

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Pt/SAPO-11 С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНОСТЬЮ И ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАДЕКАНА

© 2023 г. М. Р. Аглиуллин<sup>1,\*</sup>, Д. В. Серебренников<sup>1</sup>, А. Н. Хазипова<sup>1</sup>,  
А. И. Малунов<sup>1</sup>, К. И. Дементьев<sup>2</sup>, Б. И. Кутепов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа 450075 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва 119091 Россия

\*E-mail: maratradikovich@mail.ru

Поступила в редакцию 13 ноября 2023 г.

После доработки 27 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Кристаллизацией реакционных гелей с мольными соотношениями  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия изопропоксида или бёмита, получены образцы молекулярного сита SAPO-11, различающиеся кислотными свойствами, морфологией, размерами кристаллов, характеристиками вторичной пористой структуры. Каталитические свойства синтезированных образцов после нанесения на них 0.5 мас. % Pt изучены в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана. Установлено, что конверсия углеводорода на этих образцах изменяется от 76.8 до 87.7 мас %, а селективность образования *изо*-парафинов – от 76.7 до 91.2 мас %.

**Ключевые слова:** гидроизомеризация *n*-парафинов, бифункциональные катализаторы, цеолиты, силикоалюмофосфатные молекулярные сита

**DOI:** 10.31857/S002824212305009X, **EDN:** RZUFEN

В настоящее время гидроизомеризация *n*-парафинов  $\text{C}_{16+}$  является одной из наиболее перспективных технологий получения низкосазывающих дизельных топлив и масел III группы [1]. Реализация данной технологии стала возможной благодаря разработке бифункциональных катализаторов, содержащих промотированные благородными металлами молекулярные сита с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор  $\sim 5 \text{ \AA}$  (10R-1D) [2]. Уникальная микропористая структура последних позволяет осуществлять гидроизомеризацию *n*-парафинов в моно- и диметилзамещенные изомеры и значительно снизить вклад реакции гидрокрекинга, характерной для три- и более метилзамещенных парафинов, в результате чего увеличивается выход конечных продуктов гидроизомеризации [3].

Из анализа литературных данных следует, что среди молекулярных сит с одномерной канальной

пористой структурой наиболее селективны в гидроизомеризации *n*-парафинов  $\text{C}_{16+}$  силикоалюмофосфаты SAPO-11 (AEL) [2–4]. В указанных материалах пористая структура образована десятичленными кольцами с размерами входных окон  $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$  (AEL). Бренстедовские (БКЦ) и льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры в этих материалах формируются в процессе кристаллизации в результате внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку молекулярных сит [5, 6]. Следует отметить, что БКЦ в SAPO-11 слабее, чем в алюмосиликатных цеолитах, поэтому силикоалюмофосфаты более селективны в ряде гетерогенно-каталитических процессов, в том числе и в гидроизомеризации парафинов  $\text{C}_{16+}$  [6–8]. В литературе описаны различные способы регулирования кислотных свойств молекулярного сита SAPO-11 за счет управления процессом внедрения атомов Si в его алюмофосфатную решетку [9–14]. Предлагается [10] исполь-

зывать различные высокодисперсные источники Si и структурообразующие темплаты [11, 12], а также изменять условия кристаллизации [13, 14].

Важно подчеркнуть, что при внедрении атомов Si в алюмофосфатную решетку молекулярного сита SAPO-11 изменяются не только кислотные свойства материала, но и морфология и дисперсность кристаллов, а также его вторичная пористая структура [15]. Поэтому каталитические свойства полученного молекулярного сита SAPO-11 будут определяться совокупностью перечисленных характеристик.

В данной работе синтезированы образцы SAPO-11, различающиеся кислотными свойствами, морфологией, размерами кристаллов и характеристиками вторичной пористой структуры, а также изучены каталитические свойства в гидроизомеризации *n*-гексадекана после нанесения 0.5 мас. % Pt.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез SAPO-11

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 синтезировали из реакционных гелей следующих составов:  $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0; 0.1; 0.3)\text{SiO}_2 \cdot 1.0(\text{ди-}n\text{-пропиламин}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ . В качестве источников алюминия использовали бёмит (BM, 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sasol SB, Германия) или изопропоксид Al (IPA, 99%, Acros, Франция). Источники фосфора и кремния – ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, Реахим, Россия) и золь  $\text{SiO}_2$ , полученный из тетраэтилортосиликата (ТЭОС, 99%, Экос, Россия) по методике, описанной в [15]. В качестве темплат использовали ди-*n*-пропиламин (DPA, 99%, Acros Organics, Германия)

После добавления всех компонентов смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч до получения однородного геля, который подвергали старению в термостате при 90°C в течение 24 ч. Ранее было показано [16], что введение стадии старения реакционного геля позволяет при дальнейшей кристаллизации получать молекулярные сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты без примесей непористого минерала тридимита. Полученные в результате старения гели загружали в автоклав из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием и кристаллизовали при 200°C в течение

24 ч. После кристаллизации образцы SAPO-11 промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 90°C в течение 24 ч. Образцы, не содержащие кремния, обозначены как  $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0-(IPA, BM)}$ , где индексы IPA или BM – используемые источники алюминия. Образцы, синтезированные при соотношениях  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равных 0.1 или 0.3, далее обозначены как SAPO-11-0.1-(IPA, BM) и SAPO-11-0.3-(IPA, BM) соответственно. Как и в случае образцов  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , индексы IPA или BM обозначают используемый источник алюминия.

### Приготовление бифункциональных каталитических систем

Pt-содержащие молекулярные сита (Pt/SAPO-11) готовили следующим образом: фракцию 0.1–0.2 мм молекулярных сит предварительно прокаленную при 600°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха, пропитывали по водопоглощению водным раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (из расчета 0.5 мас. % Pt от массы носителя), после чего сушили при 100°C в течение 24 ч и прокаливали при 550°C в течение 5 ч. Прокаленные порошкообразные образцы получаемых молекулярных сит таблетировали – измельчали и выделяли фракцию размером 20–40 меш. Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 400°C и 3.0 МПа в течение 5 ч.

### Методы анализа материалов

Химический состав синтезированных молекулярных сит, определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе Shimadzu EDX-7000P (Япония). Рентгенограммы непрокаленных молекулярных сит записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Сканирование осуществляли в области углов  $2\theta$  от 5° до 40° с шагом 1°/мин. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлечением базы данных PDF2. Степень кристалличности образцов оценивали по содержанию аморфной фазы (гало) в области от 20° до 30°  $2\theta$  в программе Shimadzu XRD Crystallinity.

Морфологию и размеры кристаллов молекулярных сит исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ)

на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8220 (Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления.

Характеристики пористой структуры прокаленных образцов молекулярных сит оценивали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции  $N_2$  на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e (США). Расчеты многоточечной удельной поверхности проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВН) по ветви десорбции.

Кислотные свойства прокаленных образцов молекулярных сит изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- $NH_3$ ). Оценку кислотных свойств методом ТПД- $NH_3$  проводили на приборе Quantachrome Autosorb-1 (США). Предварительно прокаленные ( $600^\circ C$ , 6 ч) образцы SAPO-11 обрабатывали при  $600^\circ C$  в потоке гелия в течение 5 ч, затем смесью 10 об. %  $NH_3$  в гелии при  $100^\circ C$  в течение 2 ч, а затем продували гелием для удаления физически адсорбированного аммиака. Десорбцию  $NH_3$  контролировали в интервале от 100 до  $600^\circ C$  при скорости нагревания  $10^\circ C/мин$ . Оценку концентрации слабых, умеренных и сильных кислотных центров проводили по количеству десорбированного  $NH_3$  (мкмоль/г) в интервале температур: 100–250, 250–450 и  $450\text{--}600^\circ C$  соответственно.

ИК-Фурье спектры пиридина регистрировали на спектрометре Bruker Vertex-70V (Германия) в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Диаметр таблетки при регистрации ИК-спектров составлял 10 мм. Адсорбцию пиридина проводили при  $150^\circ C$  в течение 30 мин, затем физически адсорбированный пиридин удаляли путем вакуумирования при  $150^\circ C$  в течение 30 мин. Количественную оценку БКЦ проводили путем интегрирования пика при  $1545\text{ см}^{-1}$ , ЛКЦ – при  $1454\text{ см}^{-1}$ , исходя из известных в литературе интегральных мольных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [17].

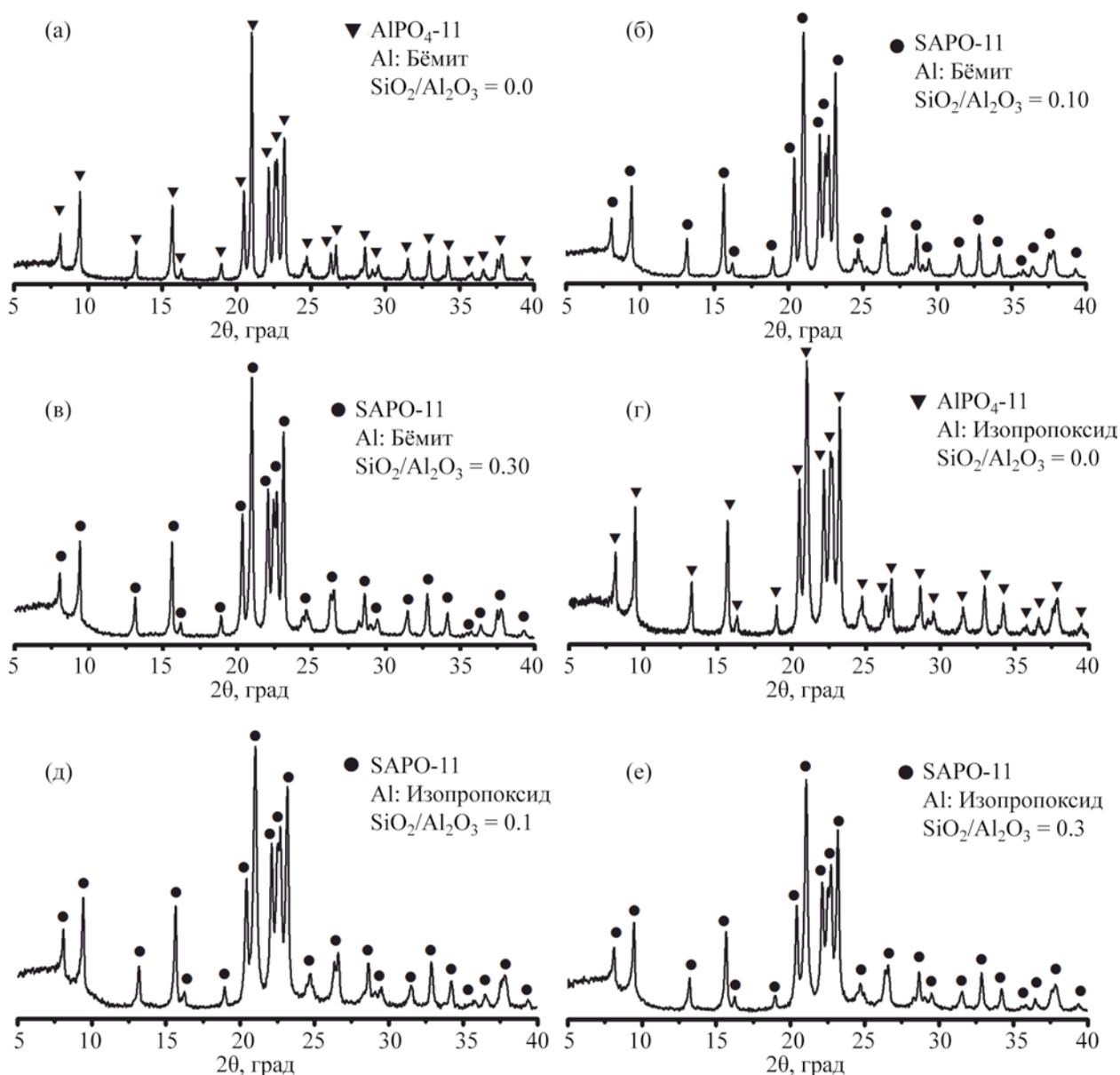
### Гидроизомеризация *n*-гексадекана

Гидроизомеризацию *n*-гексадекана ( $n\text{-}C_{16}H_{34}$ , 99%, ЭКОС-1, Россия) проводили в проточном реакторе с загрузкой катализатора  $4\text{ см}^3$  ( $0.1\text{--}0.3\text{ мм}$ ) при  $280\text{--}340^\circ C$ , 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода  $2\text{ ч}^{-1}$ , объемном соотношении  $H_2/n\text{-}C_{16}H_{34} = 600$ . Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе HRGC 5300 Mega Series («Carlo Erba», Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м, SE-30). Идентификацию продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в режиме ионизации пробы электронным ударом (температура ионного источника  $200^\circ C$ , энергия ионизации 70 эВ) на приборе фирмы «Shimadzu» (Япония), хроматограф которого снабжен 50-ти метровой колонкой DB-5ms (фаза – (5%-финил)-метилполисилоксан), с привлечением базы данных масс-спектров Willey (NIST 2011).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционные и каталитические свойства цеолитов сильно зависят от содержания в них примесей посторонних фаз. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных молекулярных сит. Видно, что образцы, в которых отсутствует кремний, являются алюмофосфатами  $AlPO_4\text{-}11$  (PDF № 00-041-0023) со степенью кристалличности не менее 95%. Образцы молекулярных сит, полученные кристаллизацией гелей с соотношениями  $SiO_2/Al_2O_3$ , равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопророксида Al или бёмита, – силикоалюмофосфаты SAPO-11 (PDF № 01-073-9093) с кристалличностью не менее 90%. Таким образом, замена изопророксида Al на бёмит при приготовлении реакционных гелей и изменение соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  с 0.1 до 0.3 в них не влияют на фазовую чистоту и степень кристалличности молекулярных сит со структурой AEL.

Один из главных параметров, влияющих на кислотные свойства молекулярных сит SAPO-*n*, – содержание кремния, зависящее от соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  в реакционных гелях [18]. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа реакционных гелей и полученных из них молекулярных сит. Видно, что в силикоалюмофосфатных реакци-



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов молекулярных сит, полученных кристаллизацией алюмофосфатных и силико-алюмофосфатных гелей с соотношениями  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопророксида Al или бёмита: (а)  $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(BM)}$ ; (б)  $\text{SAPO-11-0.1(BM)}$ ; (в)  $\text{SAPO-11-0.3(BM)}$ ; (г)  $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(IPA)}$ ; (д)  $\text{SAPO-11-0.1(IPA)}$ ; (е)  $\text{SAPO-11-0.3(IPA)}$ .

онных гелях содержание кремния выше, чем в образцах SAPO-11. Полученные результаты объясняются тем, что при кристаллизации часть кремния не внедряется в алюмофосфатную решетку и остается в маточном растворе.

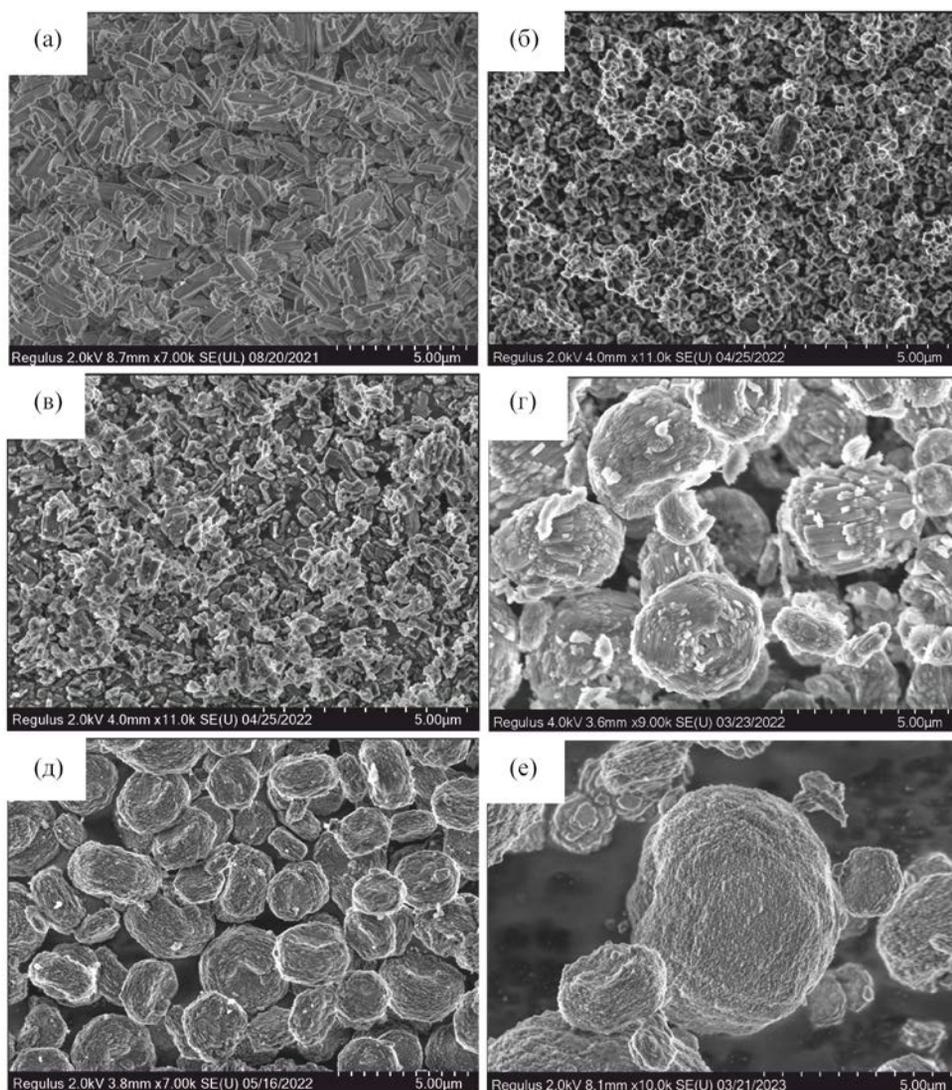
На рис. 2 приведены снимки СЭМ полученных образцов молекулярных сит. Видно, что образец

алюмофосфата  $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(BM)}$  характеризуется кристаллами в виде вытянутых призм размерами 1–2 мкм. Для образца  $\text{SAPO-11-0.1(BM)}$  характерны кубические кристаллы размерами 0.3–0.5 мкм. Повышение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционных гелях до 0.3 приводит при дальнейшей кристаллизации к формированию кристаллов SAPO-11

**Таблица 1.** Химический и реакционных гелей, химический и фазовый продуктов их кристаллизации

Образец	Химический состав, геля	Химический состав, AEL	Фазовый состав	КР, %
AlPO <sub>4</sub> -11-0.0(BM)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.99</sub> Si <sub>0.00</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.00</sub>	AlPO <sub>4</sub> -11	96
SAPO-11-0.1(BM)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.05</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.03</sub>	SAPO-11	92
SAPO-11-0.3(BM)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.90</sub> Si <sub>0.15</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.90</sub> Si <sub>0.12</sub>	SAPO-11	91
AlPO <sub>4</sub> -11-0.0(IPA)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.00</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.99</sub> Si <sub>0.00</sub>	AlPO <sub>4</sub> -11	95
SAPO-11-0.1(IPA)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.99</sub> Si <sub>0.05</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.99</sub> Si <sub>0.40</sub>	SAPO-11	91
SAPO-11-0.3(IPA)	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.16</sub>	Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.13</sub>	SAPO-11	90

Условные обозначения: КР – кристалличность.



**Рис. 2.** СЭМ-фотографии образцов молекулярных сит, полученных кристаллизацией алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей с соотношениями SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопророксида Al или бёмита: (а) AlPO<sub>4</sub>-11-0.0-(BM); (б) SAPO-11-0.1-(BM); (в) SAPO-11-0.3-(BM); (г) AlPO<sub>4</sub>-11-0.0-(IPA); (д) SAPO-11-0.1-(IPA); (е) SAPO-11-0.3-(IPA).

**Таблица 2.** Характеристики пористой структуры молекулярных сит

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
AlPO <sub>4</sub> -11-0.0(ВМ)	190	0.07	0.05
SAPO-11-0.1(ВМ)	260	0.07	0.28
SAPO-11-0.3(ВМ)	250	0.07	0.25
AlPO <sub>4</sub> -11-0.0(ІРА)	227	0.06	0.24
SAPO-11-0.1(ІРА)	275	0.07	0.17
SAPO-11-0.3(ІРА)	271	0.07	0.15

Условные обозначения:  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ;  $V_{\text{микро}}$  – удельный объем микропор;  $V_{\text{мезо}}$  – удельный объем мезопор.

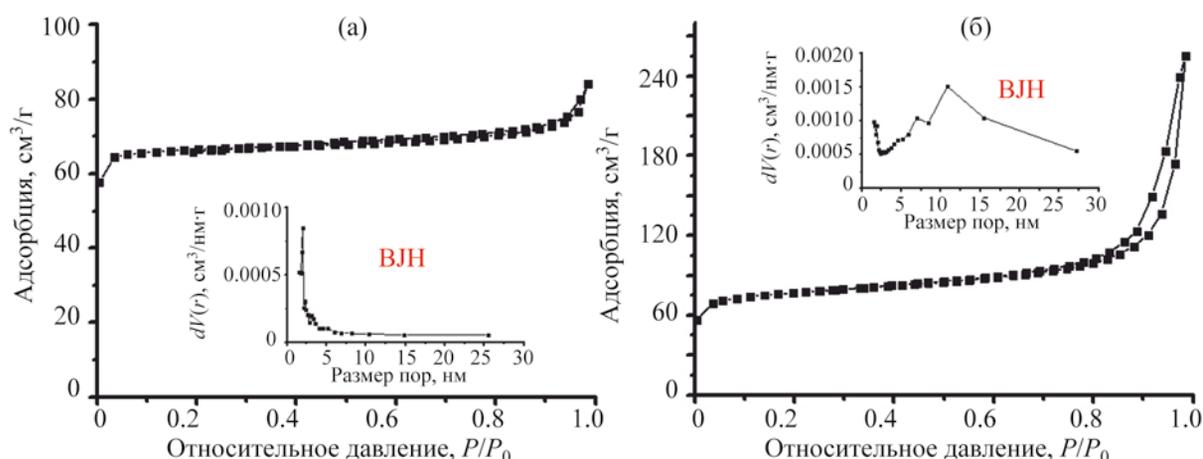
в виде вытянутых призм и пластин размерами от 0.3 до 1 мкм (образец SAPO-11-0.3(ВМ)). Таким образом, морфология кристаллов и их размеры существенно зависят от содержания кремния в алюмофосфатной решетке.

Кристаллы образца алюмофосфата AlPO-11-0.0(ІРА), приготовленного с использованием изопророксида алюминия, представляют собой сферические агрегаты размерами 2–4 мкм, состоящие из первичных кристаллов в виде вытянутых призм размерами 50 × 200 нм. Повышение мольного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гелях до 0.3 приводит при кристаллизации к формированию сферических агрегатов размером 3–5 мкм, сформированных из первичных кристаллов размером ~100 нм с кубической морфологией. Полученные результаты

свидетельствуют о том, что управлять морфологией и размерами кристаллов молекулярных сит SAPO-11 можно, изменяя соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0.1 до 0.3 и природу источника алюминия (бёмит или изопророксид).

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота на образцах AlPO<sub>4</sub>-11-0.0-(ВМ) и SAPO-11-0.1-(ІРА), а в табл. 2 – характеристики их пористой структуры. Видно, что изотерма адсорбции азота на образце AlPO<sub>4</sub>-11-0.0-(ВМ) близка к I-му типу без петли гистерезиса. Такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Для SAPO-11-0.1-(ІРА) наблюдается изотерма, близкая к IV-му типу с петлей гистерезиса типа НЗ. Такой тип изотерм характерен для микро-мезопористых материалов. Аналогичные изотермы наблюдаются и для других образцов. Образцы SAPO-11-0.1-ІРА и SAPO-11-0.3-ІРА характеризуются наиболее высокой удельной поверхностью, обусловленной наименьшими размерами первичных кристаллов. Независимо от источника алюминия, используемого для приготовления реакционных гелей, повышение в них соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0.1 до 0.3 приводит к снижению удельной поверхности и объема мезопор из-за формирования более крупных кристаллов SAPO-11 (рис. 2). В случае образцов, приготовленных с использованием изопророксида, указанные величины практически не изменяются.

Как уже отмечалось, главным отличием силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-n от алюмосиликатных является наличие более сла-



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> полученных образцов: (а) AlPO<sub>4</sub>-11-0.0-(ВМ); (б) SAPO-11-0.1-(ІРА).

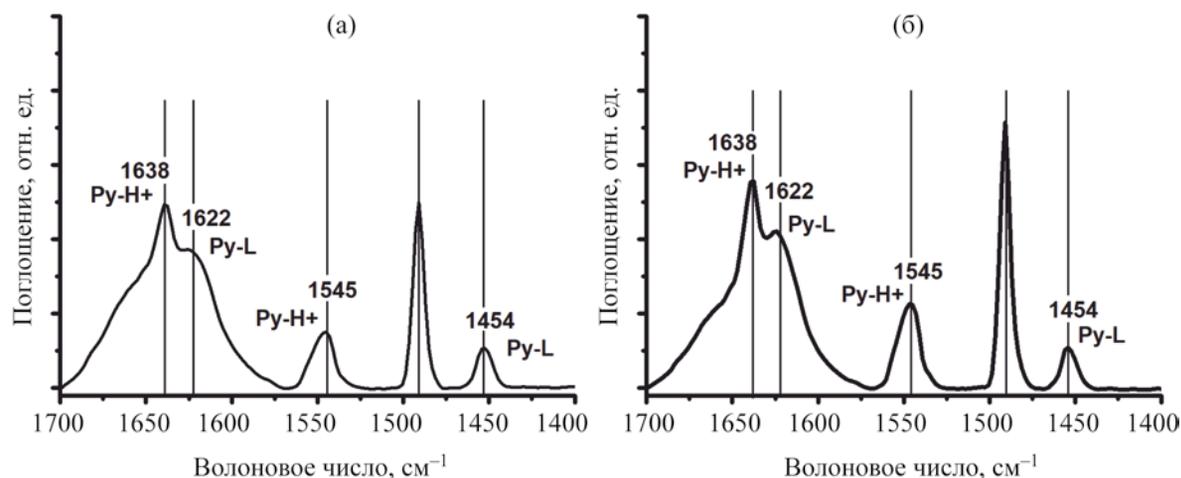
**Таблица 3.** Кислотные свойства SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД-NH<sub>3</sub>

Образец	Концентрация, мкмоль/г*		Концентрация, мкмоль NH <sub>3</sub> /г**		
	БКЦ	ЛКЦ	слабые	средние	сильные
AlPO <sub>4</sub> -11-0.0(BM)	–	–	–	–	–
SAPO-11-0.1(BM)	91	31	198	152	42
SAPO-11-0.3(BM)	122	51	288	360	173
SAPO-11-0.1(IPA)	84	27	208	140	36
SAPO-11-0.3(IPA)	121	25	241	318	76

Условные обозначения: \*концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина; \*\*концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH<sub>3</sub>.

бых по силе кислотных центров, которые принято называть «умеренными». На рис. 4 приведены ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образцах SAPO-11-0.1-(BM) и SAPO-11-0.3-(BM), а в табл. 3 – расчетные значения концентраций кислотных центров. Видно, что в спектрах образцов наблюдаются полосы поглощения адсорбированного пиридина (п.п.) при 1545, 1490 и 1455 см<sup>-1</sup>. Аналогичные полосы наблюдаются и для образцов приготовленных с использованием изопропоксида Al. Полосы поглощения при 1545 и 1455 см<sup>-1</sup> относятся к молекулам пиридина, адсорбированным на БКЦ и ЛКЦ, полосу поглощения при 1490 см<sup>-1</sup> – к молекулам пиридина, адсорбированным на обоих типах центров [17]. Для всех образцов увеличение соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0.1 до 0.3 приводит к росту концентраций обоих типов кислотных цент-

ров. Важно отметить, что при увеличении содержания кремния в кристаллической решетке в 3 раза не наблюдается такого же увеличения концентрации кислотных центров. Данная особенность обусловлена тем, что часть кремния внедряется в кристаллическую решетку не одиночно (механизм SM2), а в виде силикатных «островков» (механизм SM2 + SM3), в центральной части которых не формируются кислотные центры [5]. В спектрах алюмофосфатов после адсорбции пиридина не наблюдаются указанные полосы поглощения, что связано с отсутствием у них кислотных центров. Результаты ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина хорошо согласуются с данными ТПД-NH<sub>3</sub> (табл. 3), из которых видно, что повышение соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.1 до 0.3 приводит к росту концентрации кислотных центров.



**Рис. 4.** ИК спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-11: (а) образец SAPO-11-0.1-(BM); (б) образец SAPO-11-0.3-(BM).

**Таблица 4.** Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C, 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода 2 ч<sup>-1</sup>, объемном соотношении H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> = 600 на Pt-содержащих образцах SAPO-11. Концентрации в мас. % приведены по результатам ГЖХ

Параметер	Pt/SAPO-11-0.1(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.3(ВМ)
Конверсия, мас. %	84.0	87.0
Селективность по <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас. %	76.7	88.4
Выход <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас. %:		
2-МеC <sub>15</sub>	5.0	5.6
3-МеC <sub>15</sub>	6.0	6.0
4-МеC <sub>15</sub>	5.1	5.2
5-МеC <sub>15</sub>	4.3	4.4
6+-МеC <sub>15</sub>	19.2	17.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>14</sub>	24.4	38.3
Выход ΣC <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , мас. %	0.8	0.6
Выход ΣC <sub>5</sub> -C <sub>15</sub> , мас. %	15.8	9.1

**Таблица 5.** Состав продуктов реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C, 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода 2 ч<sup>-1</sup>, объемном соотношении H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> = 600 на Pt-содержащих образцах SAPO-11-0.1(ВМ) и SAPO-11-0.3(ВМ). Концентрации в мас. % приведены по результатам ГЖХ

Параметер	Pt/SAPO-11-0.1(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.3(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.1(ИРА)	Pt/SAPO-11-0.3(ИРА)
Конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> , мас. %	84.0	87.0	81.0	77.0
Селективность <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас. %	76.7	88.4	91.3	89.7
Выход <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас. %	64.4	77.0	74.0	69.0

Как отмечалось выше, бифункциональные катализаторы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 являются наиболее селективными в гидроизомеризации *n*-парафинов C<sub>16+</sub> [1–3, 18]. Ранее было показано [19], что в бифункциональных катализаторах на основе различных кислотных молекулярных сит с содержанием Pt не менее 0.5 мас. %, лимитирующими стадиями являются каталитические превращения на кислотных центрах, поэтому каталитические свойства таких систем будут, в основном, определяться свойствами кислотного носителя.

При исследовании превращения *n*-гексадекана на образцах Pt/SAPO-11 установлено, что ос-

новными продуктами реакции являются моно- и ди-метилзамещенные изомеры C<sub>16</sub>. Среди первых основная часть изомеров C<sub>16</sub> приходится на 2-, 3- и 6-монOMETИЛпентадеканы (табл. 4). Преимущественное образование таких продуктов обусловлено молекулярно-ситовым эффектом одномерной канальной системы микропор, которая хорошо согласуется с механизмом сорбции *n*-алканов в устьях каналов PMKLS «pore mouth and key-lock selectivity». Согласно данному механизму гидроизомеризация осуществляется в устьях каналов 1D-10R, которые локализованы на внешней поверхности кристаллов молекулярных сит [1]. Среди диметилзамещенных изомеров C<sub>16</sub> ос-

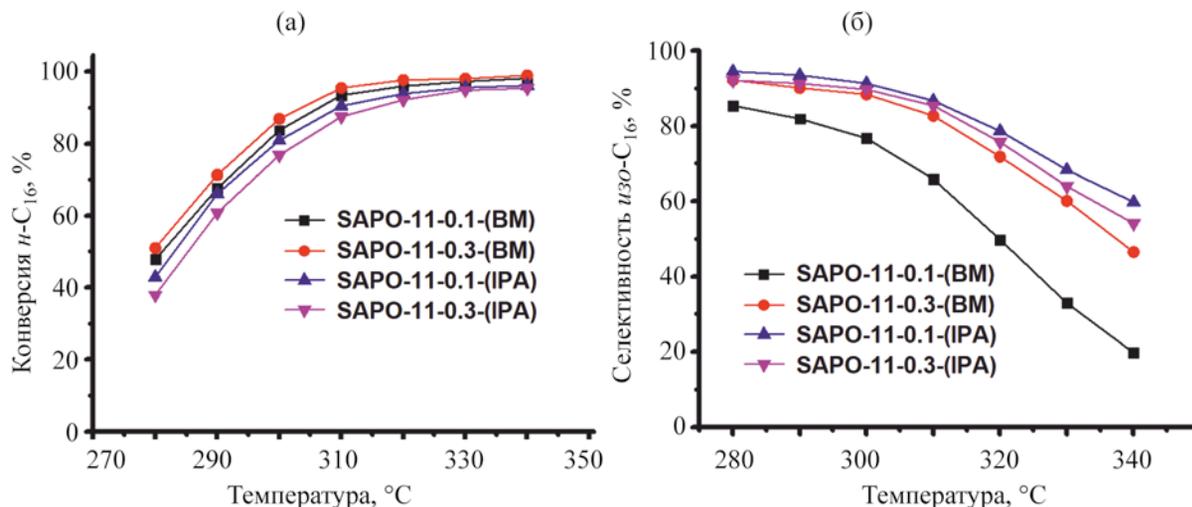


Рис. 5. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на исследуемых образцах Pt/SAPO-11: (а) конверсия *n*-гексадекана; (б) селективность образования изомеров  $C_{16}$ .

новными продуктами реакции являются 2,12- или 2,6-диметилзамещенные изомеры  $C_{16}$  (табл. 4), наблюдается также образование моноэтилизомеров  $C_{16}$ . С ростом температуры реакции на всех образцах увеличивается степень превращения *n*-гексадекана; при этом снижается суммарная селективность по изомерам  $C_{16}$  из-за усиления побочных реакций гидрокрекинга (рис. 5).

Основные компоненты в составе продуктов реакции гидрокрекинга при низких степенях превращения – углеводороды  $C_7$ – $C_{13}$  (табл. 5); при более высоких степенях превращения наблюдается образование углеводородов  $C_3$ – $C_4$ .

Наибольшую конверсию проявляет образец Pt/SAPO-11-0.1(BM) и Pt/SAPO-11-0.3(BM), для которых характерны наноразмерные кристаллы и более высокие концентрации кислотных центров (рис. 5). Для образцов Pt/SAPO-11-0.1(IPA) и Pt/SAPO-11-0.3(IPA) наблюдается более высокая селективность образования изомеров  $C_{16}$ . Полученные результаты объясняются меньшими размерами указанных кристаллов и, как следствие, снижением времени пребывания первичных продуктов превращения *n*-гексадекана в устьях каналов молекулярных сит и вероятности протекания побочных реакций гидрокрекинга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены физико-химические и каталитические свойства в гидроизомеризации *n*-гексадекана образцов молекулярных сит типа SAPO-11, полученных кристаллизацией приготовленных с использованием бёмита или изопророксида Al реакционной гелей с соотношениями  $SiO_2/Al_2O_3$ , равными 0.1 и 0.3.

Показано, что используемый источник алюминия и соотношение  $SiO_2/Al_2O_3$  оказывают существенное влияние на морфологию, размер кристаллов и характеристики вторичной пористой структуры образцов SAPO-11.

Кристаллизация SAPO-11 из гелей, приготовленных с использованием бёмита при соотношении  $SiO_2/Al_2O_3 = 0.1$ , приводит к формированию кристаллов размерами от 0.3 до 0.5 мкм с кубической морфологией. При соотношении  $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$  формируются кристаллы в виде вытянутых призм и пластин размерами от 0.3 до 1 мкм.

Кристаллизация SAPO-11 из гелей, приготовленных с использованием изопророксида алюминия, приводит к формированию псевдосферических агрегатов размерами от 3 до 5 мкм, состоящих из кристаллов ~100 нм с кубической морфологией. С увеличением соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  с 0.1 до 0.3 наблюдается снижение удельной поверхности

и удельного объема мезопор. Увеличением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с 0.1 до 0.3 приводит к двукратному росту концентрации всех типов кислотных центров.

Изучены каталитические свойства Pt-содержащих SAPO-11, отличающихся концентрацией кислотных центров и размерами кристаллов, в гидроизомеризации *n*-гексадекана. Синтезированный при соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$  с меньшей концентрацией кислотных центров образец SAPO-11 обеспечивает большие значения суммарного выхода изомеров  $\text{C}_{16}$ , из-за меньших размеров кристаллов, которые обеспечивают лучшую доступность кислотных центров по сравнению образцами, с более высокой концентрацией кислотных центров, но более крупными кристаллами.

Полученные результаты указывают на то, что управлять морфологией и размерами кристаллов в молекулярных ситах SAPO-11 и в дальнейшем создавать бифункциональные каталитические системы с различной активностью и селективностью для гидроизомеризации высших *n*-парафинов  $\text{C}_{16+}$  можно как изменением соотношения в реакционных гелях  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и заменой источника алюминия, используемого для их приготовления.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058/>.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Дементьев К.И. – зам. главного редактора журнала «Нефтехимия». Другие соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в этой статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

М.Р. Аглиуллин, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

Д.В. Серебренников, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6601-390X>

А.Н. Хазипова, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6050-1340>

А.И. Малунев, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8468-0434>

К.И. Дементьев, к.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Б.И. Кутепов, профессор. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
2. *Wang W., Wu W., Liu C.-J.* Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of *n*-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure // *Catalysis Science & Technology*. 2019. V. 9. № 16. P. 4162–4187. <https://doi.org/10.1039/C9CY00499H>
3. *Deldari H.* Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
4. Database of Zeolite Structure. Available online: <http://www.iza-structure.org/databases>.
5. *Barthomeuf D.* Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites // *Zeolites*. 1994. V. 14. № 6. P. 394–401. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90164-3)
6. *Potter M.E.* Down the microporous rabbit hole of silicoaluminophosphates: recent developments on synthesis, characterization, and catalytic applications // *ACS Catal*. 2020. V. 10. P. 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
7. *Bértolo R., Silva J.M., Ribeiro M.F., Martins A., Fernandes A.* Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain *n*-alkanes hydroisomerization: effect of physical parameters and chemical gel composition // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 542. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.010>. EDN YFECAC
8. *Hartmann M., Elangovan S.P.* Chapter 4 – Catalysis with microporous aluminophosphates and silicoaluminophosphates containing transition metals // *Advances in Nanoporous Materials*. 2010. V. 1. № 1. P. 237–312. [https://doi.org/10.1016/S1878-7959\(09\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2). EDN RJPRYR
9. *Agliullin M.R., Kutepov B.I., Ostroumova V.A., Maximov A.L.* Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11 and SAPO-41: Synthesis, properties, and applications for hydroisomerization of  $\text{C}_{16+}$  *n*-paraffins. Part 2: Current state of research on methods to control the crystal morphology, dispersion, acidic properties,

- secondary porous structure, and catalytic properties of SAPO-11 and SAPO-41 in hydroisomerization of C16+ *n*-paraffins (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 8. P. 852–870. DOI 10.1134/S096554412108003X. EDN HRBMDS
10. *Yang Z., Li J., Liu Y., Liu C.* Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of *n*-octane on Pt-based catalysts // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.002>
  11. *Wang X., Zhang W., Guo Sh., Zhao L., Xiang H.* Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content // *Braz J. Chem. Soc.* 2013. V. 24. P. 1180–1187. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130152>
  12. *Fernandes A., Ribeiro F., Lourenço J., Gabelica Z.* An elegant way to increase acidity in SAPOs: use of methylamine during synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2008. V. 174. P. 281–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80197-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80197-8)
  13. *Guo L., Fan Y., Bao X., Shi G., Liu H.* Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve *n*-octane di-branched isomerization // *J. of Catalysis*. 2013. V. 301. P. 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.001>. EDN YEPASD
  14. *Chen B., Huang Y.* Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO-based molecular sieves by using structurally related preformed AlPO precursors as the starting materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 123. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.025>
  15. *Agliullin M.R., Kolyagin Yu.G., Serebrennikov D.V., Grigor'eva N.G., Dmitrenok A.S., Maistrenko V.N., Dib E., Mintova S., Kutepov B.I.* Acid properties and morphology of SAPO-11 molecular sieve controlled by silica source // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 338. P. 111962. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111962>
  16. *Agliullin M.R., Yakovenko R.E., Kolyagin Y.G., Serebrennikov D.V., Vildanov F.S., Prosochkina T.R., Kutepov B.I.* Relation between morphology and porous structure of SAPO-11 molecular sieves and chemical and phase composition of silicoaluminophosphate gels // *Gels*. 2022. V. 8. P. 142. <https://doi.org/10.3390/gels8030142>
  17. *Tamura M., Shimizu, A. Satsuma.* Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 433–434. P. 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>. EDN YAETMU
  18. *Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 481. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
  19. *Höchtel M., Jentys A., Vinek H.* Hydroisomerization of heptane isomers over Pd/SAPO molecular sieves: influence of the acid and metal site concentration and the transport properties on the activity and selectivity // *J. of Catalysis*. 2000. V. 190. № 2. P. 419–432. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2761>