

УДК 665.656.2; 665.753.4; 665.765
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.6

Обзор

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁₆₊ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© З. Р. Хайруллина^{1*}, М. Р. Аглиуллин², И. Е. Алехина³, Б. И. Кутепов²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

³Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. ЗакиВалиди, 32.

Тел.: +7 (917) 466 92 45.

*Email: zul93@yandex.ru

Обзор посвящен проблемам гидроизомеризации высших n-парафинов C₁₆₊ на цеолитсодержащих катализаторах. Приведены данные о термодинамических параметрах и механизме реакций гидроизомеризации высших n-алканов. Рассмотрены наиболее перспективные цеолитсодержащие каталитические системы. Описано влияние различных условий реакции и свойств катализаторов на процесс гидроизомеризации n-гексадекана, дизельной и масляной фракции. Рассмотрены промышленные процессы гидроизомеризации n-парафинов на цеолитсодержащих катализаторах.

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

Введение

В настоящее время одним из новых ресурсосберегающих процессов мировой нефтепереработки является каталитическая изодепарафинизация, основанная на селективной гидроизомеризации высших n-парафинов C₁₆₊, содержащихся в дизельной и масляной фракциях, в изопарафины [1]. Данный процесс позволяет получать высококачественные низкозастывающие дизельные топлива и базовые синтетические масла III и III+ группы с высокими выходами, благодаря селективному превращению n-парафинов в изопарафины. Процесс изодепарафинизации особенно актуален для Российской Федерации ввиду ее климатических особенностей, которые требуют производства больших объемов низкозастывающих дизельных топлив и масел.

Создание промышленного процесса изодепарафинизации стало возможно, благодаря применению бифункциональных катализаторов на основе молекулярных сит SAPO-11 и ZSM-23 [2] с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор ~ 5 Å. Благодаря уникальной пористой структуры новых каталитических систем, n-парафины превращаются в соответствующие в моно- и диметилзамещенные изомеры с высокой селективностью, снижая вклад реакций гидрокрекинга три- и более метилзамещенных парафинов [2]. Кроме указанных молекулярных сит высокоэффективными кислотными носителями катализаторов гидроизомеризации также являются бифункциональные системы на основе цеолитов SAPO-31, SAPO-41, ZSM-22 и ZSM-48.

В настоящем обзоре рассмотрены термодинамика и механизм реакций гидроизомеризации высших n-алканов, приведены данные по наиболее изученным перспективным каталитическим системам. Описано влияние различных условий реакции и свойств катализатора на процесс гидроизомеризации n-гексадекана, дизельной и масляной фракции. Рассмотрены промышленные процессы гидроизомеризации n-парафинов на цеолитсодержащих катализаторах. Целью данного обзора является представление актуальной краткой информации о состоянии исследований в области гидроизомеризации n-парафинов C₁₆₊ для начинающих исследователей.

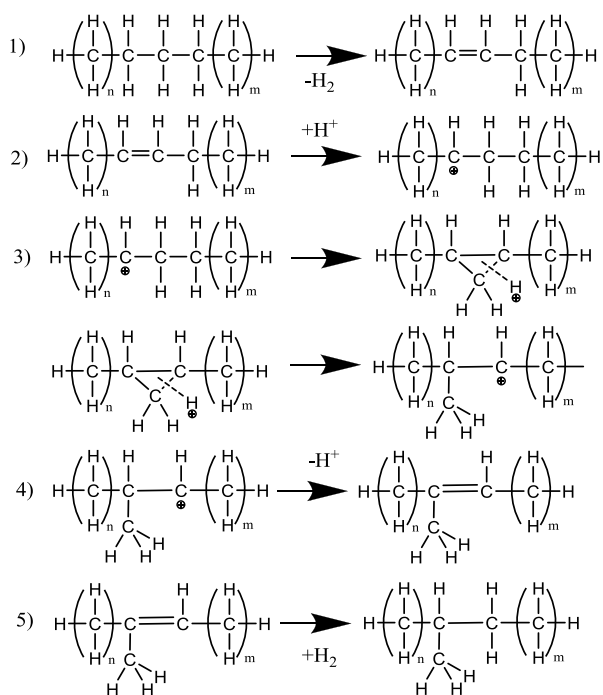
1. Термодинамика и механизм реакций гидроизомеризации n-алканов

Как известно, реакции изомеризации нормальных алканов являются обратимыми и экзотермическими (с небольшим выделением тепла порядка 6–8 кДж/моль), которые протекают без изменения объема. Термодинамическое равновесие определяется только температурой, следовательно, при низких температурах образуются более разветвленные изомеры. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле n-парафина [3–5].

Установлено, что изомеризация n-алканов на бифункциональных катализаторах, содержащих металлические и кислотные центры, осуществляется через следующие стадии, представленные на схеме 1: дегидрирование n-алкана в n-алкен (1), образование карбокатиона (2), изомеризация карбокатиона (3), отщепление протона от карбокатиона (4), гидрирование изоалкена в изоалкан (5) [2–5].

Стадия гидрирования-дегидрирования осуществляется на металлических центрах катализатора, тогда как образование и перегруппировка карбокатионов – на кислотных [2]. Согласно представленному на *схеме 1* механизму, общая скорость процесса определяется скоростью лимитирующей стадии: перегруппировки карбокатиона. В реакции изомеризации *n*-парафины последовательно превращаются в моно-, ди- и три-разветвленные изомеры. Известно, что углеводороды с третичным атомом углерода подвержены крекингу посредством β -разрыва [5].

Схема 1



Основными побочными реакциями, снижающими селективность гидроизомеризации, являются гидрокрекинг нормальных алканов и олигомеризация олефинов, которые образуются при дегидрировании *n*-алканов и при депротонировании карбокатионов. При взаимодействии олефинов с карбокатионами образуются молекулы с большей углеродной цепью (*схема 2*):

Схема 2



Углеводороды с более длинной углеродной цепью трудно десорбируются с поверхности катализатора и приводят к его закоксуыванию. Кроме того, эти тяжелые углеводороды вступают в реакции гидрокрекинга, что снижает селективность процесса по продуктам изомеризации *n*-алканов. Обычно протекание реакций олигомеризации подавляют путем поддержания низкой равновесной

концентрации олефинов в реакционной смеси, что достигается за счет использования катализаторов с высокой концентрацией гидрирующих центров и повышенного давления водорода [5–6].

2. Катализаторы процесса гидроизомеризации *n*-алканов C_{7+}

Как уже сказано выше, гидроизомеризация *n*-алканов проводится на бифункциональных катализаторах, на металлических центрах которых протекают реакции гидрирования-дегидрирования, а на кислотных центрах носителя – реакции изомеризации [5]. Этим объясняется зависимость активности, селективности и стабильности каталитической системы от характеристик кислотных и металлических центров, в частности от баланса между ними. Баланс между кислотной и металлической функцией характеризуется отношением количества дегидрирующих-гидрирующих центров к кислотным (n_{me}/n_a). Идеальная ситуация наблюдается при больших значениях n_{me}/n_a , тогда катализатор дезактивируется из-за закоксуывания очень медленно. При этом, *n*-алкан последовательно превращается в моно- и диразветвленные изомеры [7–8]. Однако увеличение отношения n_{me}/n_a выше определенного значения становится неоправданным, поскольку дальнейшее увеличение содержания гидрирующего компонента не влияет на результаты гидроизомеризации. Кроме того, для обеспечения эффективной диффузии реагирующих молекул не менее важны характеристики пористой структуры цеолита, а именно, наличие транспортных пор [9].

Бифункциональные катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt или Pd), проявляют более высокие селективности в гидроизомеризации *n*-парафинов, чем те, что содержат неблагородные переходные металлы, такие как Ni, Co, Mo или W [2].

Следует отметить, для эффективного процесса гидроизомеризации парафинов C_{7+} необходимы катализаторы, не только характеризующиеся необходимым соотношением металлических и кислотных центров, но и способные подавлять побочные реакции гидрокрекинга [10]. Используемые в настоящее время каталитические системы для процессов гидроизомеризации парафинов C_5 – C_6 на основе сульфатированного оксида циркония оказались неприменимы для гидроизомеризации парафинов C_{7+} . Их высокая кислотность приводит к тому, что преобладают реакции гидрокрекинга *n*-парафинов C_{7+} , а не их гидроизомеризации [7].

К основным характеристикам кислотного носителя, определяющие его эффективность в гидроизомеризации *n*-парафинов относятся: размер пор, кислотность, площадь внешней поверхности и сила кислотных центров [2].

Эффективный катализатор процесса гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} должен обладать ситовым эффектом (для изомеризации только длинноцепочечных нормальных парафинов), балансом

между металлическими и кислотными центрами, средним размером пор 5–6 Å, высокой дисперсностью металла (для Pt – размер частиц 3–8 нм) на поверхности катализатора, умеренной кислотностью (для снижения селективности крекинга нефтепродуктов) [11–13].

В гидроизомеризации *n*-алканов C₁₅–C₂₀ используются бифункциональные катализаторы, содержащие благородный металл (Pt, Pd) и кислотный носитель, такие как цеолиты: SAPO-11, ZSM-23, ZSM-22, ZSM-5, USY, SDUSY, H-BETA, SAPO-31, SAPO-41 и др. [3; 11–22].

В качестве катализаторов процесса изодепарафинизации *n*-алканов масляных фракций C₁₈–C₂₂ могут выступать бифункциональные катализаторы на основе ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, EU-1, ZSM-50, Ferrierite, ZSM-35, NU-23, Laumontite, ZSM-23, EU-13, KZ-1, SSZ-32, ZSM-57, SSZ-44, SSZ-35, Theta-1, ZSM-22 и др. [11; 23–29]. Среди перечисленных молекулярных сит наиболее селективными в гидроизомеризации высших *n*-парафинов являются материалы с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор ~ 5 Å, такие как ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, SAPO-31 и SAPO-41.

Следует отметить, что приведенные выше цеолитсодержащие материалы, как правило, не обеспечивают выход изопарафинов более 80%. Основные причины – это микропористая структура цеолитов, вызывающая диффузионные ограничения для реагирующих молекул, а также сила и значительная концентрация кислотных центров, расположенных на внешней поверхности кристаллов, которые приводят к побочным реакциям гидрокрекинга [1].

Для решения проблемы диффузионных ограничений в настоящее время предложены способы получения упомянутых выше молекулярных сит с иерархической пористой структурой (микро-мезо-макропористой). Создание такой пористой структуры позволяет значительно снизить время пребывания реагирующих молекул и продуктов реакции внутри каналов цеолита, что значительно снижает вероятность протекания побочных реакций гидрокрекинга [28].

В работе [29] показано, что создание вторичных мезопор в SAPO-11 путем введения в процессе кристаллизации ПАВ, содержащего фосфор позволяет, увеличить селективность по изомерам *n*-алкана на 10%. Однако следует отметить, что для применяемых в настоящий момент подходов по созданию иерархической пористой структуры в молекулярных ситах характерны следующие недостатки: высокая стоимость и токсичность порообразующих темплатов и модификаторов роста кристаллов на основе ПАВ; недостаточная степень кристалличности; низкая фазовая чистота конечного материала.

Существуют две основные теории, которые могут дать объяснение высокой селективности образования изомеров в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-парафинов на катализаторах на основе цеолитов с одномерной канальной порис-

той структурой и средним размером пор ~ 5 Å. Основой обеих теорий является молекулярное моделирование положения парафинов внутри структуры цеолитов [30–35].

В рамках первой теории «free-energy landscape approach» (FEL) особенности работы катализаторов объясняются молекулярно-ситовым эффектом. При этом в основе этого эффекта лежит различие в значениях свободной энергии образования Гиббса молекул реагентов, продуктов и переходных комплексов внутри микропор цеолита, причем детальный химический состав цеолита не принимается во внимание, а оценивается лишь влияние структуры цеолита на значения термодинамических показателей. При этом размер каналов цеолита таков, что он «блокирует» образование объемных переходных комплексов, ведущих к изомерам, имеющим четвертичный атом углерода [30]. Согласно теории FEL, при невысоких значениях конверсии среди монометилзамещенных изомеров в большем количестве образуются 2-метилизомеры. Данный факт объясняется тем, что скорость диффузии 2-метилизомеров в каналах цеолита выше, нежели изомеров с метильной группой, расположенной ближе к центру молекулы. Увеличение длины цепи исходного парафина приводит к получению сильно разветвленных изомеров, поскольку повышается количество возможных переходных комплексов, размер которых не препятствует их образованию внутри каналов цеолита [33–34].

Согласно второй теории «pore mouth and key-lock selectivity» (PMKLS), считается, что реакции изомеризации и крекинга осуществляются в устьях пор внешней поверхности кристаллов цеолита (рис. 1). В рамках данной теории различают сорбцию алкана в устье одного канала – положение «pore mouth» (PM) и сорбцию молекулы одновременно в двух устьях соседних каналов – положение «key-lock» (KL) [34]. Положение боковых цепей определяется адсорбцией промежуточных соединений. При относительно низких температурах основная углеродная цепь *n*-алкана находится внутри микропор, что приводит к образованию метильных разветвлений вблизи конца основной цепи. В то время как при более высоких температурах два хвоста длинноцепочечного *n*-алкана располагаются в соседних устьях микропор, что способствует изомеризации углеродного скелета, происходящей в середине основной углеродной цепи, и селективному образованию метильных разветвлений, расположенных в центре или образованию двух метильных разветвлений на концах основной цепи [35]. Таким образом, при сорбции *n*-алканов по типу PM образуются монометилзамещенные изомеры с крайним положением метильной группы, а при сорбции по типу KL – монометилзамещенные изомеры с центральным положением метильной группы и диметилзамещенные изомеры. При сорбции алканов в положении KL в продуктах содержатся диметилзамещенные изомеры, в которых метильные группы разделены как минимум двумя атомами углерода [32–35].

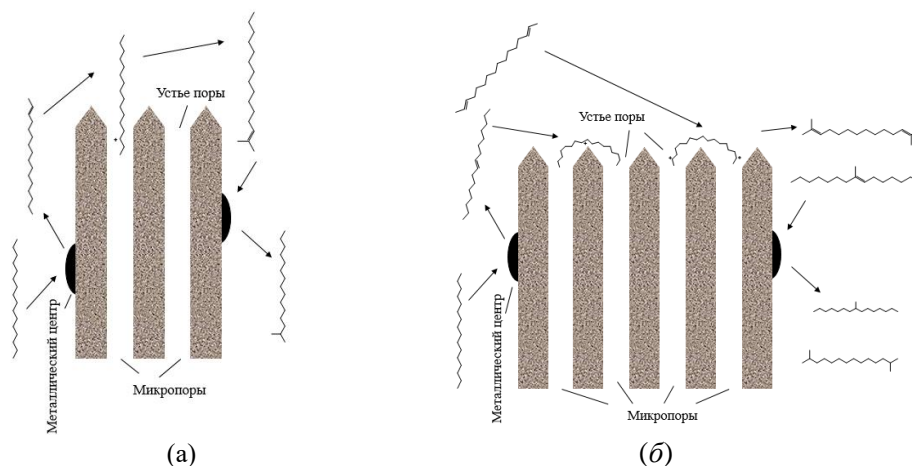


Рис. 1. Иллюстрация особенностей протекания реакций гидро-изомеризации n -парафинов C_{7+} в рамках теории «pore mouth and key-lock selectivity» (PMKLS): *a* – «pore mouth selectivity» (PM); *б* – «key-lock selectivity» (KL).

Кислотные центры Бренстеда обычно подразделяются на три типа: кислотные центры Бренстеда на внешней поверхности, кислотные центры Бренстеда в устьях пор и кислотные центры Бренстеда в микропорах [35].

Пространство в устье пор и наличие кислотных центров Бренстеда достаточно для селективного образования моно- и диметилзамещенных изомеров. В то время как кислотные центры на внешней поверхности приводят к крекингу n -парафинов [35].

Преимущественное образование 2-метилизомеров, в рамках теории PMKLS, объясняется тем, что сорбция молекул реагентов в положении PM, приводящая к образованию этого изомера, энергетически наиболее выгодна. Увеличение длины цепи исходного парафина приводит к повышению доли алканов, сорбирующихся в положении KL, которое, как было уже отмечено выше, ответственно за образование сильноразветвленных изомеров [33–35]. Авторы этой теории также допускают осуществление очень медленных реакций крекинга n -парафинов внутри пор цеолита с образованием n -алканов меньшей молекулярной массы.

3. Основные параметры процесса гидроизомеризации n -алканов

3.1. Общие закономерности

Условия проведения реакции оказывают существенное влияние на эффективность действия катализатора гидроизомеризации n -парафинов. Стабильность каталитического действия и максимальный выход изомерных продуктов возможен только при нахождении оптимальных параметров проведения процесса для каждого конкретного катализатора. Поэтому исследование и сравнение свойств бифункциональных катализаторов часто проводится в широком интервале условий проведения реакции (температура, давление, скорость подачи сырья, и т.д.) [22–23].

В работе [36] исследовали влияние длины цепи n -алканов на селективность в гидроизомеризации n -алканов на катализаторе Pt/MOR. С ростом длины цепи n -парафина увеличивается вклад реакций крекинга n -парафинов. При повышении конверсии селективность по изомерам уменьшается, из-за последовательного крекинга изопарафинов [36].

Увеличение температуры реакции в диапазоне 345–380 °C приводит заметному снижению селективности только при самой высокой из исследованных температур [36].

В работах [14; 37] авторы исследовали влияние дисперсности частиц платины Pt на результаты гидроизомеризации n -алканов. С увеличением дисперсности частиц Pt наблюдается лишь незначительное повышение конверсии n -алканов, при этом видим значительные различия в селективности гидроизомеризации. Наибольшая селективность достигается у образцов бифункционального катализатора с размером частиц Pt 3–8 нм. При меньших размерах увеличивается образование продуктов гидрогенолиза (метана и этана), тогда как увеличение размера частиц повышает содержание продуктов крекинга (пропан, бутаны и пентаны).

Авторы работ [38] исследовали влияние структуры кислотного носителя на изомеризацию n -алканов. Как уже отмечалось, селективность бифункционального катализатора гидроизомеризации будет зависеть от баланса между двумя каталитическими функциями, то есть плотностью и силой кислотных центров Бренстеда (H^+), а также содержанием и дисперсностью металла. Если скорость гидрирования высока, то активность и селективность бифункционального катализатора будут зависеть только от кислотности цеолита в отсутствие диффузионных ограничений. Снижение кислотности уменьшит крекинг, но также и общую активность, поскольку стадия перегруппировки карбокатиона на кислотном центре является лимитирующей стадией всего процесса. С другой стороны, структура

пор цеолита также может изменять активность и селективность бифункционального катализатора. Например, среднепористые цеолиты, такие как ZSM-22, ZSM-23 и SAPO-11, имеют высокую селективность в гидроизомеризации, потому что их каналы слишком малы для образования разветвленных изомеров, которые очень активны в крекинге.

3.2. Гидроизомеризация *n*-гексадекана

При разработке новых каталитических систем для гидроизомеризации *n*-парафинов, содержащихся в дизельных фракциях, для предварительной оценки их каталитических свойств в качестве модельного сырья используют *n*-гексадекан. Ниже приведены данные по каталитической гидроизомеризации этого парафина, имеющиеся в литературе (табл. 1). Этот процесс изучен весьма подробно: исследовали разные каталитические системы: Pt/HMOR, Pt/HZSM-5, Pt/HUSY, Pt/ZSM-22, Pt/HBEA, Pt/SAPO-11 и др.; эксперименты проводились в широком интервале значений параметров: при температуре 149–450 °С, давлении 0.1–10.0 МПа, массовой скорости подачи 1.0–100 ч⁻¹, мольном отношении H₂/*n*-гексадекан 155:1. Выход изомеров *i*-C₁₆ изменялся в широком диапазоне, а максимальный составляет 82%.

3.3. Гидроизомеризация дизельной фракции

Гидроизомеризация *n*-парафинов имеет важное значение при производстве высокоэкологичных и высококачественных дизельных топлив. Этот процесс используют для улучшения низкотемпературных характеристик (предельная температура фильтруемости, температура помутнения, темпера-

тура застывания, плотность, кинематическая вязкость) дизельных фракций путем превращения *n*-парафинов, которые имеют высокие температуры кристаллизации, в их изомеры [2; 28].

Авторы работы [41] предлагают способ получения дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами при температуре 250–400 °С, давлении водорода 2–7 МПа, массовой скорости подачи сырья 0.5–10 ч⁻¹ и мольном отношении H₂/углеводород 20:1. В качестве кислотного компонента катализатора предложено использовать модифицированный цеолит или элементарноалюмосиликат, выбранный из следующего ряда структурных типов: ZSM-12, BETA, L, SAPO-11. Суммарное содержание изомеров C₅₊ составляет 53.1–64.9 % масс.

В работе [42] авторами разработан способ проведения гидроизомеризации *n*-парафинов на бифункциональном катализаторе, содержащем ультрастабильный цеолит Y и активный металлический компонент (Pt, Pd). Процесс проводят при температуре 200–350 °С, объемной скорости жидкости 0.1–5.0 ч⁻¹ и парциальном давлении водорода 0.5–8.0 МПа с получением среднего дистиллята с цетановым числом 75. Однако данный метод применим только для твердых парафинов, полученных синтезом Фишера–Тропша, и не подходит для гидроизомеризации средних нефтяных дистиллятов. Кроме того, получаемый по описанному способу продукт имеет температуру застывания (минус 27–28 °С) с выходом конечного продукта 55 % масс.

Таблица 1

Гидроизомеризация *n*-гексадекана на различных бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах

Каталитическая система	Давление, МПа	Температура, °С	Массовая скорость подачи, ч ⁻¹	Мольное отношение H ₂ / <i>n</i> -гексадекан	Выход, % масс.	Ссылка
Pt/SAPO-11	0.1	275–375	1	5	67.2	[3]
Pt/SAPO-11	0.1	250–450	1.0	44	40	[14]
Pt/ZSM-23	8.0	230–290	1–2	6	73.9	[16]
Pt/SDUSY	3.5	149–316	1	155	44.2	[23]
Pt/SAPO-11	3.5	149–316	1	155	70.6	[23]
Pt/ZSM-5	3.5	149–316	1	155	0.5	[23]
Pt/Beta	3.5	149–316	1	155	40	[23]
Pt/MOR	2.0	157–327	2	5	8.1	[36]
Pt/HBEA	3.0	220	2–100	20	35	[39]
Pt/HMCM-22	3.0	220	2–100	20	12	[39]
Pt/HZSM-5	3.0	220	2–100	20	6	[39]
Pt/SAPO-11	1.5	280–400	1.0–3.0	150	66	[18]
Pt/Al ₂ O ₃ -Beta	5.0–10.0	260–320	1.1–2.8	68	35.5	[19]
Pt/SAPO-11	4.5	280–385	1.0	15	80.0	[20]
Pd/SAPO-41	4.0	355	3.7	8.72	82.0	[21]
Pt/HNUY-10	1.1	197–212	2.0	10	77	[40]
Pt/HUSY	1.1	197–212	2.0	10	60	[40]
Pt/HZSM-48	1.1	197–212	2.0	10	56	[40]
Pt/HEU-1	1.1	197–212	2.0	10	43	[40]
Pt/HMOR	1.1	197–212	2.0	10	42	[40]
Pt/HZSM-5	1.1	197–212	2.0	10	19	[40]

Авторы работы [43] предлагают проводить гидроизомеризацию *n*-алканов на бифункциональном катализаторе, носитель которого приготовлен методом влажного смешения среднепористого цеолита ЦВН(ZSM-5) (пентасил) и широкопористого ультрастабильного цеолита USY, а также связующего – оксида алюминия. Процесс гидроизомеризации дизельных дистиллятов осуществляют при следующих условиях: температуре 250–400 °С, давлении 2–7 МПа, объемной скорости подачи сырья 1–7 ч⁻¹, при соотношении H₂/сырье, равном 600:1200 нм³/м³. Выход получаемого продукта составляет более 92%.

В работе [44] катализатор содержит в качестве основных компонентов цеолит ZSM-23 и палладий. Сырье с концом кипения не более 360 °С подвергают гидроизомеризации при температуре 320–340 °С, давлении 25–65 атм., объемной скорости подачи сырья 2–6 ч⁻¹, объемном отношении H₂/сырье 200:600 нм³/м³, что позволяет достичь выхода целевой фракции ~90% с температурой застывания –42 °С.

3.4. Гидроизомеризация базовых смазочных масел

Современные экономические, экологические и технологические факторы привели к изменениям требований к эксплуатационным низкотемпературным характеристикам автомобильных и промышленных смазочных материалов [2]. Готовые смазочные материалы, используемые для автомобилей, дизельных двигателей и промышленного применения, состоят из двух основных компонентов: базового масла и присадок [45]. Таким образом, низкотемпературные вязкостные характеристики (кинематическая и динамическая вязкость, индекс вязкости, температура застывания) смазочных масел могут быть улучшены путем смешивания смазочных базовых масел с депрессорными присадками, которые препятствуют кристаллизации *n*-парафинов [46]. Однако такой метод имеет свои ограничения. В частности, влияние депрессорных присадок не пропорционально их концентрации в смазочных маслах [47].

Другая группа методов улучшения низкотемпературных характеристик связана с удалением *n*-парафинов и их производных из базовых смазочных масел [48]. К ним относятся традиционные методы сольвентной и каталитической депарафинизации, а также перспективные методы гидроизомеризации *n*-парафинов в изопарафины. Традиционные методы имеют ряд недостатков, а именно: высокие эксплуатационные расходы сольвентной экстракции, узкий диапазон исходного сырья, и, кроме того, низкий выход продукта [47].

Процесс гидроизомеризации был разработан и внедрен по всему миру как революционный процесс производства высококачественных базовых масел без извлечения восковых компонентов, поскольку он позволяет провести перегруппировку длинноцепочечных *n*-алканов в разветвленные изоалканы, которые имеют более высокий индекс вязкости и более низкую температуру застывания [48].

Повышение индекса вязкости положительно влияет на снижение летучести, что приводит к уменьшению расхода масла и повышению экономии топлива. Кроме того, к достоинствам этого процесса по сравнению с традиционными методами выделения парафинов относятся более высокий выход базовых смазочных масел, гибкость технологических условий и высокая стоимость получаемых побочных продуктов [47].

Авторы работы [45] предлагают способ получения катализатора гидроизомеризации масляных фракций, содержащего цеолит Beta, оксид алюминия и Pt. Процесс проводят при 2.86 МПа, 330–370 °С, расходе сырья 1 ч⁻¹ и объемном отношении водород/сырье 356 л/л. Однако недостатком данного катализатора и процесса является низкий выход целевой продукции.

В работе [46] предлагается проводить гидроизомеризацию *n*-парафинов в присутствии катализатора на основе цеолитов типа ZSM-48, ZSM-23 или ZSM-22, подвергнутых ионному обмену. В данном случае выход изомеризованной фракции не превышает 80%.

Известен способ получения катализатора на основе Pd/ZSM-48 и проведение гидроизомеризации масляных фракций на его основе при 200–475 °С, 0.1–20 МПа, расходе сырья 0.1–20 ч⁻¹, отношении H₂/сырье 50–1000 м³/м³ [47]. Получаемый продукт имеет температуру застывания ниже –30 °С и его выход не превышает 72%.

4. Промышленные процессы гидроизомеризации *n*-парафинов на цеолитсодержащих катализаторах

В 1993 г. компанией Chevron был впервые реализован промышленный процесс гидроизомеризации масляных фракций ISODEWAXING® на катализаторе на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 [48]. Технология позволяет с высоким выходом и селективностью превращать *n*-парафины в изомеры, вместо их расщепления, и значительно улучшает низкотемпературные свойства продуктов (температура застывания, предельная температура фильтруемости и др.). В качестве побочных продуктов в процессе гидроизомеризации образуются ценные средние дистилляты, которые могут быть использованы в качестве компонентов реактивного и дизельного топлив.

В процессе ISODEWAXING парафинистое сырье проходит последовательно две стадии переработки (рис. 2): стадию изодепарафинизации (превращение *n*-парафинов в изомеры) и стадию каталитического гидрирования ненасыщенных соединений. После чего продукт переработки стабилизируется в отпарной и вакуумной колоннах для удаления побочных легких углеводородов. Следует подчеркнуть, что стадия каталитического гидрирования ненасыщенных соединений является обязательным компонентом технологии ISODEWAXING [48].

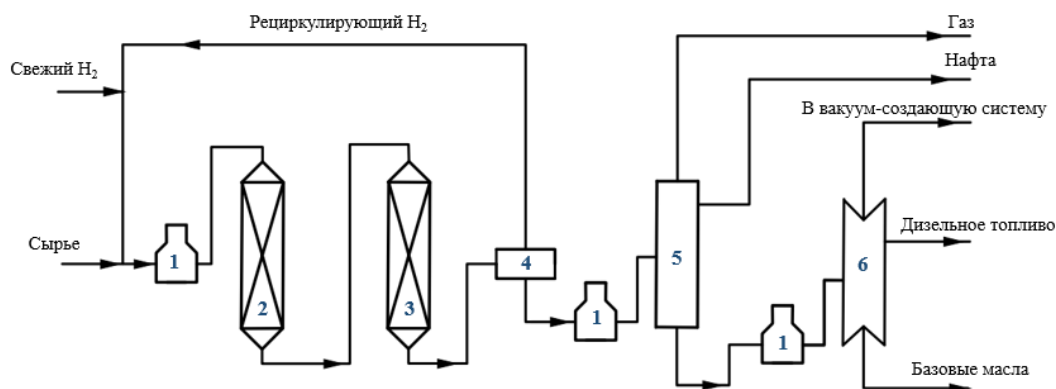


Рис. 2. Схема процесса ISODEWAXING фирмы Chevron: 1 – печь, 2 – реактор изодепарафинизации, 3 – реактор каталитического гидрирования непредельных соединений, 4 – блок выделения водородсодержащего газа, 5 – отпарная колонна, 6 – вакуумная колонна.

Сырье по технологии ISODEWAXING подвергается переработке при температуре 300–400 °С, 1.4–20 МПа, объемной скорости подачи сырья 0.2–10 ч⁻¹ и соотношении H₂/сырье 1000:1–1500:1 нл/л. В качестве побочных продуктов образуются углеводородный газ (C₁–C₄), бензиновая фракция и в большем количестве – средние дистилляты [48].

Следует отметить, что при увеличении количества *n*-парафинов в сырье снижается выход базовых масел в результате их гидрокрекинга. Однако в процессе гидроизомеризации выход уменьшается в меньшей степени, чем в процессах сольвентной и каталитической депарафинизации. Следовательно, процесс изодепарафинизации наиболее предпочтителен при переработке высокопарафинистого сырья. С момента ввода в эксплуатацию процесса ISODEWAXING было разработано уже 4 поколения катализаторов [47].

Фирмой Mobil (Exxon Mobil) в 1997 г. был предложен аналогичный процесс, схожий по технологическому оформлению – процесс Mobil Selective Dewaxing (MSDW) [47]. Поскольку катализатор процесса MSDW содержит благородный металл в качестве активного компонента, то требуется подготовка перерабатываемого сырья, а именно удаление соединений серы и азота. Фирмой Exxon Mobil выпускается уже второе поколение катализаторов гидроизомеризации *n*-парафинов. Следует отметить, что по технологии MSDW производятся масла с лучшими показателями: высокий индекс вязкости, меньшая летучесть, более высокая стойкость к окислению [47].

Китайские нефтеперерабатывающие компании Sinopec и Petrochine использовали технологии Chevron на катализаторе ISODEWAXING. Однако к настоящему моменту научно-исследовательский институт нефти и нефтехимии им. Фишуна (FIPUN) Sinopec разработал серию катализаторов FIDW (FushunIsodewaxing) для собственного процесса гидроизомеризации (FHI), который применяется на нескольких нефтеперерабатывающих заводах. В этом процессе остаток гидрокрекинга, гидроочи-

щенные вакуумные газойли и газойли из деасфальтированных вакуумных остатков могут использоваться в качестве сырья для производства базовых масел с высоким индексом вязкости. При использовании вышеупомянутой технологии выход базовых масел может достигать ~90–98% [47].

В процессе FHI в качестве сырья используется прямая или вторичная дизельная фракция, удаляются сера и азот, снижается содержание ароматических и полиароматических соединений, а также одновременно проводится гидрокрекинг тяжелого дистиллята. При этом образуются продукты с высокой температурой кристаллизации, более низкой плотностью и улучшенным цетановым числом [47]. Процесс является достаточно гибким в работе. Изменяя условия проведения, можно контролировать состав продукта. Процесс FHI обычно осуществляют при давлении около 6.0–18.0 МПа, скорости подачи сырья 0.8–2.0 ч⁻¹, температуры реакции 340–430 °С и отношения H₂/сырье 400–1200 моль/моль. По сравнению с исходным сырьем продукты имеют не только более низкое значение плотности, температуры замерзания, но и пониженное содержание серы, азота, ароматических соединений, нафтена, парафинов, а также заметно увеличивается значение цетанового числа. Катализатор является регенируемым, продолжительность жизни не менее 108 месяцев, при первичном цикле не менее 36 месяцев [48].

В России процесс гидроизомеризации масляных фракций представлен не на всех нефтеперерабатывающих заводах. Например, на Волгоградском НПЗ эксплуатируется установка мощностью 75.2 тыс. т в год с использованием импортного катализатора компании Chevron. Параметры процесса: давление 4.9–5.1 МПа, температура 330–400 °С, скорость подачи сырья 0.5–1.5 ч⁻¹, при расходе водорода 0.5–1 % масс. [5]. Основной проблемой при эксплуатации установки гидроизомеризации масляных фракций является снижение активности и дезактивация катализатора вследствие отравления каталитическими ядами – серо- и азотсодержащими соединениями и влагой. Возможным решением про-

блемы может стать улучшение стадии предварительной подготовки сырья с целью удаления каталитических ядов (соединений серы, азота) и повышение эффективности работы катализатора (улучшение транспортной системы пор, повышение стабильности работы катализатора) [45–49].

Заключение

В настоящее время процесс гидроизомеризации высших *n*-парафинов C_{16+} является одним из наиболее перспективных для получения низкозастывающих дизельных топлив и базовых синтетических масел благодаря селективному превращению *n*-алканов в изопарафины. Анализ литературных данных показывает, что Pt- и Pd-содержащие бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы, являются наиболее высокоэффективными каталитическими системами для гидроизомеризации высших *n*-парафинов C_{16+} , среди которых наиболее селективными являются системы с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор $\sim 5 \text{ \AA}$ (ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, SAPO-31 и SAPO-41).

Тем не менее, несмотря на определенные успехи в создании цеолитсодержащих катализаторов для промышленных процессов гидроизомеризации высших *n*-парафинов (изодепарафинизации), все еще не решены такие фундаментальные проблемы, как снижение диффузионных ограничений в микропористой структуре для реагирующих молекул и высокая концентрация кислотных центров, расположенных на внешней поверхности кристаллов. Эти проблемы приводят к побочным реакциям гидрокрекинга, что не позволяет достичь выхода по изопарафинам более 80%. Предложенные подходы к созданию иерархической пористой структуры с применением порообразующих темплатов и различных модификаторов роста кристаллов мало перспективны для практической реализации. Решение указанных проблем позволит создать более эффективные каталитические процессы для получения низкозастывающих дизельных топлив и базовых синтетических масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akhmedov V. M., Mejidov A. A., Karayev R. A., Yalcin B. Preparation of the Highly Dispersed Pt/Zeolite Catalysts in Methanol-Water Mixture and Evaluation of their Catalytic Activity // *Catalysis Reviews*. 2007. Vol. 49. No. 1. Pp. 33–139.
2. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 293. Pp. 1–10.
3. Sinha A. K., Sivasanker S., Ratnasamy P. Hydroisomerization of *n*-alkanes over Pt–SAPO-11 and Pt–SAPO-31 synthesized from aqueous and nonaqueous media // *Industrial & engineering chemistry research*. 1998. Vol. 37. No. 6. Pp. 2208–2214.
4. Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-heptane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts // *Journal of catalysis*. 1995. Vol. 156. No. 1. Pp. 11–18.
5. Giannetto G. E., Perot M. R., Guisnet M. R. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-alkanes. 1. Ideal hydroisomerization Pt/HY // *Catalysts Industrial & engineering chemistry product research and development*. 1986. Vol. 25. No. 3. Pp. 481–490.
6. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (ed.). *Handbook of heterogeneous catalysis*. 1997. 68 p.
7. Yadav R., Sakthivel A. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 481. Pp. 143–160.
8. Rezgui Y., Guemini M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for *n*-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel-tungsten supported on silica-alumina catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 282. No. 1–2. Pp. 45–53.
9. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid state ionics*. 2000. Vol. 131. №1–2. Pp. 175–188.
10. Walendziewski J., Pniak B. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 250. No. 1. Pp. 39–47.
11. Аглиуллин М. Р., Хайруллина З. Р., Кутепов Б. И. Кристаллизация гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. №3. С. 167–173.
12. Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Kutepov B. I. Formation of Intermediate Phases during Crystallization of Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Sieves with the AEL Structure // *Petroleum Chemistry 2020*. Vol. 60. No. 4. Pp. 451–458.
13. Аглиуллин М. Р., Хайруллина З. Р., Куватова Р. З., Кутепов Б. И. Влияние температуры старения геля на синтез и свойства силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. №6. С. 414–420.
14. Said S., Zaky M. T. Pt/SAPO-11 Catalysts: Effect of Platinum Loading Method on the Hydroisomerization of *n*-Hexadecane // *Catalysis letters*. 2019. Vol. 149. No. 8. Pp. 2119–2131.
15. Park K. C., Ihm S. K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 203. No. 2. Pp. 201–209.
16. Lee S. W., Ihm S. K. Characteristics of magnesium-promoted Pt/ZSM-23 catalyst for the hydroisomerization of *n*-hexadecane // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. No. 44. Pp. 15359–15365.
17. Jaroszewska K., Masalska A., Grzechowiak J. R. Hydroisomerization of long-chain bio-derived *n*-alkanes into monobranched high cetane isomers via a dual-component catalyst bed // *Fuel*. 2020. Vol. 268. P. 117239.
18. Pimerzin A. A., Roganov A. A., Verevkin S. P., Konnova M. E., Pilshchikov V. A. Bifunctional catalysts with noble metals on composite Al_2O_3 -SAPO-11 carrier and their comparison with comos one in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 329. Pp. 71–81.
19. Gomes L. C., de Oliveira Rosas D., Chistone R. C., Zotin J. L., Zotin F.M.Z., de Araujo L.R.R. Hydroisomerization of *n*-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point // *Fuel*. 2017. Vol. 209. Pp. 521–528.
20. Du Y., Feng B., Jiang Y., Li J., Yuan L., Huang K. Solvent-free synthesis and *n*-hexadecane hydroisomerization performance of SAPO-11 catalysts // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 2018. No. 22. Pp. 2599–2606.
21. Wei X., Wu W., Bai X., Zhang J., Xiao L., Su X., Zhan Y., Kikhtyanin O. V., Parmon V. N. Synergistic effect between the metal and acid sites of Pd/SAPO-41 bifunctional catalysts in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Journal of Porous Materials*. 2018. Vol. 25. No. 1. Pp. 235–247.
22. Weitkamp J. Isomerization of long-chain *n*-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1982. Vol. 21. No. 4. Pp. 550–558.
23. Taylor R. J., Petty R. H. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 1994. Vol. 119. No. 1. Pp. 121–138.

24. Park K. C., Ihm S. K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 203. No. 2. Pp. 201–209.
25. Ramos M. J. et al. Hydroisomerization of different refinery naphtha streams by using a beta zeolite catalyst // *Fuel processing technology*. 2008. Vol. 89. No. 8. Pp. 721–727.
26. Kikhtyanin O. V., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Echevsky G. V. Influence of crystallinity on the physico-chemical properties of SAPO-31 and hydroconversion of n-octane over Pt loaded catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 378. №.1. Pp. 96–106.
27. Miller S. J., Abernathy S. M., Rosenbaum J. M. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst: пат. 7402236 США. 2008.
28. 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. Vol. 9. No. 16. Pp. 4162–4187.
29. Kim M. Y., Lee K., Choi M. Cooperative effects of secondary mesoporosity and acid site location in Pt/SAPO-11 on n-dodecane hydroisomerization selectivity // *Journal of catalysis*. 2014. Vol. 319. Pp. 232–238.
30. Schenk M., Smit B. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2001. Vol. 40. No. 4. Pp. 736–739.
31. Smit B., Maesen T. L.M. Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion and shape selectivity // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108. No. 10. Pp. 4125–4184.
32. Ndjaka J.-M.B., Zwanenburg G., Smit B., Schenk M. Molecular simulations of adsorption isotherms of small alkanes in FER-, TON-, MTW- and DON- type zeolites // *Microporous and mesoporous materials*. 2004. Vol. 68. No. 1–3. Pp. 37–43.
33. Maesen T. L.M., Calero S., Schenk M., Smit B. Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics? // *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 221. No.1. Pp. 241–251.
34. Calero S., Schenk M., Dubbeldam D., Smit B., Maesen T. L. The selectivity of n-hexane hydroconversion on MOR-, MAZ-, and FAU-type zeolites // *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 228. No. 1. Pp. 121–129.
35. Martens J. A., Vanbutsele G., Jacobs P. A., Denayer J., Ocakoglu R., Baron G., Muñoz Arroyo J. A., Thybaut J., Marin G. B. Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites // *Catalysis today*. 2001. Vol. 65. No. 2–4. Pp. 111–116.
36. Konnov S. V., Ivanova I. I., Ponomareva O. A., Zaikovskii. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization // *Microporous and mesoporous Materials*. 2012. Vol. 164. Pp. 222–231.
37. De Lucas A., Sánchez P., Dorado F., Ramos M. J., Valverde J. L. Effect of the metal loading in the hydroisomerization of n-octane over beta agglomerated zeolite based catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 294. No. 2. Pp. 215–225.
38. Roldán R., Romero F. J., Jiménez-Sanchidrián C., Marinas J. M., Gómez J. P. Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 288. No. 1–2. Pp. 104–115.
39. Sualah A., Lemberon J. L., Pinard L., Chater M., Magnoux P., Moljord K. Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 336. №.1–2. Pp. 23–28.
40. Mendes P. S., Mota F. M., Silva J. M., Ribeiro M. F., Daudin A., Bouchy C. A systematic study on mixtures of Pt/zeolite as hydroisomerization catalysts // *Catalysis Science & Technology*. 2017. Vol. 7. No. 5. Pp. 1095–1107.
41. Bai X. F., Wei X. M., Liu Y., Wu W. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. Vol. 504. No. 1. P. 012042.
42. Лопаткин С. В. Способ гидропереработки нефтяных фракций: пат. 2 148 611РФ. 1999.
43. Секи Х. Способ получения жидкого топлива: пат. 2 451 714 РФ. 2008.
44. Сергиенко С. А. Катализатор и способ гидроизомеризации дизельных дистиллятов с его использованием: пат. 2 535 213 РФ. 2013.
45. Garwood W. E. Lubricant production process: пат. EP0225053A1, США. 1987.
46. Hart W. Lubricating oil containing VII pour depressant: пат. US4606834A, США. 1985.
47. Wang Q., Ling H., Shen B., Li K. Evaluation of hydroisomerization products as lube base oils based on carbon number distribution and hydrocarbon type analysis // *Fuel processing technology*. 2006. Vol. 87. No. 12. Pp. 1063–1070.
48. Miller S. J. Process for converting waxy feeds into low haze heavy base oil :пат. 6699385 США. 2004.
49. Lin Z. Hydrogenation production method for high-viscosity index lubricant base oil: пат. CN103102956A, Китай. 2011.

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

HYDROISOMERIZATION OF NORMAL PARAFFIN HYDROCARBONS C₁₆₊ ON BIFUNCTIONAL ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

© Z. R. Khayrullina^{1*}, M. R. Agliullin², I. E. Alekhina³, B. I. Kutepov²

¹Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (917) 466 92 45.

*Email: zul93@yandex.ru

The review is devoted to urgent problems of hydroisomerization of higher C₁₆₊ n-paraffins on zeolite-containing catalysts in order to obtain low-flow diesel fuels and lube oils of group III. In this article, the authors report a data on the thermodynamics and mechanisms of the target and side reactions of hydroisomerization of n-alkanes on bifunctional catalysts. The relationship of the nature of metal centers and the acid properties of the catalyst and their balance on the hydroisomerization of n-alkanes is discussed. Data are presented on methods for producing catalysts with a hierarchical porous structure and its effect on the results of hydroisomerization of n-paraffins. The main characteristics of an effective catalyst for the process of hydroisomerization of n-paraffins are described. The most promising catalytic systems for the hydroisomerization of n-alkanes of diesel fractions and base lube oil are presented. The main theories are described within the framework of which the features of hydroisomerization of n-paraffins on catalysts based on zeolites with a one-dimensional channel porous structure are explained. The general regularities of the process of hydroisomerization of n-alkanes are given, and industrial processes of hydroisomerization of n-paraffins are also considered.

Keywords: hydroisomerization of n-paraffins, bifunctional catalysts, zeolites, silicoaluminophosphate molecular sieves.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Akhmedov V. M., Mejidov A. A., Karayev R. A., Yalcin B. *Catalysis Reviews*. 2007. Vol. 49. No. 1. Pp. 33–139.
2. Deldari H. *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 293. Pp. 1–10.
3. Sinha A. K., Sivasanker S., Ratnasamy P. *Industrial & engineering chemistry research*. 1998. Vol. 37. No. 6. Pp. 2208–2214.
4. Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M. *Journal of catalysis*. 1995. Vol. 156. No. 1. Pp. 11–18.
5. Giannetto G. E., Perot M. R., Guisnet M. R. *Catalysts Industrial & engineering chemistry product research and development*. 1986. Vol. 25. No. 3. Pp. 481–490.
6. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (ed.). *Handbook of heterogeneous catalysis*. 1997.
7. Yadav R., Sakthivel A. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 481. Pp. 143–160.
8. Rezgui Y., Guemini M. *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 282. No. 1–2. Pp. 45–53.
9. Weitkamp J. *Solid state ionics*. 2000. Vol. 131. No. 1–2. Pp. 175–188.
10. Walendziewski J., Pniak B. *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 250. No. 1. Pp. 39–47.
11. Agliullin M. R., Khairullina Z. R., Kutepov B. I. *Kataliz v promyshlennosti*. 2020. Vol. 20. No. 3. Pp. 167–173.
12. Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Kutepov B. I. *Petroleum Chemistry 2020*. Vol. 60. No. 4. Pp. 451–458.
13. Agliullin M. R., Khairullina Z. R., Kuvatova R. Z., Kutepov B. I. *Kataliz v promyshlennosti*. 2019. Vol. 19. No. 6. Pp. 414–420.
14. Said S., Zaky M. T. *Catalysis letters*. 2019. Vol. 149. No. 8. Pp. 2119–2131.
15. Park K. C., Ihm S. K. *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 203. No. 2. Pp. 201–209.
16. Lee S. W., Ihm S. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. No. 44. Pp. 15359–15365.
17. Jaroszewska K., Masalska A., Grzechowiak J. R. *Fuel*. 2020. Vol. 268. Pp. 117239.
18. Pimerzin A. A., Roganov A. A., Verevkin S. P., Konno-va M. E., Pilshchikov V. A. *Catalysis Today*. 2019. Vol. 329. Pp. 71–81.
19. Gomes L. C. *Fuel*. 2017. Vol. 209. Pp. 521–528.
20. Du Y., Feng B., Jiang Y., Li J., Yuan L., Huang K. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 2018. No. 22. Pp. 2599–2606.

21. Wei X., Wu W., Bai X., Zhang J., Xiao L., Su X., Zhan Y., Kikhtyanin O. V., Parmon V. N. *Journal of Porous Materials*. 2018. Vol. 25. No. 1. Pp. 235–247.
22. Weitkamp J. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1982. Vol. 21. No. 4. Pp. 550–558.
23. Taylor R. J., Petty R. H. *Applied Catalysis A: General*. 1994. Vol. 119. No. 1. Pp. 121–138.
24. Park K. C., Ihm S. K. *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 203. No. 2. Pp. 201–209.
25. Ramos M. J. et al. Hydroisomerization of different refinery naphtha streams by using a beta zeolite catalyst. *Fuel processing technology*. 2008. Vol. 89. No. 8. Pp. 721–727.
26. Kikhtyanin O. V., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Echev-sky G. V. *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 378. No. .1. Pp. 96–106.
27. Miller S. J., Abernathy S. M., Rosenbaum J. M. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst: pat. 7402236 SShA. 2008.
28. Wang W., Wu W., Liu C.-J. *Catalysis Science & Technology*. 2019. Vol. 9. No. 16. Pp. 4162–4187.
29. Kim M. Y., Lee K., Choi M. *Journal of catalysis*. 2014. Vol. 319. Pp. 232–238.
30. Schenk M., Smit B. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001. Vol. 40. No. 4. Pp. 736–739.
31. Smit B., Maesen T. L.M. *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108. No. 10. Pp. 4125–4184.
32. Ndjaka J.-M.B., Zwanenburg G., Smit B., Schenk M. *Microporous and mesoporous materials*. 2004. Vol. 68. No. 1–3. Pp. 37–43.
33. Maesen T. L.M., Calero S., Schenk M., Smit B. *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 221. No.1. Pp. 241–251.
34. Calero S., Schenk M., Dubbeldam D., Smit B., Maesen T. L. *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 228. No. 1. Pp. 121–129.
35. Martens J. A., Vanbutsele G., Jacobs P. A., Denayer J., Ocakoglu R., Baron G., Muñoz Arroyo J. A., Thybaut J., Marin G. B. *Catalysis today*. 2001. Vol. 65. No. 2–4. Pp. 111–116.
36. Konnov S. V., Ivanova I. I., Ponomareva O. A., Zaikovskii. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization. *Microporous and mesoporous Materials*. 2012. Vol. 164. Pp. 222–231.
37. De Lucas A., Sánchez P., Dorado F., Ramos M. J., Valverde J. L. *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 294. No. 2. Pp. 215–225.
38. Roldán R., Romero F. J. *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 288. No. 1–2. Pp. 104–115.
39. Soualah A., Lemberon J. L., Pinard L., Chatere M., Magnoux P., Moljord K. *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 336. No. 1–2. Pp. 23–28.
40. Mendes P. S., Mota F. M., Silva J. M., Ribeiro M. F., Daudin A., Bouchy C. *Catalysis Science & Technology*. 2017. Vol. 7. No. 5. Pp. 1095–1107.
41. Bai X. F., Wei X. M., Liu Y., Wu W. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. Vol. 504. No. 1. Pp. 012042.
42. Lopatkin S. V. Sposob gidropererabotki neftyanykh fraktsii: pat. 2 148 611RF. 1999.
43. Seki Kh. Sposob polucheniya zhidkogo topliva: pat. 2 451 714 RF. 2008.
44. Sergienko S. A. Katalizator i sposob gidrozomerizatsii dizeľnykh distillyatov s ego ispol'zovaniem: pat. 2 535 213 RF. 2013.
45. Garwood W. E. Lubricant production process: pat. EP0225053A1, SShA. 1987.
46. Hart W. Lubricating oil containing VII pour depressant: pat. US4606834A, SShA. 1985.
47. Wang Q., Ling H., Shen B., Li K. Fuel processing technology. 2006. Vol. 87. No. 12. Pp. 1063–1070.
48. Miller S. J. Process for converting waxy feeds into low haze heavy base oil :pat. 6699385 SShA. 2004.
49. Lin Z. Hydrogenation production method for high-viscosity index lubricant base oil: pat. Pp. 103102956A, Kitai. 2011.

Received 16.07.2020.