

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА HZSM-23 И СУЛЬФИДОВ NiMo

© 2024 г. Т. С. Богомолова^{1,*}, М. Ю. Смирнова¹, О. В. Климов¹, А. С. Носков¹

¹ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: bts@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2023 г.

После доработки 21 февраля 2024 г.

Принята к публикации 3 апреля 2024 г.

Гидроизомеризация длинноцепочечных *n*-алканов – наиболее эффективный способ улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Традиционными являются нанесенные платиновые катализаторы, содержащие одномерные цеолиты в качестве кислотного компонента. В данной работе в качестве гидродегидрирующего компонента бифункциональных катализаторов гидроизомеризации *n*-декана использовали NiMo-сульфиды. Показаны тенденции изменения активности и селективности NiMo/HZSM-23/Al₂O₃ в зависимости от концентрации Ni и Mo, их соотношения, а также предшественника молибдена и доли цеолита в носителе. Установлено, что наиболее высокие показатели активности и селективности наблюдаются для образцов, имеющих соотношение Ni/Mo в пределах 0.4–0.7 и содержащих не менее 12 мас. % Mo. Использование оксида молибдена вместо парамolibдата аммония способствует увеличению активности и сопровождается незначительным снижением селективности. При исследовании катализаторов, содержащих разную долю цеолита, установлено, что активность может быть увеличена повышением концентрации брэнстедовских кислотных центров в носителе без заметного изменения селективности.

Ключевые слова: гидроизомеризация, бифункциональные катализаторы, NiMo-сульфиды, цеолит HZSM-23

DOI: 10.31857/S0028242124010058, EDN: OIVIFE

Дизельное топливо (ДТ) является наиболее крупнотоннажным моторным топливом в РФ, а особенности географического расположения нашей страны обуславливают высокую потребность в низкозастывающих марках ДТ. Тем не менее существующих мощностей нефтеперерабатывающих заводов недостаточно для покрытия спроса внутри страны на зимнее и арктическое ДТ. Последние годы проблему частично решали с помощью поставки компаундированного зимнего ДТ, производство которого на настоящий момент является экономически невыгодным [1].

Наиболее эффективный способ снижения температур помутнения и застывания ДТ связан с процессом изодепарафинизации (каталитическим удалением высококипящих *n*-алканов за счет их изомеризации) [2]. Катализаторы изодепарафинизации представляют собой бифункциональные системы, сочетающие кислотную и металлическую (гидродегидрирующую, ГДГ) функции.

Металлическая функция катализатора необходима для превращения *n*-алкана в соответствующий олефин, который протонируется на кислотных центрах с образованием карбокатиона. Последний претерпевает сначала скелетную изомеризацию, затем мигрирует на ГДГ-центры катализатора, где превращается в алкан и десорбируется с его поверхности. В случае отсутствия возможности быстрой миграции олефина с кислотного на ГДГ-центр происходит увеличение степени разветвленности углеродного скелета и его расщепление с образованием более легких продуктов [3]. Кислотную функцию в катализаторах изодепарафинизации, как правило, выполняют входящие в состав носителя одномерные среднепористые молекулярные сита, например алюмосиликаты HZSM-22, HZSM-23 или силикоалюмофосфаты SAPO-11, SAPO-31 [4, 5], поскольку их структура и размер каналов способствуют снижению доли реакций крекинга. Также в состав носителя входит связующее (например, γ -Al₂O₃),

которое формирует мезопористую структуру и обеспечивает гранулам необходимую механическую прочность.

Для успешного протекания изомеризации и снижения вклада вторичных превращений требуется высокая ГДГ-активность, поэтому в катализаторах изодепарафинизации в основном используют благородные металлы платиновой группы [4, 6, 7]. Тем не менее исследователи не оставляют попыток снизить их содержание или полностью заменить на более дешевые ГДГ-компоненты без потери активности и селективности, рассматривая в качестве альтернативы неблагородные металлы (Ni, Mo, W, Co) и их соединения с неметаллами [7]. Замена платиновых металлов на сульфиды Ni(Co)Mo(W), традиционно являющиеся активным компонентом в катализаторах гидрооблагораживания, предполагает повышение устойчивости к присутствию в сырье серо- и азотсодержащих соединений, являющихся ядами для катализаторов на основе платины [8–10]. Кроме того, сульфиды Ni(Co)Mo(W) обладают значительной ГДГ-активностью, о чем свидетельствует их использование в катализаторах гидрокрекинга и гидроизомеризации. При этом в качестве кислотного компонента в таких катализаторах часто выступают SAPO-11, цеолит USY или смесь цеолитов с разной структурой [7, 8, 11–13]. Подходы к введению металлов представляют собой нанесение предшественников активного компонента методом пропитки из растворов солей [8, 11, 13] или внесение их методом соэкструзии [12]. Однако варьирование состава сульфидного ГДГ-компонента и условий его приготовления на физико-химические и каталитические свойства катализаторов в большинстве работ не приводится.

Принципиальная возможность объединения в одной каталитической композиции цеолита HZSM-23, оксида алюминия (в качестве связующего) и сульфидов NiMo была показана нами в предыдущих работах [10, 14]. Цель данной работы – исследование тенденций изменения физико-химических и каталитических свойств таких образцов в гидроизомеризации модельного сырья (*n*-декана) в зависимости от содержания сульфидной фазы, ее состава, природы предшественника Mo, а также доли цеолита в носителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители готовили экструзией пасты, содержащей цеолит HZSM-23 (Si/Al = 24, Zeolyst Inc.) и псевдобёмит, синтезированный по технологии

термической активации гиббсита (ИК СО РАН) [15]. Для приготовления пасты смесь порошков цеолита и псевдобёмита помещали в смеситель с Z-образными лопастями и пептизировали водным раствором азотной кислоты при перемешивании. Полученную пасту экструдировали на плунжерном экструдере VINCI через фильеру в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1.2 мм. Экструдаты сушили при 120°C и прокаливали при 550°C в токе воздуха в течение 4 ч. Массовые отношения HZSM-23 : Al₂O₃ в готовых носителях составляли 40 : 60 и 60 : 40, далее образцы носителей обозначены Z40A60 и Z60A40 соответственно.

Приготовление катализаторов осуществляли методом вакуумной пропитки по процедуре, описанной в [16]. Большинство катализаторов готовили с использованием носителя Z40A60 (кроме образца ПМ-12-Z60). Пропиточные растворы получали путем последовательного растворения хелатирующего агента (лимонной кислоты, ЛК), гидроксида никеля и парамолибдата аммония либо оксида молибдена (мольное отношение Mo/ЛК = 1.3). Источники никеля и молибдена брали в таких соотношениях, чтобы получить в конечных катализаторах мольные отношения Ni/Mo от 0.4 до 1.0 и разное содержание NiMo-фазы с фиксированным Ni/Mo-отношением. Монометаллический образец нанесенного на носитель Z40A60 раствора предшественника никеля (далее по тексту 5% Ni) готовили подобным образом за исключением того, что в пропиточный раствор не добавляли источник молибдена.

После пропитки катализаторы сушили при температуре 120°C с получением образцов, обозначенных далее как ПМ(MO)-X-Y, где ПМ – парамолибдат аммония, MO – оксид молибдена, X – содержание Mo в мас. %, Y – мольное отношение Ni/Mo (в случае, если оно отлично от 0.5). Расчетное содержание металлов и концентрации Ni и Mo, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, показали хорошее согласование между собой.

Показатель объемной прочности на раздавливание (ОПКР) для носителей определяли по методу Bulk Crushing Strength Shell SMS 1471 с помощью прибора Vinci Technologies (Франция).

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при –196°C с помощью Autosorb-6B-Kr (Quantachrome Instruments, США). Перед измерением все образцы подвергали термической дегазации при 350°C в течение 4 ч, а образцы катализаторов

предварительно прокаливали при 400°C для удаления хелатирующего агента. Удельную площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) рассчитывали по методу БЭТ, объем микропор ($V_{\text{микро}}$) оценивали с помощью t-метода.

Исследование химического состава поверхности предварительно сульфидированных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение AlK_{α} . Калибровку шкалы энергий связи производили методом внутреннего стандарта, используя $Al2s$ - и $Al2p$ -линии. Относительные концентрации элементов определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для количественного определения вклада атомов Mo и Ni в различном химическом окружении использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS.

Кислотные свойства HZSM-23/ Al_2O_3 носителей и катализаторов изучали с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Рy). Перед проведением измерений образцы катализаторов прокаливали при 400°C для удаления хелатирующего агента. Для съемки спектров использовали ИК-Фурье спектрометр Varian Scimitar 1000 (Varian Inc., США), снабженный вакуумной установкой. Для записи спектров образцы в виде таблеток до и после адсорбции пиридина откачивали при температуре 150°C. Концентрацию бренстедовских и льюисовских кислотных центров (БКЦ и ЛКЦ) рассчитывали по площадям сигнала при 1545 и 1445 cm^{-1} , используя молярные коэффициенты экстинкции, приведенные в работе Emeis и др. [17].

Микроскопические (ПЭМ) снимки получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония). До начала исследования предварительно сульфидированные образцы хранили под слоем *n*-гексана. Для количественной оценки средней длины и числа слоев в сульфидных частицах обрабатывали не менее пяти снимков с анализом более 100 частиц.

Тестирование каталитических свойств образцов проводили в проточном трубчатом реакторе при следующих условиях: $P = 3.5$ МПа, $T = 320\text{--}370^\circ\text{C}$, массовая скорость подачи сырья = 2.35 ч⁻¹, отношение $H_2/\text{сырье} = 450$ нм³/м³. Непосредственно перед испытанием катализаторы подвергали жид-

кофазному сульфидированию *in situ* по методике, описанной в [18]. Модельное сырье для испытаний представляло собой *n*-декан с добавлением диметилдисульфида (ДМДС), обеспечивающего постоянство химического состава катализаторов, и анилина, стабилизирующего каталитические показатели в условиях испытаний. ДМДС и анилин добавляли в количестве, эквивалентном содержанию серы и азота 500 и 15 ppm соответственно. Расчет конверсии *n*-декана, селективности в направлении изомеризации и выхода продуктов изо- C_{10} осуществляли на основании результатов хроматографического анализа газовых и жидких проб на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000. Продолжительность каждого испытания составляла не менее пяти суток. Для проверки стабильности каталитических показателей с течением времени в некоторых испытаниях в конце цикла возвращались к начальным условиям. Показатели в начале и в конце цикла показывали хорошую сходимость при превращении модельного сырья, содержащего ДМДС и анилин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные и кислотные свойства. В табл. 1 приведены текстурные и кислотные свойства носителей с разным соотношением цеолит/связующее.

Из рис. 1 видно, что при добавлении 40 мас. % связующего изотерма адсорбции носителя подобна изотерме адсорбции исходного цеолита. Более выраженные петли гистерезиса и распределение пор

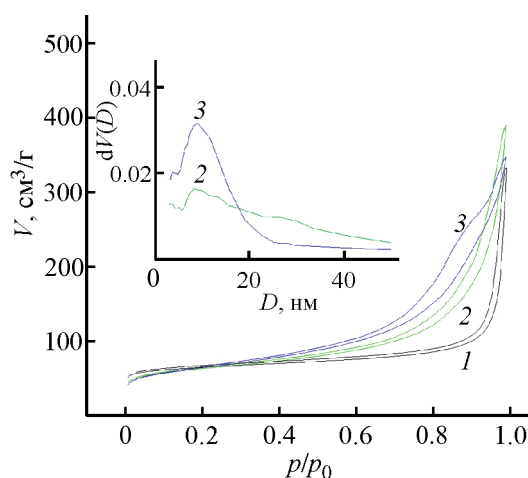


Рис. 1. Изотермы адсорбции и распределение пор по размерам (вставка) цеолита HZSM-23 (1) и HZSM-23/ Al_2O_3 носителей: Z60A40 (2), Z40A60 (3).

Таблица 1. Характеристика образцов носителей и катализаторов

Образец	Содержание цеолита, мас. %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}^1$, см ³ /г	$V_{микро}^2$, см ³ /г	ОПКР, МПа	$C^2(БКЦ)$, мкмоль/г	$C(БКЦ)/C(ЛКЦ)$
HZSM-23	100	243	0.51	0.074	—	322	32.2
Z60A40	60	213	0.56	0.041	1.1	185	3.3
Z40A60	40	189	0.53	0.025	1.5	106	1.4
ПМ-7.8	40	152	0.42	0.013	не опр.	67	0.4
ПМ-12	40	149	0.38	0.006	не опр.	45	0.4

¹ Общий объем пор; ² Концентрация.

Таблица 2. Характеристики сульфидной фазы, рассчитанные из данных ПЭМ

Образец	ПМ-5.2	ПМ-7.8	ПМ-12	ПМ-12-0.4	ПМ-12-1	МО-12	ПМ-12-Z60
L , нм	4.4	4.5	4.6	4.8	4.4	3.8	5.9
$N_{слоев}$	2.0	1.9	2.3	1.9	1.8	1.7	2.5
$N_{част}/S$, нм ⁻²	26	35	48	40	48	49	102

по размерам появляются при введении 60 мас. % оксида алюминия. Снижение доли цеолита в составе носителей сопровождается снижением удельной поверхности и объема микропор, однако ведет к увеличению показателя ОПКР, что напрямую связано с увеличением содержания связующего, отвечающего за прочностные характеристики.

Кислотные характеристики носителей также зависят от соотношения цеолит/связующее, так как связующее является источником ЛКЦ, в то время как наиболее сильные БКЦ локализованы в объеме цеолитных кристаллов. В соответствии с этим увеличение доли связующего приводит к снижению концентрации БКЦ и увеличению доли ЛКЦ (табл. 1). Введение Ni и Mo и увеличение их концентрации ведет к снижению БКЦ носителя, что, наиболее вероятно, является следствием частичной блокировки микропор нанесенной фазой.

Исследование катализаторов методом ПЭМ. Характеристики сульфидной фазы, рассчитанные из снимков ПЭМ, представлены в табл. 2. Данные ПЭМ свидетельствуют о том, что сульфидные частицы располагаются преимущественно на γ -Al₂O₃, и только небольшая их часть присутствует на границе раздела цеолит–связующее и на поверхности цеолитов. Увеличение доли цеолита в носителе приводит к увеличению степени визуализации

сульфидных частиц на поверхности связующего. Помимо увеличения числа частиц на единицу площади оксида алюминия ($N_{част}/S$), для образца ПМ-12-Z60 наблюдается увеличение средней длины частиц (L) по сравнению с аналогичными показателями для образца ПМ-12.

Снижение концентрации никеля и молибдена, взятых в мольном соотношении 0.5 по отношению к друг другу, не приводит к заметным изменениям в морфологии сульфидных частиц, однако сопровождается снижением $N_{част}/S$. Образцы ПМ-12-0.4, ПМ-12 и ПМ-12-1, имеющие одно и то же содержание молибдена, но разные концентрации никеля, характеризуются близкими средними показателями L и $N_{част}/S$. Однако для образца ПМ-12-1 на снимках ПЭМ было отмечено появление областей, обогащенных никелем (рис. 2, область 1) и не содержащих частиц с морфологией, типичной для MoS₂ (рис. 2, область 2). Как видно из табл. 2, сульфидная фаза в катализаторе МО-12, приготовленном из оксида молибдена, характеризуется меньшей средней длиной и числом слоев ($N_{слоев}$) по сравнению с той, которая формируется в образце ПМ-12, полученном из парамолибдата аммония.

Исследование катализаторов методом РФЭС. Для всех сульфидированных образцов разложение спектров Mo3d дает три пика с энергиями связи

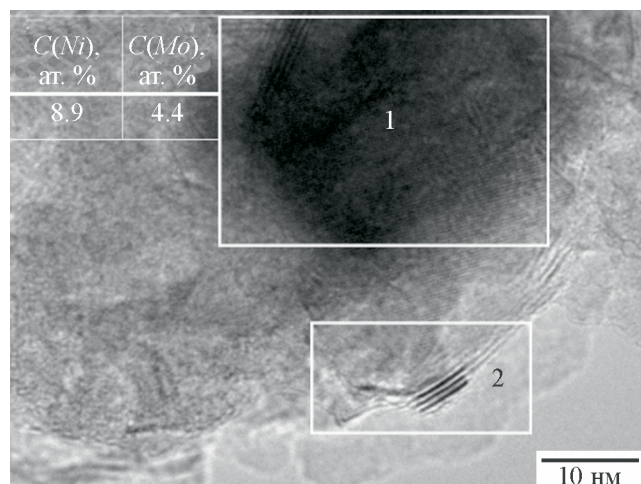


Рис. 2. ПЭМ-снимок образца ПМ-12-1 с данными EDX-анализа.

229.0, 230.5 и 232.7 эВ (табл. 3), что свидетельствует о наличии в составе катализаторов соединений, содержащих молибден в степенях окисления +4, +5 и +6 соответственно [19]. Пик при 229 эВ характерен для MoS_2 -фазы, тогда как пики при 230.5 и 232.7 эВ соответствуют молибдену в составе частично сульфидированной и несulfидированной фаз типа оксисульфид и MoO_3 (или NiMoO_4).

Разложение спектров $\text{Ni}2p$ на отдельные компоненты дает три пика с энергиями связи 852.7, 854.0 и 855.8 эВ (табл. 3), что свидетельствует о наличии индивидуальных сульфидов никеля, никеля в составе NiMoS -фазы и никеля в состоянии Ni^{2+} в кислородном окружении (в составе оксида, молибдата или алюмината никеля) [19, 20].

Спектры $\text{S}2p$ включают 2 компонента с энергиями связи 162.0 и 163.1 эВ, которые являются типичными для форм S^{2-} и S_2^{2-} . Соотношение $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ во всех исследованных образцах составляет ≤ 0.05 , что свидетельствует о нахождении серы преимущественно в составе MoS_2 .

Содержание разных форм молибдена и никеля, рассчитанное из РФЭС спектров сульфидированных катализаторов, также приведено в табл. 3. Как показывают данные таблицы, для всех исследованных образцов (кроме ПМ-12-1) доля молибдена, входящего в состав MoS_2 , составляет около 70%, доля Mo^{+6} – не более 7%, от 22–26% приходится на молибден в состоянии +5. По сравнению с катализаторами серии ПМ образец, приготовленный из оксида молибдена, демонстрирует немного пониженное содержание MoS_2 за счет повышенной концентрации Mo^{+5} .

Анализ соотношения разных форм никеля показывает зависимость от соотношения Ni/Mo и предшественника молибдена. В образцах из парамолибдата была получена более высокая концентрация NiMoS -фазы по сравнению с образцом МО-12. Кроме того, повышение Ni/Mo до 1 и использование оксида молибдена вместо парамолибдата аммония сопровождается увеличением концентрации индивидуальных сульфидов никеля (табл. 3), что согласуется с данными EDX ПЭМВР (рис. 2). Концентрация NiMoS -фазы, рассчитанная с учетом концентрации никеля, снижена для образцов ПМ-12-0.4 и МО-12, что позволяет сделать заключение о меньшей степени модифицирования MoS_2 -фазы никелем в данных образцах.

Таблица 3. Данные РФЭС для сульфидных катализаторов

Катализатор / Параметр (%)	ПМ-12-0.4	ПМ-12	ПМ-12-1	МО-12	ПМ-12-Z60
Mo^{4+} (MoS_2)	74	71	80	68	72
Mo^{5+}	21	22	13	26	23
Mo^{6+}	5	6	7	6	5
NiMoS	62 (1.6) ¹	70 (2.8) ¹	60 (4.4) ¹	51 (2.0) ¹	65 (2.6) ¹
Ni_xS_y	13 (0.4) ²	9 (0.4) ²	14 (1.0) ²	26 (1.0) ²	14 (0.6) ²
Ni^{2+}	25	22	26	23	21

¹ Рассчитано как $C(\text{NiMoS}) \cdot C(\text{Ni})/100$, где $C(\text{NiMoS})$ – концентрация NiMoS по данным РФЭС, а $C(\text{Ni})$ – концентрация никеля в катализаторе в мас. %.

² Рассчитано как $C(\text{Ni}_x\text{S}_y) \cdot C(\text{Ni})/100$, где $C(\text{Ni}_x\text{S}_y)$ – концентрация Ni_xS_y по данным РФЭС, а $C(\text{Ni})$ – концентрация никеля в катализаторе в мас. %.

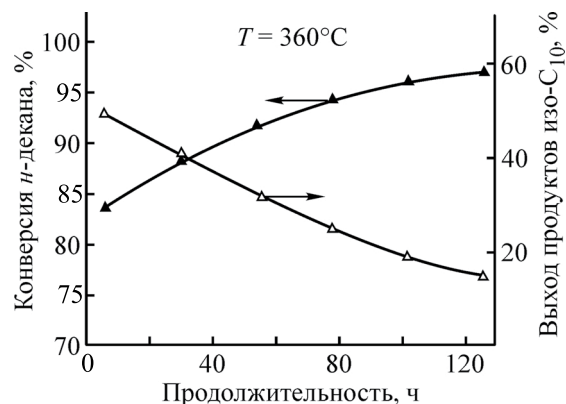


Рис. 3. Изменение каталитических показателей образца ПМ-12 в превращении *n*-декана с течением времени.

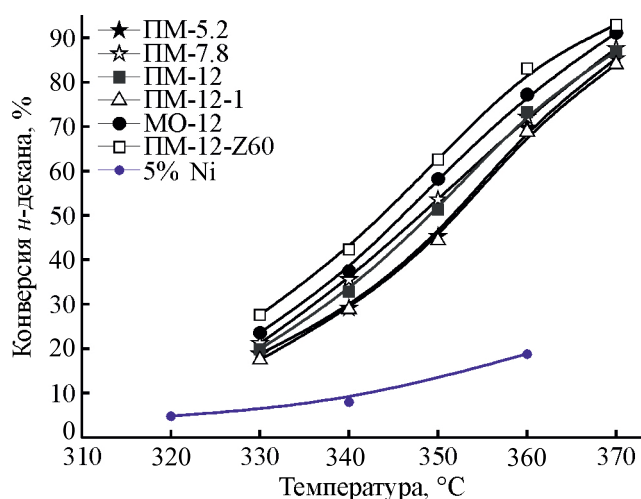


Рис. 4. Конверсия *n*-декана в зависимости от температуры реакции для разных NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-катализаторов.

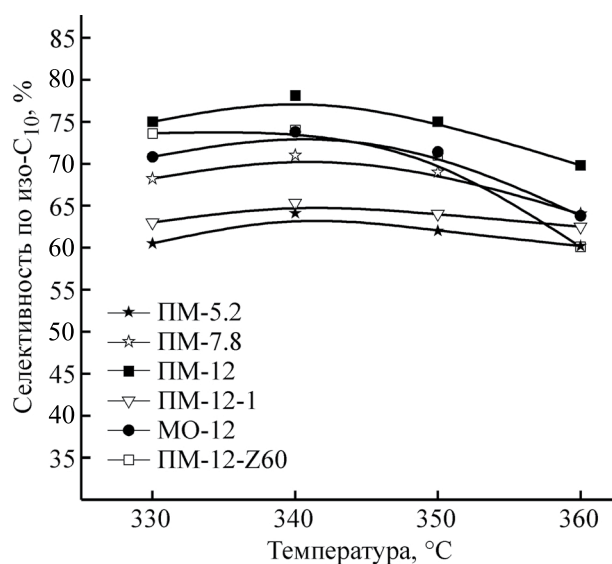


Рис. 5. Зависимость селективности по изо-С₁₀ от температуры для разных NiMo/HZSM-23/Al₂O₃ катализаторов.

Каталитические испытания в гидроизомеризации *n*-декана. Ввиду меньшей ГДГ-активности сульфидной NiMoS-фазы по сравнению с нанесенной платиной, для приготовления большинства образцов катализаторов использовали носитель Z40A60 с меньшим содержанием БКЦ, так как в этом случае ожидалось получить более сбалансированные между собой кислотную и ГДГ-функции катализатора. Тем не менее при превращении *n*-декана, содержащего ДМДС, в течение достаточно длительного периода наблюдался дрейф его конверсии, сопровождающийся снижением выхода изомеров (рис. 3). ДМДС является сульфидирующим агентом, и его присутствие в сырье предотвращает потерю серы. Для сокращения периода стабилизации каталитических показателей в модельное сырье стали добавлять анилин. Введение анилина позволяет повысить соотношение между количеством ГДГ и БКЦ за счет связывания анилина с ними. Аналогичный прием введения азотсодержащего соединения в состав модельного сырья был использован в работе [13] для подавления избыточного крекинга *n*-C₁₆ на катализаторе NiMo-USY-Al₂O₃.

Влияние состава NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-образцов на их каталитические показатели в превращении модельного сырья, включающего добавки ДМДС и анилина, приведены на рис. 4, 5. Как показывает рис. 4, увеличение концентрации Ni и Mo, взятых в соотношении 0.5, обеспечивает возрастание конверсии *n*-декана при увеличении концентрации Mo от 5.2 до 7.8%, при дальнейшем увеличении концентрации Mo активность не изменяется. Поскольку нанесение металлов и увеличение их концентрации приводит к снижению концентрации БКЦ (табл. 1), низкая активность катализатора ПМ-5.2 может быть объяснена его слабой ГДГ-функцией, которая не может обеспечить олефинами все кислотные центры носителя. Во всем диапазоне исследованных концентраций металлов с соотношением Ni/Mo = 0.5 повышение содержания нанесенной фазы способствует получению более селективных катализаторов (рис. 5), что свидетельствует о большей степени сбалансированности ГДГ и кислотной функций.

Изменение соотношения Ni/Mo в пределах 0.4–0.7 не влияет на активность и селективность NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-катализаторов, однако увеличение Ni/Mo до 1.0 сопровождается снижением обоих этих показателей (рис. 4, 5). Несмотря на то, что, согласно данным РФЭС, образец ПМ-12-1

содержит больше NiMoS-фазы, повышенное содержание индивидуальных сульфидов никеля и/или Ni^{2+} (табл. 3), по-видимому, ведет к дополнительному снижению кислотности за счет блокировки КЦ в каналах цеолита. При этом снижение селективности не связано с недостаточной обеспеченностью БКЦ центрами ГДГ, а, возможно, является следствием крекинга изомеризованных продуктов с участием сульфидов никеля. Возможность протекания таких превращений была показана нами при использовании в качестве катализатора образца 5% Ni, который при невысокой относительно биметаллических образцов активности (рис. 4) показал селективность по изомерам не выше 10%. Данный факт согласуется с работами [21, 22], в которых отмечалось, что нанесенные на оксид алюминия сульфиды никеля способны не только вести реакции дегидрирования и гидродеоксигенации, но и реакции крекинга *n*-алканов.

Как показывают данные ПЭМ и РФЭС, замена парамолибдата аммония на MoO_3 оказывает влияние на дисперсность и содержание NiMoS-фазы. С одной стороны, в образце МО-12 формируются более короткие сульфидные частицы, с другой – в данном катализаторе снижено содержание NiMoS-фазы и повышено содержание индивидуальных сульфидов никеля. Изменение фазового состава и дисперсности нанесенной фазы сопровождается увеличением активности и незначительным снижением селективности МО-12 относительно образца такого же химического состава, приготовленного с использованием парамолибдата аммония (рис. 4, 5). Ввиду того, что увеличение дисперсности сульфидных частиц не приводит к заметному изменению числа частиц на единицу площади (табл. 2), повышенная активность МО-12, вероятно, не связана с увеличением числа угловых центров, активных в реакциях гидрирования согласно [23]. Таким образом, изменение активности и селективности МО-12, возможно, обусловлено наличием в его составе дисперсных индивидуальных сульфидов никеля.

Как было отмечено выше, увеличение доли цеолита в составе носителя повышает содержание БКЦ в составе катализатора (табл. 1). Методом ПЭМ в образце ПМ-12-Z60 замечено также увеличение степени визуализации сульфидных частиц на связующем при сохранении низкой степени их визуализации на цеолитных кристаллах. Повышение кислотности носителя ожидаемо приводит к увеличению активности (рис. 4), но не сопровождается заметным снижением селективности (рис. 5), что позволяет предполагать, что соотношение между

ГДГ и кислотной функциями в катализаторах ПМ-12 и ПМ-12-Z60 существенно не изменяется. Данный факт может реализоваться в рассматриваемых образцах только в том случае, если в бифункциональный механизм вовлечены не все сульфидные частицы, а только их небольшая часть, расположенная на цеолитных кристаллах или в непосредственной близости от них, то есть только те, которые отвечают требованию «чем ближе, тем лучше». Согласно работам [24, 25], в которых исследовали факторы, определяющие активность и селективность бифункциональных катализаторов, помимо определенного соотношения между центрами разной природы, их близкое взаимное расположение является вторым фактором, обеспечивающим высокую селективность катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические и каталитические свойства $NiMo/HZSM-23/Al_2O_3$ образцов, отличающихся соотношениями Ni/Mo и цеолит/связующее, содержащих разные концентрации NiMoS-фазы, а также приготовленных с использованием разных предшественников молибдена. Показано, что оптимальной активностью и селективностью в превращении *n*-декана обладают образцы с Ni/Mo от 0.4 до 0.7 и концентрацией молибдена 12 мас. %. Снижение концентрации молибдена ведет к снижению и активности, и селективности, несмотря на увеличение кислотности, что позволяет предполагать лимитирование свойств кислотного компонента слабой ГДГ-функцией. Увеличение Ni/Mo до 1.0 также сопровождается снижением обоих каталитических показателей. Кроме того, согласно данным РФЭС высокое Ni/Mo способствует формированию индивидуальных сульфидов никеля и вхождению Ni^{2+} в состав несulfидных фаз. Замена парамолибдата аммония на MoO_3 ведет к повышению конверсии *n*-декана и увеличению дисперсности NiMoS фазы, но снижает ее концентрацию. В результате, как и в образце с Ni/Mo = 1, в катализаторе, полученном с использованием MoO_3 , возникает повышенная концентрация сульфидов никеля, наличие которых предположительно является одной из причин повышенного крекинга изомеризованных продуктов. Увеличение доли цеолита в составе HZSM-23/ Al_2O_3 носителя повышает активность за счет повышения брэнстедовской кислотности, однако не приводит к заметному снижению селективности. Отсутствие заметных изменений селективности предполагает сохранение соотношения между кислотными и ГДГ центрами

катализатора, расположенными в непосредственной близости друг от друга.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богомолова Татьяна Сергеевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2173-1326>

Смирнова Марина Юрьевна, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6156-012X>

Климов Олег Владимирович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>

Носков Александр Степанович, г.н.с., д.т.н., профессор, член-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холода в России обострили проблему зимнего дизеля. Обзор // Интерфакс новости: интернет-изд., 20 окт. 2021 г. URL: <https://www.interfax.ru/business/798304> (дата обращения: 01.02.2022).
2. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти. ИТС 30–2017. М., Бюро НДТ, 2017. 635 с.
3. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // *Catalysis Today*. 2003. V. 81. P. 3–16.
4. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
5. Huybrechts W., Vanbutsele G., Houthoofd K.J., Bertinchamps F., Laxmi Narasimhan C.S., Gaigneaux E.M., Thybaut J.W., Marin G.B., Denayer J.F. M., Baron G.V., Jacobs P.A., Martens J.A. Skeletal isomerization of octadecane on bifunctional ZSM-23 zeolite catalyst // *Catalysis Letters*. 2005. V. 100. P. 235–242. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3461-6>
6. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (Обзор) // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2015. Т. 29. С. 49–60. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.29.49>
7. Tan Y., Hu W., Du Y., Li J. Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain *n*-alkane hydroisomerization: a review // *Appl. Catal. A: General*. 2021. V. 611. 117916. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117916>
8. Pimerzin A.A., Roganov A.A., Verevkin S.P., Konnova M.E., Pilshchikov V.A., Pimerzin A.A. Bi-functional catalysts with noble metals on composite Al₂O₃-SAPO-11 carrier and their comparison with CoMoS one in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.034>
9. Galperin L.B. Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur: effect of metal–acid balance and metal location // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 209. P. 257–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00668-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00668-8)
10. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Исследование гидроизомеризации дизельных фракций с различной концентрацией азотсодержащих соединений на бифункциональных катализаторах на основе ZSM-23 и неблагородных металлов // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22. № 4. С. 66–74. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-4-66-74> [Bogomolova T.S., Smirnova M.Y., Klimov O.V., Noskov A.S. Studying the hydroisomerization of diesel fractions with different concentrations of nitrogen-containing compounds on bifunctional catalysts based on ZSM-23 and non-Noble metals // *Catalysis in Industry*. 2023. V. 15. № 2. P. 182–189]. <https://doi.org/10.1134/s2070050423020034>
11. Xing G., Liu S., Guan Q., Li W. Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C₁₅–C₁₈ *n*-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel // *Catalysis Today*. 2019. V. 330. P. 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.028>
12. Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Никульшин П.А., Андреева А.В., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Храпов Д.В., Кубарев А.П. Катализатор изодепарафинизации и способ получения низкозастывающих дизельных топлив с его использованием. // Патент РФ № 2662934. 2017.
13. Pirngruber G.D., Maury S., Daudin A., Alspektor P.Y., Bouchy Ch., Guillon E. Balance between (de)hydrogenation and acid sites: comparison between sulfide-based and Pt-based bifunctional hydrocracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 12686–12695. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01680>
14. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Катализатор изодепарафинизации дизельных фракций // Патент РФ № 2773377. 2022.

15. *Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vlutina Y.V., Noskov A.S.* Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // *Superlattices and Microstructures*. 2018. V. 120. P. 148–160.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
16. *Климов О.В., Корякина Г.И., Леонова К.А., Будуква С.В., Перейма В.Ю., Дик П.П., Носков А.С.* Способ приготовления катализатора гидроочистки углеводородного сырья // Патент РФ № 2534997. 2013.
17. *Emeis C.A.* Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts // *J. of Catalysis*. 1993. V. 141. P. 347–354.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
18. *Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S.* Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: the effect of drying conditions // *Catalysis Today*. 2010. V. 149. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.096>
19. *Liu F., Xu S., Cao L., Chi Y., Zhang T., Xue D.* A Comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 7396–7402.
<https://doi.org/10.1021/jp068482+>
20. *Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D.* Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Today*. 2017. V. 292. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.049>
21. *Wang G., Zhang S., Zhu X., Li C., Shan H.* Dehydrogenation versus hydrogenolysis in the reaction of light alkanes over Ni-based catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 86. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.025>
22. *Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S.* Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 151. P. 324–333.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.089>
23. *Liu B., Chai Y., Li Y., Wang A., Liu Y., Liu C.* Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 471. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.017>
24. *Batalha N., Pinard L., Bouchy C., Guillon E., Guisnet M.J.* *n*-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites // *J. Catal.* 2013. V. 307. P. 122–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.014>
25. *Chu H.Y., Rosynek M.P., Lunsford J.H.* Skeletal isomerization of hexane over Pt/H-beta zeolites: is the classical mechanism correct? // *J. Catal.* 1998. V. 178. P. 352–362.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2136>