

УДК 544.478+66.095.21.094.25+549.67

ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА МТТ

© 2025 г. Я. Альжажан^{1,2}, Л. Д. Зацепина¹, М. И. Рубцова^{1,*}, Е. М. Смирнова¹,
В. Д. Стыщенко¹, Н. А. Виноградов¹, А. А. Пимерзин¹, А. П. Глотов^{1,**}

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Университет Альфурат, Сирия

* E-mail: rubtsova.m@gubkin.ru, glotov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 25.07.2025 г.

После доработки 18.08.2025 г.

Принята к публикации 18.09.2025 г.

В данной работе были получены бифункциональные Pt-катализаторы на основе цеолита ZSM-23 (МТТ), синтезированного с использованием затравочного метода, и его коммерческого аналога. Комплексное исследование физико-химических характеристик (РФА, РФЛА, СЭМ, ПЭМ, физическая адсорбция N₂ и NH₃-ТПД) показало, что синтезированный ZSM-23 обладает иерархической структурой и сбалансированным распределением слабых и сильных кислотных центров. При гидроизомеризации *n*-гексадекана катализатор на основе синтезированного ZSM-23 проявил более высокую, по сравнению с промышленным аналогом, стабильность в течение 500 ч. В процессе гидроизодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции оба катализатора обеспечили сопоставимые показатели качества продукта (снижение ПТФ с –5°C до (–46)–(–47)°C, выходы дизельного топлива — 93.4 и 93.1 мас. %). Полученное дизельное топливо соответствует требованиям ГОСТ Р 55475-2013 к ДТ А-44 по параметрам предельной температуры фильтруемости, температуры вспышки в закрытом тигле, фракционного состава и плотности.

Ключевые слова: гидроизомеризация; изодепарафинизация; МТТ; *n*-гексадекан; дизельное топливо

DOI: 10.56304/S2414215825020054; EDN: PLKMUP

Базовая технология производства дизельных топлив (ДТ) представляет собой перегонку сырой нефти с получением богатой смеси углеводородов с содержанием в основном от 9 до 20 атомов углерода и температурой конца кипения до 360°C [1, 2]. В холодных климатических условиях для обеспечения бесперебойной работы техники применяются специальные сорта зимних и арктических дизельных топлив. Производство таких топлив особенно активно развивается в регионах с суровыми зимами – таких как Северная Америка, Северная Европа (особенно Скандинавия и Россия) и некоторых районах Азии (рис. 1).

Эффективность дизельного топлива при низких температурах определяется содержанием в нем линейных парафиновых углеводородов [3]. Кристаллы парафинов начинают образовываться, как только температура топлива опускается ниже температуры помутнения — обычно от –20 до +5°C в зависимости от состава топлива (табл. 1).

Для обеспечения соответствия низкотемпературных характеристик дизельного топлива требованиям, предъявляемым к зимним и арктическим сортам, широко используется процесс каталитической изодепарафинизации. Данная технология направлена на селективное превращение линейных парафинов, содержащихся в прямогонной дизельной фракции, в соответствующие изомеры. В отличие от других ранее применявшихся технологий, таких как каталитическая депарафинизация, изодепарафинизация обеспечивает оптимизацию низкотемпературных свойств топлива без существенного изменения его фракционного состава, что приводит к более высокому выходу целевой дизельной фракции [4, 5].

В процессе изодепарафинизации, как правило, применяют бифункциональные катализаторы, состоящие из металла, нанесенного на кислотный носитель [6]. В последние годы исследования в области повышения эффективности катализаторов изодепарафинизации сосредоточены главным об-

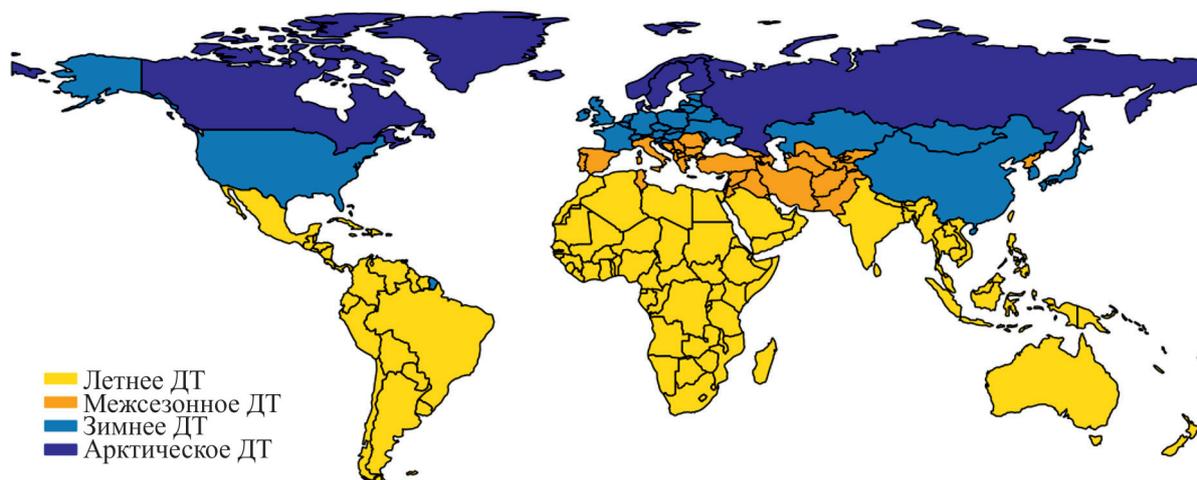


Рис. 1. Распределение мирового потребления различных видов дизельного топлива.

Таблица 1. Сравнение зимних и арктических сортов дизельных топлив в соответствии с ГОСТ Р 55475-2013

Сезонность	Класс	Предельная температура фильтруемости, °С	Температура помутнения, °С	Температура вспышки, °С	Перегоняется до 180°С, об.%
Зимнее	3-32	≤ -32	≤ -22	≥ 40	≤ 10
	3-38	≤ -38	≤ -28		
Арктическое	A-44	≤ -44	≤ -34	≥ 30	
	A-48	≤ -48	≤ -38		
	A-52	≤ -52	≤ -42		

разом на оптимизации структурных и кислотных свойств цеолитов, используемых в качестве носителей (ZSM-12, ZSM-23, ZSM-22, ZSM-48, SAPO-11, SAPO-41 и др.). Цеолит типа ZSM-23 (с топологией MTT) характеризуется системой одномерных каналов, образованных каплевидными 10-членными кольцами (0.52×0.45 нм) [7–9]. Его узкие поры действуют подобно молекулярным ситам, обеспечивая прохождение и превращение линейных алканов в соответствующие моно-разветвленные изомеры и исключая при этом образование молекул с более высокой степенью разветвления [10]. Высокая структурная селективность делает ZSM-23 потенциально привлекательным материалом для улучшения низкотемпературных свойств топлива без избыточного образования нежелательных побочных продуктов. Кислотность ZSM-23 можно регулировать путем изменения соотношения Si/Al на этапе приготовления цеолита или путем постсинтетической обработки, такой как деалюминирование или десилилирование [3, 11, 12]. Однако постсинтетический подход зачастую приводит к избыточной генерации мезо- и макропор и нарушению баланса между кислотными центрами Бренстеда и Льюиса.

Повышенная бренстедовская кислотность провоцирует чрезмерное расщепление молекул углеводов, в то время как умеренное содержание кислотных центров обоих типов способствует селективной изомеризации.

Когда на ZSM-23 наносят благородный металл (чаще всего платину или палладий), полученный катализатор становится бифункциональным [8, 12, 13]. Металлические центры (де)гидрируют углеводороды, в то время как кислотные — обеспечивают перегруппировку углеродного скелета в более разветвленные формы [15]. В модельной реакции изомеризации *n*-гексадекана такие катализаторы могут обеспечивать выход *изо*-C₁₆H₃₄ до 75%. Однако узкие каналы ZSM-23 влекут за собой неотъемлемые ограничения в виде ограниченной диффузии разветвленных углеводородов, что особенно проявляется в области высоких конверсий [16]. Контролируемое введение дополнительных мезопор в микропористую структуру ZSM-23 облегчает диффузию интермедиатов с разветвленной структурой и конечных изомерных продуктов, предотвращая образование легких продуктов крекинга и кокса. В промышленности мезопоры, как правило, генерируют путем

«мягкого» травления кристаллов цеолитов. Полученные микро-мезопористые системы обеспечивают высокие показатели изомеризации, увеличивая, при этом, срок службы катализатора [17, 18].

В данной работе предложен способ синтеза микро-мезопористого цеолита ZSM-23, а также проведено исследование его каталитической активности в модельной реакции изомеризации *n*-гексадекана и в процессе изодепарафинизации гидроочищенного дизельного топлива. Проведено сравнение физико-химических и функциональных характеристик синтезированного цеолита и коммерческого аналога. Описана взаимосвязь между структурно-кислотными свойствами и каталитической активностью материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Алюминий сернокислый 18-ти водный ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, ч., Sigma-Aldrich), пиро-генный диоксид кремния (Aerosil, Композит РД), пирролидин (PYR, Кемстор), гидроксид натрия NaOH, х.ч., Химреактивснаб), коммерческий цеолит ZSM-23 (ZD 15001, Zeolyst), бёмит (Pural SB, Sasol), нитрат аммония (NH_4NO_3 , ч., РусХим), азотная кислота (HNO_3 , х.ч., ЭКОС-1), полиэтиленгликоль (PEG 3000, Sigma-Aldrich), гексахлороплатиновая(IV) кислота ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, массовая доля Pt — 37.7%, Аурат), *n*-гексадекан (*n*- $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, ХимБаза), дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-10М, ООО «Завод ЭМО»). Все реактивы применяли без дополнительной обработки.

Синтез цеолита типа MTT (ZSM-23). ZSM-23 был приготовлен в соответствии с модифицированной методикой, описанной в [19]. Предшественники Al_2O_3 и SiO_2 смешивали с NaOH, затем в полученную систему по каплям добавляли пирролидин в качестве структурообразующего агента и перемешивали до гомогенного состояния. К полученному гелю мольного состава $\text{SiO}_2 : 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.045\text{Na}_2\text{O} : 0.45\text{PYR} : 50.0\text{H}_2\text{O}$ добавляли затравку — коммерческий цеолит ZSM-23 (в количестве 0.2 мас.%) и продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем гель переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали при температуре 180°C в статических условиях в течение 72 ч. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили при 80°C в течение 12 ч и прокаливали при 550°C в течение 4 ч для удаления пирролидина.

После этого цеолит трижды обрабатывали 0.5 М раствором NH_4NO_3 (10 мл H_2O на 1 г цеолита) при 80°C в течение 3 ч для осуществления катионного обмена Na^+ на NH_4^+ , после чего материал прока-

ливали при температуре 550°C в течение 4 ч для получения H-формы цеолита ZSM-23.

Приготовление бифункциональных катализаторов. Для получения носителей на основе MTT каждый из цеолитов (синтезированный ZSM-23 и коммерческий аналог) смешивали с бёмитом (70 : 30 мас.%) и пептизирующим раствором (азотная кислота с полиэтиленгликолем). Полученную пасту экструдировали в виде цилиндров диаметром 1 мм и высушивали при температуре 140°C в течение 8 ч с последующим прокаливанием при температуре 550°C в течение 4 ч в токе воздуха.

Бифункциональные катализаторы Pt/ZSM-23 с содержанием Pt 0.5 мас.% получали методом пропитки носителей раствором H_2PtCl_6 . Пропитанные носители сушили на воздухе до испарения влаги, а далее — при температуре 120°C в течение 8 ч.

Характеристика материалов и катализаторов. Для оценки свойств материалов, носителей и катализаторов проводили серию физико-химических анализов. Идентификацию кристаллической структуры материалов осуществляли при помощи рентгенодифракционного анализа (РФА) на приборе Rigaku Smartlab ($2\theta = 5^\circ\text{--}50^\circ$, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Для определения элементного состава образцов проводили рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) на приборе Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X, данные обрабатывали с помощью нестандартного метода. Для изучения структуры и морфологии кристаллов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JIB-4501 (разрешение 2.5 нм при 30 кВ) и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при 200 кВ. Текстуальные свойства исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics Gemini VII. Удельную площадь поверхности определяли по методу БЭТ при $P/P_0 = 0\text{--}0.25$, для определения среднего размера пор и площади поверхности микропор использовали модели БДХ и t-plot соответственно. Кислотность оценивали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) на приборе Micromeritics AutoChem 2950 HP.

Оценка каталитических свойств. Каталитические испытания проводили в вертикальном проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Перед загрузкой катализаторы (объем — 5 см³) измельчали до фракции 0.315–0.500 мм), затем разбавляли кварцевыми шариками в объемном соотношении 1 : 1. Активацию проводили *in situ* путем восстановления в токе водорода при температуре 420°C в течение 4 ч без избыточного давления.

Каталитическую активность систем Pt/ZSM-23 оценивали в модельной реакции изомеризации *n*-гексадекана при следующих условиях: температу-

ра 260–340°C, давление H₂ 2.0 и 3.5 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 2–6 ч⁻¹, кратность циркуляции водорода (КЦ H₂) 540 нл/л. Полученные продукты анализировали методом газовой хроматографии с использованием прибора Хромос ГХ-1000, оснащенного пламенно-ионизационным детектором.

Селективность по изомерам *n*-гексадекана (*S_i*) рассчитывали следующим образом:

$$S_i = \frac{m_{\text{ж}} C_i}{m_{n-C_{16}}^0 - m_{\text{ж}} C_{n-C_{16}}} \cdot 100\%,$$

где *m_ж* — масса полученного жидкого продукта, г; *m_{n-C₁₆}⁰* — масса поданного сырья (*n*-гексадекана), г; *C_i* и *C_{n-C₁₆}* — концентрации изомера и *n*-гексадекана в жидком продукте, мас. %.

После изучения модельной реакции оценку свойств катализаторов осуществляли в процессе изодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции при следующих условиях: температура 300°C, давление H₂ 2.0 МПа, ОСПС 3 ч⁻¹, КЦ H₂ 540 нл/л.

Выход гидрогенизата (*Y*) рассчитывали следующим образом:

$$Y = \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ДТ}}} \cdot 100\%,$$

где *m_ж* и *m_{ДТ}* — массы полученного жидкого продукта (гидрогенизата) и поданного ДТ, г.

Для выделения целевой дизельной фракции с пределами выкипания от 120 до 360°C гидрогенизат подвергали перегонке (в соответствии с ГОСТ 2177-99). Фракционный состав полученных продуктов до и после перегонки анализировали методом имитированной дистилляции по ASTM D 2887-13 (метод А) на хроматографе Хромос ГХ-1000. Предельную температуру фильтруемости (ПТФ) и температуру вспышки в закрытом тигле определяли на приборах Линтел ПТФ-20 и АТВО-21 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Положения пиков на рентгенограммах образцов синтезированного и коммерческого цеолитов (рис. 2) полностью соответствуют стандартной дифракционной картине для материалов с топологией МТТ (база данных PDF-2, карточка # 00-046-0570). Степень кристалличности синтезированного и коммерческого цеолитов составила около 98% и 99% соответственно.

Очевидно, что после нанесения платины структура МТТ оставалась неизменной, что видно по положению характеристических пиков на рентге-

нограмме катализатора. Однако после осаждения частиц Pt и прокаливания катализатора наблюдались изменения в интенсивности сигналов — пики стали немного ниже и шире, что может указывать на уменьшение размера кристаллических частиц. Поскольку в области углов 2θ 39°–47° отсутствовали какие-либо дополнительные сигналы, характерные для Pt[111] или Pt[200], можно сделать вывод о том, что платина распределена по поверхности носителя в виде частиц малых размеров (вероятно, менее 5 нм).

На рис. 3, а представлена микрофотография СЭМ синтезированного ZSM-23. На снимке отчетливо видно, что материал представляет собой агрегированные стержневидные кристаллы с диаметром 0.5–1.0 мкм и длиной ~ 3.0–5.0 мкм. Эти агрегаты образованы скоплением игл диаметром ~100–110 нм (рис. 3, б).

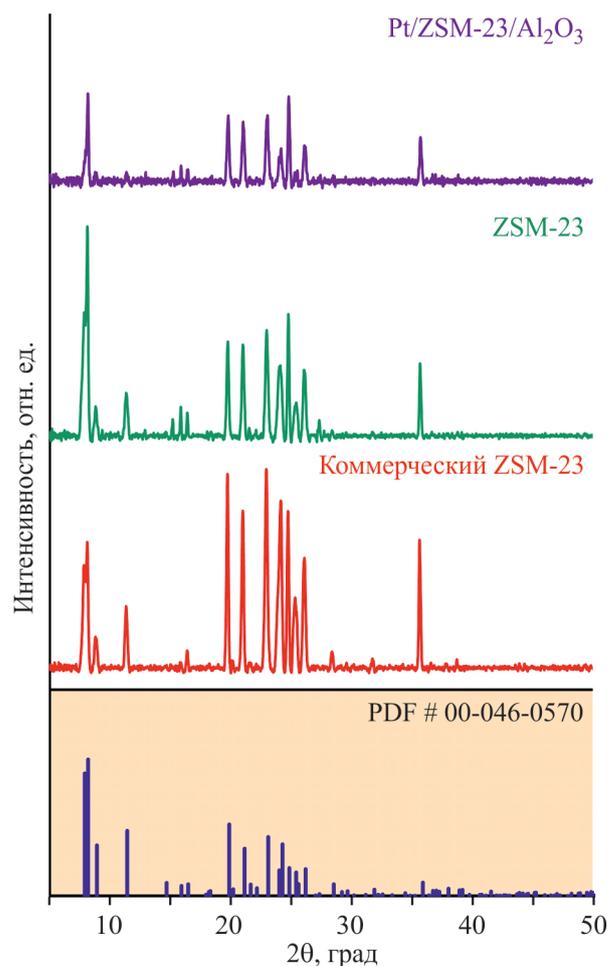


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного цеолита ZSM-23 и Pt-катализатора на его основе в сравнении с коммерческим аналогом и данными по топологии МТТ.

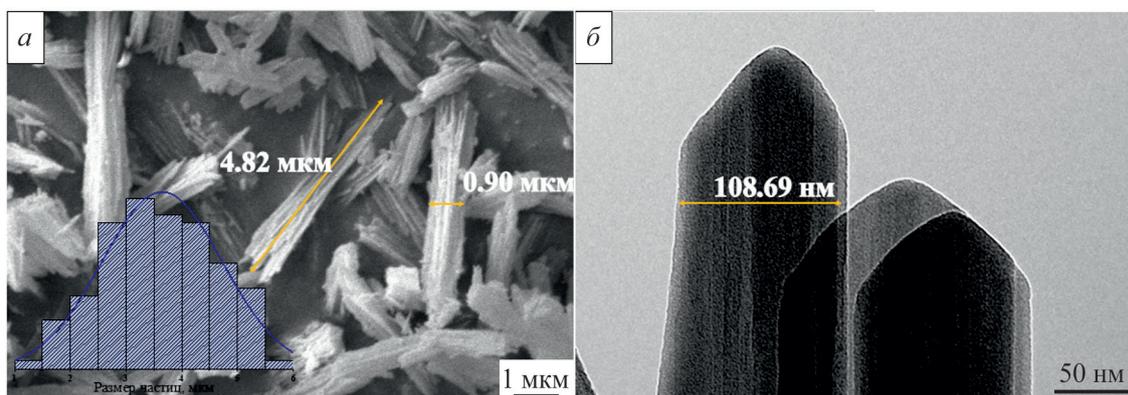


Рис. 3. Снимки СЭМ (а) и ПЭМ (б) синтезированного цеолита ZSM-23.

В табл. 2 приведены текстурные свойства синтезированного и коммерческого цеолитов, а также соответствующих носителей и Pt-катализаторов, полученных на их основе. Удельная поверхность синтезированного цеолита составляет $166 \text{ м}^2/\text{г}$, что примерно вдвое превышает значение, полученное для коммерческого аналога. Иерархический фактор (ИФ) составляет около 0.09, а доля мезопор в структуре — 85%, что свидетельствует об иерархической пористой структуре синтезированного цеолита, благоприятной для реакций изомеризации с участием длинноцепочечных алканов.

Как в случае синтезированного, так и коммерческого цеолитов введение бёмита при приготовлении носителей привело к увеличению удельной площади поверхности. В катализаторах, напротив, наблюдалось снижение удельной поверхности приблизительно на 4% по сравнению с соответствующими носителями, что обусловлено осаждением частиц платины на носитель. По данным энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

фактическое содержание платины в катализаторах составило 0.45% в Pt/ком. ZSM-23/ Al_2O_3 и 0.47% в Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 .

Для синтезированного цеолита ZSM-23 (рис. 4, а) наблюдался резкий подъем изотермы низкотемпературной сорбции азота в области низких P/P_0 , что обусловлено заполнением микропор и указывает на доступность каналов МТГ. Рост изотермы в области P/P_0 от 0.05 до 0.5 свидетельствует о протекании многослойной адсорбции на внешней поверхности кристаллов и в межкристаллитном пространстве, в то время как в области P/P_0 от 0.3 до 0.8 — о капиллярной конденсации газа в мезопорах диаметром 2–50 нм. В свою очередь, коммерческий ZSM-23 (рис. 4, б) характеризовался несколько меньшим поглощением азота при низком относительном давлении P/P_0 , что указывает на меньшее количество или частичную блокировку микропор. При этом адсорбция при $P/P_0 \sim 1$ достигала примерно $350 \text{ см}^3/\text{г}$, что свидетельствует о большем объеме мезопор (пик ~40–50 нм в распределении пор по размерам (мо-

Таблица 2. Текстурные характеристики и состав образцов ZSM-23, носителей и катализаторов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},^{\text{а}} \text{ м}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}},^{\text{а}} \text{ нм}$	$S_{\text{микро}},^{\text{б}} \text{ м}^2/\text{г}$	Доля мезопор, ^в %	ИФ ^г	Si/Al ^д	Pt, ^д мас. %
ZSM-23	166	0.26	13.1	82	85	0.09	48.63	—
ZSM-23/ Al_2O_3	194	0.26	7.6	69	87	0.10	1.95	—
Pt/ZSM-23/ Al_2O_3	185	0.25	7.8	66	87	0.10	1.90	0.47
Ком. ZSM-23	60	0.50	39.1	19	98	0.01	31.30	—
Ком. ZSM-23/ Al_2O_3	189	0.40	12.7	61	92	0.06	1.40	—
Pt/Ком. ZSM-23/ Al_2O_3	181	0.39	12.5	63	92	0.06	1.47	0.45

^а По методу БДХ.

^б По методу t-plot.

^в Доля мезопор = $(V_{\text{мезо}} / (V_{\text{мезо}} + V_{\text{микро}})) \times 100$.

^г ИФ (иерархический фактор) = $(V_{\text{микро}} / V_{\text{общий}}) \times (S_{\text{мезо}} / S_{\text{БЭТ}})$.

^д По данным РФЛА.

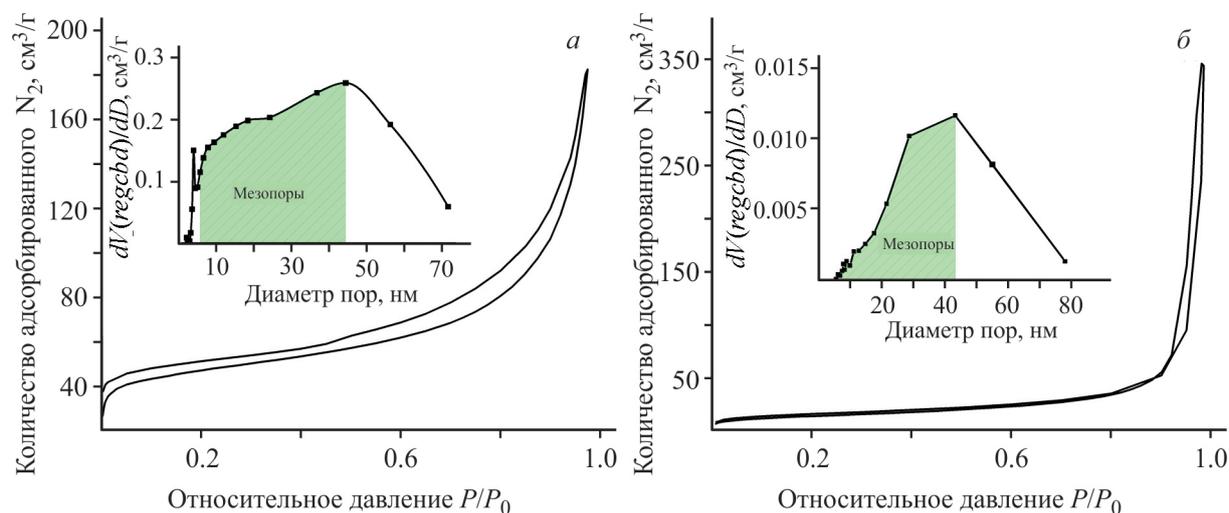


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции N₂ и распределение пор по размерам (модель БДХ) синтезированного ZSM-23 (а) и коммерческого ZSM-23 (б).

дель БДХ)) и наличии макропор или значительном объеме межкристаллического пространства.

Поскольку модель БДХ оценивает только поры с диаметром ≥ 2 нм, на графиках распределения пор по размерам (рис. 4) представлены распределения только для мезопор. Размер мезопор в синтезированном образце составляет примерно 2–70 нм, но основная часть приходится на 25–60 нм. Максимум на распределении для коммерческого образца находится в области 30–40 нм. Однако с качественной точки зрения, большая площадь под заштрихованной зеленой областью (2–50 нм) на рис. 4, б указывает на то, что коммерческий ZSM-23 характеризуется большим общим объемом мезопор. Однако для эффективного протекания изомеризации необходимо наличие как мезо- так и микропор в структуре катализатора. Микропоры способствуют структурным превращениям молекул сырья, в то время как мезопоры обеспечивают доступ *n*-C₁₆H₃₄ к внутренней поверхности цеолита и быстрое отведение из реакционной зоны разветвленных про-

дуктов, предотвращая чрезмерный крекинг [20]. Количественной мерой баланса между микро- и мезопорами в структуре цеолитов является ИФ. По данным табл. 2, синтезированный ZSM-23, а также носитель и катализатор на его основе характеризовались существенно более высокими значениями ИФ, что указывает на более оптимальное соотношение между транспортными (мезопоры) и селективными (микропоры) функциями данной каталитической системы [21].

На кривых ТПД-NH₃ полученных образцов присутствовали два выраженных пика — в области 100–300°C и 300–550°C, соответствующие слабым и сильным кислотным центрам. Результаты количественной оценки кислотных характеристик, полученные путем интегрирования площадей под кривыми ТПД-NH₃, представлены в табл. 3.

В синтезированном ZSM-23 (рис. 5, а) концентрации слабых и сильных кислотных центров были практически идентичны (0.258 ммоль/г и 0.254 ммоль/г соответственно). В результате добав-

Таблица 3. Кислотные характеристики образцов ZSM-23, носителей и катализаторов

Образец	Кислотные центры (к.ц.), ммоль NH ₃ /г			Слабые/сильные к.ц.
	слабые (<300°C)	сильные (>300°C)	Всего	
ZSM-23	0.258	0.254	0.512	1.01
ZSM-23/Al ₂ O ₃	0.316	0.271	0.587	1.17
Pt/ZSM-23/Al ₂ O ₃	0.351	0.565	0.916	0.62
Ком. ZSM-23	0.614	0.515	1.129	1.19
Ком. ZSM-23/Al ₂ O ₃	0.380	0.349	0.729	1.09
Pt/Ком. ZSM-23/Al ₂ O ₃	0.418	0.597	1.015	0.70

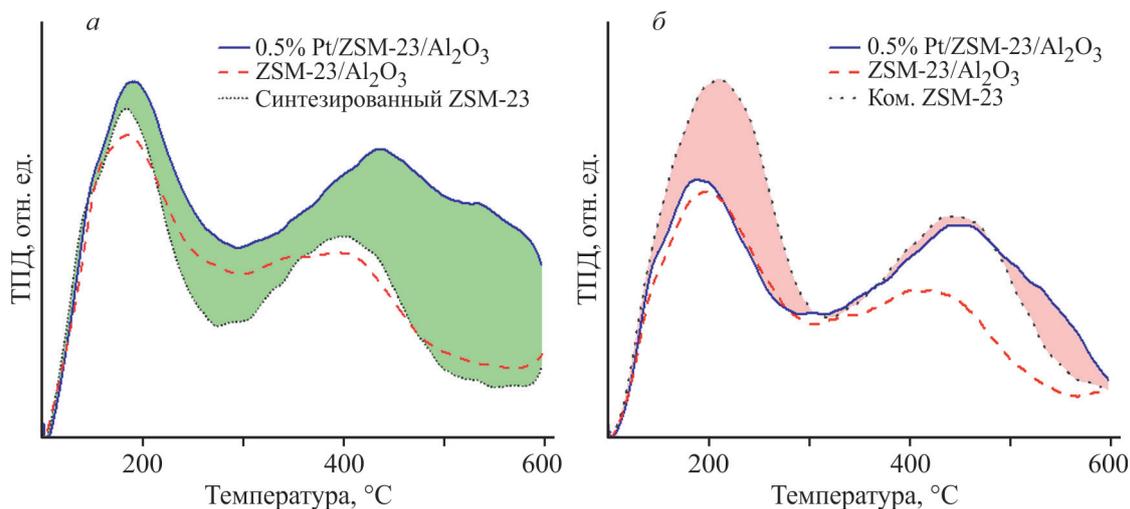


Рис. 5. Кривые ТПД-NH₃ синтезированного (а) и коммерческого (б) цеолитов ZSM-23, носителей и катализаторов.

ления Al₂O₃ наблюдалось незначительное увеличение содержания слабых кислотных центров (до 0.316 ммоль/г) за счет введения дополнительной Льюисовской кислотности.

Для коммерческого ZSM-23 характерно более высокое соотношение слабых/сильных кислотных центров (1.19) при значительно более высокой общей кислотности (рис. 5, б). Это может быть обусловлено тем, что коммерческий ZSM-23 содержит больше структурных дефектов. В результате формовки носителя концентрация как слабых, так и сильных кислотных центров снижалась (до 0.380 и 0.349 ммоль/г соответственно).

Оценка катализаторов в модельной реакции гидроизомеризации *n*-C₁₆H₃₄. Вне зависимости от ОСПС, оба катализатора демонстрировали классическую S-образную кривую зависимости конверсии от температуры [22, 23]. Повышение температуры ускоряет как реакции гидрирования/дегидрирования, катализируемые металлами, так и катализируемые кислотными центрами реакции перегруппировки углеродного скелета, поэтому конверсия резко возрастала с повышением температуры после преодоления соответствующих энергетических барьеров (рис. 6, а, в). Снижение ОСПС смещало точку перегиба на кривой зависимости конверсии от температуры вниз на ~ 20°C, кроме того, более длительное время контакта позволяло обеспечить такие же значения степени превращения в более мягких условиях. По мере увеличения ОСПС пики на кривых зависимости селективности от конверсии (рис. 6, б, г) смещались в сторону более высокой конверсии (и, следовательно, более высокой температуры).

Изомеризация алканов базово протекает по бифункциональному механизму «металл-кислотный

центр»: Pt-центры сначала дегидрируют *n*-C₁₆H₃₄ до алкена, далее кислотные центры цеолита протонируют его с образованием промежуточного карбениевого продукта, который может перегруппировываться, затем Pt-центры гидрируют полученный интермедиат с образованием соответствующих продуктов изомерного строения [24]. Этот цикл является умеренно эндотермическим и обладает низкой энергией активации стадий изомеризации. Побочные реакции крекинга, напротив, являются более эндотермическими и характеризуются более высокой энергией активации, вследствие чего крекинг начинает превалировать над изомеризацией только при высоких температурах [25]. Таким образом, максимальный выход изомеров достигается в той температурной области, где скорость изомеризации достаточно высока, но крекинг еще не является термодинамически благоприятным процессом. При высоких значениях ОСПС для достижения оптимального выхода изомеров требуются более высокие температуры, в связи с чем максимумы на кривых температурной зависимости селективности смещаются вправо.

В присутствии обеих каталитических систем кривые температурной зависимости соотношения моно/ди-разветвленных изомеров проходили через максимум, после чего селективность по моно-замещенным изомерам существенно снижалась с ростом температуры (рис. 7) ввиду уменьшения энергии активации реакций вторичной изомеризации карбений-ионов.

Катализатор на основе коммерческого цеолита обеспечивал меньшее содержание моно-метилзамещенных изомеров C₁₆ (около 30% при 270°C, 2 ч⁻¹) в сравнении с Pt/ZSM-23/Al₂O₃ (около 55% при 290°C, 2 ч⁻¹). Различия между поведением двух

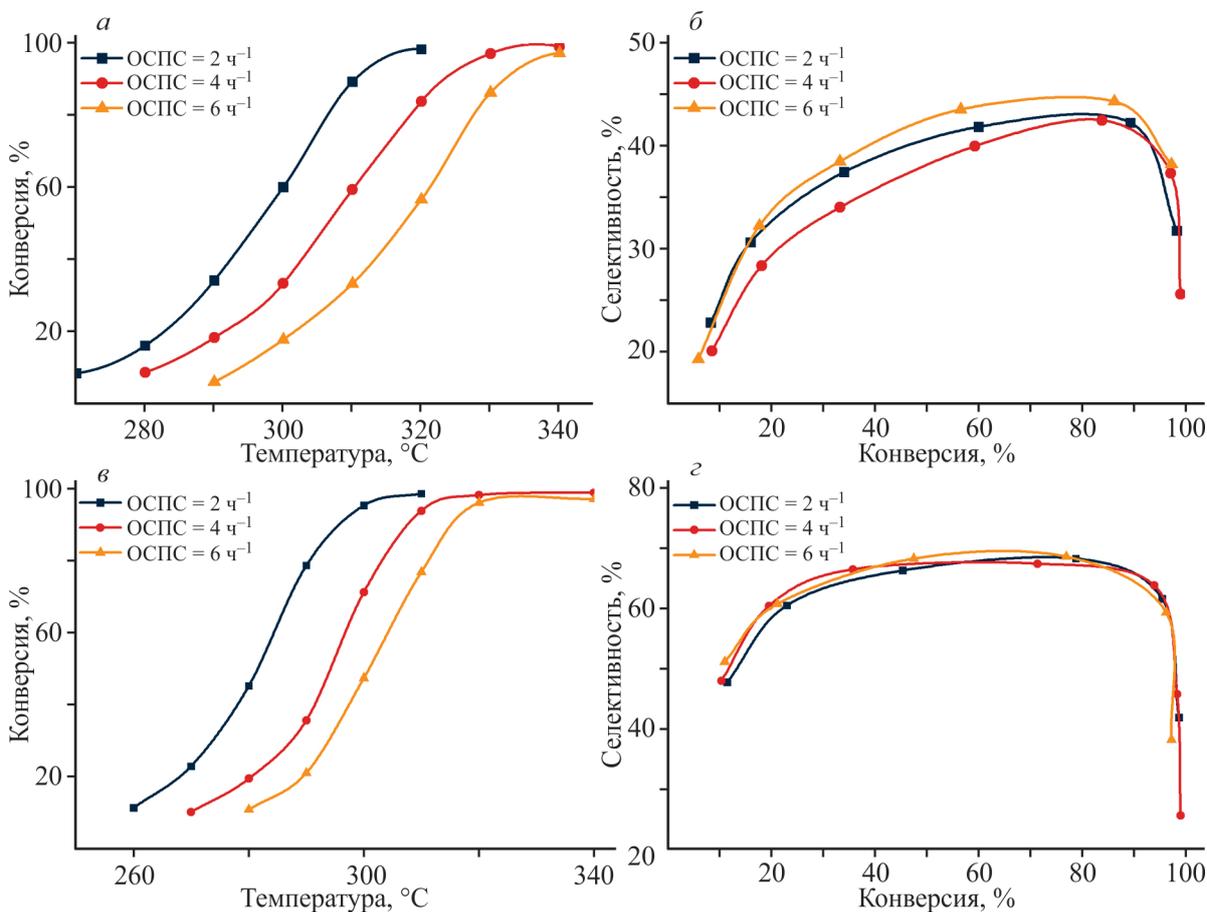


Рис. 6. Изменение конверсии и селективности по *изо*-C₁₆ на катализаторах Pt/ZSM-23/Al₂O₃ (а, б) и Pt/ком. ZSM 23/Al₂O₃ (в, з).

катализаторов согласуются с эффектами их пористой структуры и кислотности. Синтезированный ZSM-23 с его иерархической пористостью и более «мягкими», лучше сбалансированными кислотными

центрами способствует образованию и диффузии разветвленных изомеров до того, как они подвергнутся крекингу или вторичной изомеризации; это приводит к более высокому соотношению моно-/

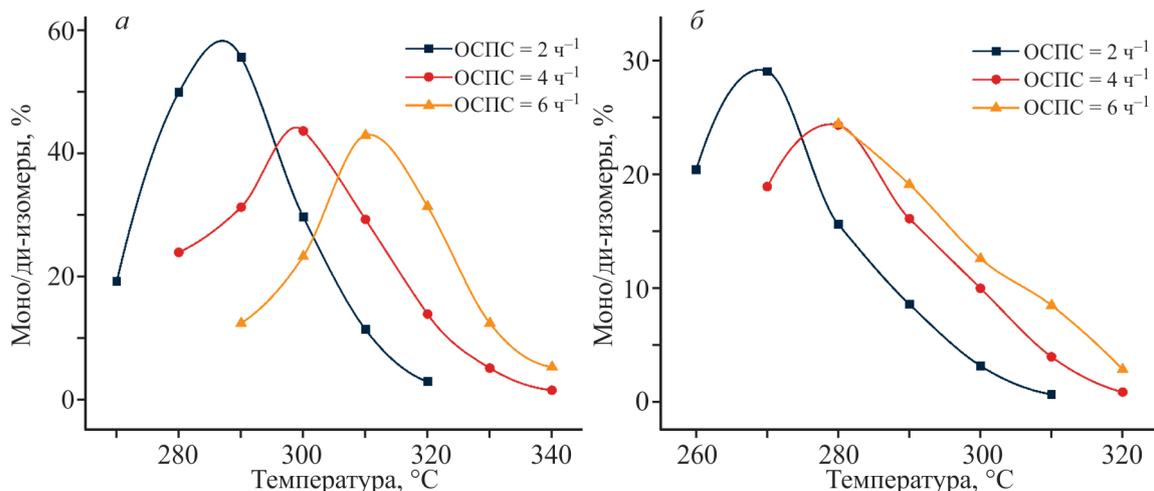


Рис.7. Температурные зависимости соотношения моно-/диразветвленных изомеров при различных ОСПС на катализаторах Pt/ZSM-23/Al₂O₃ (а) и Pt/Ком.ZSM-23/Al₂O₃ (б).

диизомеров [26]. Коммерческий цеолит более активен при низких температурах (ввиду более сильной кислотности), но та же несбалансированная кислотность способствует дальнейшей изомеризации [27].

Снижение давления в реакционной зоне с 3.5 до 2.0 МПа способствовало повышению селективности по изомерам (рис. 8). На практике это показывает, как давление водорода определяет баланс между крекингом и изомеризацией в катализаторах Pt/ZSM-23. Это связано с тем, что для бифункциональных катализаторов существует оптимальное парциальное давление водорода, при котором достигается баланс между металлической и кислотной функциями катализатора. Избыточное давление может приводить к гидрированию промежуточных олефиновых/карбениевых интермедиатов и, как следствие, снижать выход изомерных соединений [28].

Чтобы оценить стабильность катализаторов, гидроизомеризацию проводили в течение 500 ч непрерывной работы (рис. 9) при следующих условиях: температура 260–300°C, давление H_2 3.5 МПа и ОСПС 4 ч⁻¹. В случае катализатора на основе коммерческого цеолита ZSM-23 наблюдалось снижение селективности по изомерам (около 5%), в то время как для образца на основе синтезированного ZSM-23 наблюдался обратный эффект — увеличение селективности на 7%, что свидетельствует о более высокой стабильности последнего.

Наблюдаемые различия, вероятнее всего, объясняются тем, что промышленный образец характеризуется высокой кислотностью, способствующей коксообразованию, в то время как синтезированный

ZSM-23 обладает умеренной кислотностью и иерархической структурой со сбалансированной системой микро-мезопор [27].

Оценка катализаторов в гидроизодепарафинизации дизельного топлива. Как показывают результаты изодепарафинизации дизельного топлива, оба катализатора обеспечивали сопоставимые значения выхода гидрогенизата (табл. 4). Каталитическая система на основе коммерческого цеолита Pt/ком. ZSM-23 в большей степени способствовала образованию бензиновой фракции, тогда как аналог на основе синтезированного ZSM-23 продемонстрировал менее выраженную тенденцию (6.3% против 4.9% в конечном продукте), что свидетельствует о подавлении реакций крекинга в данном каталитическом процессе и может быть связано с более низким содержанием кислотных центров, инициирующих разрыв связей C–C.

ПТФ полученных продуктов ($120^\circ\text{C} - T_{\text{КК}}$) существенно снижались в присутствии обеих систем и удовлетворяли требованиям, предъявляемым к классу А-44 арктических топлив. Плотности (0.839 и 0.837 г/см³) и температуры вспышки в закрытом тигле полученных образцов ДТ (64°C для катализатора на основе синтезированного и 62°C — на основе коммерческого цеолитов) полностью соответствовали требованиям ГОСТ Р 55475-2013 для зимних и арктических классов.

Таким образом, в присутствии обоих катализаторов были получены топлива, соответствующие требованиям ГОСТ Р 55475-2013, предъявляемым к арктическому ДТ по параметрам фракционного состава, ПТФ, температуре вспышки в закрытом тигле и плотности.

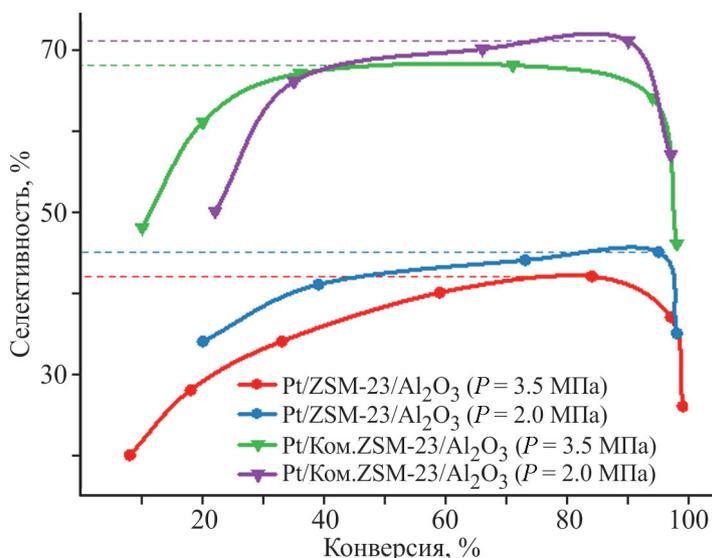
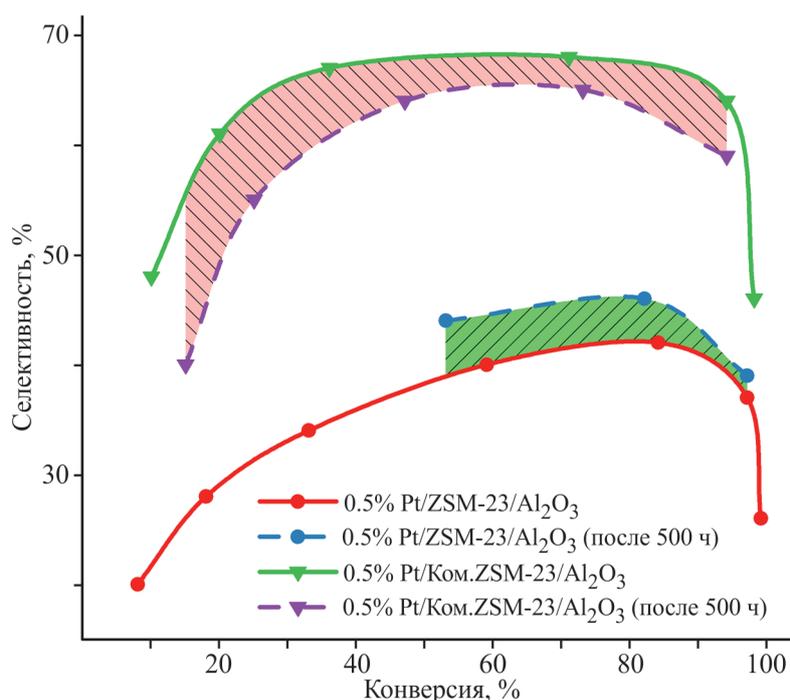


Рис. 8. Стабильность катализаторов в реакции изомеризации n -C₁₆ в течение 500 ч работы.

Таблица 4. Характеристики продуктов гидроизодепарафинизации дизельной фракции

Показатель	ДТ	Pt/ZSM-23/Al ₂ O ₃		Pt/ком.ZSM-23/Al ₂ O ₃	
		гидрогенизат	дизельная фракция (120°C–T _{кк})	гидрогенизат	дизельная фракция (120°C–T _{кк})
Выход, мас. %	100	96.8	93.4	96.5	93.1
Бензиновая фракция (T _{кк} < 180°C), об. %	4.6	7.8	4.9	9.4	6.3
Дизельная фракция (T _{кк} > 180°C), об. %	95.4	92.2	95.1	90.6	93.7
Предельна температура фильтруемости (ПТФ), °C	–5	–48	–46	–50	–47
Плотность (при 15°C), г/см ³	0.837	—	0.839	—	0.837
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	—	—	64	—	62

**Рис. 9.** Эффективность работы бифункциональных катализаторов при различных давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние пористости цеолитного носителя и распределения кислотных центров на эффективность процесса изодепарафинизации дизельного топлива. Разработанная методика синтеза цеолита ZSM-23 обеспечивает формирование иерархической микро-мезопористой структуры при оптимальном соотношении слабо- и сильнокислотных центров.

Проведено сравнение каталитической активности платиновых систем на основе микро-мезопористого ZSM-23 и коммерческого мезопористого аналога в модельной реакции изомеризации *n*-гексадекана,

а также в процессе изодепарафинизации реальной дизельной фракции. При температуре 300°C катализатор на основе коммерческого МТТ обеспечивал более высокий выход изомеров *n*-гексадекана (65%), однако после 500 ч непрерывной работы демонстрировал снижение эффективности. Полученные данные подчеркивают важность иерархической пористости для замедления процессов дезактивации и продления срока службы катализаторов.

В ходе изодепарафинизации дизельного топлива обе исследованные системы способствовали заметному улучшению низкотемпературных свойств ДТ. Благодаря сбалансированному сочетанию реакций изомеризации и крекинга катализатор на основе

синтезированного цеолита обеспечил получение топлива, соответствующего требованиям ГОСТ к ДТ А-44 по показателям предельной температуры фильтруемости, температуры вспышки, фракционного состава и плотности.

Перспективными направлениями дальнейших исследований является модификация методики синтеза цеолита ZSM-23 с целью тонкой настройки кислотных свойств и повышения эффективности изомеризации линейных алканов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-79-10084, <https://rscf.ru/project/24-79-10084/>).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Альжажан Ямен, аспирант, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7707-4353>.

Зацепина Любовь Дмитриевна, аспирант, инженер

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-7770-2186>.

Рубцова Мария Игоревна, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3048-8495>.

Смирнова Екатерина Максимовна, к.х.н., ст.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>.

Стыценко Валентин Дмитриевич, д.х.н., профессор

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8782-2098>.

Виноградов Николай Александрович, инженер

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>.

Пимерзин Алексей Андреевич, к.х.н., ст.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>.

Глотов Александр Павлович, к.х.н., вед.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sultanova M., Samoilov V., Ziniatullina A., Utepbergenova A., Ramazanov D., Kniazeva M.* Hydrogenation of light cycle oil to produce components of winter and arctic diesel fuels // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 5. P. 561–574. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030180>
2. *Капустин В.М., Чернышева Е.А.* Развитие нефтепереработки и нефтехимии в России // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 4. С. 259–266 [*Kapustin V., Chernysheva E.* The development of petroleum refining and petroleum chemistry in Russia // *Petrol. Chemistry*. 2010. V. 50. N 4. P. 247–254. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040018>].
3. *Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A.* Hydroisomerization catalysts for high-quality diesel fuel production // *Catalysts*. 2023. V. 13. N 10. ID 1363. <https://doi.org/10.3390/catal13101363>
4. *Рубцова М.И., Зацепина Л.Д., Альжажан Я., Смирнова Е.М., Козлов А.М., Виноградов Н.А., Гусева А.И., Пимерзин А.А., Глотов А.П.* Синтез и исследование катализаторов на основе микро-мезопористого цеолита типа MFI в гидроизодепарафинизации дизельных топлив // *Современные молекулярные сита. Advanced molecular sieves*. 2025. Т. 7. № 1. С. 70–81. https://doi.org/10.53392/27130304_2025_7_1_70 [*Rubtsova M., Zatssepina L., Aljajan Y., Smirnova E., Kozlov A., Vinogradov N., Guseva A., Pimerzin A., Glotov A.* Synthesis and investigation of catalysts supported on micro-mesoporous MFI zeolites in hydroisodewaxing of diesel fuels // *Petrol. Chemistry*. 2025. V. 65. P. 378–388. <https://doi.org/10.1134/s0965544125600936>].
5. *Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A.* ZSM-48 zeolite catalysts for hydroisomerization of linear paraffins, diesel and sustainable aviation fuels production: synthesis, characterization, and application // *Catal. Rev.* 2025. V. 67. P. 1–37. <https://doi.org/10.1080/01614940.2025.2495547>
6. *Wang Q., Sim L., Xie J., Ye S., Fu J., Wang J., Zhang N., Zheng J., Chen B.* Comparative study of Pt/zeolites for n-hexadecane hydroisomerization: EU-1, ZSM-48, ZSM-23, ZSM-22, and ZSM-12 // *Chem. Eng. Sci.* 2024. V. 287. ID 119785. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119785>
7. *Meng X., Wang L., Xiao F.* Sustainable routes for zeolite synthesis. In: *zeolites in sustainable chemistry. Green chemistry and sustainable technology* / Eds. Xiao F.-S., Meng X. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. P. 3–35. https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5_1
8. *Wang Z., Yan Z., Shao Y., Tang T., Zhang L.* Ni/ZSM-23 catalysts: effect of impregnating solvent on the hydroisomerization of n-hexadecane // *ChemistrySelect*. 2024. V. 9. N 40. ID e202402078. <https://doi.org/10.1002/slct.202402078>
9. *Kazakov M., Smirnova M., Dubinin M., Bogomolova T., Dik P., Golubev I., Revyakin M., Klimov O., Noskov A.* Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties // *Fuel*. 2023. V. 344. ID 128085. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128085>
10. *Смирнова М.Ю., Пирютко Л.В., Брестер Ю.С., Парфенов М.В., Каичев В.В., Климов О.В., Носков А.С.* Влияние способа синтеза ZSM-23 на свойства ката-

- лизаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃ в превращении *n*-декана // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 234–241.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120020082>
 [Smirnova M., Piryutko L., Brester Y., Parfenov M., Kaichev V., Klimov O., Noskov A. Effect of the ZSM-23 synthesis method on the properties of Pt/ZSM-23/Al₂O₃ catalysts in *n*-decane conversion // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 2. P. 212–218.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120020085>]
11. Bogomolova T., Smirnova M., Parfenov M., Cherepanova S., Panafidin M., Klimov O., Noskov A. ZSM-23-supported nickel phosphide catalysts for *n*-alkane hydroisomerization // Catal. Lett. 2025. V. 155. N 2. ID 60.
<https://doi.org/10.1007/s10562-024-04895-5>
 12. Li H., Meng J., Yang Z., Li C., Liang C. Metal–acid intimacy and pore structure in bifunctional catalysts: impact on *n*-C₁₆ hydroisomerization performance and product distribution // ChemCatChem. 2025. V. 17. N 15. ID e00208.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202500208>
 13. Kovalevskaya K., Kukushkin R., Zaikina O., Bulavchenko O., Larina T., Golubev I., Yakovlev V. NiMo/ZSM-23 catalysts for deoxygenation and isomerization of C₁₆–C₁₈ fatty acids to sustainable diesel and jet fuel components // Fuel. 2025. V. 383. ID 133588.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133588>
 14. Виноградов Н.А., Рубцова М.И., Готов А.П., Точилин Н.В., Винокуров В.А., Пимерзин А.А. Гидроконверсия *n*-гексадекана на сульфидных цеолитсодержащих катализаторах. Влияние примеси азота в сырье на селективность процесса гидроизомеризации // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 494–503.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121040055>
 [Vinogradov N., Rubtsova M., Glotov A., Tochilin N., Vinokurov V., Pimerzin A. Hydroconversion of *n*-hexadecane on zeolite-containing sulfide-based catalysts: influence of nitrogen impurity in the feedstock on the hydroisomerization selectivity // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. N 7. P. 739–747.
<https://doi.org/10.1134/s0965544121070057>].
 15. Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V., Pimerzin A. Transition metal sulfides- and noble metal-based catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization: A Study of poisons tolerance // Catalysts. 2020. V. 10. N 6. ID 594.
<https://doi.org/10.3390/catal10060594>
 16. Пирютко Л.В., Парфенов М.В., Лысиков А.И., Герасимов Е.Ю. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-23 // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 1. С. 27–35.
https://doi.org/10.53392/27130304_2021_3_1_27
 [Pirutko L., Parfenov M., Lysikov A., Gerasimov E. Synthesis of micro-mesoporous ZSM-23 zeolite // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. N 3. P. 276–283.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121020080>].
 17. Munusamy K., Das R., Ghosh S., Kishore Kumar S., Pai S., Newalkar B. Synthesis, characterization and hydroisomerization activity of ZSM-22/23 intergrowth zeolite // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 266. P. 141–148.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.044>
 18. Zhang M., Chen Y., Wang L., Zhang Q., Tsang C.-W., Liang C. Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. N 21. P. 6069–6078.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01163>
 19. Chen Y., Li C., Wang L., Zhang M., Liang C. Seed-assisted synthesis of ZSM-23 zeolites in the absence of alkali metal ions // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 252. P. 146–153.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.013>
 20. Travkina O., Serebrennikov D., Kuvarova R., Khazipova A., Filippova N., Agliullin M., Kutepov N. The synthesis of granular ZSM-23 zeolite with a high degree of crystallinity and a micro-meso-macroporous structure, and its use in the hydroisomerization of *n*-hexadecane // Nanomaterials. 2024. V. 14. N 23. ID 1897.
<https://doi.org/10.3390/nano14231897>
 21. Verboekend D., Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. N 6. P. 879–890.
<https://doi.org/10.1039/c1cy00150g>
 22. Silva B., Sousa L., Sarmiento L., Melo A., Silva D., Quintela P., Alencar S., Silva A. Effect of coke deposition over microporous and hierarchical ZSM-23 zeolite // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. N 4. P. 3161–3170.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10740-3>
 23. Lan K., Zhou X., Zhang M., Chen Y., Chen X., Sun L., Yang K., Zhang M. Synergistic catalytic performance of Pt–Au bimetallic catalysts on high-crystallinity ZSM-23 zeolite for hexadecane hydroisomerization: metal–acid balance and enhanced isomerization selectivity // Inorg. Chem. 2024. V. 63. N 20. P. 9315–9325.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01212>
 24. Травкина О.С., Яковенко Р.Е., Серебренников Д.В., Ишкильдина А.Х., Зубков И.Н., Кутепов Б.И., Аглиуллин М.П. Гидрокрекинг *n*-гексадекана и дизельной фракции на бифункциональном катализаторе на основе гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой // Современные молекулярные сита. Advanced molecular sieves. 2024. Т. 6. № 2. С. 53–61.
https://doi.org/10.53392/27130304_2024_6_2_53
 [Travkina O., Yakovenko R., Serebrennikov D., Ishkildina A., Zubkov I., Kutepov B., Agliullin M. Hydrocracking of *n*-hexadecane and diesel fuels over bifunctional catalysts based on high-crystallinity granulated hierarchical ZSM-5 zeolites // Petrol. Chemistry. 2024. V. 64. N 9. P. 1113–1121.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124070065>].
 25. Mabaleha S., Delo A., Kalita P. Secondary cracking suppression over zeolite-based catalysts: A review //

- Renew. Sustain. Energy Rev. 2024. V. 203. ID 114789.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114789>
26. *Bai R., Song Y., Li Y., Yu J.* Creating hierarchical pores in zeolite catalysts// Trends Chem. 2019. V. 1. N 6. P. 601–611.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.010>
27. *Hartmann M., Thommes M., Schwieger W.* Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment // Adv. Mater. Interfaces. 2021. V. 8. N 4. ID 2001841.
<https://doi.org/10.1002/admi.202001841>
28. *Bauer F., Ficht K., Bertmer M., Einicke W.-D., Kuchling T., Gläser R.* Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 4045–4054.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00561A>
-