500:1 нл/л. В качестве побочных продуктов образуются углеводородный газ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), бензиновая фракция и в большем количестве – средние дистилляты [5, 93].

Следует отметить, что при увеличении количества n-парафинов в сырье снижается выход базовых масел в результате их гидрокрекинга. Однако в процессе гидроизомеризации выход уменьшается в меньшей степени, чем в процессах сольвентной и каталитической депарафинизации. Следовательно, процесс гидроизомеризации наиболее предпочтителен при переработке высокопарафинистого сырья. С момента ввода в эксплуатацию процесса ISODEWAXING было разработано уже 4 поколения катализаторов [5, 92-93].

В 1997 близкий по технологическому оформлению и химизму процесс был предложен фирмой Mobil - процесс Mobil Selective Dewaxing (MSDW) [3, 5, 91]. Катализатор процесса MSDW содержит в своем составе благородный металл, что обуславливает повышенные требования к качеству перерабатываемого сырья по содержанию соединений серы и азота. На сегодняшний день фирмой ExxonMobil предлагает второе поколение катализаторов процесса MSDW. Следует отметить, что в процессе гидроизомеризации вырабатываются базовые масла с более высокими значениями индекса вязкости, с меньшей летучестью и лучшими показателями стойкости к окислению [3, 5, 91].

В КНР нефтеперерабатывающие компании Sinopec и Petrochine использовали технологии Chevron на катализаторе ISODEWAXING. Однако, на сегодняшний день научно-исследовательский институт нефти и нефтехимии им. Фишуна (FIPUN) Sinopec разработал серию катализаторов FIDW (Fushun Isodewaxing) для собственного процесса гидроизомеризации (FHI), который применяется на нескольких нефтеперерабатывающих заводах. В этом процессе остаток гидрокрекинга, гидроочищенные вакуумные газойли и газойли из деасфальтированных вакуумных остатков могут использоваться в качестве сырья для производства базовых масел с высоким индексом вязкости [87]. При использовании вышеупомянутой технологии выход базовых масел может достигать 90% [93].

В процессе ГНІ в качестве сырья используется прямогонная или вторичная дизельная фракция. В процессе ГНІ удаляется сера и азот, снижается содержание ароматических и полиароматических соединений, а также одновременно проводится гидрокрекинг тяжелого дистиллята. При этом образуются продукты с высокой температурой кристаллизации, более низкой плотностью и улучшенным цетановым числом [93].

Процесс ГНІ является достаточно гибким в работе. Изменяя условия процесса, можно контролировать состав продукта. Процесс ГНІ обычно осуществляют при давлении от 6,0 до 18,0 МПа, LHSV от 0,8 до 2,0 ч<sup>-1</sup>, температуры реакции от 340 до 430 °С и отношения H<sub>2</sub> / сырьё от 400 до 1200 моль [93]. По сравнению с исходным сырьём продукты имеют не только более низкое значение плотности, температуры замерзания, но и пониженное содержание серы, азота, ароматических соединений, нафтена, парафинов, а также заметно увеличивается значение цетанового числа. Катализатор является регенируемым, продолжительность жизни не менее 108 месяцев, при первичном цикле не менее 36 месяцев [94].

Для производства высококачественных масел в РФ эксплуатируются установки гидроизомеризации парафинсодержащего сырья (нефтяного гача). Так, например на установке Волгоградского НПЗ мощностью 75,2 тыс.тонн в год осуществляется гидроизомеризация н-парафинов в адиабатическом реакторе с аксиальным вводом сырья. В качестве каталитических систем процесса гидроизомеризации н-парафинов используются импортные катализаторы компании Chevron (ICR-408, ICR-424 или ICR-432). Процесс осуществляется при температуре от 330 до 400 °С, давлении от 4,9 до 5,1 МПа, скорости подачи сырья от 0,5 до 1,5 ч<sup>-1</sup>, при расходе водорода порядка от 0,5 до 1,0% масс. [5]. Основной проблемой при эксплуатации установки является снижение активности и дезактивация катализатора вследствие отравления каталитическими ядами – серо- и азотсодержащими соединениями и влагой. Возможным решением проблемы может стать улучшение эффективности работы катализатора (улучшение транспортной системы пор, повышение стабильности работы катализатора) [91].

Как уже отмечалось ранее, катализаторы гидроизомеризации содержат благородные металлы, поэтому требуется подготовка сырья перед гидроизомеризацией методами гидрообессеривания [91].

При создании эффективной каталитической системы для гидроизомеризации *n*-алканов  $C_{16+}$  и выше перед исследователями стоит две основные задачи: 1) создание активных каталитических центров в селективной гидроизомеризации *n*-алканов с выходом продуктов изомеризации ~90-99%; 2) создание развитой транспортной системы пор с целью подавления образования побочных реакций (крекинг, олигомеризация, закоксовывание катализатора). К сожалению, несмотря на большое количество исследований проблема создания эффективной каталитической системы до сих пор остается актуальной.

### **Выводы по главе 1**

Материалы, представленные в данном литературном обзоре, свидетельствуют о высокой значимости процесса гидроизомеризации *n*-парафинов для производства высококачественных низкозастывающих дизельных топлив и смазочных масел. Процесс гидроизомеризации на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах уже используется в промышленности и, несомненно, будет развиваться, в первую очередь, в направлении создания более эффективных каталитических систем, обеспечивающих выход продукта гидроизомеризации *n*-парафинов дизельной фракции не менее 80%.

Показано [3,5-6,8-9,17-18,20-21,24-25,29], что наибольшее влияние на результаты гидроизомеризации в условиях высокой гидрирующей-дегидрирующей активности катализатора оказывает природа кислотного носителя. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с одномерной канальной структурой являются наиболее перспективными материалами для разработки бифункционального катализатора процесса гидроизомеризации *n*-парафинов. Молекулярное сито SAPO-11 характеризуется наличием кислотных

центров умеренной силы (энергия сродства к протону РА 1190-1210 кДж/моль) и одномерной пористой структуры носителя с входными окнами размером 0.40\*0.65 нм, обеспечивающими доступность каталитически активных центров только для нормальных парафинов.

Проведенный анализ литературы показал, что традиционные технологии приготовления цеолитсодержащих катализаторов нефтепереработки и нефтехимии включают следующие стадии [47-49,59,61,62,91]:

- синтез высокодисперсных цеолитов требуемого структурного типа; конструирование в них требуемых каталитически активных центров за счет постсинтетических термохимических обработок и введения промоторов (промоторы могут вводиться в гранулы);
- последующая формовка в гранулы в смеси со связующим материалом, содержание которого составляет не менее 20%;
- сушка и прокалка.

В качестве второго компонента обычно используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Содержание связующего материала в катализаторе составляет от 20 до 30% масс. Однако микропористая структура традиционных цеолитов затрудняет процессы массопереноса реагирующих молекул и приводит к увеличению времени их пребывания в таких катализаторах, способствуя интенсивному протеканию побочных реакций, коксообразованию и быстрой дезактивации катализатора. Кроме того, частицы связующего материала могут затруднять доступ к внутренней поверхности части кристаллов цеолита.

В лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН разработан новый подход для синтеза гранулированных катализаторов на основе кислотных цеолитов Y и MOR высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [95-97]. Он предполагает на первом этапе кристаллизацию в растворе силиката натрия гранул, состоящих из порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата в цеолитные гранулы, представляющие единые сростки кристаллов. При содержании в исходных гранулах кристаллической фазы больше,

чем аморфного алюмосиликатного материала, на стадии последующей кристаллизации возникает сильное пересыщение по зародышам кристаллизации и формируются нанокристаллы размером от 20 до 300 нм, которые в дальнейшем срастаются между собой и исходными кристаллами (от 2 до 5 мкм). В результате формируется иерархическая пористая структура с объемом мезо – и макропор до  $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно [95-97]. Последующее регулирование кислотных свойств полученных цеолитных материалов осуществляется за счет декатионирования кристаллической решетки, а также условий постсинтетических обработок, включая промотирование соединениями благородных металлов. В полученных пористых материалах концентрация адсорбционных и каталитически активных центров выше, чем в гранулах традиционных каталитических систем, в которых цеолит сформован со связующим материалом. При этом гранулы значительно прочнее [98-105].

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с одномерной канальной структурой являются перспективными материалами для разработки бифункционального катализатора процесса гидроизомеризации n-парафинов в дизельных фракциях. Молекулярное сито SAPO-11 характеризуется наличием кислотных центров умеренной силы (энергия сродства к протону PA 1190-1210 кДж/моль) и одномерной пористой структуры носителя с входными окнами размером  $0,40 \times 0,65 \text{ нм}$ , обеспечивающими доступность каталитически активных центров только для нормальных парафинов. Однако микропористая структура молекулярного сита SAPO-11 затрудняет процессы массопереноса реагирующих молекул и приводит к увеличению времени их пребывания в пористой структуре цеолитсодержащих катализаторов, способствуя интенсивному протеканию побочных реакций, коксообразованию и дезактивации катализатора. Проведенный анализ литературы показал, что на момент начала наших исследований было опубликовано значительное количество работ, посвященных синтезу молекулярного сита SAPO-11. В то же время вопросы, связанные с разработкой перспективных для практической реализации способов синтеза молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой

чистоты с иерархической пористой структурой, а также последующего создания на его основе новых каталитических систем остаются, по-прежнему, актуальными. Поэтому **целью** данной работы является разработка перспективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации n-парафинов в дизельном топливе.

Для достижения сформулированной цели решались следующие **основные задачи**:

- изучение влияния условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11;

- выяснение зависимости морфологии и пористой структуры образцов  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 от природы источника алюминия и условий кристаллизации;

- разработка перспективных для практической реализации способов их синтеза порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;

- разработка способа синтеза гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с микро, мезо- и макропористой структурой (SAPO-11ммм);

- синтез и исследование каталитических свойств в гидроизомеризации нормальных парафинов  $C_{16+}$  платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, различной кислотности и характеристиками пористой структуры.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Методики приготовления молекулярных сит и катализаторов

*Приготовление порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$ , SAPO-11.* Синтез всех образцов для исследования осуществлен на базе Института нефтехимии и катализа ИНК УФИЦ РАН (г. Уфа). Получение микропористых порошкообразных алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов проводили с помощью гидротермального синтеза из реакционного геля следующего состава: 1,0  $Al_2O_3$ : 1,0  $P_2O_5$ : 0-0,6  $SiO_2$ : 1,0 ДПА: 50  $H_2O$ . В качестве источника фосфора использовали ортофосфорную кислоту (85%,  $H_3PO_4$ , Реахим), в качестве источника алюминия - псевдобемит (74,8% Pural SB1, Sasol Germany, GmbH), бемит (81%  $Al_2O_3$ , ООО ИСХЗК), изопророксид алюминия ( $(C_3H_7O)_3Al$ , Aldrich), а в качестве источника кремния - коллоидный оксид кремния LUDOX AS-40 (40%,  $SiO_2$ , Aldrich). Структурно-направляющим агентом образования микропористой структуры выступал ди-н-пропиламин (99%, ДПА, Acros Organics). Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Алюмофосфатные гели готовили следующим образом: к ортофосфорной кислоте приливали необходимое количество дистиллированной воды, после чего смесь перемешивали в течение 1 часа. Затем к полученному раствору добавляли необходимое количество источника алюминия и темплата, после чего полученную смесь перемешивали еще в течение 1 часа. Для изучения влияния стадии выдержки на результаты кристаллизации алюмофосфатного геля некоторые образцы выдерживали в герметичном резервуаре при температурах 25 и 90 °С.

Силикоалюмофосфатные гели готовили следующим образом: к ортофосфорной кислоте приливали необходимое количество дистиллированной воды, после чего смесь перемешивали в течение 1 часа. Затем к полученному раствору добавляли необходимое количество источника алюминия, темплата и источника кремния с интенсивным перемешиванием смеси в течение 1 часа после

добавления каждого компонента. Для изучения влияния стадии выдержки силикоалюмофосфатного геля на результаты кристаллизации некоторые образцы выдерживали в герметичном резервуаре при температурах 25 и 90 °С.

Полученные алюмофосфатные и силикоалюмофосфатные гели подвергали кристаллизации при температуре 200 °С в течение 48 часов в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым вкладышем (Рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Автоклавы из нержавеющей стали со специальным фторопластовым вкладышем

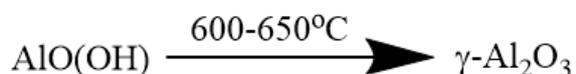
Продукт кристаллизации отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 12 часов. Для удаления темплата из пористого пространства образцов проводили термообработку образцов алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов в муфельной печи в токе воздуха при 600 °С в течение от 4 до 6 часов. Для исследования физико-химических свойств приготовленных

образцов использовали как темплатные, так и прокаленные формы образцов микропористых материалов.

### ***Приготовление гранулированных носителей со связующим материалом***

Для приготовления гранулированных носителей катализаторов гидроизомеризации н-парафинов использовали порошкообразный цеолит SAPO-11, приготовленный с использованием изопропоксида алюминия в качестве источника алюминия и с содержанием кремния 4% масс. В качестве связующего материала использовали псевдобемит  $\text{AlO}(\text{OH})$  марки Pural SB1, произведенный компанией Sasol Germany GmbH. Содержание цеолита в грануле составляло 70% масс.

Для приготовления гранул расчетное количество порошка цеолита смешивали с необходимым количеством псевдобемита и растирали в ступке до однородности. Смесь увлажняли и перемешивали до образования однородной массы. Полученную пасту формовали с использованием лабораторного экструдера (диаметр фильеры 2,0 мм) в гранулы. Сформованный экструдат подвергали термообработке в среде воздуха при температуре от 120 до 150 °С в течение 3 часов и при температуре от 600 до 650 °С в течение 6 часов. Во время термообработки удалялся темплат из пор SAPO-11 и протекали следующие превращения:



Для каталитических испытаний методике гранулы дробили и отсеивали фракцию от 1,6 до 1,8 мм.

### ***Приготовление силикоалюмофосфата SAPO-11мм***

Гранулы готовили смешением порошкообразного силикоалюмофосфата SAPO-11 с временным связующим материалом, в качестве которого использовали силикоалюмофосфатный гель геля следующего состава: 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1,0  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0-0,6  $\text{SiO}_2$ : 1,0 ДПА:50  $\text{H}_2\text{O}$ . Содержание SAPO-11 и геля составляло 70% и 30% масс., соответственно. Полученную смесь увлажняли и формовали с помощью экструдера в гранулы диаметром от 1,6 до 1,8 мм и длиной от 5 до 10 мм. Гранулы

подвергали термообработке при 60 °С в течение от 16 до 24 часов и 450 °С в течение от 4 до 6 часов. Далее связующее обозначали как SAPO(CB), а гранулы с ним – SAPO-11CB.

Для получения молекулярного сита SAPO-11мм просушенные гранулы SAPO-11CB подвергали гидротермальной кристаллизации в диапазоне температур от 195 до 205 °С в течение 48 часов с массовым соотношением гранулы/вода ~ 1/2.

Полученные кристаллические гранулы SAPO-11мм промывали дистиллированной водой и сушили при температуре от 85 до 95 °С в течение 24 часов. Гранулы силикоалюмофосфата SAPO-11 высокой степени кристалличности были обозначены как SAPO-11мм.

Принципиальная схема получения гранулированного силикоалюмофосфата SAPO-11мм представлена на Рисунке 2.2.

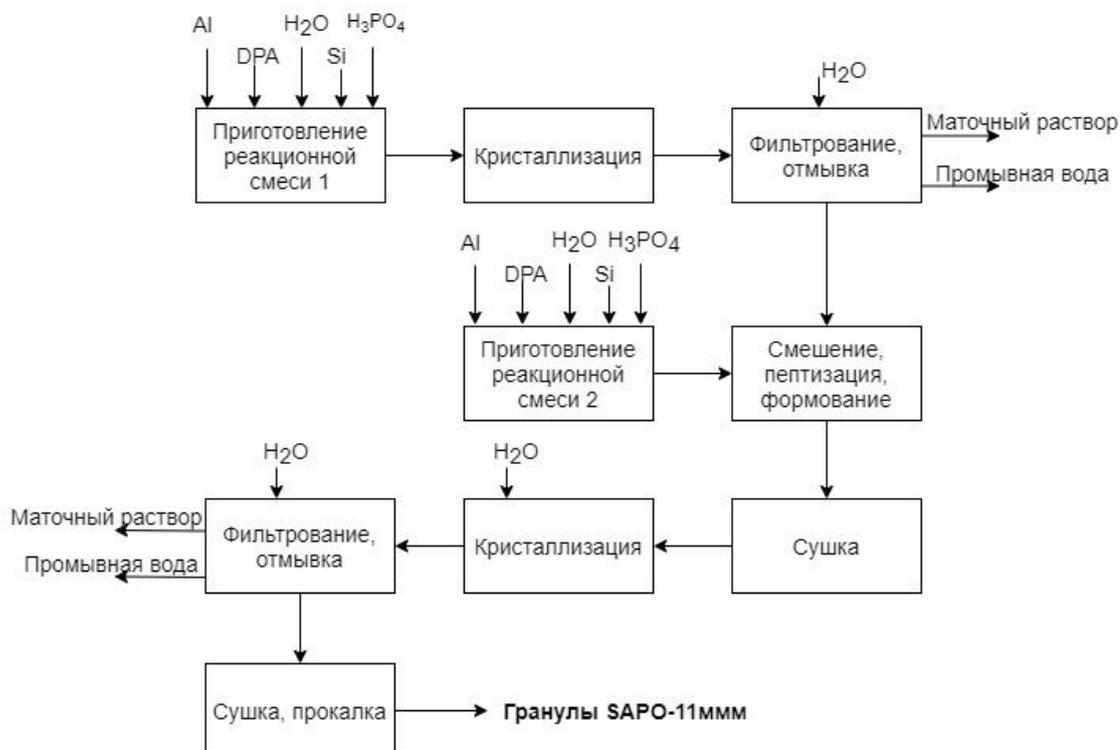


Рисунок 2.2 –Принципиальная схема получения гранулированного силикоалюмофосфата SAPO-11мм

### **Приготовление бифункциональных катализаторов**

Бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы готовили пропиткой по водопоглощению гранул фракции от 1,6 до 1,8 мм расчетным количеством водного раствора гексахлороплатината водорода  $H_2[PtCl_6]$  из расчета 0,5% от массы носителя. После пропитки образцы подвергали термообработке в среде воздуха при температуре 60 °С в течение 24 часов и в диапазоне температур от 600 до 650 °С в течение 4 часов.

До начала каталитических экспериментов катализатор восстанавливали в реакторе в токе водорода при 400 °С в течение двух часов.

## **2.2 Методики исследования физико-химических свойств алюмофосфата $AlPO_4-11$ и силикоалюмофосфата SAPO-11**

**Химический состав** образцов полученных материалов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 720/900HS («Shimadzu», Япония).

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** образцов полученных материалов проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном  $CuK_{\alpha}$  излучении в области углов  $2\theta$  от 3 до 80° с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 2 с. Абсолютную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пиков к площади гало. Рентгенофазовый анализ проводили в программе PDXL сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2.

**Координационное окружение атомов алюминия и фосфора** образцов полученных материалов оценивали по спектрам ВМУ ЯМР  $^{27}Al$  и  $^{31}P$ . Спектры получали на ЯМР - спектрометре Avance - 400 «Bruker» в условиях одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом (~7КГц) в роторах из диоксида циркония (Ø 4мм). Частота Лармора – 104 МГц ( $^{27}Al$ ), 162 МГц ( $^{31}P$ ), длительность импульса  $\pi/2$  - 2µс ( $^{31}P$ ), 2,5 µс ( $^{27}Al$ ).

Часть спектров MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  были записаны на ЯМР спектрометре Varian Infinity Plus 300 WB (США) при работе в магнитном поле силой  $7,1\text{T}^{15}$ . Для получения спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  использовался 7,5-мм MAS ротор Chemagnetics со скоростью вращения 4,0 кГц. Спектры атомов кремния были записаны на резонансной частоте 59,5624998 МГц.

**Морфология и размер кристаллов** полученных образцов полученных материалов была исследована сканирующей электронной микроскопией на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Перед съёмкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты.

**Равновесные адсорбционные емкости цеолитов** по парам воды, бензола, или н-гептана измеряли эксикаторным методом, основанном на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата в стандартных условиях испытания (при температуре от 20 до 25 °С,  $P/P_0$  от 0,7 до 0,8). Навеску образца массой от 0,2 до 0,3 г дегидратировали в муфеле при температуре от 400 до 450 °С в течение от 2 до 3 часов, помещали в эксикатор, в котором поддерживали определённую влажность воздушной среды. Образец выдерживали в течение 18 часов до полного его насыщения. Статическую адсорбционную ёмкость по сконденсированным парам адсорбата (воды, бензола или н-гептана) рассчитывали по формуле:

$$A_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{нав.}} \cdot d_4^{20}, \quad (2.1)$$

где  $m_{нав.}$  – масса навески прокаленного образца, г;

$m_{H_2O}$  – масса поглощённой воды (или бензола, или н-гептана), г;

$d_4^{20}$  – относительная плотность адсорбата (воды, бензола или н-гептана),  $\text{см}^3/\text{г}$ ;

Расхождение между результатами параллельных определений не превышало значения  $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ .

**Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД- $\text{NH}_3$ ).**

Образец катализатора массой около  $0,2 \text{ г}$  взвешивали и помещали в стеклянный реактор (слой примерно  $4 \text{ мм}$ ), тренировали в течение  $2 \text{ часов}$  в потоке газа-носителя (гелия) при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  при расходе газа-носителя -  $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ . После чего образец охлаждали до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в токе гелия и насыщали аммиаком в смеси с гелием в течение  $20 \text{ мин}$ . Смесь аммиака и гелия получали, пропуская инертный газ через раствор концентрированного аммиака при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , очищали от оксида углерода и влаги в двух последовательно установленных осушителях. Осушители были заполнены гидроксидом калия. Остаточную влагу вымораживали в ловушке, которую охлаждали смесью льда и соли, помещенной в сосуд Дьюара. Расход газового потока регулировали по реометру, установленному перед реактором. Он составлял не менее  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ . После насыщения исследуемого образца аммиаком при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  проводили десорбцию его физически адсорбированной части в течение  $2,5 \text{ часов}$ . Затем осуществляли ТПД аммиака в интервале температур от  $100$  до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  при скорости подъема температуры в печи  $10 \text{ град}/\text{мин}$ . Температуру в зоне катализатора регистрировали термопарой. Десорбирующийся аммиак улавливали в мерный стакан с  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и спиртовым раствором индикатора - фенолфталеина. Отбор пробы осуществляли через каждые  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем отобранные пробы растворенного аммиака титровали  $0,01\text{N}$  раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания раствора. Кислотность катализатора рассчитывали по следующим формулам:

$$X_i = \frac{V_i \cdot 0.01}{m \cdot 1000} (\text{моль}/\text{г}), \quad (2.2)$$

или

$$X_i = \frac{V_i \cdot 10}{m} \text{ (мкмоль/г)}, \quad (2.3)$$

где выбрана :  $X_i$  - кислотность катализатора при  $i$ -той температуре измерения;

$V_i$  - объем 0,01N раствора HCl, пошедшего на титрование пробы при  $i$ -той температуре, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса катализатора, взятого на анализ, г .

Сумма измерений  $X_i$  в температурном интервале от 150 до 350 °С соответствует количеству « слабых » кислотных центров.

Сумма измерений  $X_i$  в температурном интервале от 400 до 550 °С соответствует количеству « сильных » кислотных центров.

**Определение типа кислотности катализаторов с ИК-спектрометрией с пиридином.** Для проведения эксперимента определённое количество измельченного образца катализатора спрессовывали при давлении от 4000 до 5000 кг в таблетку диаметром 13 мм. Далее её помещали в специальную кювету с прозрачными стёклами из селенида цинка и вакуумировали в течение 15 мин при температуре от 350 до 380 °С. Затем кювету охлаждали до 150 °С ( $\pm 10$  °С) и снимали фоновый спектр таблетки катализатора. Затем проводили сорбцию пиридина в течение 20 мин, в качестве газа-носителя применяли гелий, который барботировал через слой пиридина в отдельном сосуде. Подачу гелия перекрывали, кювету вакуумировали в течение 15 минут при 150 °С ( $\pm 10$  °С), затем снимали спектр сорбированного пиридина. Далее, при необходимости, кювету с образцом нагревали до 250 °С ( $\pm 10$  °С), параллельно вакуумируя, и выдерживали 15 мин. Затем кювету охлаждали до 150 °С ( $\pm 10$  °С) и снимали ИК-спектр остаточного сорбированного пиридина. Далее последовательность действий, при необходимости, повторяли, а кювета нагревалась до 350 °С.

Для пересчёта интегральных интенсивностей полос поглощения в значения концентрации сорбированного пиридина на Льюисовские и Брентстедовские кислотные центры (ЛКЦ и БКЦ) использовалась формула:

$$C_{\text{pyr}} = \frac{IA \cdot S}{\varepsilon \cdot W} \quad (2.4)$$

где  $IA(L)$  - интегральная интенсивность полосы поглощения, соответствующая молекулам пиридина, сорбированным на ЛКЦ или БКЦ,  $\text{см}^{-1}$ ;

$S$  - площадь таблетки катализатора в приближении круглой или овальной формы,  $\text{см}^2$ ;

$W$  - масса таблетки катализатора, мг;

$\varepsilon$  - интегральный молярный коэффициент экстинкции (для пиридина на ЛКЦ = 2,22  $\text{см}/\text{мкмоль}$ , для пиридина на БКЦ = 1,67  $\text{см}/\text{мкмоль}$ ).

**Характеристики пористой структуры** носителей образцов полученных материалов определяли методом низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e и ртутной порометрии на порозиметре Carlo Erba Porosimeter-2000. Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводили с использованием одно- и многоточечного метода БЭТ в диапазоне относительных давлений от 0,05 до 0,22. Объем и средний размер пор были определены из изотермы адсорбции-десорбции с использованием модели ВЈН (Barett-Joyner-Halenda) при относительном давлении  $P/P_0 = 0,99$ , объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t-plot Хэлси.

Измерение **механической прочности** полученных гранулированных образцов проводили по методике Bulk Crushing Strength SHELL SMS-1471.

Образец цеолита подвергали сушке при 300 °С в течение 1 часа с последующим его просеиванием на сите с отверстием 420 мкм и отбором 20  $\text{см}^3$  и помещением в ячейку. С помощью поршня ступенями по три минуты увеличивали нагрузку на катализатор. Пыль, полученная на различных стадиях давления, отделяли просеиванием и взвешивали. Частицы размером более 420 мкм рассчитывали как "пыль".

Насыпное сопротивление раздавливанию выражали в единицах давления, необходимого для получения 0,5 % пыли:

$$P(\text{МПа}) = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

где  $F$  – сила, приложенная к катализатору в Ньютонах, для получения 0,5 % пыли

$A$  – площадь поперечного сечения держателя образца, мм.

## 2.3 Каталитические испытания

### 2.3.1 Методики изучения каталитических свойств катализаторов в гидроизомеризации *n*-гексадекана

Каталитические испытания образцов бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов под давлением проводили на проточной установке, оборудованной изотермическим стальным реактором со стационарным слоем катализатора (Рисунок 2.3). Установка позволяла проводить гидроизомеризацию *n*-гексадекана при максимальном давлении до 10,0 МПа и максимальной температуре до 700 °С.

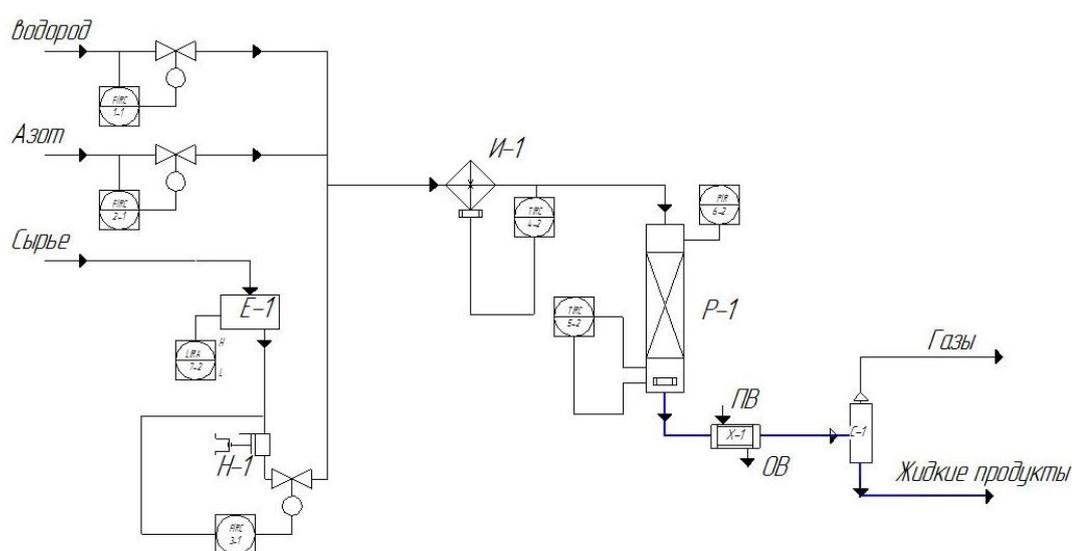
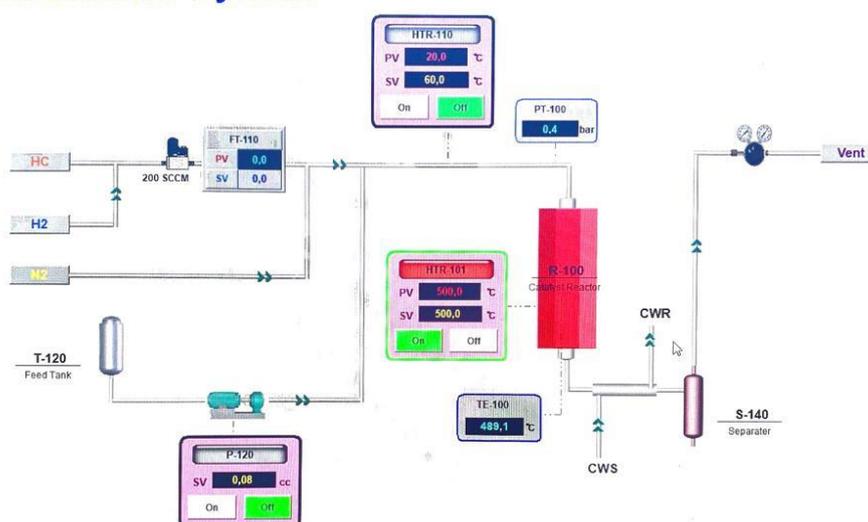


Рисунок 2.3—Принципиальная схема проточной лабораторной установки под давлением

Управление и контроль нагрева осуществляли с компьютера с помощью программы управления установкой (Рисунок 2.4).

### Tubular Reactor System



SEIN SEIN TNS Co., Ltd.

Рисунок 2.4—Рабочее окно программы управления каталитической установкой

Для проверки установки на герметичность, удаления остаточных соединений и поддержания давления в реакторном контуре использовали инертный газ – азот.

Водородный контур был оснащен регуляторами давления и расхода. Для обеспечения безопасности проведения процесса было предусмотрено ограничение по верхнему и нижнему пределу давления, при достижении значений которых подача газа прекращали.

Подачу сырья в реактор осуществляли с помощью жидкостного насоса из сырьевой емкости. Реактор представлял собой цилиндр с внутренним диаметров 12 мм, оснащенный нагревательным элементом, контролирующей и регулирующей термопарами, а также системой обратных клапанов.

Продукты процесса на выходе из реактора охлаждали в водяном холодильнике и разделяли на газовую и жидкую фазы в сепараторе высокого давления.

Гидроизомеризацию н-гексадекана осуществляли в трубчатом реакторе с загрузкой катализатора объемом 5 см<sup>3</sup> (3,54 г) разбавленного 5 см<sup>3</sup> кварцевой крошкой. Катализаторы подвергали восстановлению в токе водорода перед проведением каталитических испытаний.

Исследования проводили при давлении от 0,1 до 3,0 МПа в диапазоне температур от 250 до 350 °С при объёмной скорости подачи сырья (ОСПС) 1,0 ч<sup>-1</sup>. Продолжительность каждого опыта в непрерывном режиме работы составляла от 14 до 18 часов. Расход водорода составлял 2,5 нл/ч. В качестве исходного сырья использовали н-гексадекан (97% Реахим) без какой-либо предварительной очистки.

Продукты реакции анализировали на хроматографах HP-5890 или Agilent-6850 с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной хроматографической колонки HP-1 или аналогичной ей (60 м×250 мкм×1 мкм) с последующей компьютерной обработкой полученных результатов.

### **2.3.2 Методика изучения каталитических свойств катализаторов в гидроизомеризации дизельной фракции**

Гидроизомеризацию предварительно гидроочищенной дизельной фракции проводили на пилотной проточной установке для исследования каталитических процессов под давлением до 20,0 МПа и температуре до 600 °С (Рисунок 2.5) в реакторе со стационарным слоем катализатора проточного типа объемом 500 мл. Перед проведением каталитических испытаний катализаторы подвергали восстановлению в токе водорода.

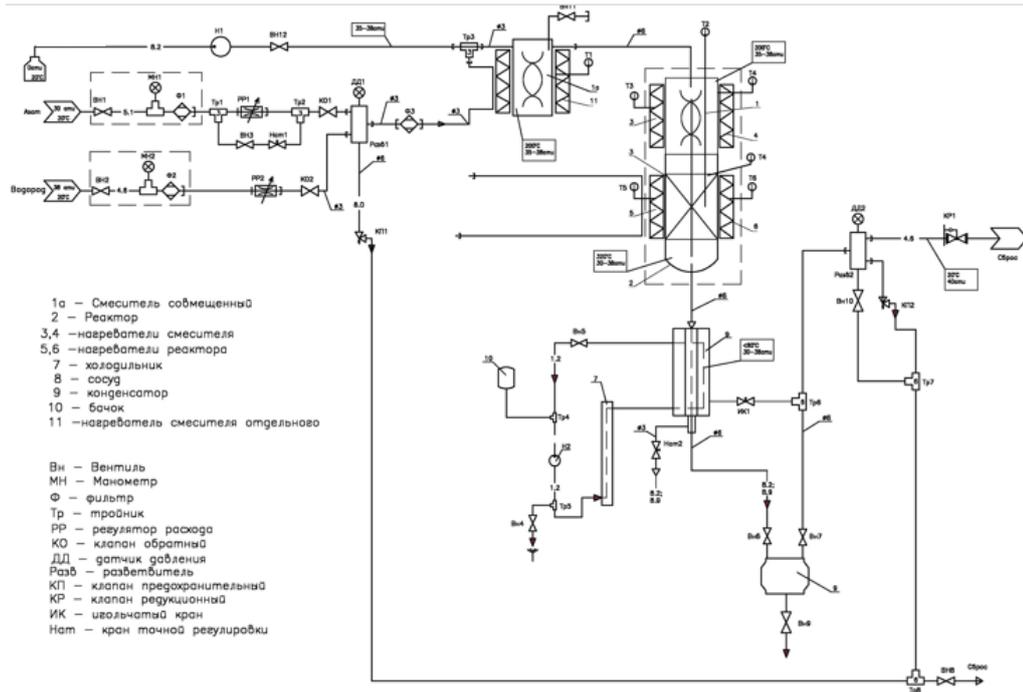


Рисунок 2.5 —Принципиальная схема пилотной проточной установки

В состав установки входили:

- Система формирования сырьевого потока, выполненной на базе плунжерного насоса. Исходную гидроочищенную дизельную фракцию (ДТ-фракция) хранили в двух канистрах, закрепленных на установке и соединяемых гибким фторопластовым капилляром с входом плунжерного насоса. Управление насосом, контроль параметров и неисправностей осуществляли с помощью программы управления, установленной на персональном компьютере. С выхода насоса ДТ-фракцию подавали в смеситель.
- Поток водорода, который формировался системой, включающей в себя соединенные последовательно входной запорный вентиль, тройник с закрепленным на нем манометром, предназначенным для контроля давления в линии водорода, фильтра очистки от механических частиц, электронного регулятора расхода, управляемого с помощью персонального компьютера и обратного клапана, исключающего попадание ДТ-фракции и катализатора в пропорциональный клапан регулятора расхода.

- Поток азота, который формировался системой, включающей в себя соединенные последовательно входной запорный вентиль, тройник с установленным на нем манометром, фильтр очистки от механических частиц, регулятор расхода газа, параллельно с которым были включены вентиль и натекагель, предназначенные для ускоренного напуска азота в установку и формирования рабочего давления на первой стадии работы установки. На выходе системы был установлен обратный клапан, исключающий попадание ДТ-фракции и катализатора в систему.

- Смеситель, выполненный в виде термостатированной теплоизолированной цилиндрической емкости, в которую подавали азот, водород и ДТ-фракцию. Азот, используемый для продувки и вытеснения воздуха из смесителя, удаляли через открытый вентиль, установленный на крышке смесителя.

- Реактор, который представлял собой отрезок трубы с фланцами на обоих концах, оснащенных крышками с подводными трубопроводами и уплотнительных прокладок, выполненных из алюминиевой фольги, граффлекса или латунной фольги, покрытой толстым слоем серебра. В реакторе имелся карман для термопары, расположенный коаксиально в камере реактора. Термопара была закреплена на фиксирующем кронштейне и могла передвигаться по высоте реактора. Нагрев и поддержание необходимой температуры в реакторе осуществляли двухзонной створчатой печью, состоящей из термостатированного секционного корпуса из нержавеющей стали, на котором закреплены четыре нагревателя и четыре термопары.

- Охлаждение смеси, выходящей из реактора, осуществляли конденсатором, снабженным рубашкой с хладагентом, циркуляция и охлаждение которого осуществлялся холодильной установкой, в состав которой входили насос, радиатор, вентиляторы, вентили слива и регулирования потока хладагента, а также расширительный бачок. Внутри цилиндрического объема конденсатора, по которому двигалась охлаждаемая смесь, была расположена спиральная вставка, за счет которой поток охлаждаемой смеси двигался по спирали, контактируя с охлаждаемыми внутренними стенками. В нижней части конденсатора была

выполнена полость, которая выполняет функции сепаратора, предварительно разделяющего потоки жидкости и газа и накопительной емкости объемом 5 мл, из которой через натекаТЕЛЬ осуществляли отбор проб для анализа и удаление некондиционного продукта в начальной стадии испытаний.

- Сепаратор-накопитель высокого давления, который представлял собой бак объемом 3 литра, на дне которого имеется вентиль для слива жидкости, а на крышке два вентиля, один из которых связан с конденсатором, а второй с системой сброса газа и автоматического поддержания давления в установке, выполненной в виде регулятора давления до себя. Контроль величины давления осуществляли преобразователем давления, цифровой сигнал которого передавался и отображался на экране компьютера.

Для обеспечения необходимого каталитического объёма сверху и снизу катализатора засыпали измельченный кварц с таким же размером частиц. После окончания подготовительных операций осуществляли продувку и опрессовку установки на рабочем давлении инертным газом – азотом.

При удовлетворительных результатах опрессовки давление азота понижали и заменяли азот на водород и проводили опрессовку на водороде не менее одного часа. Затем проводили необходимые пусковые операции (сушку, восстановление) и приступали к испытаниям катализаторов.

Для решения поставленных задач предусматривали определение показателей для исходного сырья (гидроочищенная дизельная фракция) и получаемых продуктов гидроизомеризации по следующим стандартным методикам:

- плотность ГОСТ 3900;
- фракционный состав ASTM D 2887;
- предельная температура температуры фильтруемости ГОСТ Р 54269;
- цетановое число ГОСТ 32508;
- содержание ароматических углеводородов по IP 391.

### ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СИНТЕЗА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11<sub>ммм</sub>

В литературном обзоре отмечалось, что в настоящее время для промышленных процессов гидроизомеризации *n*-парафинов дизельных и масляных фракций среди бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов наиболее перспективны каталитические системы на основе молекулярного сита SAPO-11. Следовательно, первой стадией приготовления указанных выше каталитических систем является синтез порошкообразного, а затем и гранулированного SAPO-11. В настоящее время разработаны различные способы приготовления указанного цеолитоподобного материала, однако на момент начала наших исследований в литературе отсутствовали сведения о перспективных для промышленного применения мелкодисперсного SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%, а также гранулированного SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Поэтому глава 3 посвящена решению следующих вопросов:

- выяснение влияния стадии низкотемпературной выдержки исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11;
- установление зависимости морфологии и пористой структуры образцов  $AlPO_4-11$  от природы используемого источника алюминия;
- исследование влияния содержания кремния на морфологию, дисперсность, характеристики пористой структуры и кислотность кристаллов порошкообразного SAPO-11
- разработка перспективных для практической реализации способы синтеза указанных выше материалов высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;
- разработка способа приготовления гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с микро, мезо- и макропористой структурой (SAPO-11<sub>ммм</sub>).

Ниже приведены полученные результаты.

### **3.1 Влияние стадии низкотемпературной выдержки исходного геля на результаты кристаллизации порошкообразных $\text{AlPO}_4$ -11 и SAPO-11**

#### **3.1.1. Кристаллизация порошкообразного $\text{AlPO}_4$ -11**

Из анализа литературного обзора следует, что при образовании силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 атомы кремния внедряются в нейтральную алюмофосфатную решетку, замещая при этом атомы алюминия или фосфора (реализация SM2 и SM2+SM3 механизма) [6]. Поэтому для разработки воспроизводимого способа синтеза SAPO-11 необходимо было предварительно научиться синтезировать молекулярное сито  $\text{AlPO}_4$ -11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Известно, что при синтезе алюмосиликатных цеолитов высокой степени кристалличности и фазовой чистоты важную роль играет низкотемпературная выдержка реакционной смеси. Мы предположили, что и для успешного синтеза молекулярного сита  $\text{AlPO}_4$ -11 она важна [107]. Алюмофосфатные гели исходного состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:1,0\text{P}_2\text{O}_5:1,0\text{ДПА}:50\text{H}_2\text{O}$ , которые подвергали стадии выдержки при температуре 25 и 90 °С обозначены как  $\text{AlPO}_4(25)$  и  $\text{AlPO}_4(90)$ , соответственно. Образцы алюмофосфатов, синтезированные из геля  $\text{AlPO}_4(25)$  обозначены как  $\text{AlPO}_4$ -11(25), из геля  $\text{AlPO}_4(90)$  –  $\text{AlPO}_4$ -11(90).

Из анализа результатов рентгенофлуоресцентной спектроскопии было установлено (Таблица 3.1), что независимо от условий приготовления алюмофосфатных гелей в конечных продуктах кристаллизации сохраняется соотношение атомов фосфора и алюминия, близкое к 1. Из результатов рентгенофазового анализа исходных гелей (Рисунок 3.1 а, б) видно, что для образца алюмофосфатного геля, выдержанного при 25 °С ( $\text{AlPO}_4(25)$ ) наблюдаются три фазы: фаза фосфата ди-н-пропиламина (40% об.), нерастворенного псевдобемита (40% об.) и аморфного алюмофосфата (20% об.).

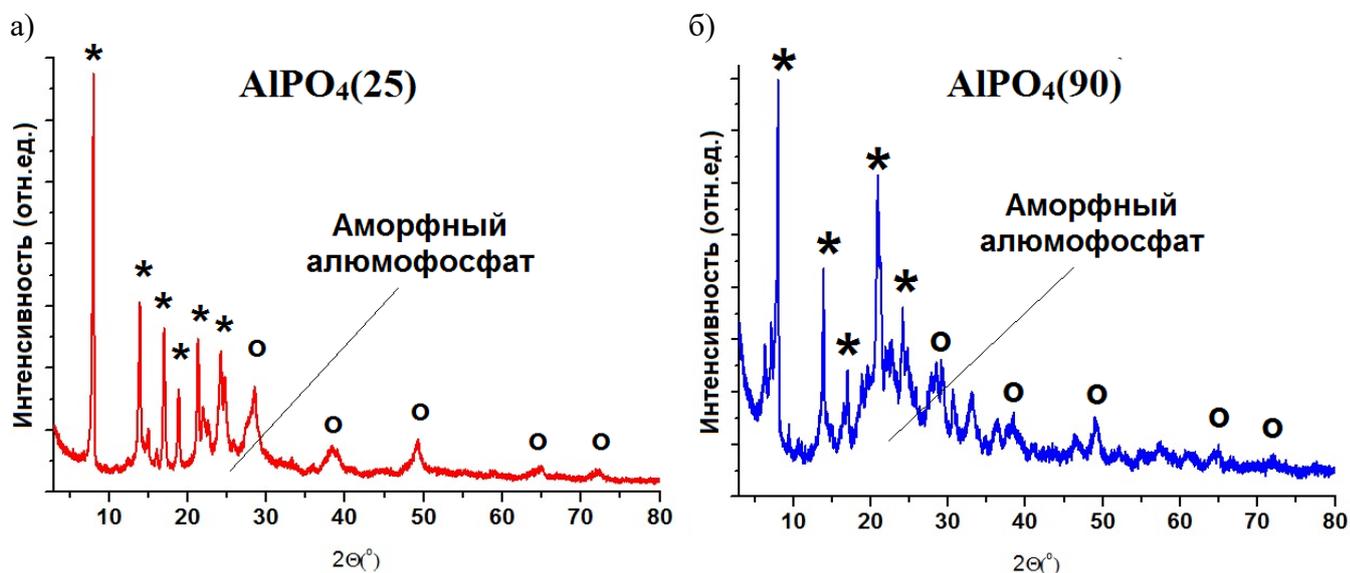
Выдержка алюмофосфатного геля при 90 °С (образец  $\text{AlPO}_4(90)$ ) приводит к значительному снижению содержания фазы фосфата ди-н-пропиламина до 20% об., а также снижению фазы псевдобемита до 10% об. при увеличении содержания аморфного алюмофосфата до 70% об. Полученные результаты объясняются тем, что при 90 °С фосфат ди-н-пропиламина взаимодействует с нерастворенным псевдобемитом с образованием аморфного алюмофосфата.

Таблица 3.1 - Химический и фазовый состав исходных алюмофосфатных гелей и кристаллических алюмофосфатов [107]

Образец	Химический состав	Фазовый состав, % об.	Степень кристалличности, % отн.
$\text{AlPO}_4(25)$	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.98}\text{O}_{3.98}$	фосфат ди-н-пропиламина (40) + аморфный алюмофосфат (20) + псевдобемит (40)	н/д
$\text{AlPO}_4(90)$	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.94}\text{O}_{4.01}$	фосфат ди-н-пропиламина (20) + аморфный алюмофосфат (70) + псевдобемит (10)	н/д
$\text{AlPO}_4\text{-11}(25)$	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{1.05}\text{O}_{3.98}$	алюмофосфат $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (94) + тридимит (4) + псевдобемит (1)	98
$\text{AlPO}_4\text{-11}(90)$	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.99}\text{O}_{3.99}$	алюмофосфат $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (100)	100

Из анализа результатов рентгенофлуоресцентной спектromетрии было установлено, что независимо от условий приготовления алюмофосфатных гелей в конечных продуктах кристаллизации сохраняется соотношение атомов фосфора и алюминия близкое к 1 (Таблица 3.1). При этом из данных результатов рентгенофазового анализа исходных гелей (Рисунок 3.1 а, б) мы видим, что для образца алюмофосфатного геля, выдержанного при 25 °С ( $\text{AlPO}_4(25)$ ) наблюдаются три фазы: фаза фосфата ди-н-пропиламина (40% об.), нерастворенного псевдобемита (40% об.) и аморфного алюмофосфата (20% об.). Выдержка алюмофосфатного геля при 90 °С (образец  $\text{AlPO}_4(90)$ ) приводит к значительному снижению содержания фазы фосфата ди-н-пропиламина до 20% об., а также снижению фазы псевдобемита до 10% об. при увеличении

содержания аморфного алюмофосфата до 70% об. Полученные результаты объясняются тем, что при 90 °С фосфат ди-н-пропиламина взаимодействует с нерастворенным псевдобемитом с образованием аморфного алюмофосфата.



Условные обозначения: \* - фосфат ди-н-пропиламина; o – псевдобемит

a – AIPO<sub>4</sub>(25); б – AIPO<sub>4</sub>(90)

Рисунок 3.1 - Рентгенограммы исходных алюмофосфатных гелей [107]

Из результатов рентгенофазового анализа продуктов кристаллизации гелей AIPO<sub>4</sub>(25) и AIPO<sub>4</sub>(90) (Рисунок 3.2 а, б) видно, что образец AIPO<sub>4</sub>-11(25) состоит трех фаз – основной фазы AIPO-11 (95% об.), фазы непористого тридимита (4% об.), фазы непрореагировавшего псевдобемита (1% об.) Выдержка алюмофосфатного геля при 90 °С позволяет кристаллизовать AIPO<sub>4</sub>-11 высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности ~ 100% при использовании в качестве источника алюминия псевдобемита.

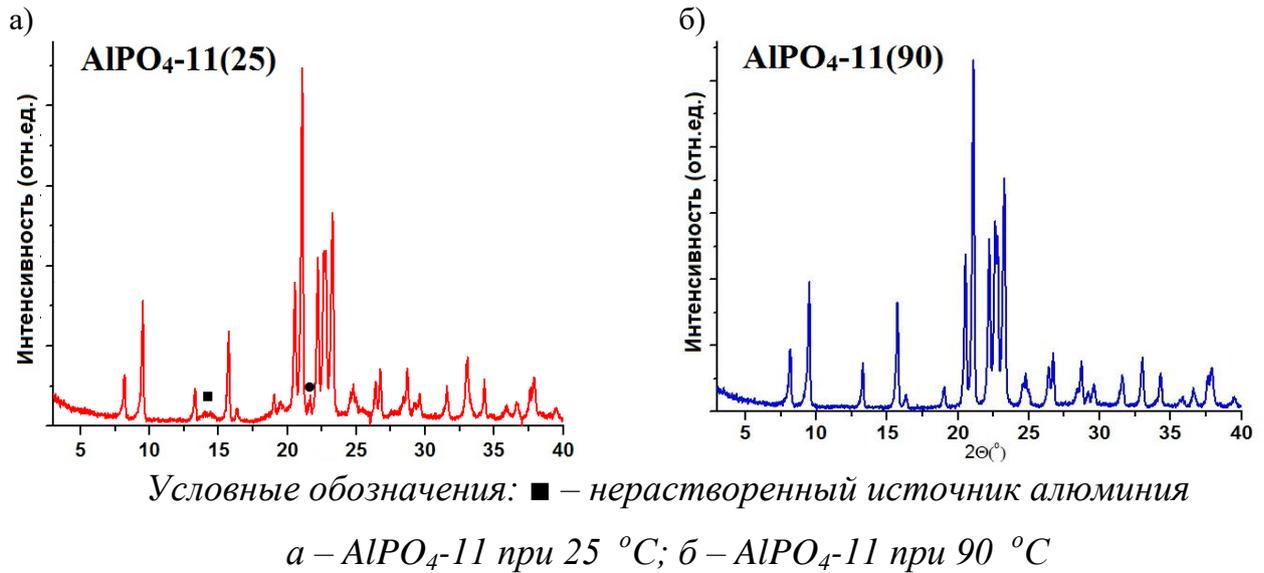
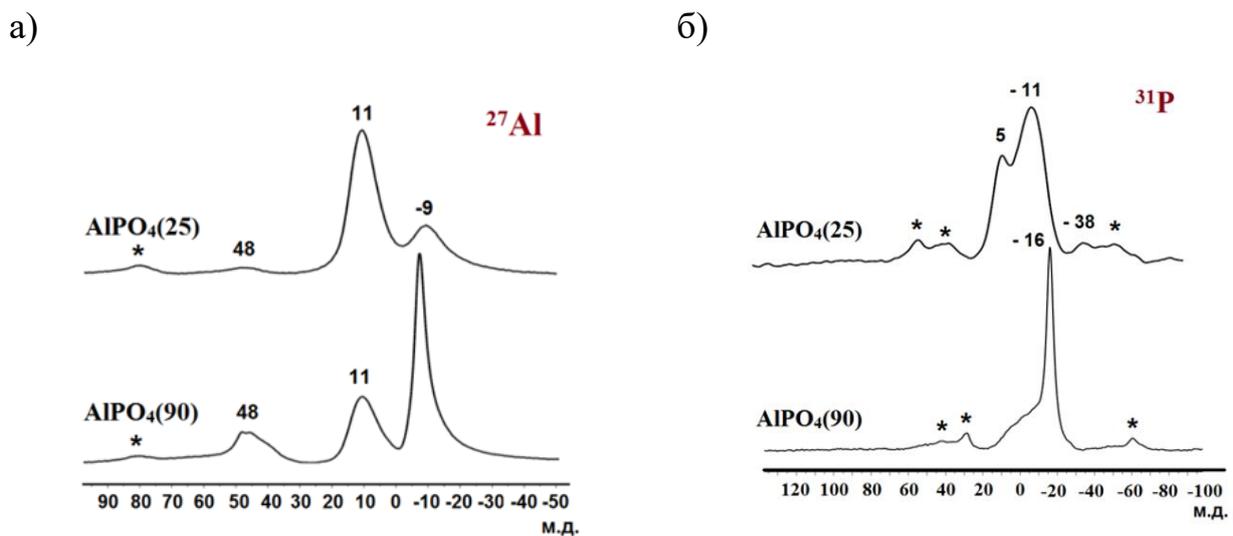


Рисунок 3.2 - Рентгенограммы кристаллических алюмофосфатов, полученных из алюмофосфатных гелей с различной температурой выдержки [107]

Мы предположили, что полученный результат, по-видимому, связан с формированием в геле  $AlPO_4(90)$  высокой доли аморфного алюмофосфата, который содержит в себе зародыши кристаллизации будущей фазы  $AlPO_4-11$ . Результаты ВМУ ЯМР спектров  $^{27}Al$  и  $^{31}P$  для исходных гелей (Рисунок 3.3). и продуктов кристаллизации (Рисунок 3.4) подтверждают выдвинутое предположение. Видно, что в спектрах ЯМР  $^{27}Al$  для исходных гелей



а – спектры ВМУ ЯМР  $^{27}Al$  исходных гелей; б – спектры ВМУ ЯМР  $^{31}P$  исходных гелей

Рисунок 3.3 - Спектры ВМУ ЯМР  $^{27}Al$  и  $^{31}P$  [107]

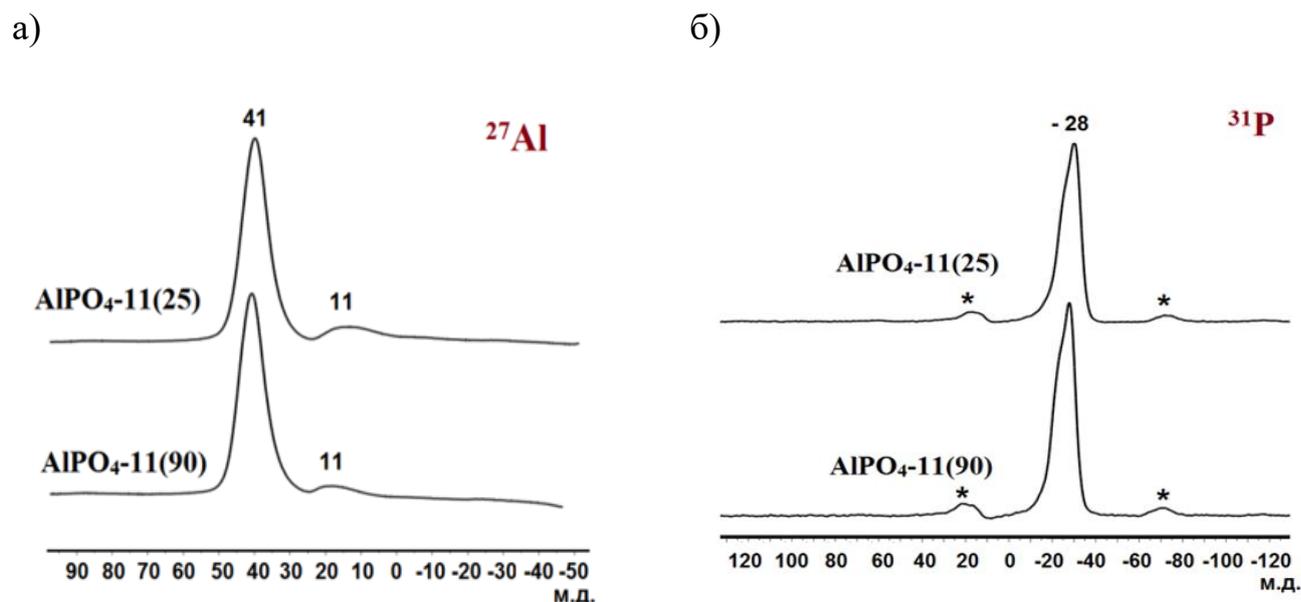
Видно, что в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для исходных гелей наблюдаются характеристические сигналы при 48 м.д., 11 м.д. и  $-9$  м.д. Согласно [45, 108-111], сигнал при 48 м.д. относится к тетраэдрически координированным атомам алюминия, входящих в состав кристаллической решетки алюмофосфата. По-видимому, уже на начальной стадии приготовления геля в нем могут формироваться высокодисперсные частицы алюмофосфата. Сигнал при 11 м.д. характерен для октаэдрически координированных атомов алюминия, содержащихся в исходном псевдобемите. Сигнал при  $-9$  м.д. также относится к октаэдрически координированным атомам алюминия, характерным для кислых аморфных алюмофосфатов.

По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  в спектрах исходных гелей присутствуют сигналы при 5 м.д.,  $-11$  м.д.,  $-16$  м.д. и 38 м.д. В работах [109-110] сигнал при 5 м.д. относят к фосфатам азотсодержащих органических соединений. По-видимому, данный сигнал связан с фосфатом ди-*n*-пропиламина, присутствие которого подтверждается данными РФА исходных гелей. Сигналы при  $-11$  м.д. и 16 м.д. относят к октаэдрически координированным атомам фосфора в кислых алюмофосфатах с различной степенью замещения  $-\text{OH}$  групп на атомы алюминия [109-111].

Из представленных спектральных данных видно, что выдержка исходного геля ( $\text{AlPO}_4(25)$ ) при  $90^\circ\text{C}$  приводит к снижению интенсивности сигналов при 11 м.д. в спектре  $^{27}\text{Al}$  и 5 м.д.,  $-11$  м.д. в спектре  $^{31}\text{P}$  и росту интенсивности сигналов при 48 м.д. и  $-9$  м.д. спектре  $^{27}\text{Al}$  и 16 м.д. и 38 м.д. в спектре  $^{31}\text{P}$ . Полученные результаты свидетельствуют о более полном растворении источника алюминия, благодаря взаимодействию с ди-*n*-пропиламином с формированием аморфного алюмофосфата.

В спектрах ВМУ ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктов кристаллизации (образцы  $\text{AlPO}_4-11(25)$  и  $\text{AlPO}_4-11(90)$ ) наблюдаются одиночные сигналы при  $-28$  м.д., характерные для тетраэдрически координированных атомов фосфора, содержащихся в кристаллической решетке  $\text{AlPO}_4-11$ . Однако, в спектрах  $^{27}\text{Al}$ , кроме основных сигналов при 41 м.д., характерных для тетраэдрического алюминия,

наблюдаются слабые сигналы при 11 м.д. от атомов алюминия, содержащихся в нерастворенном псевдобемите. Следует отметить, что интенсивность данного сигнала для образца  $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$  выше, чем для  $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$ . Полученные результаты указывают на увеличение степени внедрения атомов Al в кристаллическую решетку алюмофосфата при повышении температуры.



*а – спектры ВМУ ЯМР  $^{27}\text{Al}$  кристаллических алюмофосфатов; б – спектры ВМУ ЯМР  $^{31}\text{P}$  кристаллических алюмофосфатов*

Рисунок 3.4 - Спектры ВМУ ЯМР  $^{27}\text{Al}$  и  $^{31}\text{P}$  [107]

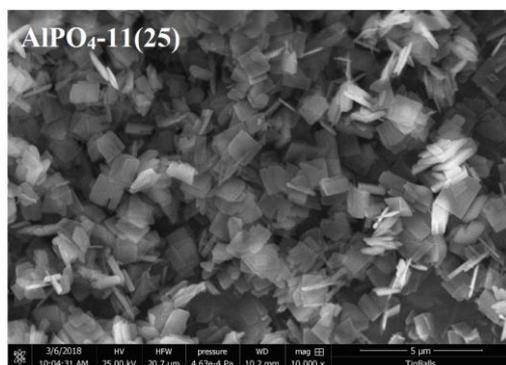
В Таблице 3.2 приведены характеристики пористой структуры для кристаллических алюмофосфатов. Видно, что образец  $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$  характеризуется объемом микропор по парам воды  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ , гептана  $V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$  и удельной поверхностью по БЭТ  $S_{\text{БЭТ}} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$ . У образца  $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$  удельная поверхность составляет  $126 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объемы микропор по парам воды и гептана составили  $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно. Более низкое значение объема микропор и удельной поверхности для образца  $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$  обусловлено содержанием в нем фазы непористого тридимита.

Таблица 3.2 - Характеристики пористой структуры кристаллических алюмофосфатов [107]

Образец	$V_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{C_7H_{16}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм
AlPO <sub>4</sub> -11(25)	0,10	0,11	110	1-2
AlPO <sub>4</sub> -11(90)	0,13	0,14	126	1-2

На Рисунке 3.5 приведены снимки для образцов AlPO<sub>4</sub>-11(25) и AlPO<sub>4</sub>-11(90) полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что морфология для обоих образцов представляет собой прямоугольные пластины. Наличие тридимита в образце AlPO<sub>4</sub>-11(25) практически не приводит к изменению формы кристаллов, по-видимому, из-за низкого его содержания. Размеры кристаллов для обоих образцов составляет от 1 до 2 мкм.

а)



б)

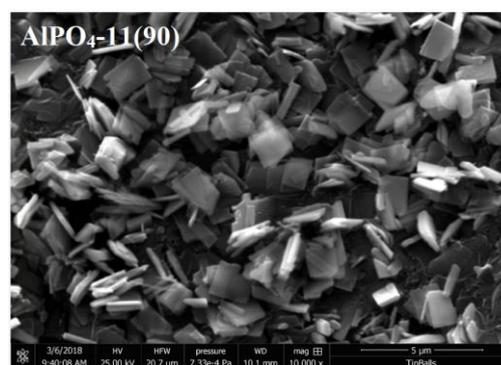


Рисунок 3.5 – Изображения результатов сканирующей электронной микроскопии кристаллических алюмофосфатов [107]

Таким образом, был разработан способ синтеза порошкообразного алюмофосфатного молекулярного сита AlPO<sub>4</sub>-11 (AEL) высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%, основанный на гидротермальной кристаллизации алюмофосфатного геля приготовленного при 90 °С. Способ позволяет синтезировать алюмофосфат AlPO<sub>4</sub>-11 с размером кристаллов от 1 до 2 мкм, удельной поверхностью 126 м<sup>2</sup>/г, объемом микропор по парам воды  $V_{H_2O} = 0,13$  см<sup>3</sup>/г и гептана  $V_{C_7H_{16}} = 0,14$  см<sup>3</sup>/г.

Показано, что при использовании в качестве источника алюминия псевдобемита на стадии приготовления гелей, в них формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного алюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки.

### 3.1.2 Кристаллизация порошкообразного SAPO-11

Известно, что кислотные свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-n сильно зависят от содержания кремния [112]. Была выполнена работа по исследованию влияния стадии выдержки исходных силикоалюмофосфатных гелей на фазовый состав продукта кристаллизации [113].

По результатам элементного и фазового анализа исходных силикоалюмофосфатных гелей и кристаллических силикоалюмофосфатов (Таблица 3.3), видно, что в исходных гелях содержание кремния выше чем, в кристаллических силикоалюмофосфатах. Полученные результаты, объясняются тем, что часть кремния не внедряется в алюмофосфатную решетку при кристаллизации и остается после кристаллизации в маточном растворе.

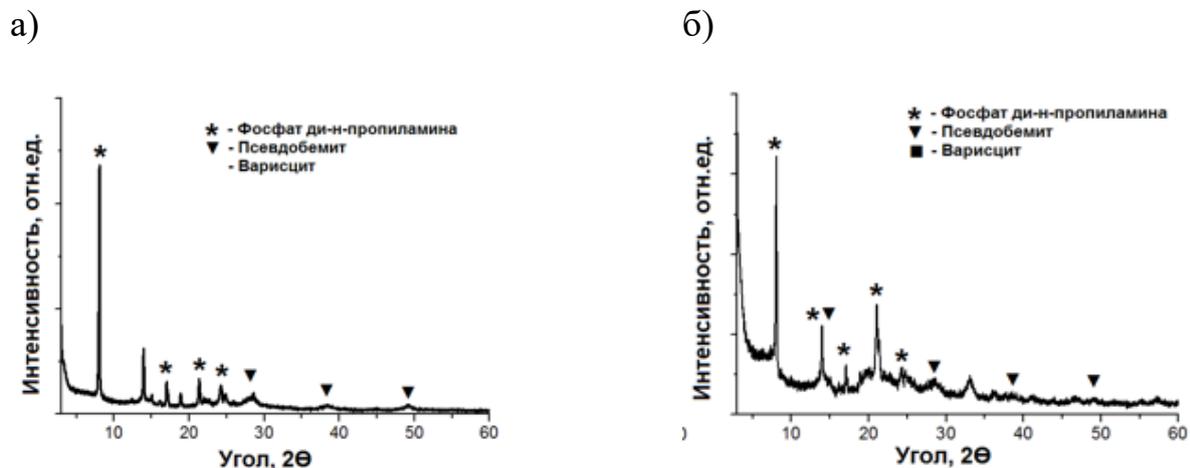
Таблица 3.3 - Элементный и фазовый состав исходного силикоалюмофосфатного геля и кристаллического силикоалюмофосфата [113]

Образец	Химический состав	Фазовый состав, % об.	Степень кристалличности, % отн.
SAPO(25)	$Al_{1.00}P_{0.99}Si_{0.15}$	Фосфат ди-н-пропиламина + псевдобемит	-
SAPO(90)	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.15}$	Фосфат ди-н-пропиламина + аморфный силикоалюмофосфат + псевдобемит	-
SAPO-11(25)	$Al_{1.00}P_{0.90}Si_{0.12}$	SAPO-11 + тридимит	92
SAPO-11(90)	$Al_{1.00}P_{0.91}Si_{0.11}$	SAPO-11	98

Известно, что для алюмофосфатных  $AlPO_4$ -n и силикоалюмофосфатных SAPO-n молекулярных сит свойства конечного материала определяются и

условия приготовления исходных алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей [114].

На Рисунке 3.5а и 3.5б приведены рентгенограммы силикоалюмофосфатных гелей. Видно, что образец SAPO(25), приготовленный с выдержкой при 25 °С, состоит двух основных фаз фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенного псевдобемита, кроме того наблюдается незначительное количество аморфной фазы, содержащей кремний. Полученные результаты объясняются тем, что на стадии смешения источников алюминия, фосфора и кремния основное взаимодействие происходит между амином и фосфорной кислотой с образованием фосфата ди-н-пропиламина. Введение стадии выдержки геля при 90 °С приводит к увеличению доли аморфной фазы (образец (SAPO(90)), в результате частичного взаимодействия фосфата ди-н-пропиламина и псевдобемита.

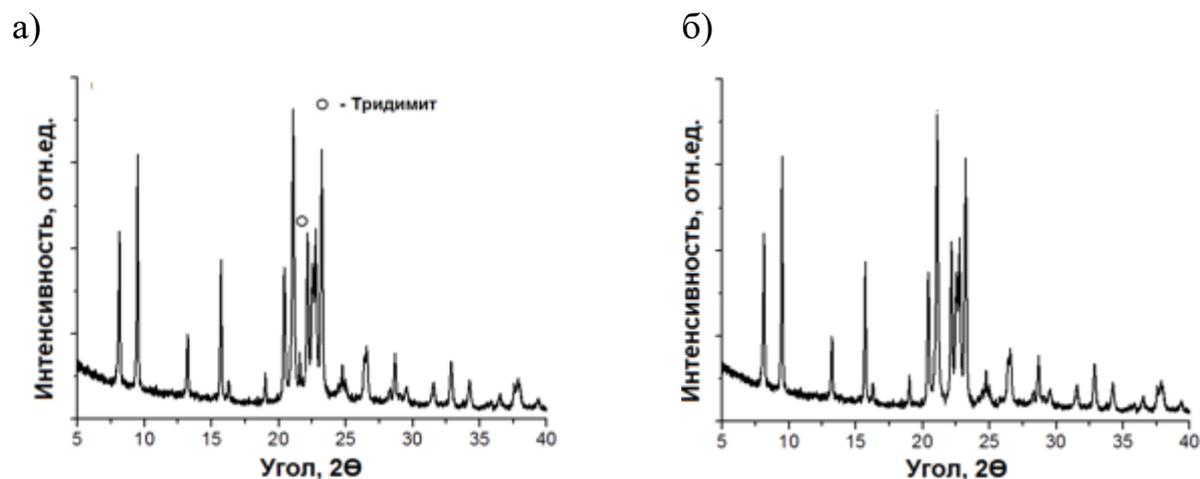


а – SAPO(25); б – SAPO (90)

Рисунок 3.5 – Рентгенограммы исходных силикоалюмофосфатных гелей [113]

На Рисунке 3.6а и 3.6б приведены рентгенограммы продуктов кристаллизации гелей SAPO-11(25) и SAPO-11(90). Видно, что образец SAPO-11(25) состоит из двух фаз, основной фазы AlPO-11 (AEL) ~ 93% и непористого тридимита ~ 7% об. Выдержка геля при 90 °С позволяет кристаллизовать SAPO-11 (AEL) высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности ~ 98%.

Полученные результаты очень близки к результатам, полученными нами ранее для алюмофосфата  $AlPO_4-11$ . Таким образом, видно, что выдержка исходного силикоалюмофосфатного геля при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет приготовить SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.



*a – SAPO -11(25); б – SAPO -11(90)*

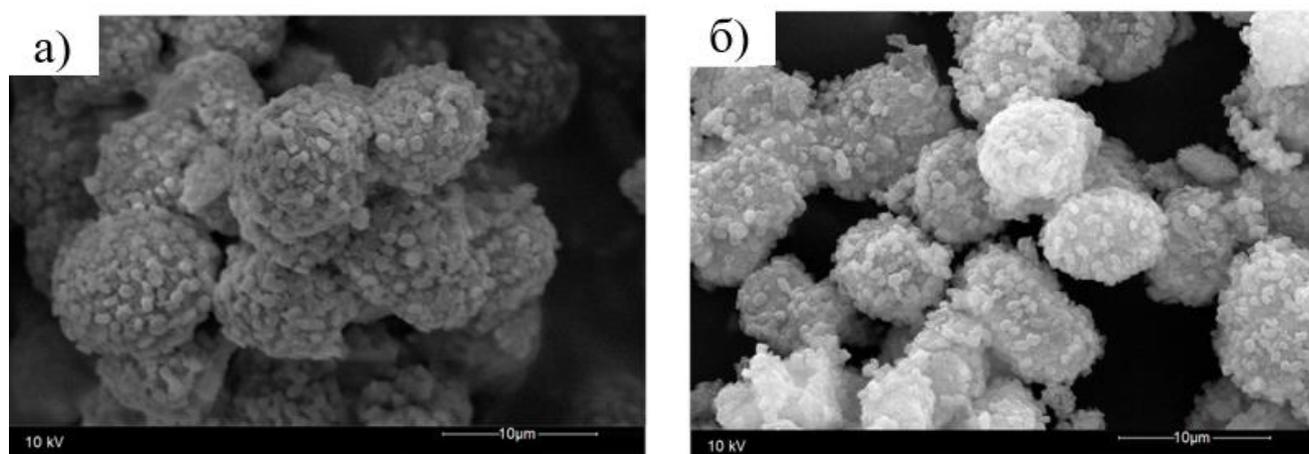
Рисунок 3.6 – Рентгенограммы кристаллических силикоалюмофосфатов [113]

В Таблице 3.4 приведены характеристики пористой структуры кристаллических силикоалюмофосфатов. Видно, что образец SAPO-11(25) по сравнению с образцом SAPO-11(90) характеризуется меньшими значениями объема микропор по парам гептана ( $V_{C_7H_{16}}$ ) и  $N_2$  ( $V_{N_2}$ ), удельной поверхностью по БЭТ ( $S_{БЭТ}$ ). Более низкие значения указанных характеристик пористой структуры в образце SAPO-11(25) объясняется наличием в нем непористого тридимита.

Таблица 3.4 - Характеристики пористой структуры кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-11 [113]

Образец	$V_{C_7H_{16}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{N_2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{БЭТ}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, $\mu\text{м}$
SAPO-11(25)	0,09	0,06	112	10-12
SAPO-11(90)	0,11	0,08	190	10-12

На Рисунке 3.7 приведены снимки для образцов кристаллических силикоалюмофосфатов полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что для обоих образцов наблюдаются кристаллы с псевдосферической морфологией размер которых составляет от 10 до 12 мкм. Следует отметить, что указанные кристаллы представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких первичных кристаллов размером от 0,5 до 1 мкм. Наличие тридимита в образце SAPO-11(25) практически не приводит к изменению формы кристаллов, по-видимому, из-за низкого его содержания.



*a* – SAPO-11(25); *б* – SAPO-11(90)

Рисунок 3.7 – Снимки СЭМ для образцов кристаллических силикоалюмофосфатов [113]

На Рисунке 3.8 приведены ИК-спектры в области колебаний ОН-групп и спектры адсорбированного пиридина для образца SAPO-11(90). В области колебания ОН-групп спектр исходного образца содержит полосы при 3744, 3677, 3627 и 3533  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 3744  $\text{см}^{-1}$  относится к силанольным группам (SiOH), полоса при 3677  $\text{см}^{-1}$  - к РОН группам, полосы 3627 и 3533  $\text{см}^{-1}$  соответствуют мостиковым ОН-группам. В спектрах адсорбированного пиридина наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 1545 и 1455  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к пиридину, адсорбированному на Бренstedовских кислотных центрах (БКЦ) и Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), соответственно [101]. Появление полосы поглощения

при  $1490\text{ см}^{-1}$  объясняется вкладом обоих типов центров. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и для образца SAPO-11(25).

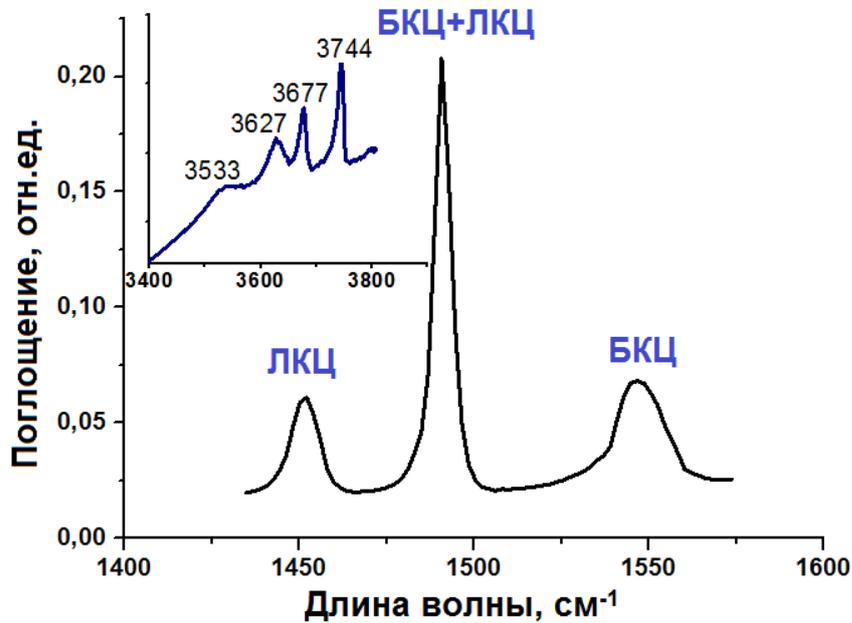


Рисунок 3.8 – ИК спектры ОН групп и адсорбированного пиридина для образца SAPO-11(90) [113]

В Таблице 3.5 приведены результаты расчета концентрации кислотных центров. Из приведенных результатов видно, что для образца SAPO-11(90) концентрация обоих типов центров выше, чем для образца SAPO-11(25) несмотря на близкое содержание кремния. Полученные результаты объясняются наличием в образце SAPO-11(25) непористой фазы тридимита, которая не участвует в формировании кислотных центров. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ТПД  $\text{NH}_3$  (Таблица 3.5). Видно, что для образца SAPO-11(90) также наблюдается и большая суммарная концентрация кислотных центров по сравнению с образцом, содержащим непористую фазу.

Таблица 3.5 – Кислотные свойства образцов кристаллических силикоалюмофосфатов [113]

Показатель	SAPO-11(25)	SAPO-11(90)
Концентрация Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), мкмоль/г	51	54
Концентрация Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), мкмоль/г	19	21
Суммарная концентрация кислотных центров ( $\Sigma\text{NH}_3$ ) по данным ТПД- $\text{NH}_3$ , мкмоль/г	306	321

Таким образом, разработан перспективный для практической реализации способ синтеза молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 1,0$  ди-н-пропиламин $\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ , приготовленного на основе псевдобемита с выдержкой при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Способ позволяет синтезировать SAPO-11 с размером первых кристаллов от 0,5 до 1 мкм, удельной поверхностью  $126\text{ м}^2/\text{г}$ , объемом микропор  $= 0,12\text{ см}^3/\text{г}$ , суммарной кислотностью по  $\text{NH}_3$  –  $420\text{ мкмоль}/\text{г}$ .

Установлено, что при использовании в качестве источника алюминия псевдобемита в исходных гелях формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки. При этом, увеличение доли аморфного силикоалюмофосфата позволяет избавиться от непористой фазы тридимита.

Предложенный способ приготовления высокодисперсных силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 позволяет перейти в дальнейшем к приготовлению на их основе отечественных катализаторов для производства низкозастывающих дизельных топлив и масел III группы.

### 3.2. Влияние источника алюминия на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов порошкообразного $\text{AlPO}_4\text{-11}$ и $\text{SAPO-11}$

Управлять морфологией и характеристиками пористой структурой кристаллов молекулярных сит  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и  $\text{SAPO-11}$  можно, изменяя исходный источник алюминия. Так, например, более реакционноспособный изопророксид Al позволяет синтезировать указанные выше материалы с микро-мезопористой структурой [115].

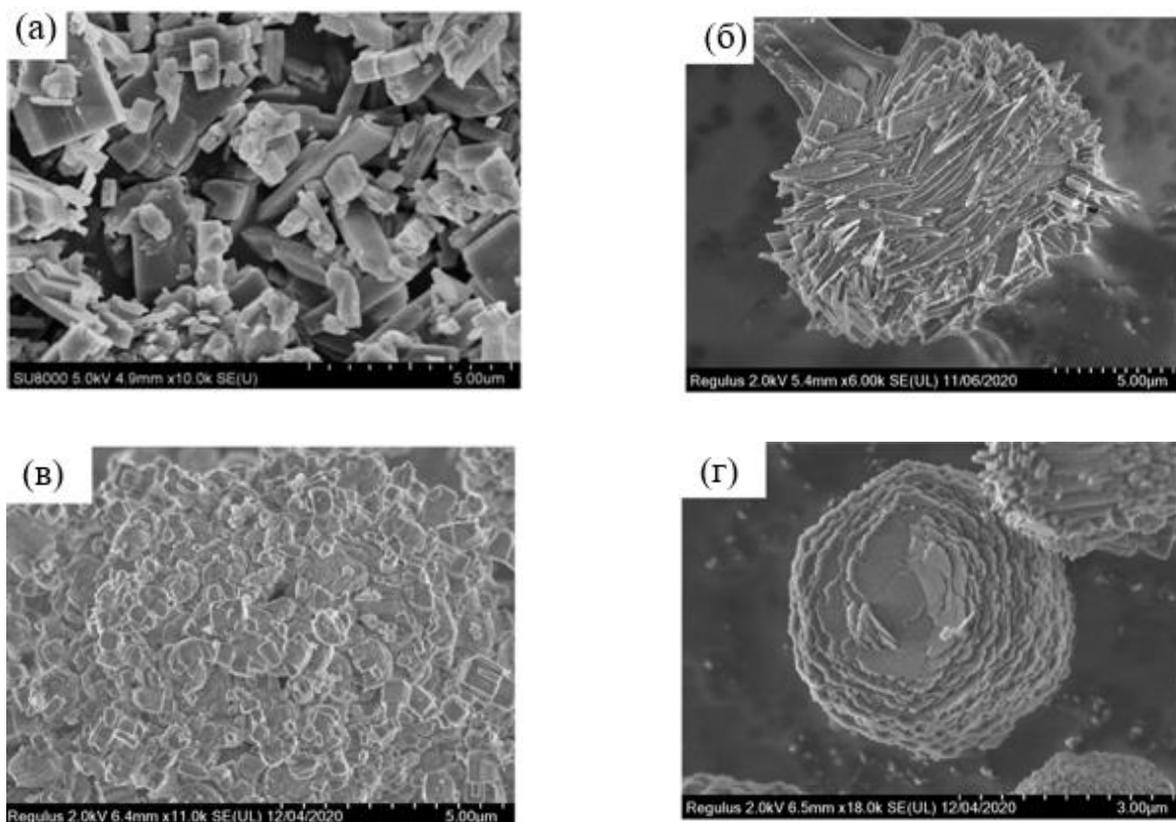
В Таблице 3.6 приведены характеристики пористой структуры кристаллических алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов, приготовленных из различных источников алюминия. Видно, что объем микропор у всех образцов составляет  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ , что соответствует справочным данным. Однако, образцы  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и  $\text{SAPO-11}$ , полученные из бемита, характеризуются более низкими объемами мезопор и удельной поверхностью по БЭТ по сравнению с образцами, полученными из изопророксида алюминия.

Таблица 3.6 - Характеристики пористой структуры образцов алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов [115, 116]

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Размер частиц, мкм
$\text{AlPO}_4\text{-11}$ из бемита	0,07	0,05	205	10-12
$\text{AlPO}_4\text{-11}$ из изопророксида	0,07	0,10	230	15-20
$\text{SAPO-11}$ из бемита	0,07	0,03	140	8-10
$\text{SAPO-11}$ из изопророксида	0,07	0,15	211	10-12

На Рисунке 3.9 приведены снимки для образцов кристаллических алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что образцы  $\text{SAPO-11}$  представляют собой

псевдосферические агрегаты, состоящие из более мелких первичных кристаллов размером от 0,5 до 1 мкм, а образцы  $AlPO_4-11$  имеют кубическую форму первичных кристаллов.



*а* – образец  $AlPO_4-11$  из бемита; *б* — образец  $AlPO_4-11$  из изопропоксида; *в* – образец  $SAPO-11$  из бемита; *г* – образец  $SAPO-11$  из изопропоксида

Рисунок 3.9 – Изображения СЭМ [115-116]

### **3.3. Влияние содержания кремния на морфологию, дисперсность, характеристики пористой структуры и кислотность кристаллов порошкообразного SAPO-11**

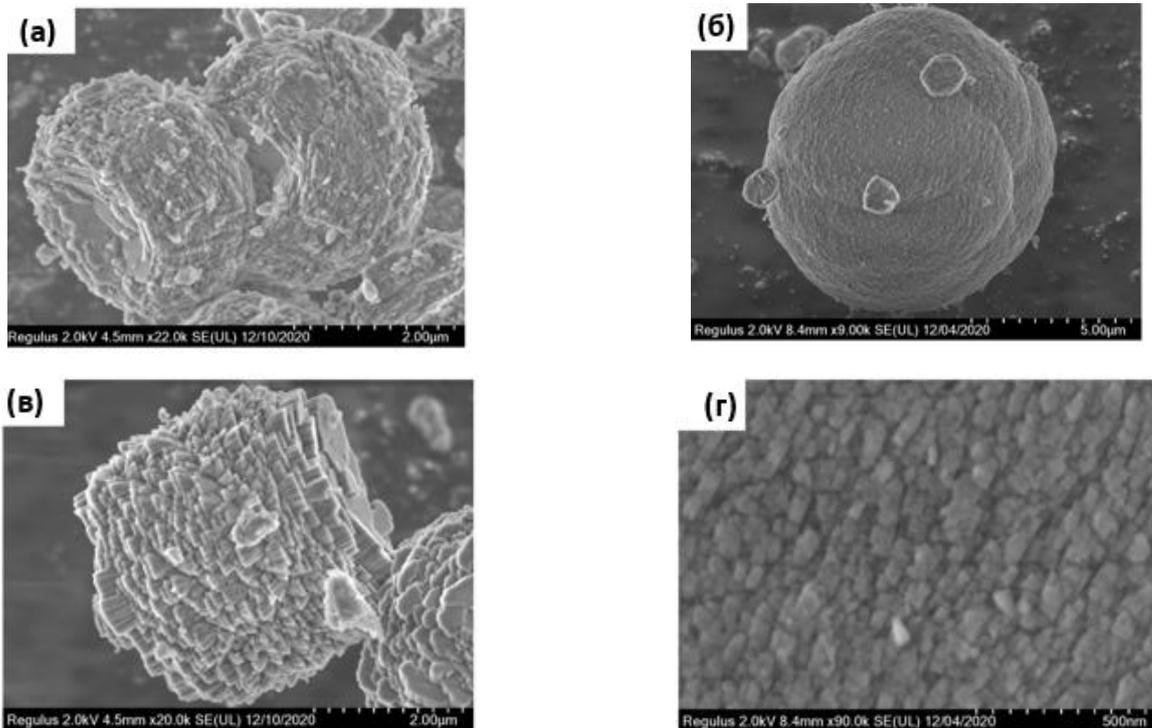
В Таблице 3.7 приведены характеристики пористой структуры кристаллических силикоалюмофосфатов с содержанием кремния от 1 до 6% масс. Видно, что объем микропор у всех образцов составляет  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ , что соответствует справочным данным. Однако, образец SAPO-11, полученный с

содержанием кремния 4% масс., характеризуется более высоким объемом мезопор и удельной поверхностью по БЭТ по сравнению с остальными образцами.

Таблица 3.7 - Характеристики пористой структуры кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-11

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	Содержание Si по данным XRF, %мас
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 1% масс.	0,08	0,12	198	1.0
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 4% масс.	0,08	0,11	190	4.0
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 6% масс.	0,08	0,10	182	6.0

На Рисунке 3.10 приведены снимки для образцов силикоалюмофосфатов полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии.



*а – образец SAPO-11 с содержанием Si – 1%мас; б — образец SAPO-11 с содержанием Si – 4%мас; в – образец SAPO-11 с содержанием Si – 6%мас; г – образец SAPO-11 с содержанием Si – 4%мас (увеличение 500нм)*

Рисунок 3.10 – Изображения СЭМ

Видно, что все образцы SAPO-11 представляют собой псевдосферические агрегаты, состоящие из более мелких первичных кристаллов. Однако, образец SAPO-11 с содержанием Si – 4%масс. состоит из мелких кристаллов с размером около 500 нм, в то время как образцы SAPO-11 с содержанием кремния 1 и 6 % масс. характеризуются размером первичных кристаллов порядка от 8 до 15 мкм.

Как уже было сказано ранее, одним из ключевых параметров, определяющим каталитические свойства молекулярных сит SAPO-11, являются их кислотные свойства. По данным ИК-спектроскопии пиридина определена кислотность образцов SAPO-11 с различным содержанием кремния (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Кислотные свойства образцов силикоалюмофосфатов, полученных с различным содержанием кремния

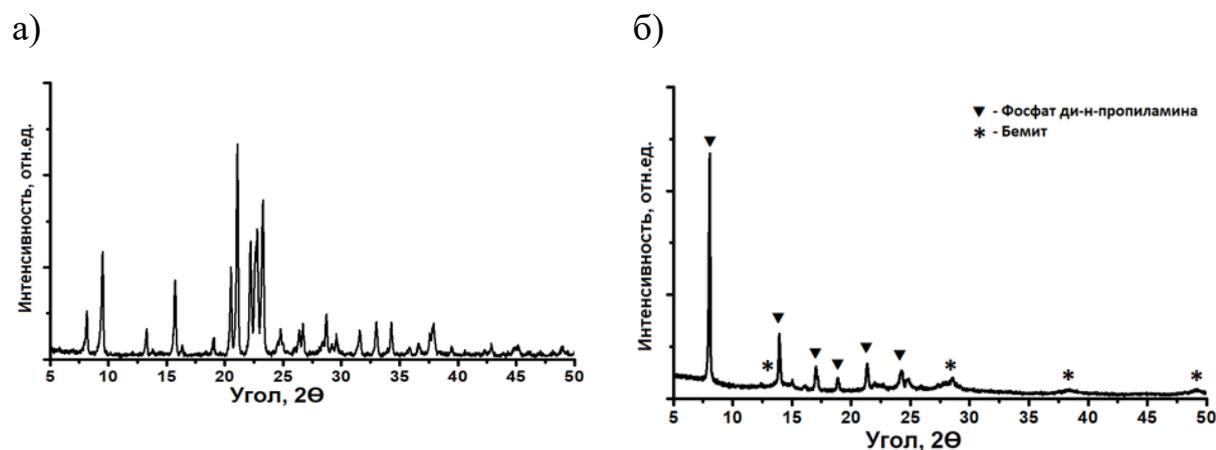
Содержание, Si %масс	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г	$\Sigma\text{NH}_3$ , мкмоль/г
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 1%масс	21	19	180
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 4%масс	54	21	321
Образец SAPO-11 с содержанием Si – 6%масс	57	24	328

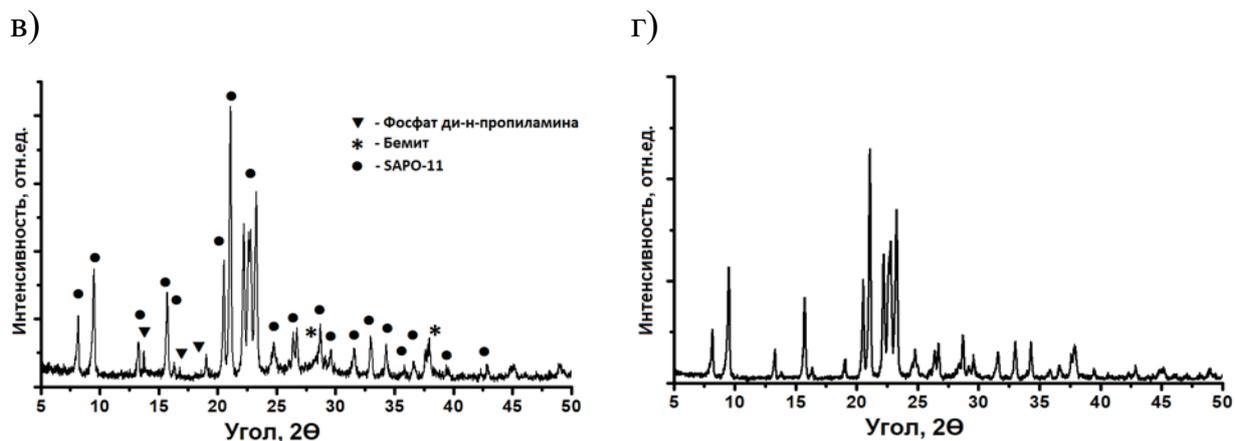
Как и следовало ожидать, наибольшей суммарной кислотностью характеризуется образец SAPO с содержанием кремния 6% масс., однако, доля кислотных центров Бренстеда, которые являются селективными в гидроизомеризации нормальных парафинов, выше у образца SAPO с содержанием кремния 4% масс.

### 3.4 Синтез силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11мм

В литературном обзоре отмечается, что в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН разработан новый подход для синтеза гранулированных катализаторов на основе цеолитов А, X, Y и MOR высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Он предполагает на первом этапе кристаллизацию в растворе силиката натрия гранул, состоящих из порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата в цеолитные гранулы, представляющие единые сростки кристаллов [95-97]. Подобный подход использован в данной работе для синтеза SAPO-11мм. Ниже описываются полученные результаты.

На Рисунке 3.11 приведены рентгенограммы исходных компонентов и полученных гранул, а в Таблице 3.9 представлен их фазовый состав [118]. Видно, что порошкообразный SAPO-11 характеризуется высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности. Силикоалюмофосфатный гель, используемый в качестве связующего, состоит из аморфной фазы, фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенного псевдобемита. Гранулы со связующим представляют собой композиционный материал, содержащий SAPO-11, аморфную фазу, фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенный псевдобемит, а после кристаллизации – SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.





*a* – образец SAPO-11; *б* – образец SAPO(CB); *в* – образец SAPO-11CB;  
*г* – образец SAPO-11мм

Рисунок 3.11 – Рентгенограммы исходных компонентов и полученных гранул [118]

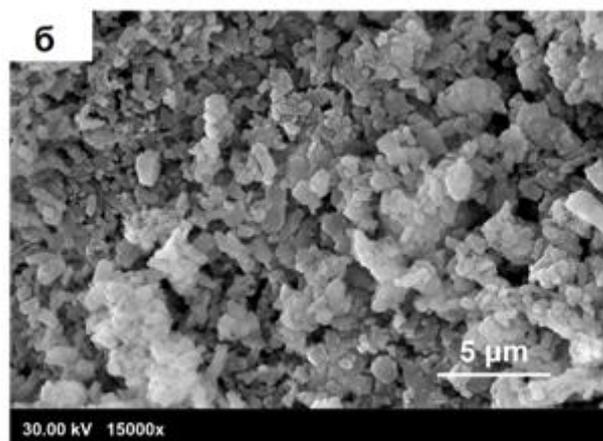
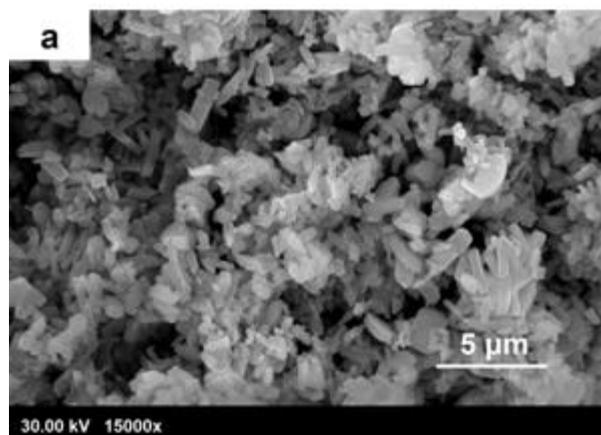
В Таблице 3.9 приведены результаты элементного анализа для исходных компонентов и полученных гранул. Установлено, что после кристаллизации как в порошкообразном, так и в гранулированном SAPO-11 содержание кремния ниже, чем в исходном геле и гранулах до кристаллизации. Полученные результаты объясняются неполным внедрением атомов кремния в алюмофосфатную решетку при кристаллизации.

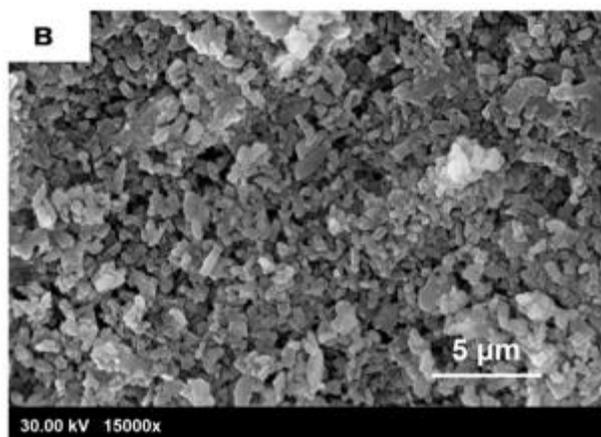
Таблица 3.9 – Химический и фазовый состав для исходных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов кристаллизации на их основе [118]

Образец	Химический состав	Фазовый состав	Степень кристалличности, %
SAPO-11	$Al_{1.00}P_{0.90}Si_{0.11}$	AEL(100%)	100
SAPO(CB)	$Al_{1.00}P_{0.94}Si_{0.16}$	фосфат ди-н-пропиламина + аморфный силикоалюмофосфат + псевдобемит	-
SAPO-11CB	$Al_{1.00}P_{0.97}Si_{0.12}$	AEL + фосфат ди-н-пропиламина + аморфный	63

		силикоалюмофосфат + псевдобемит	
SAPO-11МММ	$Al_{1.00}P_{0.91}Si_{0.10}$	AEL(100%)	100

На Рисунке 3.12 приведены снимки СЭМ исследуемых образцов. Видно, что кристаллы образца порошкообразного SAPO-11 имеют форму вытянутых призм размера от 0,5 до 3 мкм. Гранулы до кристаллизации, состоят из этих же призм SAPO-11 размером от 0,5 до 3 мкм и частиц просушенного силикоалюмофосфатного геля, которые связывают кристаллы между собой. После кристаллизации гранулы представляют собой сростки SAPO-11, состоящие как из кубических кристаллов размером от 0,5 до 3 мкм, так и нанодисперсных кристаллов размером от 100 до 500 нм, которые сформировались силикоалюмофосфатного геля. В работах [95, 96] было установлено, что образование таких кристаллов обусловлено высокими степенями пересыщения при содержании в гранулах, подвергаемых кристаллизации, более 50% масс. порошкообразного цеолита.





*а* – образец SAPO-11; *б* – образец SAPO-11CB; *в* – образец SAPO-11ммм

Рисунок 3.12 – Снимки СЭМ порошкообразного SAPO-11 и гранул [118]

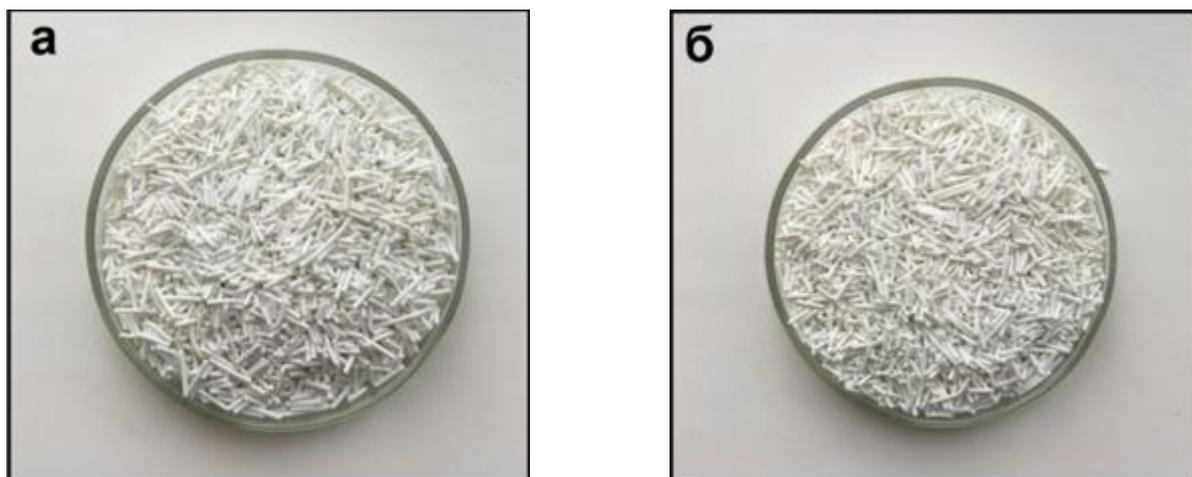
Следует отметить, что гранулы после кристаллизации характеризуются более высокой прочностью, чем до нее (Таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Объемная прочность на раздавливание для гранул [118]

Образец	Объёмная прочность на раздавливание, МПа
SAPO-11CB	1,20
SAPO-11ммм	1,62

Полученные результаты объясняются тем, что гранулы до кристаллизации представляют механическую смесь кристаллов цеолита и частиц геля, а после – единые сростки кристаллов цеолита.

На Рисунке 3.13 приведены фото гранул до и после кристаллизации. Очевидно, что кристаллизация практически не влияет на внешний вид и размеры гранул.



*a* – образец SAPO-11CB; *б* - образец SAPO-11мм

Рисунок 3.13 – Фото гранул [118]

На Рисунке 3.14 приведен результат низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для порошкообразного SAPO-11.

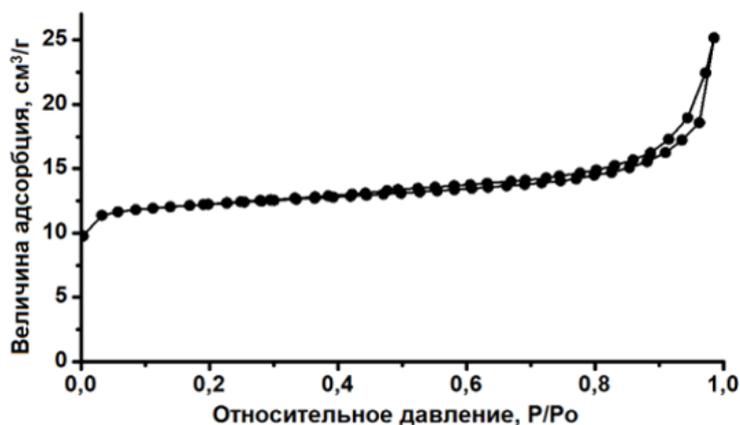


Рисунок 3.14 – Изотерма адсорбции-десорбции азота порошкообразного образца SAPO-11 [118]

Для порошкообразного SAPO-11 наблюдается изотерма I типа, которая характерна для микропористого материала. Удельная поверхность составляет  $S_{\text{БЭТ}} - 190 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем микропор  $V_{\text{микро}} - 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ . Присутствует небольшое количество мезопор ( $V_{\text{мезо}} - 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ ), которые формируются между сростками более мелких кристаллов. Макропоры в материале отсутствуют.

Изотерма I типа также характерна для гранулированного образца SAPO-11CB (Рисунок 3.15). У этого образца наблюдается меньшая удельная

поверхность  $S_{\text{БЭТ}} - 165 \text{ м}^2/\text{г}$  и объем микропор  $V_{\text{микро}} - 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$  по сравнению с порошкообразным SAPO-11, по-видимому, из-за частичной блокировкой поверхности кристаллов SAPO-11 частицами связующего, появляются большое количество макропор ( $V_{\text{макро}} - 0,31 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

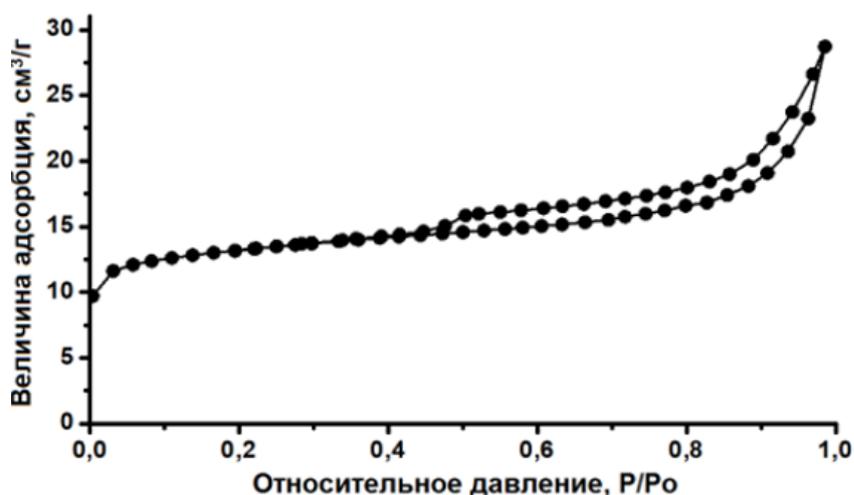


Рисунок 3.15 – Изотерма адсорбции-десорбции азота гранулированного образца SAPO-11CB [118]

Гранулированный образец после кристаллизации характеризуется изотермой IV типа (Рисунок 3.16) с петлей гистерезиса и резким подъемом в области высоких давлений, что говорит о наличии мезо- и макропор. У данного образца самая высокая удельная поверхность  $S_{\text{БЭТ}} - 212 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем микро-, мезо- и макропор 0,08, 0,11 и 0,55  $\text{см}^3/\text{г}$ , соответственно.

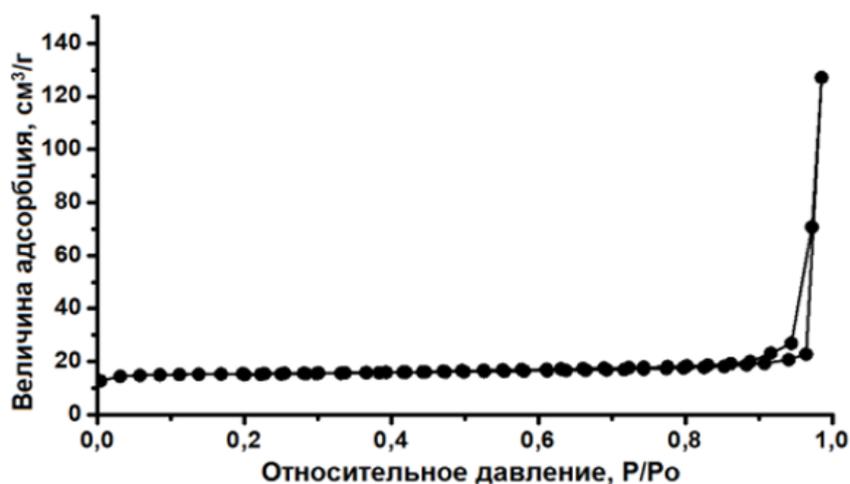


Рисунок 3.16 – Изотерма адсорбции-десорбции азота гранулированного образца SAPO-11ммм [118]

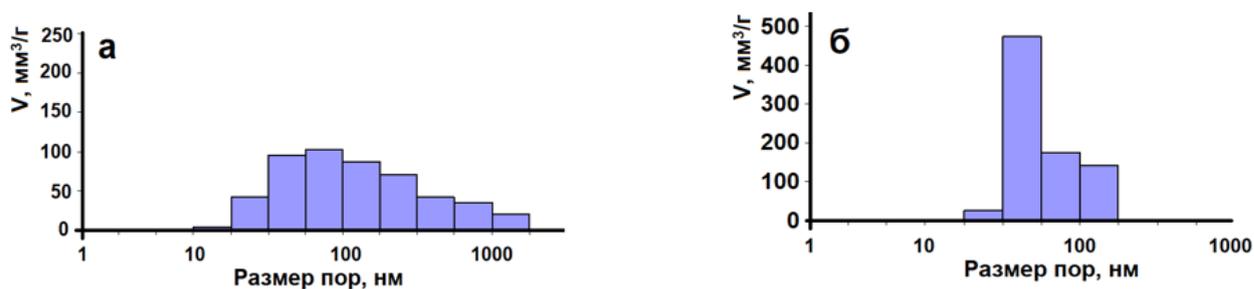
Таким образом, гранулированный материал после кристаллизации представляет собой SAPO-11 с микро-мезо-макропористой структурой, в котором формирование мезо- и макропор обусловлено наличием сростков между кристаллами SAPO-11, введенными в гранулы до кристаллизации, и нанодисперсными кристаллами SAPO-11, сформировавшиеся в процессе кристаллизации.

Характеристики пористой структуры порошкообразного и гранулированных образцов SAPO-11 по данным низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> и ртутной порометрии представлен в Таблице 3.11

Таблица 3.11 – Характеристики пористой структуры порошкообразного SAPO-11 и гранул [118]

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
SAPO-11	190	0,08	0,05	-
SAPO-11CB	165	0,04	0,06	0,31
SAPO-11ммм	212	0,08	0,11	0,55

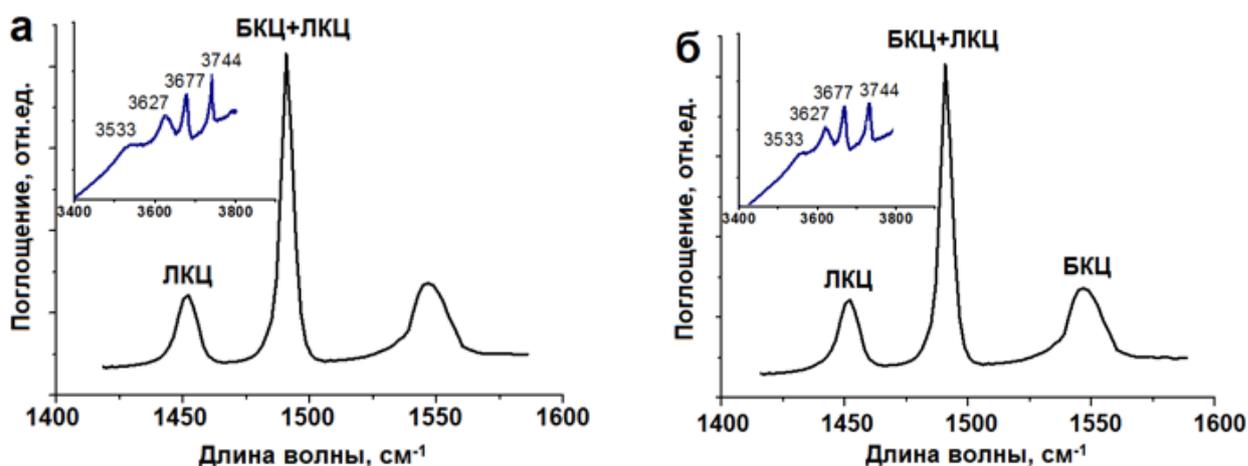
На Рисунке 3.17 приведены гистограммы распределения макропор по размеру для гранулированных образцов. Видно, что для образца до кристаллизации наблюдается широкое распределение макропор от 50 до 1000 нм с максимум около 75 нм. Для образца после кристаллизации наблюдается более узкое распределение макропор от 50 до 300 нм с максимум около 75 нм.



*а – образец SAPO-11CB; б - образец SAPO-11мм*

Рисунок 3.17 – Распределение пор по размеру по данным ртутной порометрии для гранулированных образцов [118]

Одним из ключевых параметров, определяющим каталитические свойства молекулярных сит SAPO-11, являются их кислотные свойства. На Рисунке 3.18 приведены ИК спектры OH-групп и адсорбированного пиридина для образца порошкообразного и гранулированного SAPO-11. В спектрах образцов SAPO-11 в области колебания OH-групп присутствуют полосы поглощения при 3744, 3677, 3627 и 3533  $\text{cm}^{-1}$ . Полосу при 3744  $\text{cm}^{-1}$  принято относить к Si-OH группам, полосу при 3677  $\text{cm}^{-1}$  – к Р-OH группам, полосы 3627 и 3533  $\text{cm}^{-1}$  – к мостиковым OH-группам Бренstedовских кислотных центров. В спектрах адсорбированного пиридина полосы поглощения при 1545 и 1455  $\text{cm}^{-1}$  относятся к пиридину, адсорбированному на Бренstedовских (БКЦ) и Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), соответственно [104]. Полосу поглощения при 1490  $\text{cm}^{-1}$  относят пиридину, адсорбированному на обоих типах центров.



*а* – образец SAPO-11; *б* - образец SAPO-11ммм

Рисунок 3.18 – ИК спектры OH групп и адсорбированного пиридина образцов SAPO-11 [118]

В Таблице 3.12 приведены результаты расчета концентрации кислотных центров. Из приведенных результатов видно, что для образцов SAPO-11 и SAPO-11ммм концентрация обоих типов центров близки. Полученные результаты объясняются близким содержанием атомов кремния в образцах высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности. Для образца SAPO-11CB характерны меньшие значения концентраций BKЦ и ЛKЦ из-за частичной блокировкой связующим материалом внутреннего пространства микропор и, как следствие, снижения доступности кислотных центров молекулам пиридина. Полученные данные ИК адсорбции пиридина на образцах хорошо согласуются с результатами ТПД NH<sub>3</sub>.

Таблица 3.12 – Кислотные свойства образцов силикоалюмофосфатов [118]

Образец	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г	$\Sigma$ NH <sub>3</sub> , мкмоль/г
SAPO-11	54	21	321
SAPO-11CB	39	11	209
SAPO-11ммм	52	19	340

Мы видим, что образцы SAPO-11 и SAPO-11мм характеризуются большей суммарной концентрацией кислотных центров по сравнению с образцом SAPO-11CB. Полученные результаты, также обусловлены частичной блокировкой связующим материалом внутреннего пространства микропор и, как следствие, снижения доступности кислотных центров молекулам пиридина.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реализация предложенного в данной работе подхода позволяет синтезировать гранулированный SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

Разработанный способ приготовления иллюстрируется на Рисунке 3.19.

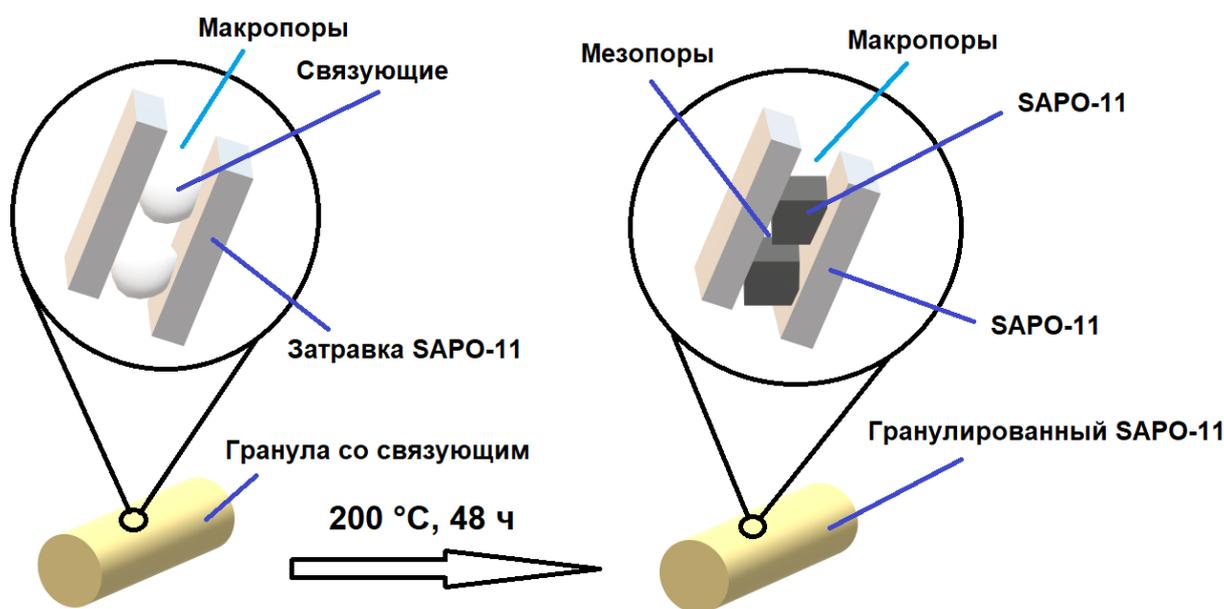


Рисунок 3.19 – Схема кристаллизации гранулированного SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [118]

Таким образом, с использованием методов рентгенофлуоресцентного анализа, РФА, адсорбции-десорбции азота, ртутной порометрии, ИК спектроскопии с адсорбцией пиридина и термопрограммируемой десорбции аммиака изучена кристаллизация гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. связующего материала,

представляющего собой сухой силикоалюмофосфатный гель. На основе полученных результатов разработан способ приготовления гранулированного ( $d = 1,6$  мм,  $l = 5 - 10$  мм) молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и с иерархической пористой структурой. Он позволяет получить материал с удельной поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} - 212$  м<sup>2</sup>/г, объемом микропор  $V_{\text{микро}} - 0,08$  см<sup>3</sup>/г, объемом мезопор  $V_{\text{мезо}} - 0,11$  см<sup>3</sup>/г и объемом макропор  $V_{\text{макро}} - 0,55$  см<sup>3</sup>/г и суммарной кислотностью по NH<sub>3</sub> ~ 340 мкмоль/г.

### Выводы по главе 3

1. На основе результатов, полученных при изучении влияния условий низкотемпературной выдержки алюмофосфатного геля, приготовленного с использованием различных источников алюминия и условий последующей кристаллизации, разработан способ синтеза высокодисперсного алюмофосфатного молекулярного сита AlPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке алюмофосфатного геля состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,0$  ди-*n*-пропиламин $\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ , при  $90 \pm 3$  °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при  $200 \pm 5$  °С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.

2. На основе результатов, полученных при изучении влияния условий низкотемпературной выдержки силикоалюмофосфатного геля, приготовленного с использованием различного содержания кремния и условий последующей кристаллизации, разработан способ приготовления высокодисперсного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 1,0$  ди-*n*-пропиламин $\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ , при  $90 \pm 3$  °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при  $200 \pm 5$  °С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.

3. Разработан способ приготовления гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с удельной поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} - 212 \text{ м}^2/\text{г}$ , объемами микро- мезо- и макропор 0,08, 0,11 и 0,55  $\text{см}^3/\text{г}$ , соответственно. Способ основан на кристаллизации при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение от 12 до 14 часов гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. временного силикоалюфосфатного связующего, в единые сростки кристаллов молекулярного сита SAPO-11 различной дисперсности.

## **ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАДЕКАНА И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ**

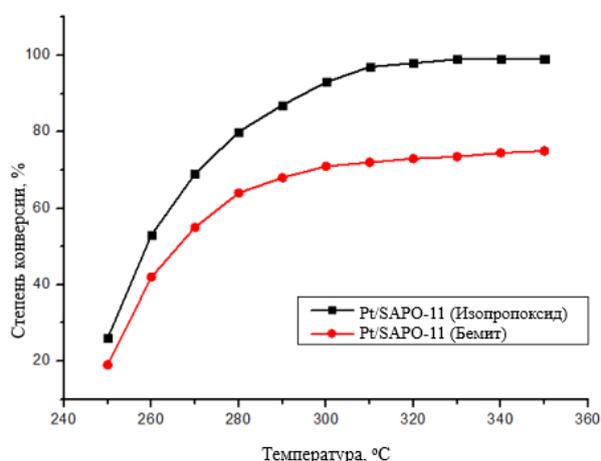
### **4.1 Каталитические свойства катализаторов на основе образцов порошкообразного SAPO-11, отличающихся кислотностью и характеристиками пористой структуры**

Как ранее упоминалось в литературном обзоре, в реакции гидроизомеризации н-гексадекана наиболее эффективны бифункциональные катализаторы, в которых  $\sim 0,5\%$  масс. Pt нанесено на кислотный носитель. При этом лимитирующей стадией гидроизомеризации н-гексадекана является перегруппировка карбениевых ионов, происходящая с участием Бренстедовских кислотных центров [9-11]. Таким образом, активность бифункциональных катализаторов в превращении н-гексадекана должна определяться как концентрацией, так и силой кислотных центров. В главе 3 показано, что использование различных источников алюминия и изменение содержания кремния позволяет синтезировать образцы SAPO-11, которые отличаются морфологией, дисперсностью и кислотными свойствами кристаллов. Поэтому были приготовлены каталитические системы, представляющие собой образцы SAPO-11 с различной кислотностью, морфологией и дисперсностью кристаллов, на которые нанесено  $0,5\%$  масс. Pt. Ниже приведены результаты исследования их каталитических свойств в гидроизомеризации н-гексадекана.

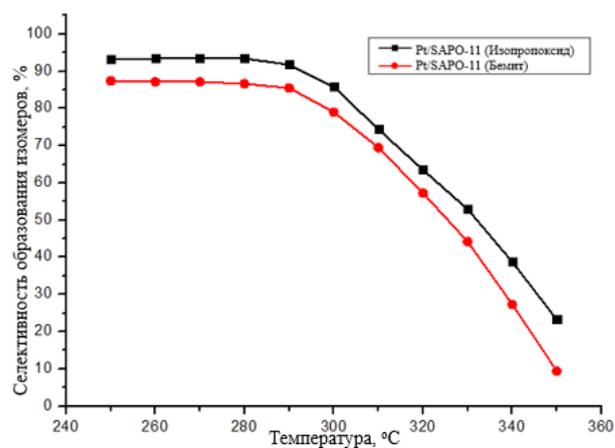
#### **4.1.1 Каталитические свойства образцов катализаторов на основе SAPO-11, приготовленных с использованием различных источников алюминия**

Как видно из Рисунка 4.1А, на всех образцах повышение температуры реакции приводит к увеличению конверсии н-гексадекана, такая зависимость обычна для подобных катализаторов.

а)



б)



Условия испытаний:  $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$ ,  $p = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $H_2/\text{сырье} = 15 \text{ моль/моль}$

а – зависимость степени конверсии n-гексадекана от температуры;

б – зависимость селективности образования изомеров  $C_{16}$  от температуры

Рисунок 4.1 – Зависимости конверсии n-гексадекана и селективности образования изомеров  $C_{16}$  количество от температуры на различных образцах катализатора

Наибольшей активностью в гидроизомеризации n-гексадекана характеризуется образец на основе SAPO-11, приготовленный с использованием изопропоксида алюминия. Следует отметить, что для этого образца характерна и наибольшая селективность (Рисунок 4.1Б). Наименьшей активностью обладает образец Pt/SAPO-11 (бемит), что связано с более низкой концентрацией кислотных центров.

Для всех образцов катализаторов с увеличением температуры гидроизомеризации с 250 до 350 °C содержание изомеров гексадекана возрастает и достигает максимума при 320 °C. При дальнейшем повышении температуры до 350 °C оно снижается (Рисунок 4.2).

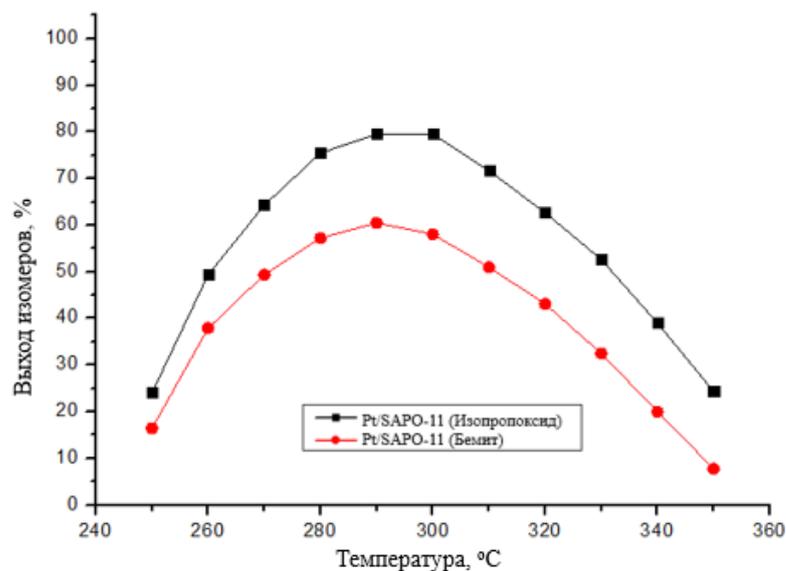


Рисунок 4.2 – Влияние температуры гидроизомеризации н-гексадекана на содержание его изомеров в продуктах реакции

Основными продуктами реакции в диапазоне температур от 250 до 350 °C на всех образцах - изомеры н-гексадекана. Повышение температуры проведения процесса с 250 до 350 °C приводит к увеличению содержания продуктов крекинга гексадекана (Рисунок 4.3).

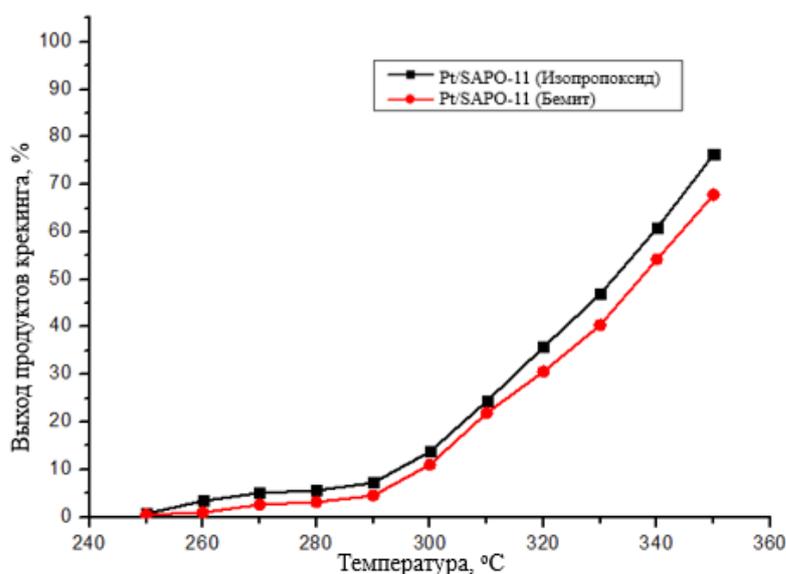


Рисунок 4.3 – Влияние температуры гидроизомеризации н-гексадекана на содержание продуктов его крекинга

Основными продуктами реакции гидрокрекинга являются углеводороды C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>. В исследованных условиях содержание газообразных углеводородов (метана и этана) в продуктах превращения н-гексадекана не превышает 1% масс. Незначительное содержание этих углеводородов указывает на низкую активность катализаторов в гидрогенолизе н-гексадекана и свидетельствует о хорошем балансе между металлической и кислотной функциями бифункционального катализатора.

В подразделе 3.2 показано, что образец SAPO-11, синтезированный с применением изопропоксида алюминия, представляет собой псевдосферические агрегаты, состоящие первичных кристаллов с размером около 500 нм, в то время как образцы SAPO-11, приготовленные с использованием бемита, характеризуются размером первичных кристаллов порядка от 8 до 10 мкм. Там же методами ТПД-NH<sub>3</sub> и ИК-спектроскопии асорбированного пиридина установлено, что образцы SAPO-11, приготовленные из изопропоксида алюминия, характеризуются и наибольшей концентрацией кислотных центров «умеренной» силы. Такое сочетание кислотных свойств и дисперсности кристаллов обеспечивает образцу катализатора Pt/SAPO-11, синтезированному с применением изопропоксида алюминия, большую активность и селективность в гидроизомеризации н-гексадекана, чем образцу SAPO-11, приготовленному с использованием бемита.

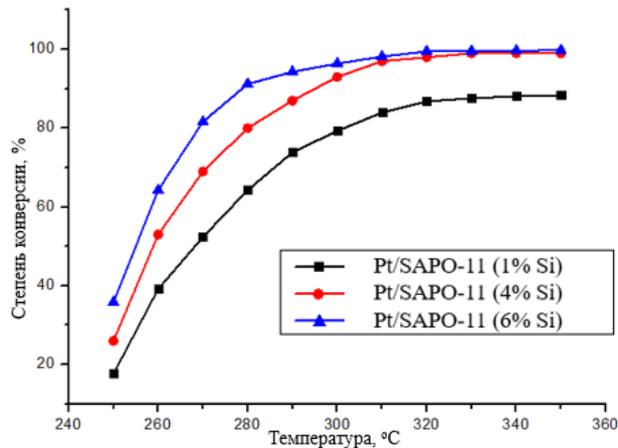
#### **4.1.2 Каталитические свойства образцов катализаторов на основе SAPO-11 с различным содержанием кремния**

В данном подразделе представлены результаты гидроизомеризации н-гексадекана на образцов катализаторов на основе SAPO-11 с различным содержанием кремния, которые отличаются кислотностью (см. подраздел 3.3).

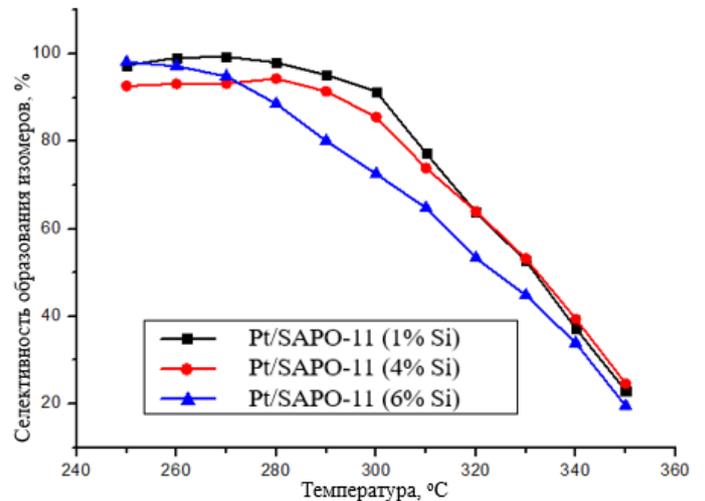
Увеличение кислотности катализаторов на основе SAPO-11 с повышением содержания кремния с 1 до 6% масс. приводит к росту их активности (Рисунок 4.4). Поэтому возможно достижение высоких конверсий н-гексадекана

при более низких температурах гидроизомеризации, что позволяет повысить выход его изомеров (Рисунок 4.5).

а)



б)



Условия испытаний:  $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$ ,  $p = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $H_2/\text{сырье} = 15 \text{ моль/моль}$

а – зависимость степени конверсии n-гексадекана от температуры;

б – зависимость селективности образования изомеров C<sub>16</sub> от температуры

Рисунок 4.4 – Зависимости конверсии n-гексадекана и селективности образования изомеров C<sub>16</sub> количество от температуры на различных образцах катализатора

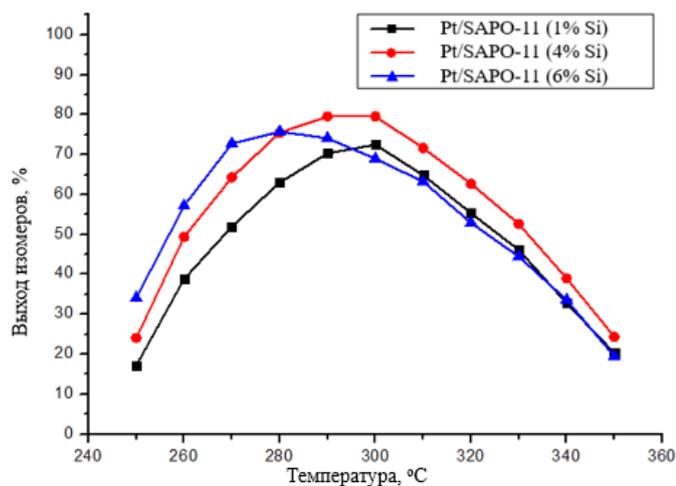


Рисунок 4.5 – Влияние температуры гидроизомеризации n-гексадекана на содержание его изомеров в продуктах реакции

С ростом активности катализаторов концентрация образующихся изомеров гексадекана достигает своего максимального значения и начинает снижаться в связи с возрастающим вкладом реакций крекинга н-гексадекана с образованием более легкокипящих компонентов (Рисунок 4.6).

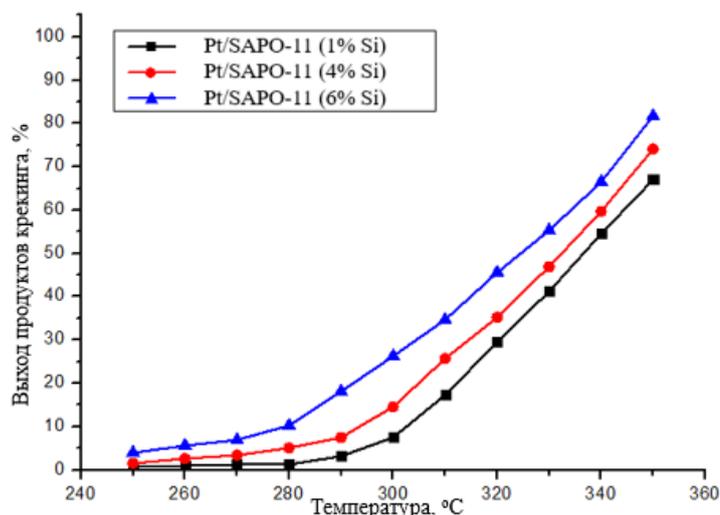


Рисунок 4.6 – Влияние температуры гидроизомеризации н-гексадекана на содержание его изомеров в продуктах реакции

Таким образом, изменяя содержание кремния в молекулярном сите SAPO-11, мы можем регулировать кислотность, морфологию и дисперсность кристаллов и, как следствие, управлять активностью и селективностью бифункциональных катализаторов в гидроизомеризации н-гексадекана.

#### 4.2 Каталитические свойства образцов катализаторов Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SAPO-11ммм

В данном разделе было проведено сравнение каталитических свойств Pt-содержащих гранулированных образцов, приготовленных с использованием порошкообразного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 и связующего материала, а также образца SAPO-11ммм. Для получения гранулированного образца SAPO-11 со связующим материалом был выбран

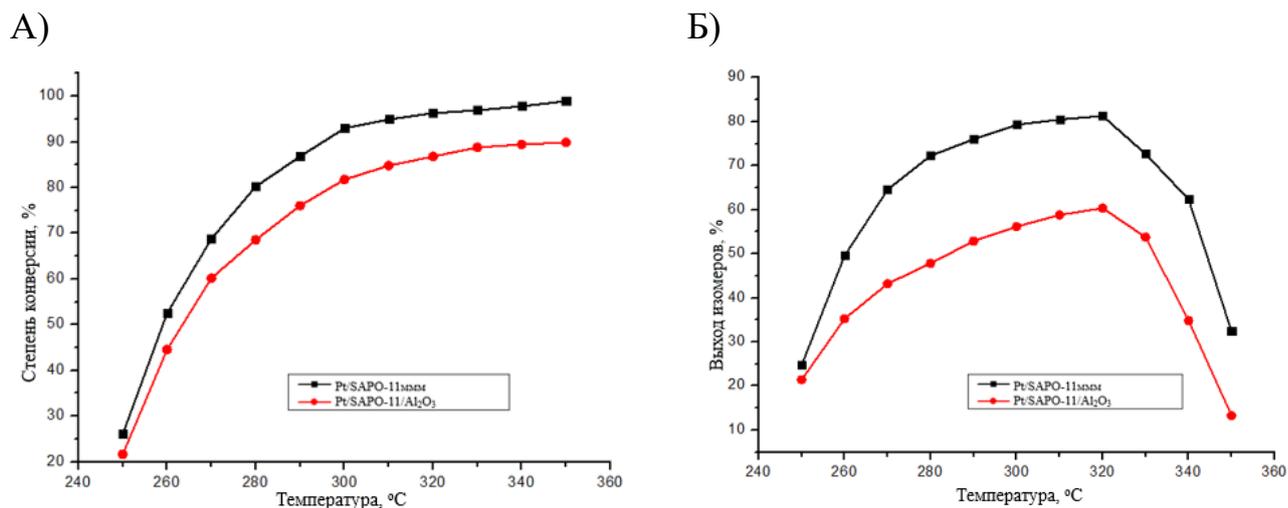
порошкообразный образец SAPO-11, синтезированный с использованием изопропоксида алюминия и содержащий кремния 4% масс., так как данный образец характеризуется максимальной активностью и селективностью в гидроизомеризации н-гексадекана из всех изученных в данной работе порошкообразных образцов SAPO-11.

Физико-химические характеристики кислотных носителей исследованных катализаторов представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Физико-химические характеристики образцов кислотных носителей катализаторов

Образец	$V_{\text{микро}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	БКЦ, $\text{мкмоль}/\text{г}$	ЛКЦ, $\text{мкмоль}/\text{г}$	$\Sigma\text{NH}_3,$ $\text{мкмоль}/\text{г}$
SAPO-11/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,04	0,06	165	39	13	209
SAPO-11ммм	0,08	0,11	212	52	19	340

На Рисунке 4.7 представлены результаты исследования гидроизомеризации н-гексадекана на образцах катализаторов Pt/SAPO-11/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Pt/SAPO-11ммм. Видно, что активность катализаторов в гидроизомеризации н-гексадекана зависит от пористой структуры кислотного компонента катализатора.



Условия испытаний:  $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$ ,  $p = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $H_2/\text{сырье} = 15 \text{ моль/ моль}$   
 а – зависимость степени конверсии *n*-гексадекана от температуры;

б – зависимость селективности образования изомеров  $C_{16}$  от температуры

Рисунок 4.7 – Зависимости конверсии *n*-гексадекана и селективности образования изомеров  $C_{16}$  количество от температуры на различных образцах катализатора

Видно, что на всех образцах катализаторов (Рисунок 4.7А) повышение температуры процесса гидроизомеризации *n*-гексадекана с 320 до 400 °C приводит к увеличению значения конверсии *n*-гексадекана.

Следует отметить, что большее значение содержания изомеров гексадекана в продуктах его гидроизомеризации на гранулированном образце SAPO-11мм (Рисунок 4.7Б) обусловлено лучшей транспортной системой пор, меньшим временем пребывания реакционной смеси в пористой структуре катализатора и, как следствие, снижением крекинга образующихся моно- и дизамещенных углеводородов.

Как отмечалось в литературном обзоре, процесс гидроизомеризации *n*-парафинов изучен весьма подробно. Исследованы каталитические системы, содержащие порошкообразные микропористые и мезопористые цеолиты структурных типов MOR, ZSM-5, USY, ZSM-22, BEA, SAPO-11. Однако в промышленности используются гранулированные формы катализаторов.

Анализ состава продуктов гидроизомеризации н-гексадекана на образце катализатора Pt/SAPO-11ммм показал, что в продуктах отсутствуют непредельные углеводороды, что свидетельствует о высокой гидрирующей активности приготовленного катализатора, которая обусловлена, по-видимому, высокой дисперсностью платины в его составе и балансом между гидрирующей и изомеризирующей функциями катализаторами.

Следует отметить, что основными продуктами гидроизомеризации н-гексадекана в диапазоне от 250 до 320 °С на образце катализатора Pt/SAPO-11 ммм были его изомеры. Для катализатора на основе SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изомеры были основными продуктами в диапазоне температур от 250 до 350 °С. Таким образом, для всех образцов гранулированных катализаторов в диапазоне от 300 до 350 °С с увеличением температуры проведения процесса, содержание изомеров гексадекана возрастало, достигало максимума и затем снижалось.

Максимальное количество изомеров гексадекана в продуктах гидроизомеризации н-гексадекана наблюдалось при использовании Pt/SAPO-11ммм в качестве катализатора при температуре проведения реакции 320 °С. В дальнейшем выход изомеров начинает снижаться вследствие увеличивающегося вклада реакции крекинга образующихся продуктов. Таким образом, необходимо проводить процесс в диапазоне температур от 300 до 320 °С для получения максимального выхода изомеров гексадекана с низкой долей его крекинга.

Хроматомасс-спектрометрический анализ смеси продуктов, полученных в гидроизомеризации н-гексадекана при температуре 320 °С, давлении 0,1 МПа, ОСПС = 2,0 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении Н<sub>2</sub>/сырье равное 15 на образце гранулированного бифункционального катализатора Pt/SAPO-11ммм показал, что основными изомерами являются: 3-метилпентадекан, 2-метилпентадекан, 8-метилпентадекан (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Состав изомеров гексадекана в продуктах гидроизомеризации н-гексадекана на катализаторе Pt/SAPO-11ммм

Монометилзамещённые изомеры гексадекана	Pt/ SAPO-11ммм
2-метилпентадекан	28,5
3-метилпентадекан	47,7
4-метилпентадекан	-
5-метилпентадекан	-
6-метилпентадекан+7- метилпентадекан	-
8-метилпентадекан	23,8

Таким образом, в гидроизомеризации н-гексадекана наиболее эффективным (наибольшая селективность образования изомеров гексадекана при высоких конверсиях последнего) является образец бифункционального катализатора, представляющего собой молекулярное сито SAPO-11ммм, на которое нанесено 0,5% Pt (0,5% Pt/ SAPO-11ммм).

#### **4.3 Каталитические испытания образца 0,5%Pt/SAPO-11ммм в гидроизомеризации гидроочищенной дизельной фракции**

Образец 0,5%Pt/SAPO-11ммм был испытан в гидропревращении обессеренной дизельной фракции с содержанием серы 50 ppm и н-алканов 24,0%, температур помутнения и застывания минус 6 и минус 15 °С, соответственно. Полученные результаты приведены в Таблице 4.3 и Таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Характеристика исходного сырья и продуктов гидропропревращения дизельной фракции на опытном катализаторе Pt/SAPO-11ммм

Температура, °С	Продукты	Состав продуктов, % масс.			изо/н
		C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>	
Исходный	<i>n</i> - алканы	0,7	15,9	7,4	1,33
	<i>изо</i> - алканы	0,7	21,5	9,6	
	ароматические соединения,	3,1	13,2	-	
	прочие углеводороды	1,0	20,5	6,4	
	<b>Сумма</b>	<b>5,5</b>	<b>71,1</b>	<b>23,4</b>	
320	<i>n</i> - алканы	1,1	13,6	4,1	2,27
	<i>изо</i> - алканы	1,1	29,0	12,5	
	ароматические соединения,	2,5	6,3	-	
	прочие углеводороды	1,5	22,8	5,5	
	<b>Сумма</b>	<b>6,2</b>	<b>71,7</b>	<b>22,1</b>	
340	<i>n</i> - алканы	1,0	9,1	1,9	4,52
	<i>изо</i> - алканы	1,2	42,0	11,0	
	ароматические соединения,	1,9	7,1	-	
	прочие углеводороды	1,6	16,6	6,6	
	<b>Сумма</b>	<b>5,7</b>	<b>74,8</b>	<b>19,5</b>	
350	<i>n</i> - алканы	0,9	8,8	1,2	5,45
	<i>изо</i> - алканы	1,4	44,8	13,2	
	ароматические соединения,	2,5	6,6	-	
	прочие углеводороды	1,3	15,0	4,3	
	<b>Сумма</b>	<b>6,1</b>	<b>75,2</b>	<b>18,7</b>	
350 (1,0 мл/ч <sup>-1</sup> )	<i>n</i> - алканы	0,8	8,7	1,1	5,61
	<i>изо</i> - алканы	1,3	44,2	14,0	
	ароматические соединения,	2,4	6,7	-	
	прочие углеводороды	1,0	15,6	4,2	
	<b>Сумма</b>	<b>5,5</b>	<b>75,2</b>	<b>19,3</b>	

Таблица 4.4 – Выхода и низкотемпературные свойства продуктов гидропревращения дизельной фракции на опытном катализаторе Pt/ SAPO-11ммм

Т, °С	Выход, %			Низкотемпературные свойства, °С	
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	н.к.-180 °С	>180 °С	Температура помутнения	Предельная температура фильтруемости
	-	2,3	97,7	+1,1	-5
300	0,3	2,7	97,0	-1,2	-12
320	0,4	4,4	95,2	-9,5	-24
340	0,7	6,2	93,1	-36,0	-38
350	0,9	8,1	91,0	-38,8	-42

Видно, что в результате превращения исходного сырья на катализаторе Pt/SAPO-11ммм с выходами более 90% образуется продукт, в котором происходит существенное уменьшение содержания н-алканов. Полученные результаты подтверждают тот факт, что основной реакцией превращения сырья на используемом катализаторе является изомеризация н-алканов с сохранением фракционного состава образующегося продукта, а не их крекинг с образованием легких углеводородов.

Видно, что при увеличении температуры процесса с 320 до 350 °С соотношение изопарафинов к н-парафинам увеличивается с 2,3 до 5,6 (Рисунок 4.8).

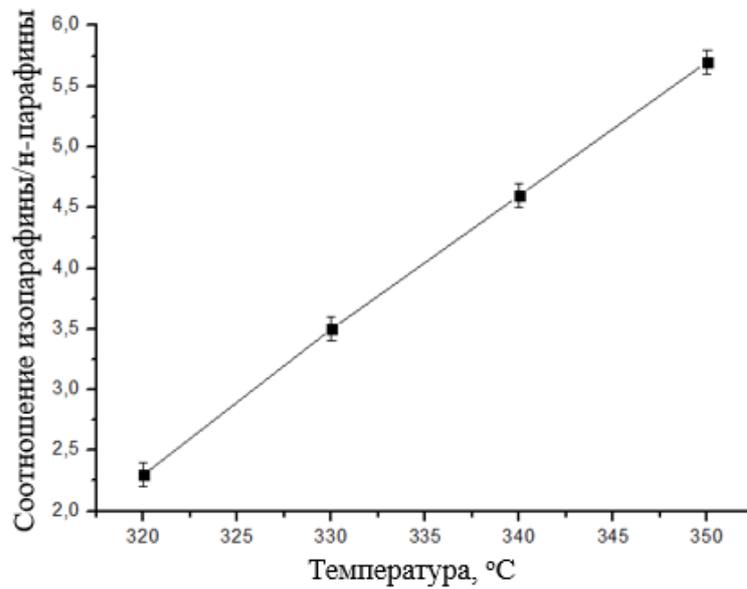


Рисунок 4.8 – Зависимость соотношения изопарафинов к н-парафинам от температуры проведения процесса

Как видно из результатов каталитических испытаний (Рисунок 4.9), увеличение соотношения изопарафинов к н-парафинам приводит к снижению температур застывания топлива до минус 50 °C.

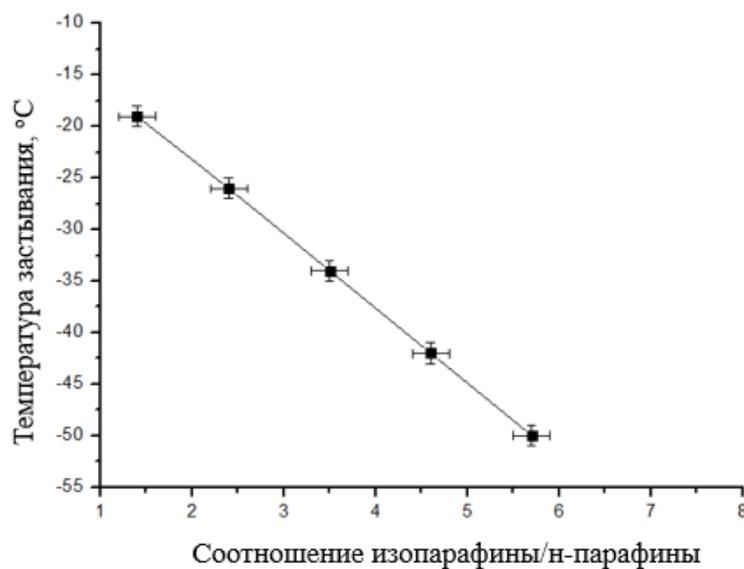


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры застывания топлива от соотношения изопарафинов к н-парафинам

Следует отметить, что в процессе гидропревращения дизельного топлива отмечается снижение содержания ароматических углеводородов с 16,3% масс. до 9,1% масс. (Рисунок 4.10), которое оказывает благоприятное влияние на экологические характеристики дизельного топлива (содержание ароматических углеводородов в топливе).

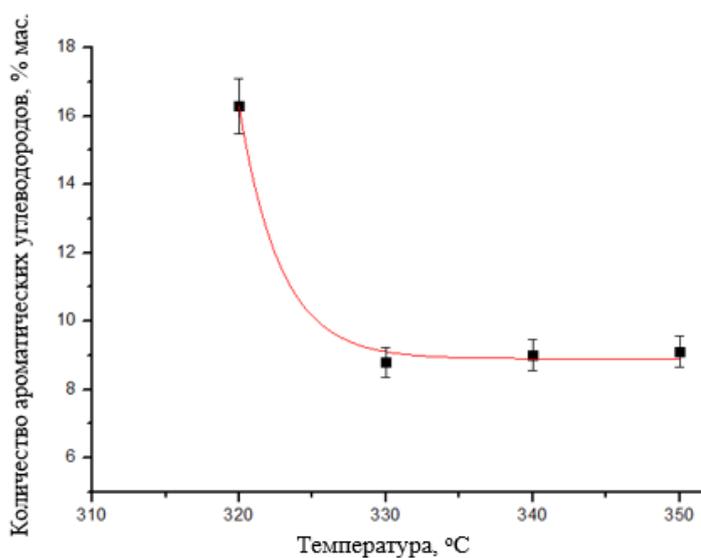


Рисунок 4.10 – Зависимость количества ароматических углеводородов от температуры проведения процесса

Следует отметить, что даже при 350 °C выход дизельной фракции составляет более 90% масс. При этом существенного снижения цетанового числа не происходит: во всем диапазоне исследованных температур реакции эта величина остается выше 50 пунктов.

#### **4.4 Принципиальная технологическая схема и материальный баланс процесса гидроизомеризации n-парафинов дизельной фракции на катализаторе Pt/SAPO-11ммм**

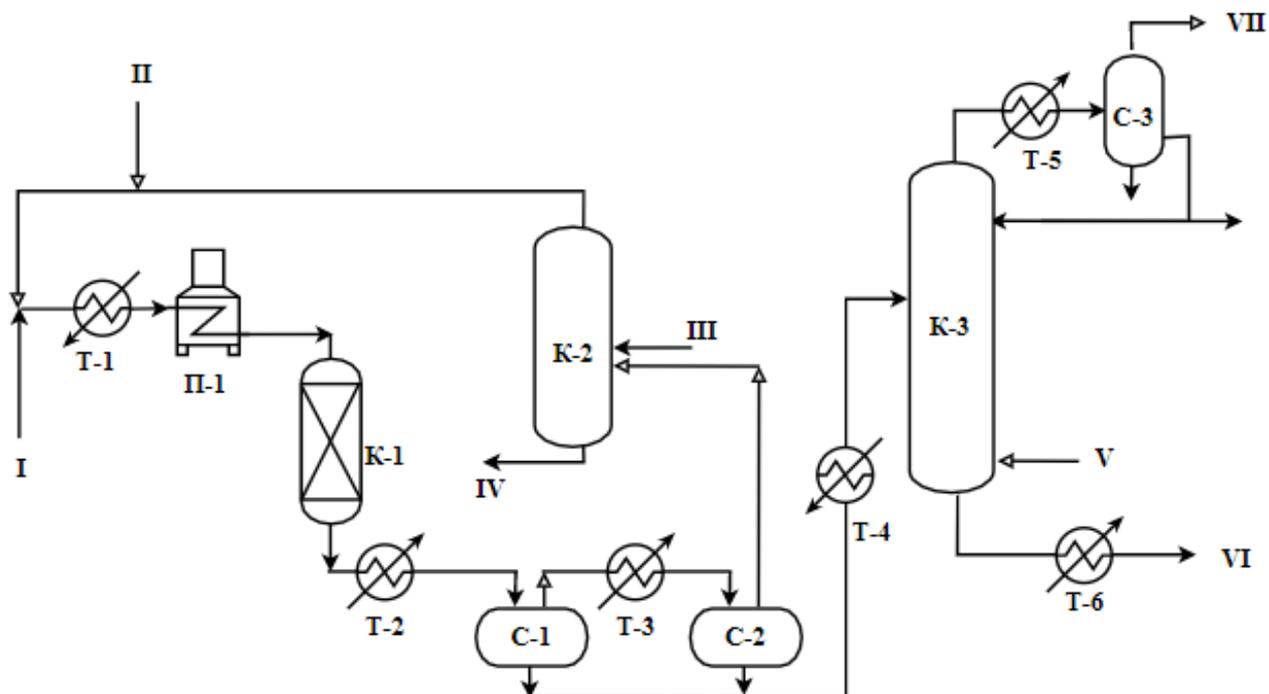
Принципиальная технологическая схема процесса гидроизомеризации дизельного топлива представлена на Рисунке 4.11.

Циркуляционный водородсодержащий газ смешивают с сырьем, смесь нагревают в сырьевых теплообменниках Т-1 и трубчатой печи П-1 до температуры реакции и подают в реактор К-1. После реактора К-1 газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых теплообменниках Т-2 (до температуры 210...230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С-1 и С-2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-2, после очистки моноэтаноламином в абсорбере К-2 подают на циркуляцию.

Гидрогenezаты горячего и холодного сепараторов смешивают и направляют на К-3, где подачей подогретого в П-1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляют углеводородные газы и отгон (бензин).

Гидрогenezат из ректификационной колонны К-1 смешивают с ВСГ, смесь нагревают в сырьевых теплообменниках Т-6 и трубчатой печи П-2 до температуры реакции и подают в реактор К-4. После реактора К-4 газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых теплообменниках Т-7 (до температуры 210...230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С-4 и С-5. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-5, направляют на алканоламиновую очистку в абсорбер К-2.

Изомеризаты горячего и холодного сепараторов смешивают и направляют на К-5, где подачей подогретого в П-2 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляют углеводородные газы и легкокипящие компоненты.



*I*–сырье; *II*– свежий ВСГ; *III*–регенерированный моноэтаноламин (МЭА); *IV*– насыщенный МЭА на регенерацию; *V*–отдувочный ВСГ; *VI*– углеводородный газ на очистку; *VII*– бензин; *VIII*– гидроизомеризат; *IX*– углеводородный газ

Рисунок 4.11 – Принципиальная технологическая схема процесса гидроизомеризации дизельной фракции

Материальный баланс блока гидроизомеризации дизельной фракции представлен в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Материальный баланс блока гидроизомеризации дизельного топлива

Взято, %			Получено, %		
№	Компонент	%, масс.	№	Компонент	%
1	Дизельная фракция	100,00	1	Гидроизомеризованная дизельная фракция	93,17
2	Водород	0,02	2	Бензин	5,63
			3	Газы	1,22
	Итого	100,02		Итого	100,02

\*Моноэтаноламин не указан

## Выводы по главе 4

1. Изучено превращение н-гексадекана в его изомеры на платиносодержащих силикоалюмофосфатных молекулярных ситах SAPO-11, синтезированных с разными источниками алюминия и с различным содержанием кремния. Установлено, что, изменяя вышеперечисленные параметры, можно регулировать кислотность, морфологию и дисперсность кристаллов и, как следствие, управлять активностью и селективностью бифункциональных катализаторов в гидроизомеризации н-гексадекана.

2. Исследованы каталитические свойства в гидроизомеризации н-гексадекана бифункциональных катализаторов на основе силикоалюмофосфата высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (SAPO-11ммм) и на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 со связующим материалом (SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Показано, что по выходу целевого продукта катализатор на основе SAPO-11ммм превосходит катализатор на основе SAPO-11 со связующим материалом.

3. Проведено исследование каталитических свойств бифункционального катализатора на основе SAPO-11ммм в гидроизомеризации дизельной фракции с содержанием серы менее 50 ppm. Показано, что выход целевой фракции с предельной температурой фильтруемости минус 42 °С при 350 °С достигает 91%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана перспективная каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе *n*-парафинов, представляющая собой гранулированный силикоалюмофосфат SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, промотированный 0,5% масс. Pt.

2. Установлено, что разработанная каталитическая система позволяет достичь выхода дизельной фракции после гидроизомеризации около 91% масс. с предельной температурой фильтруемости порядка минус 42 °С, а также снизить содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции с 16,3 до 9,1% масс.

3. Разработан способ приготовления гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с удельной поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} - 212 \text{ м}^2/\text{г}$ , объемами микро- мезо- и макропор 0,08, 0,11 и 0,55  $\text{см}^3/\text{г}$ , соответственно. Способ основан на кристаллизации при 200 °С в течение от 12 до 14 часов в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. временного силикоалюмофосфатного связующего, в единые сростки кристаллов молекулярного сита SAPO-11 различной дисперсности.

4. Разработан способ приготовления высокодисперсного алюмофосфатного молекулярного сита AlPO<sub>4</sub>-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке алюмофосфатного геля следующего состава: 1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•1,0 ди-*n*-пропиламин•50H<sub>2</sub>O, при 90±3 °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при 200±5 °С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.

5. Разработан способ приготовления высокодисперсного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава 1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•0,3SiO<sub>2</sub>•1,0 ди-*n*-пропиламин•50H<sub>2</sub>O, при 90±3 °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при 200±5 °С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- FEL - теория «free- energy landscape approach»
- HBEA–цеолит типа бета в кислотной форме
- HUSY – ультрастабильный цеолит типа Y в кислотной форме
- KL – key-lock selectivity
- MOR – цеолит типа морденит
- PHMB - гидрохлорид полигексаметиленбигуанида
- PM – pore mouth selectivity
- PMKLS - теория «pore mouth and key-lock selectivity»
- PQ-10 – Polyquaternium-10
- SAC - steam-assisted conversion
- SAPO-11 – силикоалюмофосфатное молекулярное сита со структурой AEL
- TPHAC – 3- (триметоксисилил) пропил] гексадецил-  
диметиламмонийхлорид
- VPT - vapor-phase transport
- WHSV - весовая скорость подачи
- $\Sigma\text{NH}_3$  – Суммарная концентрация кислотных центров по данным ТПД- $\text{NH}_3$
- БКЦ –Бренстедовские кислотные центры
- БЭТ - метод математического описания физической адсорбции, основанный  
на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции
- ВМУ ЯМР – метод ядерного магнитного резонанса с вращением образца  
под магическим углом
- ДПА – ди-н-пропиламин
- ДТ –дизельное топливо
- ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры
- МЭА -моноэтаноламин
- ППП – потери после прокалики
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СТАВ – цетилтриметиламмонийбромид
- СЭМ – метод сканирующей электронной микроскопии
- ТПД- $\text{NH}_3$  - метод термопрограммируемой десорбции аммиака

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт Министерства энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://minenergo.gov.ru/> (дата обращения 31.01.2019).
2. Сайт Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии [Электронный ресурс] URL: <https://www.gost.ru/portal/gost> (дата обращения 31.01.2019).
3. Лысенко, С. В. Мезопористые алюмосиликаты компоненты катализаторов крекинга газойля и гидроизомеризации высших алканов / С.В. Лысенко, И.О. Крюков, О.А. Саркисов, А.Б. Абикенова, С.В. Баранова, В.А. Остроумова, С.В. Кардашев, А.Б. Куликов, Э.А. Караханов // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – №. 3. – С. 163-168.
4. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
5. Герасимов, Д. Н. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I / Д.Н. Герасимов, В.В. Фадеев, А.Н. Логинова, С.В. Лысенко // Катализ в промышленности. – 2015. – №. 1. – С. 27-54.
6. Sinha, A. K. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt– SAPO-11 and Pt– SAPO-31 synthesized from aqueous and nonaqueous media / A. K. Sinha, S. Sivasanker, P. Ratnasamy // Industrial & engineering chemistry research. – 1998. – Т. 37. – №. 6. – С. 2208-2214.
7. Yang, L. The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances / L. Yang, W. Wang, X. Song, X. Bai, Z. Feng, T. Liu, W. Wu // Fuel processing technology. – 2019. – Т. 190. – С. 13-20.
8. Anis, S. F. NiW/nano zeolite Y catalysts for n-heptane hydrocracking / S. F. Anis, G. Singaravel, R. Hashaikeh // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Т. 212. – С. 87-94.
9. Giannetto, G. E. Hydroisomerization and hydrocracking of n-alkanes. 1. Ideal hydroisomerization PtHY catalysts / G. E. Giannetto, G. R. Perot, M. R. Guisnet //

Industrial & engineering chemistry product research and development. – 1986. – T. 25. – №. 3. – C. 481-490.

10. Shakor, Z. M. A detailed reaction kinetic model of light naphtha isomerization on Pt/zeolite catalyst / Z. M. Shakor, M. J. Ramos, A. A. AbdulRazak //Journal of King Saud University-Engineering Sciences. – 2020. – T. 32. – №. 6. – C. 1-6.

11. Deldari, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari //Applied Catalysis A: General. – 2005. – T. 293. – C. 1-10.

12. Guan, M. FHI Diesel Hydrougrading-isodewaxing Process And Commercial Application / M. Guan, F. Wang // 18th World Petroleum Congress. – Johannesburg:Изд-во World Petroleum Council – 2005. – T. 1. – C. 859-866.

13. Jacobsen, C. J. Mesoporous zeolite single crystals / C. J. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – T. 122. – №. 29. – C. 7116-7117.

14. Hengsawad, T. Effect of metal–acid balance on hydroprocessed renewable jet fuel synthesis from hydrocracking and hydroisomerization of biohydrogenated diesel over Pt-supported catalysts / T. Hengsawad, C. Srimingkwanchai, S. Butnark, D. E. Resasco, S. Jongpatiwut //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – T. 57. – №. 5. – C. 1429-1440.

15. Geng, L. Effect of metal precursors on the performance of Pt/SAPO-11 catalysts for n-dodecane hydroisomerization / L. Geng, J. Gong, G. Qiao, S. Ye, J. Zheng, N. Zhang, B. Chen //ACS omega. – 2019. – T. 4. – №. 7. – C. 12598-12605.

16. Anderson, J. A. Solid acid catalysts in heterogeneous n-alkanes hydroisomerisation for increasing octane number of gasoline / J. A. Anderson, R. P. K. Wells, A. Galadima, B. M. Ibrahim //African Scientist. – 2021. – T. 11. – №. 1.

17. Gao, L. Beta-MCM-41 micro-mesoporous catalysts in the hydroisomerization of n-heptane: Definition of an indexed isomerization factor as a performance descriptor / L. Gao, Z. Shi, U. J. Etim, P. Wu, D. Han, W. Xing, S. Mintova, P. Bai, Z. Yan // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – T. 277. – C. 17-28.

18. Konnov, S. V. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization / S. V. Konnov, I.

- I. Ivanova, O. A. Ponomareva, V. I. Zaikovskii // *Microporous and mesoporous Materials*. – 2012. – T. 164. – C. 222-231.
19. Kim, J. Supporting nickel to replace platinum on zeolite nanosponges for catalytic hydroisomerization of n-dodecane / J. Kim, S. W. Han, J. C. Kim, R. Ryoo, // *ACS Catalysis*. – 2018. – T. 8. – №. 11. – C. 10545-10554.
20. Sazama, P. Does hierarchical structure affect the shape selectivity of zeolites? Example of transformation of n-hexane in hydroisomerization / P. Sazama, J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, I. Jakubec, J. Sadvoska // *Journal of Catalysis*. – 2018. – T. 364. – C. 262-270.
21. Soualah, A. Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism / A. Soualah, J. L. Lemberton, L. Pinard, M. Chater, P. Magnoux, K. Moljord // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – T. 336. – №. 1-2. – C. 23-28.
22. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid state ionics*. – 2000. – T. 131. – №. 1-2. – C. 175-188.
23. Wen, C. Hierarchical SAPO-11 molecular sieve-based catalysts for enhancing the double-branched hydroisomerization of alkanes / C. Wen, X. Wang, J. Xu, Y. Fan // *Fuel*. – 2019. – T. 255. – C. 115821.
24. Chen, Y. Synthesis and characterization of iron-substituted ZSM-23 zeolite catalysts with highly selective hydroisomerization of n-hexadecane / Y. Chen, C. Li, X. Chen, Y. Liu, C.W. Tsang, C. Liang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – T. 57. – №. 41. – C. 13721-13730.
25. Chen, Y. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane / Y. Chen, C. Li, X. Chen, Y. Liu, C. Liang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – T. 268. – C. 216-224.
26. Said, S. Pt/SAPO-11 Catalysts: Effect of Platinum Loading Method on the Hydroisomerization of n-Hexadecane / S. Said, M. T. Zaky // *Catalysis Letters*. – 2019. – T. 149. – №. 8. – C. 2119-2131.
27. Arroyo, J. M. Hydrocracking and isomerization of n-paraffin mixtures and a hydrotreated gasoil on Pt/ZSM-22: confirmation of pore mouth and key-lock catalysis

- in liquid phase / J. M. Arroyo, G. G. Martens, G. F. Froment, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – T. 192. – №. 1. – C. 9-22.
28. Wang, W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure / W. Wang, C.J. Liu, W. Wu // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – T. 9. – №. 16. – C. 4162-4187.
29. Mäki-Arvela, P. Catalytic hydroisomerization of long-chain hydrocarbons for the production of fuels / P. Mäki-Arvela, M. Azkaar, S. Engblom, D. Y. Murzin // *Catalysts*. – 2018. – T. 8. – №. 11. – C. 534.
30. Weitkamp, J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst / J. Weitkamp // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1982. – T. 21. – №. 4. – C. 550-558.
31. Taylor, R. J. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins / R. J. Taylor, R. H. Petty // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – T. 119. – №. 1. – C. 121-138.
32. Maghrebi, R. Isomerization of long-chain fatty acids and long-chain hydrocarbons: A review / R. Maghrebi, M. Buffi, P. Bondioli, D. Chiaramonti, // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – T. 149. – C. 111264.
33. Karakoulia, S. A. Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono-and bi-metallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite / S. A. Karakoulia, E. Heracleous, A. A. Lappas // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 355. – C. 746-756.
34. Gomes, L. C. Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point / L. C. Gomes, D. de Oliveira Rosas, R. C. Chistone, F. M. Z. Zotin, L. R. R. de Araujo, J. L. Zotin // *Fuel*. – 2017. – T. 209. – C. 521-528.
35. Albegali, F. M. Hydroisomerization of Sudanese Light Naphtha Over Improved Beta Zeolite Catalyst / F. M. Albegali, B. K. Abdalla, I. E. A. Mahajoub // *Gezira Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2018. – T. 11. – №. 2.
36. Zhang, Y. Hydroisomerization of n-hexadecane over a Pd–Ni 2 P/SAPO-31 bifunctional catalyst: synergistic effects of bimetallic active sites / Y. Zhang, W. Wang,

- X. Jiang, X. Su, O. V. Kikhtyanin, W. Wu // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 817-828.
37. Xinmiao, W. Hydroisomerization of Long-Chain Alkanes Over Pt/SAPO-11 and Pt/SAPO-31 Catalysts / W. A. N. G. Xinmiao, Y. A. N. G. Xiaodong, S. U. N. Famin, W. U. Wei // *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. – 2017. – Т. 33. – №. 4. – С. 717.
38. Zhang, Y. Hydroisomerization of n-hexadecane over the Pd-Ni<sub>2</sub>P/SAPO-31 bifunctional catalyst: synergistic effect of bimetallic active sites // Y.Zhang, W. Wang, X. Jiang, X. Su, O. V. Kikhtyanin, W. Wu // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – Т. 8 – №. 3. – С. 813-828.
39. Zhao, X. Interface mediated crystallization of plate-like SAPO-41 crystals to promote catalytic hydroisomerization / X. Zhao, W. Liu, J. Wang, W. Yang, X. Zhu, K. Zhu // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Т. 602. – С. 117738.
40. Jia, G. The synergic effects of highly selective bimetallic Pt-Pd/SAPO-41 catalysts for the n-hexadecane hydroisomerization / G. Jia, C. Guo, W. Wang, X. Bai, X. Wei, X. Su, W. Wu // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2021. – С. 1111-1124.
41. Пат. US20060016721A1 США, МПК H 01 B 3/22. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst [Текст] / Miller S., Abernathy S., Rosenbaum J.; заявитель и патентообладатель Chevron. - 10/897,501 ; заявл. 22.06.04 ; опубл. 26.01.06, Бюл. N 1 (II ч.). - 16 с. : ил.
42. Пат. WO2002008363A1 Франция, МПК C10G 65/04 2006.1, C10G 65/08 2006.1. C10G 65/04 2006.1 C10G 65/08 2006.1 [Текст] / Benazzi E., Gueret C., Marion P., Billon A.; заявитель и патентообладатель Institut Francais du Petrole. - N PCT/FR2001/002390; заявл. 26.07.00; опубл. 31.01.02, Бюл. N1 (II ч.). - 37 с. : ил.
43. Martens, J. A. Evidences for pore mouth and key–lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites / J. A. Martens, G. Vanbutsele, P. A. Jacobs, J. Denayer, R. Ocaoglu, G. Baron, J.A. Muñoz Arroyo, J. Thybaut, G. B. Marin // *Catalysis today*. – 2001. – Т. 65. – №. 2-4. – С. 111-116.

44. Pires, J. Microporous Volumes from Nitrogen Adsorption at 77 K: When to Use a Different Standard Isotherm? / J. Pires, R. Fernandes, M. L. Pinto, M. Batista //Catalysts. – 2021. – T. 11. – №. 12. – C. 1544.
45. Lyu, Y. The regulation of Si distribution and surface acidity of SAPO-11 molecular sieve / Y. Lyu, Y. Liu, X. He, L. Xu, X. Liu, Z. Yan, //Applied Surface Science. – 2018. – T. 453. – C. 350-357.
46. Link, F. Low-Pressure Hydrocracking of Wax over Pt/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Produce Kerosene for Synthetic Jet Fuel / F. Link, N. Ahad, A. de Klerk //Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Oils. – American Chemical Society, 2021. – C. 311-352.
47. Phan, D. P. Catalytic Hydroisomerization Upgrading of Vegetable Oil-Based Insulating Oil / D. P. Phan, E. Y. Lee //Catalysts. – 2018. – T. 8. – №. 4. – C. 131.
48. Lyu, Y. The regulation of Si distribution and surface acidity of SAPO-11 molecular sieve/ Y. Lyu, Y. Liu, X. He, L. Xu, X. Liu, Z. Yan, //Applied Surface Science. – 2018. – T. 453. – C. 350-357.
49. Liu, Y. Rapid and green synthesis of SAPO-11 for deoxygenation of stearic acid to produce bio-diesel fractions / Y. Liu, D. Zheng, H. Yu, X. Liu, S. Yu, X. Wang, Z. Yan //Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – T. 303. – C. 110280.
50. Liu, Y. Silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) molecular sieves synthesized via a grinding synthesis method / Y. Liu, Y. Lyu, X. Zhao, L. Xu, S. Mintova, Z. Yan, X. Liu //Chemical Communications. – 2018. – T. 54. – №. 78. – C. 10950-10953.
51. Echevskii, G. V. A New n-Alkane Hydroisomerization Catalyst Modified with Nanosized Molybdenum Carbides and Its Catalytic Properties in Diesel Fraction Hydroisomerization. Part III: Comparison of the Catalytic Properties of Bifunctional SAPO-31 and SAPO-11 Based Catalysts / G. V. Echevskii, A. V. Toktarev, D. G. Aksenov, E. G. Kodenev //Catalysis in Industry. – 2018. – T. 10. – №. 1. – C. 57-61.
52. Sierraalta, A. New theoretical insight on the acid sites distribution, their local structures and acid strength of the SAPO-11 molecular sieve / A. Sierraalta, R. Añez, D. S. Coll, P. Alejos //International Journal of Quantum Chemistry. – 2018. – T. 118. – №. 11. – C. e25541.

53. Tao, S. Facile Synthesis of Hierarchical Nanosized Single-Crystal Aluminophosphate Molecular Sieves from Highly Homogeneous and Concentrated Precursors / S. Tao, X. Li, X. Wang, Y. Wei, Y. Jia, J. Ju, Z. Tian // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – T. 59. – №. 9. – C. 3455-3459.
54. Bértolo, R. Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain n-alkanes hydroisomerization: Effect of physical parameters and chemical gel composition / R. Bértolo, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – T. 542. – C. 28-37.
55. Yang, G. Sucrose facilitated synthesis of mesoporous silicoaluminophosphate SAPO-11 with different crystalline phases of MoO<sub>3</sub> for highly-efficient oxidative desulfurization / G. Yang, X. Zhang, H. Yang, Y. Long, J. Ma // *Journal of colloid and interface science*. – 2018. – T. 532. – C. 92-102.
56. Zhang, F. Design and preparation of efficient hydroisomerization catalysts by the formation of stable SAPO-11 molecular sieve nanosheets with 10–20 nm thickness and partially blocked acidic sites / F. Zhang, Y. Liu, Q. Sun, Z. Dai, H. Gies, Q. Wu, S. Pan, C. Bian, Z. Tian, X. Meng, Y. Zhang, X. Zou, X. Yi, A. Zheng, L. Wang, F. Xiao // *Chemical Communications*. – 2017. – T. 53. – №. 36. – C. 4942-4945.
57. Jin, D. Manipulating the mesostructure of silicoaluminophosphate SAPO-11 via tumbling-assisted, oriented assembly crystallization: a pathway to enhance selectivity in hydroisomerization / D. Jin, L. Li, G. Ye, H. Ding, X. Zhao, K. Zhu, M. Coppens, X. Zhou // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – T. 8. – №. 19. – C. 5044-5061.
58. Wen, C. A novel route to synthesize SAPO-11 molecular sieves with a high external surface area in the presence of ethylene glycol and supercritical carbon dioxide for 1-octene hydroisomerization to dimethylhexanes / C. Wen, S. Han, J. Xu, Y. Fan // *Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 356. – C. 100-110.
59. Jin, D. Hierarchical silicoaluminophosphate catalysts with enhanced hydroisomerization selectivity by directing the orientated assembly of premanufactured building blocks / D. Jin, G. Ye, J. Zheng, W. Yang, K. Zhu, M. O. Coppens, X. Zhou // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 7. – №. 9. – C. 5887-5902.

60. Zhu, J. Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion / J. Zhu, X. Meng, F. Xiao // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2013. – T. 7. – №. 2. – C. 233-248.
61. Zhang, P. Synthesis and catalytic application of alumina@ SAPO-11 composite via the in situ assembly of silicoaluminophosphate nanoclusters at an alumina substrate / P. Zhang, H. Liu, H. Zhu, S. T. Oyama, X. Bao // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – T. 8. – №. 16. – C. 4209-4218.
62. Zhang, P. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance / P. Zhang, H. Liu, Y. Yue, H. Zhu, X. Bao // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – T. 179. – C. 72-85.
63. Li, X. Optimization of aviation kerosene from one-step hydrotreatment of catalytic Jatropha oil over SDBS-Pt/SAPO-11 by response surface methodology / X. Li, Y. Chen, Y. Hao, X. Zhang, J. Du, A. Zhang // *Renewable energy*. – 2019. – T. 139. – C. 551-559.
64. Chen, Y. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane / Y. Chen, C. Li, X. Chen, Y. Liu, C. Liang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – T. 268. – C. 216-224.
65. Jin, D. Nonclassical from-shell-to-core growth of hierarchically organized SAPO-11 with enhanced catalytic performance in hydroisomerization of n-heptane / D. Jin, Z. Liu, J. Zheng, W. Hua, J. Chen, K. Zhu, X. Zhou // *RSC advances*. – 2016. – T. 6. – №. 39. – C. 32523-32533.
66. Jaroszewska, K. Hydroisomerization of long-chain bio-derived n-alkanes into monobranched high cetane isomers via a dual-component catalyst bed / K. Jaroszewska, A. Masalska, J. R. Grzechowiak // *Fuel*. – 2020. – T. 268. – C. 117239.
67. Pimerzin, A. A. Bifunctional catalysts with noble metals on composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 carrier and their comparison with CoMoS one in n-hexadecane hydroisomerization / A. A., Pimerzin, A. A. Roganov, S. P. Verevkin, M. E. Konnova, V. A. Pilshchikov, A. A. Pimerzin // *Catalysis Today*. – 2019. – T. 329. – C. 71-81.
68. Song, C. Synthesis of ZSM-22/ZSM-23 intergrowth zeolite as the catalyst support for hydroisomerization of n-hexadecane / C. Y. Song, J. P. Meng, L. I. Chuang, P.

Zeyaodong, C. H. Liang //Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2021. – Т. 49. – №. 5. – С. 712-725.

69. Gomes, L. C. Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point / L. C. Gomes, D. de Oliveira Rosas, R. C. Chistone, F. M. Z. Zotin, L. R. R. de Araujo, J. L. Zotin // Fuel. – 2017. – Т. 209. – С. 521-528.

70. Meng, J. Seed-assisted synthesis of ZSM-48 zeolite with low SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio for n-hexadecane hydroisomerization / J. Meng, C. Li, X. Chen, C. Song, C. Liang //Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Т. 309. – С. 110565.

71. Du, Y. Solvent - Free Synthesis and n - Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO - 11 Catalyst / Y. Du, B. Feng, Y. Jiang, L. Yuan, K. Huang, J. Li // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 2018. – №. 22. – С. 2599-2606.

72. Wei, X. Synergetic effect between the metal and acid sites of Pd/SAPO-41 bifunctional catalysts in n-hexadecane hydroisomerization / X. Wei, O. V. Kikhtyanin, V. N. Parmon, W. Wu, X. Bai, J. Zhang, L. Xiao, X. Su, Y. Zhang // Journal of Porous Materials. – 2018. – Т. 25. – №. 1. – С. 235-247.

73. Mendes, P. S. A systematic study on mixtures of Pt/zeolite as hydroisomerization catalysts / P. S. Mendes, F. M. Mota, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Daudin, C. Bouchy // Catalysis Science & Technology. – 2017. – Т. 7. – №. 5. – С. 1095-1107.

74. Пат. 2148611 Российская Федерация, МПК C10G 49/08, C07C 5/13, C07C 5/27. Способ гидропереработки нефтяных фракций [Текст] / Лопаткин С.В., Ионе К.Г., Степанов В.Г., Кихтянин О.В.; заявитель и патентообладатель Научно-инженерный центр "Цеосит" Объединенного института катализа СО РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова. - N 99100018/04; заявл. 06.01.99; опубл. 10.05.00, Бюл. N 13 (I ч.). - 7 с. : ил.

75. Пат. 2451714 Российская Федерация, МПК H 04 B 1/38, H 04 J 13/00. Способ получения жидкого топлива [Текст] / Секи Х., Хигаси М., Сайто С., Курода Р.,

Камеока Т. ; Ниппон ойл корпорейшн, Джейджиси Каталисте энд кемикалз лтд.. - N 2009144260/04; заявл. 26.04.08; опубл. 10.06.11, Бюл. N 16 (I ч.). - 11 с. : ил.

76. Пат. 2535213 Российская Федерация, B01J 29/42, B01J 29/48, B01J 29/10, B01J 29/16, B01J 21/04, B01J 23/652, B01J 27/185, B01J 27/188, B01J 21/0. Катализатор и способ гидроизомеризации дизельных дистиллятов с его использованием [Текст] / Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М., Груданова А.И., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. , Бычкова Д.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». - N 2013147010/04; заявл. 22.10.13; опубл. 10.12.14, Бюл. N 34 (I ч.). - 5 с. : ил.

77. Пат. 2536585 Российская Федерация, МПК H 04 B 1/38, H 04 J 13/0 B01J 29/44, B01J 21/02, B01J 37/02, C10G 45/64, C10G 35/095. Катализатор, способ его приготовления и процесс гидроизомеризации дизельного топлива [Текст] / Климов О.В., Уваркина Д.Д., Дик П.П., Корякина Г.И., Пирютко Л.В., Скорюпина Н.П., Харитонов А.С., Носков А.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. - N 2013143658/04 ; заявл. 27.09.13; опубл. 27.12.14, Бюл. N 36 (I ч.). - 8 с. : ил.

78. Пат. 6051129 США, МПК C10G 73/38. Process for reducing haze point in bright stock [Текст] / Harris T.V., Reynolds R. N., Vogel Jr.R.F., Santilli D. S. ; заявитель и патентообладатель Chevron. - N 09/122,542; заявл. 24.07.98; опубл. 18.04.00, Бюл. N 1 (I ч.). - 13 с. : ил.

79. Ling, H. Hydroisomerization and hydrocracking of hydrocracker bottom for producing lube base oil / H. Ling, Q. Wang, B. Shen // Fuel processing technology. – 2009. – Т. 90. – №. 4. – С. 531-535.

80. Пат. 2002301444 США, МПК C10G 2/00, C10G 29/20, C10M 101/02, C10M 105/04, C10M 105/06, C10M 105/32. Lube base oils with improved yield [Текст] / O'rear D.J. ; заявитель и патентообладатель Chevron. - N PCT/US2002/032803; заявл. 10.10.02; опубл. 01.05.03, Бюл. N 1 (I ч.). - 8 с. : ил.

81. Пат. 2890161 США, МПК C10G73/24. Production of low cold-test oils using urea [Текст] / Brown J. S., Jancosek A.T. ; заявитель и патентообладатель Standard Oil Company. - N 474549 ; заявл. 10.12.54; опубл. 02.12.58, Бюл. N 1 (I ч.). - 5 с. : ил.
82. Пат. 2861941 США, МПК C10G73/24. Urea-dewaxing lubricating oil [Текст] / Brown J. S., Jancosek A.T. ; заявитель и патентообладатель Standard Oil Company. - N 497236 ; заявл. 28.03.55; опубл. 25.11.58, Бюл. N 1 (I ч.). - 5 с. : ил.
83. Пат. 3078222 США, МПК C10G45/44. Preparation of multi-grade lubricating oil by severe hydrogenation and urea adduction [Текст] / Henke A. M., Somers A. E.; заявитель и патентообладатель Gulf Research & Development Company. - N 455314; заявл. 27.07.60; опубл. 19.02.63, Бюл. N 1 (I ч.). - 4 с. : ил.
84. Пат. 2019108561 Япония, МПК C10M171/02. Lubricant base oil and method for producing the same, and lubricant composition [Текст] / Tagawa K., Shirahama S., Taguchi M. ; заявитель и патентообладатель Nippon oil corporation. - N PCT/JP2008/055574; заявл. 30.03.07; опубл. 16.10.08, Бюл. N 1 (I ч.). - 48 с. : ил.
85. Пат. 6103101 США, МПК B01J27/188. Process for producing lube base oils of high viscosity index and diesel oil of high cetaned number [Текст] / Fragelli B., De Souza G.; заявитель и патентообладатель Petroleo Brasileiro S.A.-Petrobras. - N 08/871,729; заявл. 10.01.93; опубл. 15.08.00, Бюл. N 1 (I ч.). - 12 с. : ил.
86. Пат. 2248585 Германия, МПК B01J29/076. Hydroisomerization catalyst, process for producing the same, method of dewaxing hydrocarbon oil, and process for producing lube base oil [Текст] / Hayasaka K. ; заявитель и патентообладатель Nippon Oil Corporation. - N PCT/JP2008/051555; заявл. 26.07.06; опубл. 24.03.10, Бюл. N 12 (I ч.). - 41 с. : ил.
87. Gerasimov, D. N. Effect of Zeolite Properties on Dewaxing by Isomerization of Different Hydrocarbon Feedstocks / D. N. Gerasimov, E. V. Kashin, I. V. Pigoleva, I. A. Maslov, V. V. Fadeev, S. V. Zaglyadova //Energy & Fuels. – 2019. – Т. 33. – №. 4. – С. 3492-3503.
88. Портал о нефтегазовом секторе[Электронный ресурс]. URL: <https://neftegaz.ru/> (дата обращения 31.10.2020).

89. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «ИТС 30-2017 Переработка нефти» [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/555664731> (дата обращения 01.05.2018).
90. Xiuyun, H. Commercial Application of Isodewaxing Technology / H. Xiuyun, M. Fanwei, Z. Zongbao, M. Longmao // *Petroleum Processing and Petrochemicals*. – 2001. – Т. 32. – №. 4. – С. 14-16.
91. Белопухов, Е. А. Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Е. А. Белопухов, А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, Т. И. Гуляева // *Катализ в промышленности*. – 2014. – №. 3. – С. 37-43.
92. Peng, C. Research and development of hydrocracking catalysts and technologies in China / C. Peng, Y. Du, X. Feng, Y. Hu, X. Fang, // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2018. – Т. 12. – №. 4. – С. 867-877.
93. Guan, M. FHI Diesel Hydrougrading-isodewaxing Process And Commercial Application / M. Guan, F. Wang // *18th World Petroleum Congress: материалы междунар. науч. конф.* – Johannesburg: OnePetro, 2005. – Т. 1. – С. 14-19.
94. Патент №103102956. Hydrogenation production method for high-viscosity index lubricant base oil [Текст] Z. Zhiin; заявл. 10.11.2011; опубл. 18.02.2015. – 9 с.
95. Travkina, O.S. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, Nama Narender, M.L. Pavlov and B.I. Kutepov // *RSC Advances*. – 2017. – №. 7. – Т. 52. – С. 32581-32590.
96. Travkina, O.S. New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroizomerization of benzene-n-heptane mixture / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, R.Z. Kuvatova, I.N. Pavlova, Nama Narender, B.I. Kutepov // *Journal of Porous Materials*. – 2019. – №. 26. – Т. 4. – С. 995–1004.
97. Kutepov, B.I. High-Crystallinity Granular Zeolites of LTA, FAU, and MOR Structural Types with Hierarchical Porous Structure: Synthesis and Properties / B.I. Kutepov, O.S. Travkina, M.R. Agliullin, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova, S.V.

Bubennov, S.A. Kostyleva, N.G. Grigor'eva // *Petroleum Chemistry*. – 2019. - №. 59. - Т. 3. – С. 297–309.

98. Kutepov, B.I. High-Crystallinity Granular Zeolites of LTA, FAU, and MOR Structural Types with Hierarchical Porous Structure: Synthesis and Properties / B.I. Kutepov, O.S. Travkina, M.R. Agliullin, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova // *Petroleum Chemistry*. 2019. Vol. 59. No. 3. pp. 297–309

99. Пат. 2425801 Российская Федерация, МПК C01B 39/18. Способ получения гранулированного без связующего цеолита А [Текст] / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН. - N 2009139104/05; заявл. 22.10.09; опубл. 10.08.11, Бюл. N 12 (I ч.). - 9 с. : ил.

100. Пат. 2456238 Российская Федерация, МПК C01B 39/24. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ [Текст] / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Басимова Р.А., Эрнштейн А.С., Шавалеева Н.Н. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН. - N 2010145415/05; заявл. 08.11.10; опубл. 20.07.12, Бюл. N 20 (I ч.). - 9 с. : ил.

101. Пат. 2540086 Российская Федерация, МПК C01B 39/24, B01J 29/08. Способ получения гранулированного без связующего цеолита NaY [Текст] / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Хазипова А.Н. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН. - N 2013136791/04; заявл. 06.08.13; опубл. 27.01.15, Бюл. N 3 (I ч.). - 8 с. : ил.

102. Григорьева, Н.Г. Селективная димеризация высших циклоолефинов под действием микро- и мезопористых цеолитных катализаторов / Н.Г. Григорьева, С.В. Бубеннов, А.Н. Хазипова, Л.М. Халилов // *Известия Академии наук. Сер. Хим.*– 2013. – № 2. – С. 445-450.

103. Григорьева, Н.Г. Синтез сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии микро- и мезопористых алюмосиликатов / Н.Г. Григорьева, А.М. Сулейманова,

М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 8. – № 6. – С. 767.

104. Бубеннов, С.В. Олигомеризация различных непредельных соединений в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов / С.В. Бубеннов, Н.Г. Григорьева, Д.В. Серебренников, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // Нефтехимия. – 2019. – № 59. – Т. 4. – С. 396 – 404.

105. Григорьева, Н.Г. Олигомеризация пент-1-ена на цеолитных катализаторах / Н.Г. Григорьева, Д.В. Серебренников, С.В. Бубеннов, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности. – 2019. – № 19. – Т. 4. – С. 6-11.

106. Хайруллина, З.Р. Гидроизомеризация нормальных парафиновых углеводородов C16+ на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах / З.Р. Хайруллина, М.Р. Аглиуллин, И.Е. Алехина, Б.И. Кутепов // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – №3. – С. 495-505.

107. Agliullin, M.R. Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, A.V. Faizullin, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2019. – Т. 11. – №. 1. – С. 1–6.

108. Huang, Y. Characterization of the gel phases of AlPO4-11 molecular sieve synthesis by solid-state NMR / Y. Huang, R. Richer, C. W. Kirby // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Т. 107. – №. 6. – С. 1326-1337.

109. Balakrishnan, I. Synthesis of AlPO4-11 using long-chain secondary amines / I. Balakrishnan, S. Prasad // Applied catalysis. – 1990. – Т. 62. – №. 1. – С. L7-L11.

110. Zhang, B. Molecular engineering of microporous crystals:(III) The influence of water content on the crystallization of microporous aluminophosphate AlPO4-11 / B. Zhang, J. Xu, F. Fan, Q. Guo, Xi. Tong, W. Yan, J. Yu, F. Deng, C. Li, R. Xu // Microporous and mesoporous materials. – 2012. – Т. 147. – №. 1. – С. 212-221.

111. Tong, X. Molecular engineering of microporous crystals:(VI) Structure-directing effect in the crystallization process of layered aluminophosphates / X. Tong, J. Xu, L. Xin, P. Huang, H. Lu, C. Wang, W. Yan, J. Yu, F. Deng, H. Sun, R. Xu // Microporous and mesoporous materials. – 2012. – Т. 164. – С. 56-66.

112. Araujo, A. S. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon / A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr, J. C. Diniz, A. O. Silva, C. C. Silva, R. H. Santos // *Materials research bulletin*. – 1999. – T. 34. – №. 9. – C. 1369-1373.
113. Agliullin, M.R. Effect of the Aging Temperature of Gel on the Synthesis and Properties of the Silicoaluminophosphate Molecular Sieve SAPO-11/ M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov // *Catalysis in Industry*. – 2020. – T. 12. – №. 2. – C. 89-94.
114. Tapp, N. J. Synthesis of AlPO<sub>4</sub>-11 / N. J. Tapp, N. B. Milestone, D. M. Bibby // *Zeolites*. – 1988. – T. 8. – №. 3. – C. 183-188.
115. Agliullin, M.R. Crystallization of AlPO<sub>4</sub>-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov Agliullin M.R., Khayrullina Z.R., Faizullin A.V., Kutepov B.I. // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – T. 59. – №. 3. – C. 350-354.
116. Agliullin, M.R. Selective Crystallization of Silicoaluminophosphate SAPO-11 / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, A.A. Badretdinova, A.V. Faizullin, A.F. Akhmetov, B.I. Kutepov // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level». – Novosibirsk, 2018. C. 132.
117. Yang, L. Acidity, diffusion and catalytic properties of the silicoaluminophosphate SAPO-11 / L. Yang, Y. Aizhen, X. Qinhua // *Applied catalysis*. – 1990. – T. 67. – №. 1. – C. 169-177.
118. Agliullin, M.R. Crystallization of a Pelletized High-Crystallinity SAPO-11 Molecular Sieve with a Hierarchical Pore Structure/ M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, B.I. Kutepov // *Catalysis in Industry*. – 2020. – T. 12. – №. 4. – C. 273-279.

**ПРИЛОЖЕНИЕ****СПРАВКА**

о внедрении результатов работы  
Хайруллиной Зульфии Рустамовны

Результаты диссертационной работы Хайруллиной З.Р. на тему «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в практике деятельности ООО «СЗК» при разработке катализатора процесса гидроизомеризации дизельных топлив.

Начальник опытного цеха



Аллагузин И.Х.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
 «УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ  
 ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")

ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064, Тел.: (347) 242-03-70, факс: (347) 243-14-19, <http://www.rusoil.net>, E-mail [info@rusoil.net](mailto:info@rusoil.net)  
 ИНН 0277006179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

24.12.2021 № ДВБ-238/32

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## СПРАВКА

Материалы диссертационной работы Хайруллиной Зульфии Рустамовны «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» используются при чтении курсов лекций по дисциплинам «Химические технологии органических веществ на основе газового сырья», «Технология и химия органических веществ на основе газового сырья», «Химия и технология органических веществ», «Газовая химия. Основы нанохимии», «Основные процессы газоперерабатывающих и газонефтехимических производств» для бакалавров направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Газохимия» и «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

Проректор по учебной работе

И.Г. Ибрагимов

Исполнитель: к.х.н., Хафизова С.Р.  
 +79177509469