

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)  
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(ИНК УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Забиров Артур Радикович**

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11. ИХ  
ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ПАРАФИНОВ C<sub>16+</sub>**

Направление 04.06.01 – Химические науки  
Профиль подготовки – Кинетика и катализ

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)**

**Уфа-2024**

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель:

**Аглиуллин Марат Радикович**  
кандидат химических наук, доцент, с.н.с.  
лаборатории приготовления катализаторов  
ИНК УФИЦ РАН

Официальные оппоненты:

**Травкина Ольга Сергеевна**  
Доктор химических наук, доцент, с.н.с.  
лаборатории приготовления катализаторов  
ИНК УФИЦ РАН  
**Гуськов Владимир Юрьевич**  
доктор химических наук, профессор, и. о.  
зав. кафедры «Аналитическая химия  
ИХЗЧС» ФГБОУ ВО «Уфимский  
университет науки и технологий».

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «18» сентября 2024 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 69.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Необходимость в дизельном топливе, обеспечивающем стабильную работу дизельного двигателя в суровых климатических условиях в РФ, с каждым годом только растет. Нормальные парафины, входящие в состав дизельной фракции, негативно влияют на ее низкотемпературные свойства, такие как температуры застывания и помутнения, кинематическая вязкость, плотность и предельная температура фильтруемости. Исследования в области изодепарафинизации явились сильным толчком для развития в последние 25 лет технологии производства низкозастывающих дизельных топлив, тем самым каталитическая гидроизомеризация становится самым перспективным процессом, благодаря превращению n-парафинов в изопарафины. Но материалов и сведений о катализаторах для процесса гидроизомеризации на сегодняшний день еще недостаточно. Разработаны и введены в эксплуатацию бифункциональные каталитические системы в виде гранул, в состав которых входит кислотный и гидрирующий-дегидрирующий компоненты. В качестве кислотных компонентов используют силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11, а также ZSM-23 и ZSM-5, в качестве гидрирующий-дегидрирующего компонента – в основном Pd или Pt.

Молекулярные силикоалюмофосфатные сита SAPO-11 обладают рядом свойств, которые обеспечивают хорошие результаты в гидроизомеризации n-парафинов. К данным свойствам относятся наличие одномерной канальной пористой структуры и умеренных кислотных центров, что обеспечивает хорошую диффузию реагирующих молекул внутри каналов и уменьшение вероятности побочных реакций (крекинга). Размер пор данных молекулярных сит составляет от 4,0 до 6,5 Å, в результате только молекулы n-парафина могут достигать каталитические активные центры. Не смотря на обширное количество опубликованных исследований по синтезу молекулярных сит SAPO-11, все еще существуют актуальные проблемы и вопросы по изучению закономерностей синтеза и последующего применения новых каталитических систем на основе указанных выше молекулярных сит.

### **Степень разработанности темы исследования**

В начале 90-х годов фирма Chevron представила первые промышленные установки гидроизомеризации n-парафинов с использованием бифункциональных каталитических систем с использованием молекулярного сита SAPO-11. На сегодняшний день Chevron и Exxon Mobil являются собственниками технологий гидроизомеризации n-парафинов масляных фракций, а в промышленном секторе РФ сегодня нет аналогичных процессов.

На сегодняшний день ряд научных центров и коллективов ведут исследования по разработке катализаторов гидроизомеризации n-парафинов по всему миру. Особенно можно выделить такие компании, как Chevron и ExxonMobil в США, Sinoprec в Китае, Haldor Topsoe в Дании, ООО "РН-ЦИР" в Москве и институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН в Новосибирске.

Несмотря на то, что уже созданы бифункциональные каталитические системы (силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11, промотированные Pt) остаются нерешенные проблемы синтеза молекулярного сита SAPO-11, в котором одновременно сформированы требуемые каталитические активные центры и иерархическая пористая структура. Кроме того, не решены вопросы сокращения диффузионного пути молекул

парафинов внутри каналов цеолита для снижения побочных реакций крекинга n-парафинов. Важно сформировать такую пористую структуру, которая обеспечит быструю диффузию молекул n-парафинов к активным каталитическим центрам обратную диффузию изо-парафинов. С этой целью необходимо синтезировать наноразмерные кристаллы SAPO-11 или создать в них иерархическую пористую структуру.

**Целью диссертационной работы** является разработка способов синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности без применения модификаторов роста кристаллов и темплатов. Создание на их основе бифункциональных каталитических систем для высокоселективной гидроизомеризации высших n-парафинов  $C_{16+}$ , обеспечивающих выход продуктов изомеризации не менее 80%.

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

1. Изучение влияния различных источников кремния на физико-химические свойства молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием бемита.

2. Выяснение влияния различных источников кремния на физико-химические свойства молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием изопророксида алюминия.

3. Определение характеристик молекулярных сит SAPO-11, кристаллизованных из силикоалюмофосфатных гелей с различным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  при использовании в качестве источника алюминия изопророксида алюминия и в качестве источника кремния – золя кремния (4 нм), приготовленного по золь-гель технологии.

4. Установление каталитических свойств наноразмерных и иерархических силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 в димеризации  $\alpha$ -метилстирола.

5. Изучение каталитических свойств Pt-содержащих наноразмерных и иерархических молекулярных силикоалюмофосфатных сит SAPO-11 в гидроизомеризации n-гексадекана.

### **Научная новизна**

В результате исследования кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 с использованием бемита и изопророксида алюминия, а также следующих источников кремния: fumed silica, Ludox AS-40 и золя  $SiO_2$ , полученного золь-гель методом, с размерами частиц  $SiO_2 \sim 200, 22$  и  $4$  нм, соответственно, установлено, что при применении перечисленных источников кремния можно синтезировать образцы молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. При этом наблюдается рост содержания атомов кремния в решетке цеолита с уменьшением размера частиц  $SiO_2$ .

Обнаружено, что максимальная скорость деполимеризации источника кремния и более эффективное внедрение его атомов в решетку SAPO-11 наблюдается при использовании золя  $SiO_2$ , полученного золь-гель методом (4 нм). В результате снижаются размеры силикатных островков и, как следствие, увеличивается концентрация кислотных центров.

Установлено, что с уменьшением размера частиц  $SiO_2$  наблюдается снижение скорости кристаллизации SAPO-11 в результате увеличения индукционного периода формирования зародышей.

Обнаружено, что размеры частиц  $SiO_2$  оказывают существенное влияние на размеры и морфологию кристаллов SAPO-11, а также их вторичную пористую структуру. С уменьшением размера частиц  $SiO_2$  источников кремния при использовании в качестве источника алюминия бемита (состав реакционной смеси:

1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•0,3SiO<sub>2</sub>•1,0DPA•40H<sub>2</sub>O) наблюдается уменьшение размера кристаллов и изменение их морфологии от призм к кубической. Использование источника кремния, полученного золь-гель методом с размером частиц ~ 4 нм позволяет синтезировать молекулярное SAPO-11 в виде сростков кристаллов размером 100-300 нм с иерархической пористой структурой ( $S_{\text{ВЕТ}} - 250 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\text{мезо}} - 0,27 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

В результате изучения физико-химических свойств молекулярного сита SAPO-11, кристаллизованного с использованием изопророксида Al и SiO<sub>2</sub> различной дисперсности (4, 22 и 200 нм) из реакционной смеси следующего состава: 1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•0,3SiO<sub>2</sub>•1,0DPA•30H<sub>2</sub>O, установлено, что с увеличением дисперсности частиц SiO<sub>2</sub> уменьшаются размеры первичных кристаллов SAPO-11 с 300 до 50 нм и изменяется их морфология. Применение SiO<sub>2</sub>, полученного золь-гель методом со средним размером частиц ~ 4 нм, позволяет синтезировать SAPO-11 в виде сферических агрегатов размером 2-3 мкм, которые состоят из первичных кристаллов размером 50 нм и иерархической пористой структурой с  $S_{\text{ВЕТ}} \sim 270 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\text{мезо}} \sim 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ . С уменьшением размера частиц SiO<sub>2</sub>, использованных в качестве источника кремния при приготовлении образца SAPO-11, в нем наблюдается рост концентрации всех типов кислотных центров.

Установлено, что при использовании в качестве источника алюминия его изопророксида удается синтезировать SAPO-11 с микро-мезопористой структурой при любых соотношениях SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0,1 до 0,6. Показано, что при одновременном использовании при синтезе SAPO-11 изопророксида Al и реакционных гелей с различным содержанием кремния возможно регулирование морфологии первичных кристаллов и характеристик вторичной пористой структуры силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11.

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

Теоретическая значимость заключается в получении новых сведений о закономерностях кристаллизации алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей в молекулярные сита SAPO-11 с наноразмерными кристаллами и иерархической пористой структурой высокой фазовой чистоты и степенью кристалличности. Разработаны перспективные для практической реализации способы их синтеза и на их основе перспективная каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе n-парафинов.

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

### **Методология и методы исследования**

В основе исследований лежит методология системного анализа, которая предусматривает последовательное изучение с применением методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР 27Al и 31P, MAS ЯМР 29Si, определения статической адсорбционной емкости цеолитов, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, ТПД-NH<sub>3</sub>, закономерностей синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11; дальнейшую разработку с использованием полученных результатов способов приготовления упомянутых выше материалов с требуемыми характеристиками и изучение их каталитических свойств в

димеризации  $\alpha$ -метилстирола; создание на их основе Pt-содержащих бифункциональных систем и детальное исследование их каталитических свойств в гидроизомеризации н-гексадекана.

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

1. Влияние различных источников кремния на физико-химические свойства молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием бемита;
2. Влияние различных источников кремния на физико-химические свойства молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием изопророксида алюминия;
4. Влияние соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных реакционных гелях на характеристики молекулярных сит SAPO-11, кристаллизованных при использовании в качестве источника алюминия изопророксида алюминия и в качестве источника кремния – золя кремния (4 нм), приготовленного по золь-гель технологии.
5. Способы синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных силикоалюмофосфатных сит SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности без применения модификаторов роста и порообразующих добавок.
6. Каталитические свойства наноразмерных и иерархических молекулярных силикоалюмофосфатных сит SAPO-11 в димеризации  $\alpha$ -метилстирола.
7. Каталитические свойства Pt-содержащих наноразмерных и иерархических молекулярных силикоалюмофосфатных сит SAPO-11 в гидроизомеризации н-гексадекана.

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

Основные положения и результаты научно-квалификационной работы доложены и обсуждены на IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Новосибирск, 2021); всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ, 2022); всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (г. Самара, 2023); X цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2024).

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, проведении экспериментов по синтезу наноразмерных и иерархических силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11, и исследованию каталитических характеристик полученных материалов, в анализе полученных результатов, а также подготовке материалов к публикации и их апробации.

#### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 4 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 4 тезиса докладов на научных конференциях.

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 17 таблиц и библиографию из 102 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** приведены результаты анализа литературы по теме диссертации. Рассмотрены результаты исследований за последние 20 лет механизмов внедрения атомов кремния в кристаллические алюмофосфатные решетки молекулярных сит SAPO-11, разработки способов регулирования кислотных свойств, морфологии, дисперсности и характеристик вторичной пористой структуры их кристаллов, а также определения каталитических свойств в гидроизомеризации *n*-парафинов C<sub>16+</sub>.

**Во второй главе** описаны методики синтеза и анализа физико-химических свойств силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11. Описаны способы получения наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 и на их основе бифункциональных каталитических систем.

Химический состав полученных образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии на приборе EDX EDX-7000P («Shimadzu», Япония). Их фазовый состав и степень кристалличности определяли с помощью методов РФА и РСА на приборе Shimadzu XRD-7000. Морфологию и размеры кристаллов образцов SAPO-11 исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопией на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Координационное окружение атомов алюминия и фосфора образцов SAPO-11 оценивали по спектрам ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al и <sup>31</sup>P. Спектры получали на ЯМР - спектрометре Avance - 400 «Bruker». Спектры MAS ЯМР <sup>29</sup>Si были записаны на ЯМР спектрометре Varian Infinity Plus 300 WB (США). Характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Равновесные адсорбционные емкости цеолитов измеряли эксикаторным методом.

Димеризацию  $\alpha$ -метилстирола с использованием полученных образцов молекулярных сит SAPO-11 проводили в периодическом изотермическом реакторе с мешалкой при 25°C в среде хлорбензола (99%, Acros Organics) в течение 2-6 ч. Массовая концентрация  $\alpha$ -метилстирола в растворе составляла 20%. Массовая концентрация катализатора составляла 10 % в расчете на  $\alpha$ -метилстирол. Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа «Carlo Erba» серии HRGS 5300 Mega с пламенно-ионизационным детектором.

Каталитические свойства приготовленных катализаторов в гидроизомеризации *n*-гексадекана исследовали на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в диапазоне температур от 280 до 340 °C, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья равной 2,0 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении H<sub>2</sub> / сырье равное 12. Ошибка эксперимента составляла  $\pm 5,0\%$  отн. Продукты реакции анализировали и идентифицировали методом ГЖХ на хроматографе HRGC 5300 Mega Series («Carlo Erba», Италия) с пламенно-ионизационным детектором и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе фирмы «Shimadzu» (Япония).

**В третьей главе** приведены результаты изучения влияния различных источников кремния на физико-химические свойства молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием бемита и изопропоксида алюминия, результаты изучения характеристик молекулярных сит SAPO-11, кристаллизованных из силикоалюмофосфатных гелей с

различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  при использовании в качестве источника алюминия изопророксида алюминия и в качестве источника кремния – золя кремния (4 нм), приготовленного по золь-гель технологии. Приведены результаты димеризации  $\alpha$ -метилстирола с использованием полученных наноразмерных и иерархических молекулярных сит, также приведены результаты каталитических свойств платиносодержащих каталитических систем в гидроизомеризации *n*-гексадекана.

### Исследование физико-химических характеристик молекулярного сита SAPO-11, приготовленного с использованием бемита и $\text{SiO}_2$ различной дисперсности

В подавляющем большинстве работ по синтезу SAPO-11 в качестве источника  $\text{SiO}_2$  предлагают использовать коммерческие золи Ludox  $\text{SiO}_2$  или fumed silica с размером частиц 10-40 нм или 100-300 нм, соответственно. Очевидно, что скорость деполимеризации источника  $\text{SiO}_2$  в процессе кристаллизации SAPO-11 будет сильно зависеть от размера его частиц. Поэтому мы предположили, что, используя золь  $\text{SiO}_2$  с существенно меньшим размером частиц, можно существенно ускорить процесс его деполимеризации и повысить эффективность внедрения атомов кремния в алюмофосфатную решетку SAPO-11. Известно, что с помощью золь-гель метода можно легко управлять размером частиц золя  $\text{SiO}_2$  в широких диапазонах, регулируя pH среды. Для синтеза наиболее дисперсных частиц золя  $\text{SiO}_2$  гидролиз и конденсацию необходимо проводить в кислой среде.

На рисунке 1 приведено распределение размера частиц золя  $\text{SiO}_2$ , полученного золь-гель методом в кислой среде и коммерческих источников  $\text{SiO}_2$  по данным SASX и PCCS. Видно, что золь-гель метод позволяет получить частицы  $\text{SiO}_2$  размером  $\sim 4$  нм, золь  $\text{SiO}_2$  AS-40 характеризуется размером частиц  $\sim 22$  нм, для fumed silica наблюдаются частицы  $\sim 200$  нм. Таким образом, нами получен источник  $\text{SiO}_2$  с частицами существенно меньшего размера, чем в коммерческих источниках кремния.

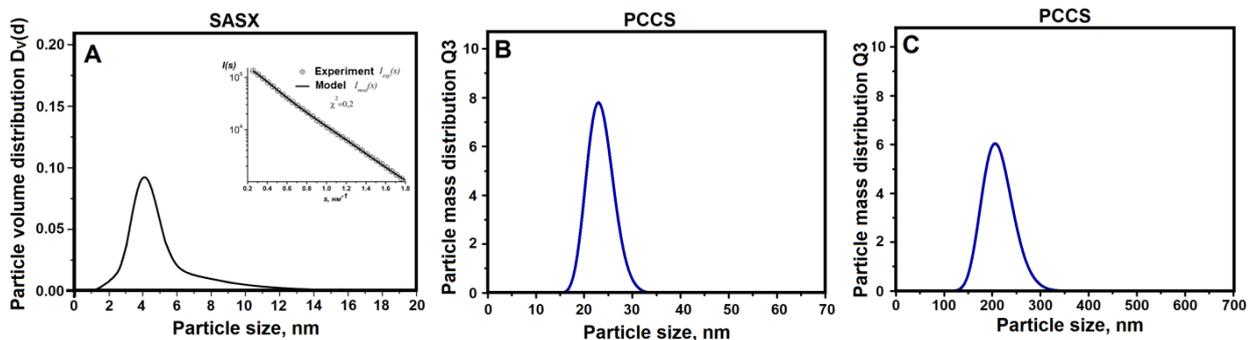


Рисунок 1 – Распределение частиц  $\text{SiO}_2$  по размеру по данным SASX и PCCS: А – золь  $\text{SiO}_2$  полученный золь-гель методом; В – золь  $\text{SiO}_2$  AS-40; С – Fumed silica

На рисунке 2 приведены порошковые рентгенограммы образцов SAPO-11, синтезированных с использованием частиц  $\text{SiO}_2$  различного размера (состав исходной реакционной смеси:  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 1,0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ), а также образца  $\text{AlPO}_4$ -11 (состав исходной реакционной смеси:  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ). Видно, что все полученные образцы характеризуются высокой фазовой чистотой и относятся к структуре AEL со степенью кристалличности более 92% (таблица 1). В исходных гелях содержание кремния выше чем в образцах SAPO-11. Полученные результаты объясняются тем, что для

кремния характерны ограниченные возможности для внедрения в алюмофосфатную решетку и часть его остается после кристаллизации в маточном растворе. Важно отметить, что с уменьшением размера частиц  $\text{SiO}_2$  наблюдается рост содержания кремния в решетке. Полученные результаты, по-видимому, связаны с увеличением скорости деполимеризации частиц  $\text{SiO}_2$  и более эффективным внедрением кремния в алюмофосфатную решетку AEL. Таким образом, все исследованные в данной работе источники кремния позволяют синтезировать образцы SAPO-11 высокой степени кристалличности.

Таблица 1 – Влияние размера частиц  $\text{SiO}_2$  на химический состав и кристалличность SAPO-11

Образец	Размер $\text{SiO}_2$ , нм	Исходный гель $\text{Al}_2\text{O}_3*\text{P}_2\text{O}_5*\text{SiO}_2$	После кристаллизации $\text{Al}_2\text{O}_3*\text{P}_2\text{O}_5*\text{SiO}_2$	Степень кристалличности
$\text{AlPO}_4$ -11	-	1,00*0,99	1,00*0,98	95
SAPO-11(SG)	4	1,00*0,98*0,29	1,00*0,92*0,23	92
SAPO-11(SS)	22	1,00*0,98*0,30	1,00*0,93*0,19	94
SAPO-11(FS)	202	1,00*0,97*0,29	1,00*0,96*0,17	94

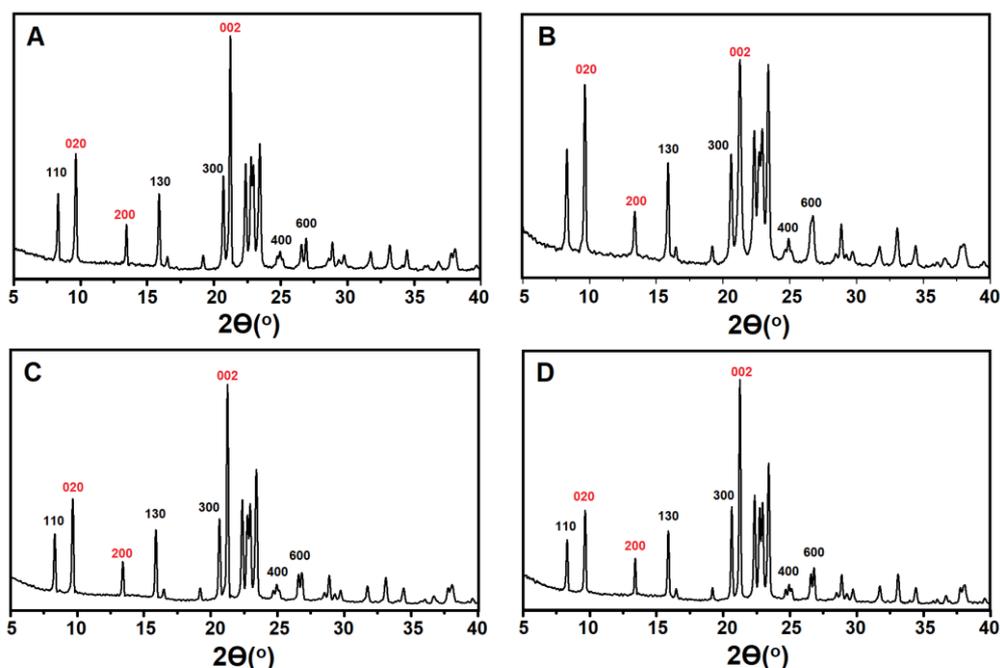


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов  $\text{AlPO}_4$ -11 и SAPO-11: А – образец  $\text{AlPO}_4$ -11; В - образец SAPO-11(SG); С – образец SAPO-11(SS); D - образец SAPO-11(FS)

Размер частиц  $\text{SiO}_2$  влияет на морфологию кристаллов SAPO-11. На рисунке 3 приведены снимки SEM для образцов SAPO-11. Видно, что с уменьшением размера частиц  $\text{SiO}_2$  наблюдается существенное изменение морфологии и уменьшение размера кристаллов. Так образец SAPO-11, приготовленный с использованием наиболее крупных частиц  $\text{SiO}_2$  (fumed silica) характеризуется кристаллами размером 1-2 мкм и морфологией вытянутой призмы. Использование Ludox золя AS-40 с размером частиц 22 нм позволяет синтезировать кристаллы размером до 0,5-1 мкм с аналогичной морфологией. Использование золя  $\text{SiO}_2$  полученного золь-гель методом с размером частиц  $\sim 4$  нм позволяет получить кристаллы

SAPO-11 до 100-300 нм с морфологией в виде кубиков и призм, которые образуют сростки. Таким образом, наблюдается связь между размерами частиц источника кремния и размерами кристаллов SAPO-11, а также морфологией кристаллов.

Следует отметить, что при использовании Ludox AS-40 и fumed silica морфологии формирующихся кристаллов SAPO-11 и кристаллов  $AlPO_4-11$ , полученных в этих же условиях кристаллизации, близки между собой. Только использование золя  $SiO_2$  полученного золь-гель методом, приводит к изменению морфологии и формированием сростков.

В таблице 2 приведены результаты исследования полученных образцов порошкообразного SAPO-11 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Из анализа характеристик пористой структуры синтезированных образцов SAPO-11 видно, что с уменьшением размера использованных частиц  $SiO_2$  увеличиваются удельная поверхность и объем мезопор. Очевидно, что полученные результаты связаны с уменьшением размера кристаллов SAPO-11. Следует отметить, что образец SAPO-11(SG) характеризуется самой высокой удельной поверхностью и объемом мезопор и является иерархическим материалом. Важно отметить, что иерархическое молекулярное сито SAPO-11 синтезировано без использования модификаторов роста кристаллов и порообразующих добавок.

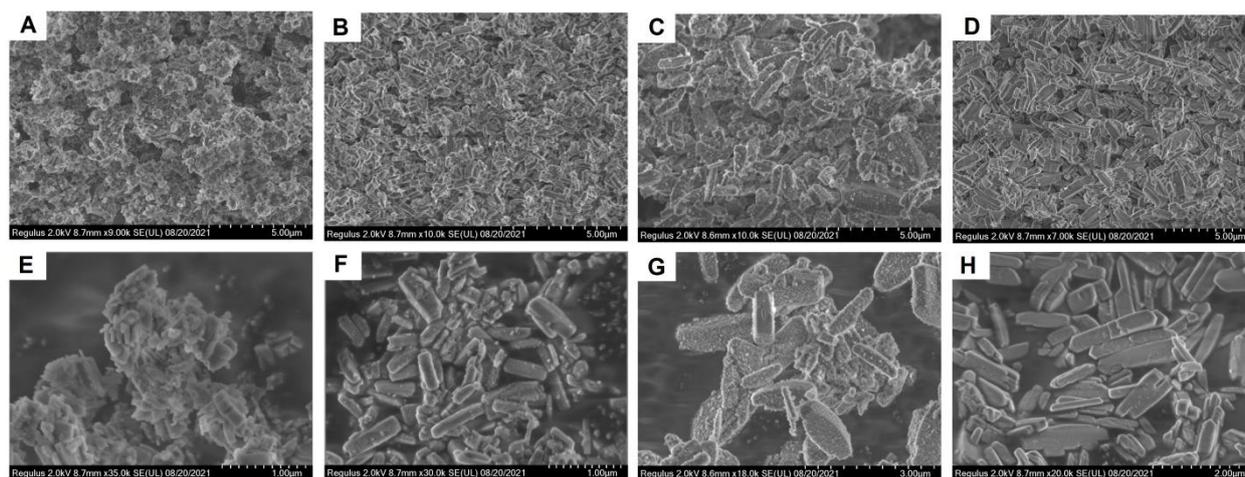


Рисунок 3 – Снимки SEM образцов SAPO-11 и  $AlPO_4-11$ : А – образец SAPO-11(SG) (увеличение  $\times 9,00$ ); В – образец SAPO-11(SS) (увеличение  $\times 10,00$ ); С – образец SAPO-11(FS) (увеличение  $\times 10,00$ ); D – образец  $AlPO_4-11$  (увеличение  $\times 7,00$ ); E – образец SAPO-11(SG) (увеличение  $\times 35,00$ ); F – образец SAPO-11(SS) (увеличение  $\times 30,00$ ); G – образец SAPO-11(FS) (увеличение  $\times 18,00$ ); H – образец  $AlPO_4-11$  (увеличение  $\times 20,00$ ).

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры для SAPO-11 и  $AlPO_4-11$

Образец	$S_{БЭТ}$ , $m^2/g$	$S_{вн}$ , $m^2/g$	$V_{микро}$ , $cm^3/g$	$V_{мезо}$ , $cm^3/g$
$AlPO_4-11$	190	65	0,065	0,09
SAPO-11(SG)	250	120	0,067	0,27
SAPO-11(SS)	240	112	0,066	0,15
SAPO-11(FS)	204	70	0,070	0,09

Условные обозначения:

- 1)  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера;
- 2)  $S_{вн}$  – внешняя удельная поверхность;
- 3)  $V_{\text{микро}}$  – удельный объем микропор;
- 4)  $V_{\text{мезо}}$  – удельный объем мезопор.

Анализ кислотности поверхности образцов кристаллических молекулярных сит SAPO-11 по данным адсорбции пиридина и данным ТПД-NH<sub>3</sub> показал рост концентрации всех типов кислотных центров с уменьшением размера частиц SiO<sub>2</sub>, использованных в качестве источника кремния (таблицы 3 и 4). Следует отметить, что использование частиц SiO<sub>2</sub> с размером ~ 4 нм позволяет практически вдвое увеличить концентрацию всех типов кислотных центров, а концентрации сильных кислотных центров (по данным ТПД-NH<sub>3</sub>) – почти в 3 раза.

Таблица 3 – Кислотные свойства образцов SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация БКЦ (мкмоль/г)			Концентрация ЛКЦ (мкмоль/г)		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
SAPO-11(SG)	121	103	26	51	26	16
SAPO-11(SS)	98	77	18	13	9	4
SAPO-11(FS)	74	62	12	10	6	3

Таблица 4 – Кислотные свойства образцов SAPO-11 по данным ТПД-NH<sub>3</sub>

Образец	Концентрация кислотных центров (мкмоль/г)		
	Слабые	Средние	Сильные
SAPO-11(SG)	288	368	273
SAPO-11(SS)	128	163	146
SAPO-11(FS)	64	125	106

Максимальную активность в реакции димеризации  $\alpha$ -метилстирола, оцениваемую по конверсии  $\alpha$ -метилстирола, проявляет образец SAPO-11(SG), на котором через 6 ч конверсия мономера достигает 92,4% (таблица 5). Это объясняется тем, что SAPO-11(SG) обладает максимальной концентрацией кислотных центров и иерархической пористой структурой, которая обеспечивает эффективную диффузию мономера к активным центрам и обратную диффузию продуктов реакции, а также способствует формированию именно линейных димеров. Менее активен образец SAPO-11(SS), а самую низкую активность показал образец SAPO-11(FS).

Таблица 5 – Димеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии SAPO-11

Образец	t, h	$X_{a-MS}$ , %	$S_I$ , %	$S_{II}$ , %	$S_{III}$ , %
1	2	3	4	5	6
AlPO <sub>4</sub> -11	2	-	-	-	-
	6	-	-	-	-
SAPO-11(SG)	2	47,8	92,4	4,0	3,6
	6	92,4	90,7	4,5	4,8

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
SAPO-11(SS)	2	12,6	97,1	2,6	0,3
	6	21,4	92,3	2,5	5,2
SAPO-11(FS)	2	4,5	53,4	8,5	38,1
	6	8,6	51,2	9,1	39,7

Условные обозначения:

- 1)  $X_{\alpha-MS}$  – конверсия  $\alpha$  –метилстирола;
- 2)  $S_I$  – селективность по линейному димеру I;
- 3)  $S_{II}$  – селективность по линейному димеру II;
- 4)  $S_{III}$  – селективность по циклическому димеру III.

### **Исследование физико-химических характеристик молекулярного сита SAPO-11, приготовленного с использованием изопророксида алюминия и SiO<sub>2</sub> различной дисперсности**

Следует отметить, в подавляющем большинстве работ, посвященных синтезу SAPO-11, в качестве источника Al использовался гидратированный оксид Al (бемит, псевдобемит). В то же время при синтезе SAPO-11 возможно использование изопророксида Al. Нами было исследовано, что источник алюминия оказывает существенное влияние на морфологию и дисперсность SAPO-11. Образцы молекулярного сита, синтезированные с использованием изопророксида Al (состав исходной реакционной смеси:  $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 0,3SiO_2 \cdot 1,0DPA \cdot 30H_2O$ ), характеризуются меньшим размером кристаллов и более развитой вторичной мезопористой структурой по сравнению с образцами, приготовленными с использованием бемита. Следовательно, одновременное применение при кристаллизации SAPO-11 изопророксида алюминия и источников SiO<sub>2</sub> различной дисперсности (4, 22, 200 нм) открывает новые возможности для создания иерархических материалов на их основе.

На рисунке 4 приведены порошковые рентгенограммы образцов SAPO-11, синтезированных с использованием изопророксида Al и SiO<sub>2</sub> разного размера. Для сравнения дополнительно приведена рентгенограмма AlPO<sub>4</sub>-11, приготовленного в аналогичных условиях. Видно, что все полученные образцы характеризуются высокой фазовой чистотой и относятся к структуре AEL со степенью кристалличности более 88%. Таким образом, использование изопророксида Al и упомянутых выше источников SiO<sub>2</sub> позволяет формировать силикоалюмофосфат SAPO-11 высокой фазовой чистоты.

В таблице 6 приведены результаты элементного анализа для исходных силикоалюмофосфатных гелей и образцов SAPO-11, приготовленных с использованием частиц SiO<sub>2</sub> различной дисперсности. Видно, что в исходных гелях содержание кремния выше чем в образцах SAPO-11. Полученные результаты объясняются неполным внедрением кремния в алюмофосфатную решетку, часть его остается после кристаллизации в маточном растворе.

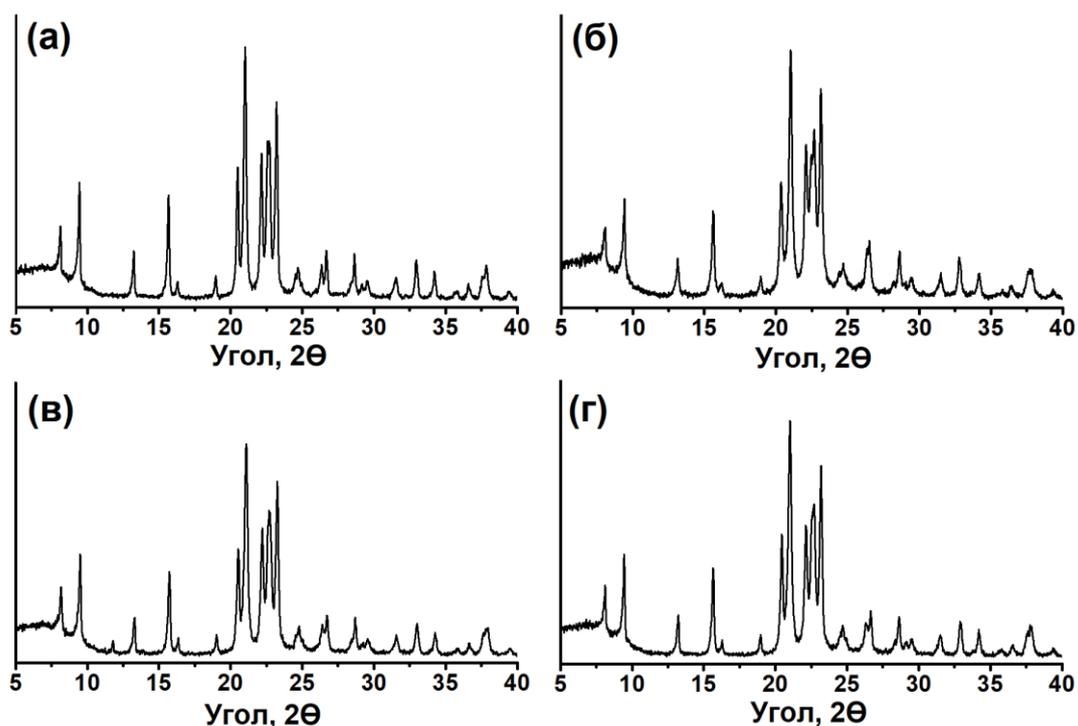


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и  $\text{SAPO-11}$ : (а) – образец  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , (б) – образец  $\text{SAPO-11}$  (4 нм), (в) – образец  $\text{SAPO-11}$  (22 нм), (г) – образец  $\text{SAPO-11}$  (200 нм).

Таблица 6 – Влияние размера частиц  $\text{SiO}_2$  на химический состав и степень кристалличности  $\text{SAPO-11}$

Образец	Средний размер частиц $\text{SiO}_2$ , нм	Хим. состав исходного геля	Хим. состав $\text{SAPO-11}$	Степень кристалличности
		$\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ : $\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ : $\text{SiO}_2$	
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	-	1,00 : 0,99	1,00 : 0,98	90
$\text{SAPO-11}(4\text{nm})$	2	1,00 : 0,97 : 0,29	1,00 : 0,92 : 0,23	88
$\text{SAPO-11}(22\text{nm})$	22	1,00 : 0,98 : 0,29	1,00 : 0,92 : 0,20	89
$\text{SAPO-11}(200\text{nm})$	200	1,00 : 0,98 : 0,28	1,00 : 0,93 : 0,17	90

На рисунках 5 и 6 приведены снимки СЭМ для образцов  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  и  $\text{SAPO-11}$  при различном увеличении. Видно, что кристаллы всех образцов представляют сферические сростки размером от 2 до 4 мкм, сформированные из первичных кристаллов меньшего размера. Наблюдается уменьшение размеров первичных кристаллов с увеличением дисперсности частиц используемого источника кремния. Так образец  $\text{SAPO-11}$ , приготовленный с использованием наиболее крупных частиц  $\text{SiO}_2$  (белая сажа), характеризуется первичными кристаллами размерами 200-300 нм с морфологией вытянутой призмы. Уменьшение размера частиц  $\text{SiO}_2$  до 22 нм (Золь Ludox AS-40) позволяет уменьшить размер кристаллов до 100-200 нм и сохранить их морфологию. При использовании золя  $\text{SiO}_2$  с размером частиц  $\sim 4$  нм формируются первичные кубические кристаллы  $\text{SAPO-11}$  размером до 50 нм. Таким образом, наблюдается связь между дисперсностью частиц  $\text{SiO}_2$  и размером, и морфологией  $\text{SAPO-11}$ .

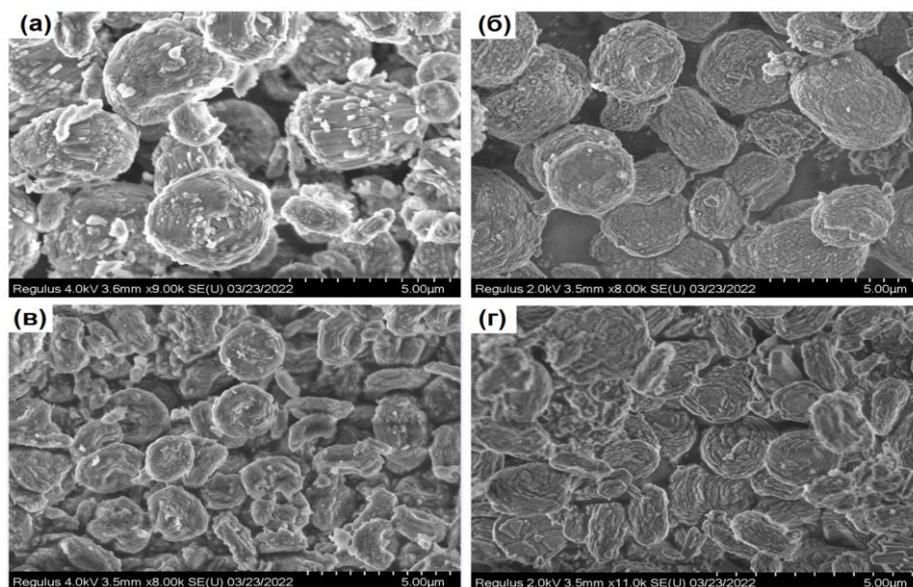


Рисунок 5 – Снимки СЭМ образцов SAPO-11 и AlPO<sub>4</sub>-11 при увеличении x9000-11000: (а) – образец AlPO<sub>4</sub>-11, (б) – образец SAPO-11(4 нм), (в) – образец SAPO-11(22 нм), (г) – образец SAPO-11(200 нм).

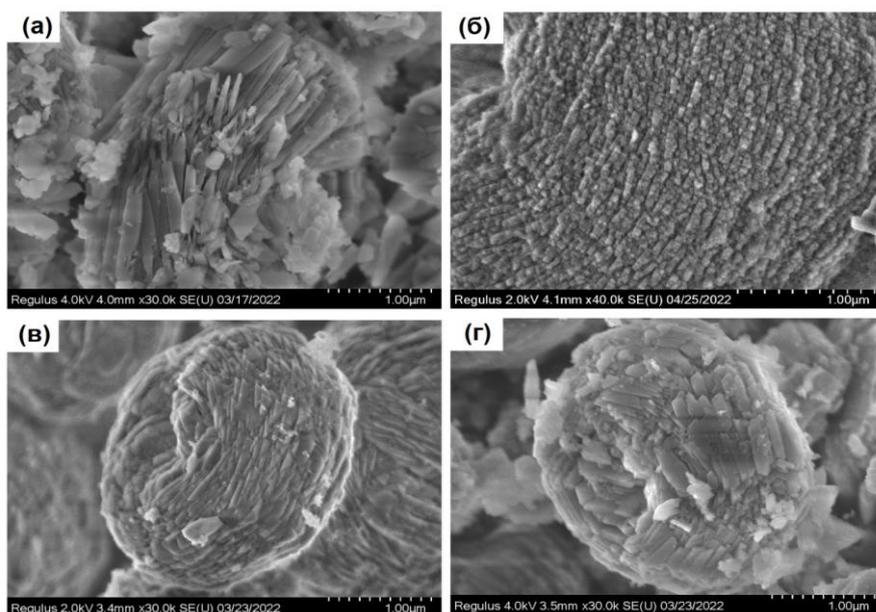


Рисунок 6 – Снимки СЭМ образцов SAPO-11 и AlPO<sub>4</sub>-11 при увеличении x30000-40000: (а) – образец AlPO<sub>4</sub>-11, (б) – образец SAPO-11(4 нм), (в) – образец SAPO-11(22 нм), (г) – образец SAPO-11(200 нм).

В таблице 7 приведены результаты исследования полученных образцов порошкообразного SAPO-11 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Из анализа характеристик пористой структуры синтезированных образцов SAPO-11 видно, что наблюдается рост удельной внешней поверхности с уменьшением размера использованных частиц SiO<sub>2</sub>. Очевидно, что полученные результаты связаны, как было показано выше, с уменьшением размеров первичных кристаллов SAPO-11. Согласно данным СЭМ

наблюдается уменьшение размеров кристаллов SAPO-11 с увеличением дисперсности частиц SiO<sub>2</sub>, использованных в качестве источника кремния при кристаллизации силикоалюмофосфатов. Образец SAPO-11(4nm) характеризуется самой высокой удельной внешней поверхностью, что обусловлено формированием его вторичной пористой структуры из кристаллов размером ~ 50 нм. Важно отметить, что при использовании изопророксида в качестве источника алюминия вместо бемита удается синтезировать SAPO-11 с мезо- и макропористой структурой со всеми исследованными источниками кремния, что обусловлено высокой реакционной способностью изопророксида Al, благодаря которой формируются наноразмерные кристаллы, которые формируют мезо- и макропоры.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что при одновременном использовании при синтезе SAPO-11 изопророксида Al и частиц SiO<sub>2</sub> различной дисперсности возможно регулирование вторичной пористой структуры кристаллов силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11.

Таблица 7 – Характеристики пористой структуры для AlPO<sub>4</sub>-11 и SAPO-11

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{вн}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г
AlPO <sub>4</sub> -11	227	121	0,060	0,24
SAPO-11 (4nm)	271	141	0,067	0,15
SAPO-11 (22nm)	247	127	0,063	0,15
SAPO-11 (200nm)	239	117	0,063	0,16

Условные обозначения:

- 5)  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера;
- 6)  $S_{вн}$  – внешняя удельная поверхность;
- 7)  $V_{микро}$  – удельный объем микропор;
- 8)  $V_{мезо}$  – удельный объем мезопор.

В таблице 8 приведены результаты расчета концентраций обоих типов кислотных центров и данные, полученные с помощью ТПД-NH<sub>3</sub>. Из приведенных результатов следует, что с уменьшением размера частиц SiO<sub>2</sub>, использованных в качестве источника кремния при приготовлении образца SAPO-11, в нем возрастают концентрации всех типов кислотных центров. Для образца SAPO-11(4nm) наблюдается наибольшая концентрация всех типов кислотных центров, по данным ТПД-NH<sub>3</sub> концентрация «сильных» кислотных центров в 8 раз больше, чем в образце SAPO-11(200nm). Эти результаты объясняются тем, что частицы SiO<sub>2</sub> более высокой дисперсности быстрее деполимеризуются и атомы кремния внедряются в алюмофосфатную решетку в виде островков меньшего размера.

Таблица 8 – Кислотные свойства SAPO-11 по данным ИК спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД-NH<sub>3</sub>

Образец	Концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (мкмоль/г)		Концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH <sub>3</sub> (мкмоль/г)		
	БКЦ	ЛКЦ	Слабые	Средние	Сильные
SAPO-11 (4nm)	121	25	241	318	76
SAPO-11 (22nm)	33	18	269	150	18
SAPO-11 (200nm)	23	15	112	104	9

Из сравнения изложенных выше результатов с ранее описанными нами результатами для образцов SAPO-11, полученных с использованием тех же источников кремния и бемита следует, что более высокая концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH<sub>3</sub> и ИК спектроскопии адсорбированного пиридина характерны для образцов SAPO-11, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия бемита. Таким образом, на процесс внедрения кремния в алюмофосфатную решетку и, как следствие, на формирование кислотных центров оказывает существенное влияние не только дисперсность источника Si, но и используемый источник алюминия. Можно предположить, что использование бемита способствует формированию силикатных островков меньшего размера по сравнению с изопророксидом Al.

Результаты димеризации  $\alpha$ -метилстирола на SAPO-11, синтезированных с использованием в качестве источника алюминия изопророксида Al и различных источников SiO<sub>2</sub>, приведены в таблице 9. Видно, что на всех образцах SAPO-11 основными продуктами реакции являются димеры  $\alpha$ -метилстирола линейной (I, II) и циклической (III) структуры, а также наблюдается образование тримеров (Tr). Среди димеров основным является продукт II. Важно отметить, что ввиду объемной структуры продуктов димеризация вероятнее всего протекает вблизи устьев пор. Сравнение результатов димеризации на разных образцах показывает, что наибольшую активность проявляет образец SAPO-11(4nm). Полученные результаты связаны с наиболее высокой концентрацией кислотных центров в этом образце. С уменьшением концентрации кислотных центров наблюдается снижение конверсии  $\alpha$ -метилстирола. Как и ожидалось, образец алюмофосфатного молекулярного сита AlPO<sub>4</sub>-11 проявляет низкую каталитическую активность в данной реакции из-за очень низкой концентрации кислотных центров.

Таблица 9 – Олигомеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии SAPO-11

Образец	X <sub>а-МС</sub> , %	S <sub>I</sub> , %	S <sub>II</sub> , %	S <sub>III</sub> , %	S <sub>Tr</sub> , %
AlPO <sub>4</sub> -11	3	-	-	-	-
SAPO-11 (4nm)	80	7	90	1	2
SAPO-11 (22nm)	63	5	91	3	1
SAPO-11 (200nm)	23	4	95	1	0

Условные обозначения:

- 1) X<sub>а-МС</sub> – конверсия  $\alpha$ -метилстирола;
- 2) S<sub>I</sub> – селективность по линейному димеру I;
- 3) S<sub>II</sub> – селективность по линейному димеру II;
- 4) S<sub>III</sub> – селективность по циклическому димеру III;
- S<sub>Tr</sub> – селективность по тримерам.

#### **Исследование влияния соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакционных силикоалюмофосфатных гелях на физико-химические характеристики SAPO-11**

Использование в качестве источника кремния золя SiO<sub>2</sub> со средним размером частиц 4 нм позволило нам синтезировать наноразмерные и иерархические молекулярные сита SAPO-11 с концентрацией сильных БКЦ. Однако вопросы влияния соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходных реакционных гелях не только на кислотные свойства, но и на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов SAPO-11 оставались не

изучены. Следовательно, необходимо исследовать влияние соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционных гелях (состав:  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,1-0,6\text{SiO}_2 \cdot 1,0\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ) на кислотные свойства, морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов SAPO-11.

В таблице 10 приведены химические составы исходных реакционных гелей и продуктов их кристаллизации. Видно, что содержание кремния в исходных гелях выше, чем в продуктах кристаллизации не зависимо от его количества. Важно отметить, что при достижении соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных гелях более 0,4 не наблюдается дальнейшего роста содержания кремния в продуктах кристаллизации. Полученные результаты связаны с ограниченным внедрением атомов кремния в алюмофосфатную решетку, часть которого после кристаллизации, остается в маточном растворе.

Таблица 10 – Химический состав исходных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

Образец реакционного геля	Хим. состав исходного геля	Образец молекулярного сита	Хим. состав SAPO-11	Степень кристалличности, %
	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$	
AIPO-11	1,00 : 1,00	AIPO-11	1,00 : 0,98	92
SAPO(0,1)	1,00 : 1,00: 0,10	SAPO-11(0,1)	1,00 : 0,99: 0,04	90
SAPO(0,2)	1,00 : 1,00: 0,20	SAPO-11(0,2)	1,00 : 0,97 : 0,13	89
SAPO(0,3)	1,00 : 1,00: 0,30	SAPO-11(0,3)	1,00 : 0,92 : 0,22	88
SAPO(0,4)	1,00 : 1,00: 0,40	SAPO-11(0,4)	1,00 : 0,97 : 0,25	80
SAPO(0,5)	1,00 : 1,00: 0,50	SAPO-11(0,5)	1,00 : 0,97 : 0,28	76
SAPO(0,6)	1,00 : 1,00: 0,60	SAPO-11(0,6)	1,00 : 0,97 : 0,29	74

На рисунке 7 приведены порошковые рентгенограммы продуктов кристаллизации исходных гелей с различным содержанием кремния. Видно, что все полученные образцы характеризуются высокой фазовой чистотой и относятся к структуре AEL. Наблюдается уменьшение степени кристалличности с ростом содержания кремния в исходных гелях. При достижении соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  более 0,4 степень кристалличности не превышает 80%. Основной причиной снижения кристалличности является то, что атомы кремния лишь частично встраиваются в алюмофосфатную решетку, а другая его часть находится в образце в виде аморфной фазы. Кроме того, для силикоалюмофосфата SAPO-11 характерно, в том числе и островковое внедрение кремния, которое приводит к формированию дефектов в кристаллической структуре, снижая общую кристалличность.

На рисунке 8 приведены снимки СЭМ для образцов SAPO-11. Видно, что кристаллы всех образцов представляют собой сферические сростки размером от 2 до 5 мкм сформированные из первичных кристаллов меньшего размера.

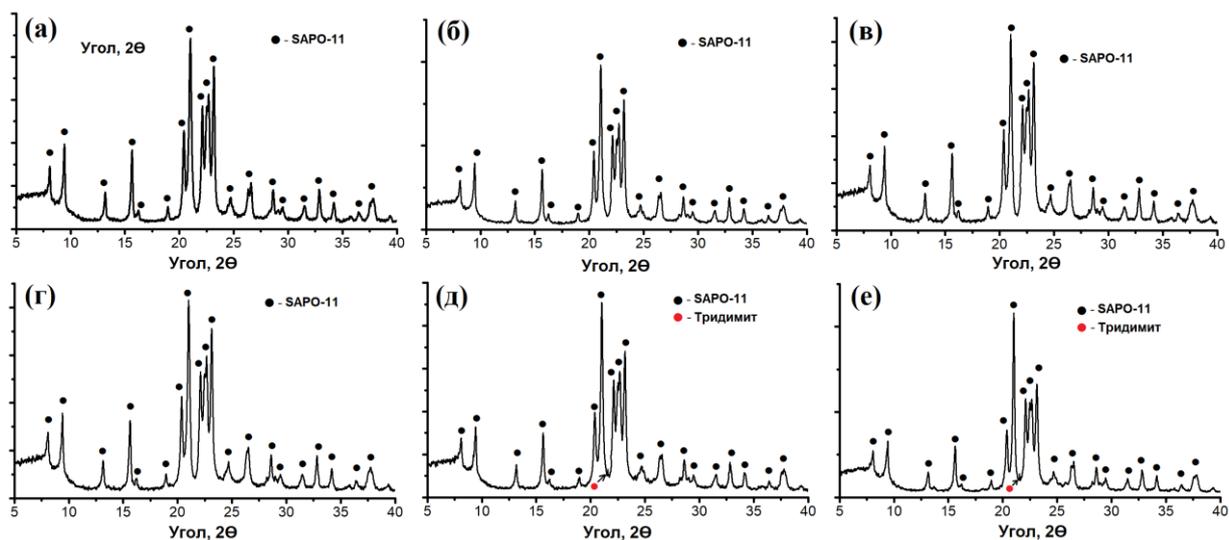


Рисунок 7 – Рентгенограммы кристаллических силикоалюмофосфатов синтезированных при различном содержании кремния: (а) – образец SAPO-11(0,1), (б) – образец SAPO-11(0,2), (в) – SAPO-11(0,3), (г) – образец SAPO-11(0,4), (д) – образец SAPO-11(0,5), (е) – образец SAPO-11(0,6).

Увеличение содержания кремния в исходных гелях приводит к уменьшению размеров первичных кристаллов и изменению их морфологии. Образец SAPO-11 (0,1), приготовленный из геля с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ , характеризуется первичными кристаллами в виде вытянутых призм размером  $50 \times 500$  нм. Повышение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в гелях до 0,5 приводит формированию первичных кристаллов размером  $\sim 50$  нм и кубической морфологией. Для образца SAPO-11 (0,6) наблюдаются кристаллы в виде треугольных призм размером  $\sim 100$  нм.

Из анализа характеристик пористой структуры синтезированных образцов SAPO-11 следует, что с повышением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0,3 наблюдается рост внешней удельной поверхности (таблица 11). Он обусловлен уменьшением размеров первичных кристаллов. Дальнейшее повышение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0,6 приводит к снижению удельной поверхности и объема мезопор. Полученные результаты связаны с уменьшением степени кристалличности, из-за формирования в образце непористых аморфных силикоалюмофосфатов, снижающих объем микропор и блокирующих доступ молекул азота к мезопорам. Важно отметить, что при использовании в качестве источника алюминия его изопропоксида вместо бемита удается синтезировать SAPO-11 с микро-мезопористой структурой при любых соотношениях  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0,1 до 0,6. Полученные результаты объясняются высокой реакционной способностью изопропоксида Al, благодаря которой формируются наноразмерные кристаллы силикоалюмофосфата, в сростках которых образуются мезо- и макропоры.

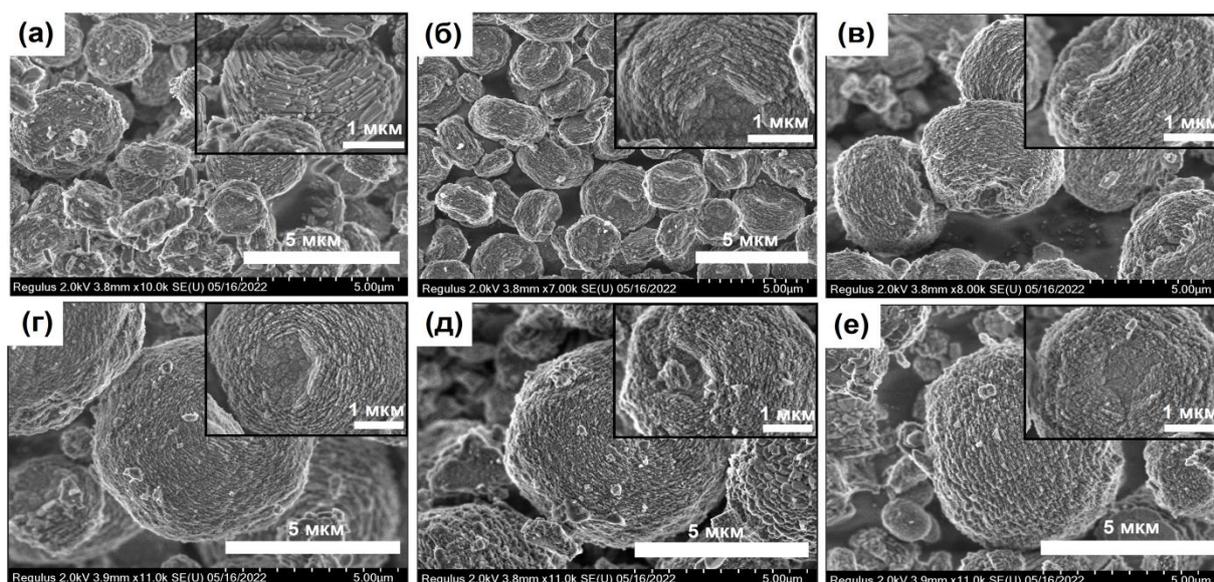


Рисунок 8 – Снимки СЭМ образцов SAPO-11 при различном увеличении: (а) – образец SAPO-11(0,1), (б) – образец SAPO-11(0,2), (в) – SAPO-11(0,3), (г) – образец SAPO-11(0,4), (д) – образец SAPO-11(0,5), (е) – образец SAPO-11(0,6).

Таблица 11 – Характеристики пористой структуры для  $AlPO_4-11$  и SAPO-11

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{вн}, м^2/г$	$V_{микро}, см^3/г$	$V_{мезо}, см^3/г$
$AlPO_4-11$	227	121	0,060	0,24
SAPO(0,1)	275	119	0,070	0,16
SAPO(0,2)	276	140	0,067	0,12
SAPO(0,3)	271	141	0,067	0,15
SAPO(0,4)	274	137	0,070	0,10
SAPO(0,5)	257	128	0,067	0,10
SAPO(0,6)	230	100	0,052	0,10

Таким образом, из вышеизложенного следует, что при одновременном использовании при синтезе SAPO-11 изопророксида Al и реакционных гелей с различным содержанием кремния возможно регулирование морфологии первичных кристаллов и характеристик вторичной пористой структуры силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11.

Из приведенных результатов анализа кислотности поверхности образцов кристаллических молекулярных сит SAPO-11 по данным адсорбции пиридина и данным ТПД- $NH_3$  следует, что с увеличением соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  (рост содержания  $SiO_2$ ) до 0.3 наблюдается рост концентрации всех типов кислотных центров (таблица 12). При достижении соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  более 0.3 наблюдается уменьшение концентрации всех типов кислотных центров. Полученные результаты обусловлены ограниченным одиночным внедрением кремния в алюмофосфатную решетку по механизму SM2, когда каждый отдельный атом кремния формирует кислотный центр. Дальнейшее повышение содержания кремния приводит к преобладанию комбинированного механизма SM2+SM3 внедрения кремния в виде силикатных островков, где лишь незначительная часть атомов кремния участвуют в формировании активных центров. Кроме того, как было показано выше, увеличение соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  более 0,3 приводит к снижению степени

кристалличности и формированию аморфной фазы, в которой отсутствуют кислотные центры. Таким образом, дальнейшее повышение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционных гелях более 0,3-0,4 не имеет смысла для создания молекулярных сит с более высокой концентрацией кислотных центров.

Таблица 12 – Кислотные свойства SAPO-11 по данным ИК спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД- $\text{NH}_3$

Образец	Концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, мкмоль/г		Концентрация, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ , по данным ТПД- $\text{NH}_3$		
	БКЦ	ЛКЦ	Слабые	Средние	Сильные
SAPO(0,1)	84	27	208	140	36
SAPO(0,2)	91	26	271	116	29
SAPO(0,3)	121	25	241	318	76
SAPO(0,4)	119	39	212	310	72
SAPO(0,5)	119	32	168	185	67
SAPO(0,6)	113	30	113	147	16

Сравнение результатов димеризации на разных образцах (таблица 13) показывает, что наибольшую активность проявляет образец SAPO-11(0,3), который характеризуется не только наиболее высокой концентрацией кислотных центров, но и более развитой вторичной пористой структурой, которая обеспечивает более эффективный доступ к кислотным центрам. Для образцов SAPO-11(0,2) и SAPO-11(0,5) наблюдаются близкие конверсии  $\alpha$ -метилстирола и селективности по линейным димерам. Полученные результаты обусловлены близкими значениями концентраций кислотных центров и характеристик пористой структуры.

Таблица 13 – Олигомеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии SAPO-11

Образец	$X_{\alpha\text{-МС}}$ , %	$S_I$ , %	$S_{II}$ , %	$S_{III}$ , %	$S_{\text{Гр}}$ , %
AIPO-11	3	-	-	-	-
SAPO(0,1)	54	5	93	2	-
SAPO(0,2)	72	6	91	2	1
SAPO(0,3)	80	7	90	1	2
SAPO(0,4)	78	4	91	3	2
SAPO(0,5)	71	5	93	1	1
SAPO(0,6)	62	4	94	1	1

Условные обозначения:

- 5)  $X_{\alpha\text{-МС}}$  – конверсия  $\alpha$ -метилстиролла;
- 6)  $S_I$  – селективность по линейному димеру I;
- 7)  $S_{II}$  – селективность по линейному димеру II;
- 8)  $S_{III}$  – селективность по циклическому димеру III;

$S_{Tp}$  - селективность по тримерам.

### Каталитические свойства образцов катализаторов на основе наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 с различным содержанием кремния

При исследовании превращения *n*-гексадекана на образцах Pt/SAPO-11 установлено, что основными продуктами реакции являются моно- и ди-метилзамещенные изомеры  $C_{16}$ . Среди первых основная часть изомеров  $C_{16}$  приходится на 2-, 3- и 6- монометилпентадеканы (таблица 14). Среди диметилзамещенных изомеров  $C_{16}$  основными продуктами реакции являются 2, 12- или 2, 6 диметилзамещенные изомеры  $C_{16}$ , наблюдается также образование моноэтилизомеров  $C_{16}$ . Основными продуктами гидрокрекинга при низких степенях конверсии являются алканы  $C_7$ – $C_{13}$ , при более высоких –  $C_3$ – $C_4$ .

Таблица 14 – Состав продуктов реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана при 310 °C на Pt-содержащих образцах SAPO-11, приготовленных с использованием бемита

Характеристика	Pt/SAPO-11-0,1(BM)	Pt/SAPO-11-0,2(BM)	Pt/SAPO-11-0,3(BM)
Конверсия, масс %	92,65	92,17	92,30
Селективность, масс %	66,00	85,90	82,70
Выход <i>изо</i> - $C_{16}$ , масс %	63,00	82,00	79,00
Состав продуктов реакции, масс %			
2-Me $C_{15}$	6,00	5,61	5,27
3-Me $C_{15}$	6,42	6,34	6,30
4-Me $C_{15}$	5,55	5,42	5,32
5-Me $C_{15}$	4,63	4,53	4,48
6+-Me $C_{15}$	18,98	19,50	20,15
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - $C_{14}$	40,81	34,93	29,29
$\Sigma C_3$ – $C_{13}$ , %	10,28	15,83	21,48

С ростом температуры реакции на всех образцах увеличивается степень превращения *n*-гексадекана, при этом снижается суммарная селективность по изомерам  $C_{16}$  из-за усиления побочных реакций гидрокрекинга (рисунки 9-10).

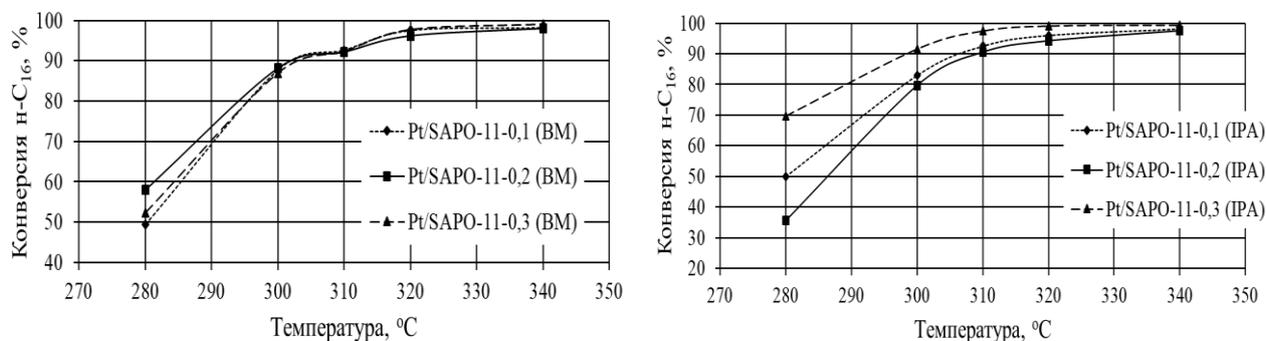


Рисунок 9 – Зависимость степени конверсии *n*-гексадекана от температуры при использовании полученных образцов Pt/SAPO-11

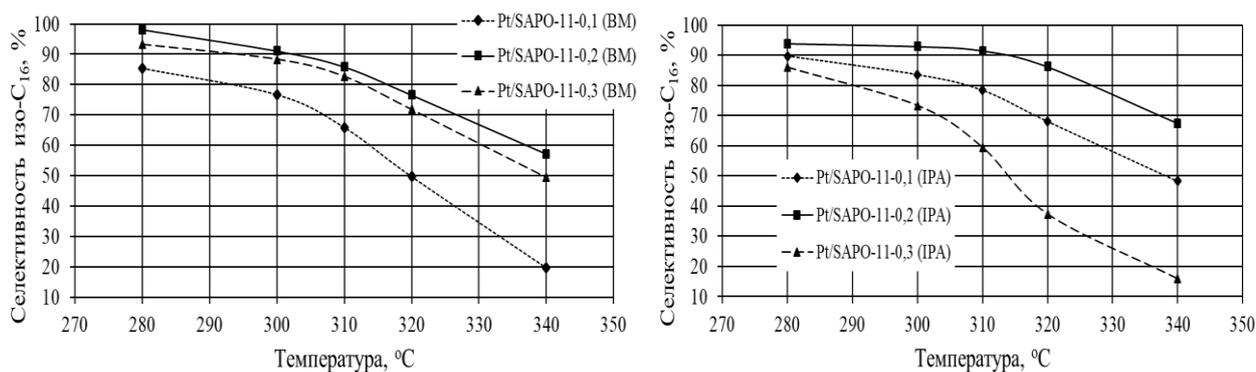


Рисунок 10 – Зависимость селективности образования изомеров изо-С<sub>16</sub> от температуры при использовании полученных образцов Pt/SAPO-11

С ростом температуры реакции до 310 °C на всех образцах увеличивается выход изомеров *n*-гексадекана, при дальнейшем повышении температуры выход изомеров снижается (рисунок 11).

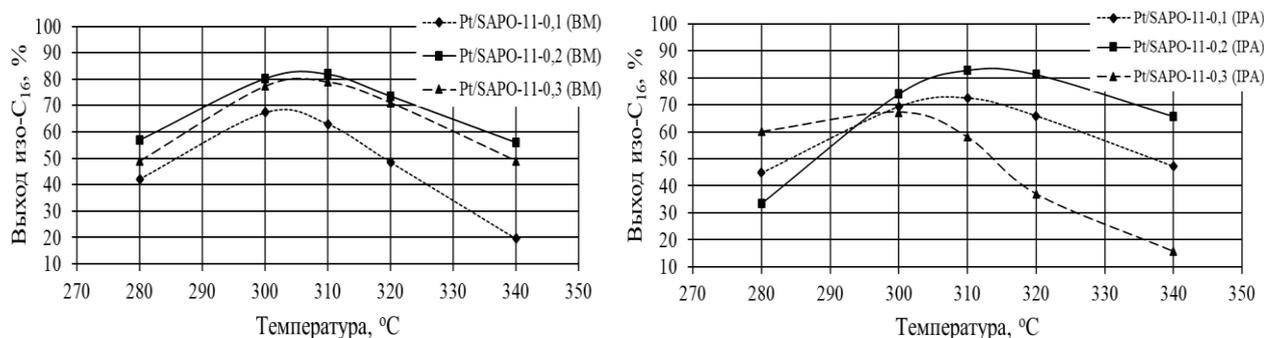


Рисунок 11 – Зависимость выхода изомеров изо-С<sub>16</sub> от температуры при использовании полученных образцов Pt/SAPO-11

Для образцов Pt/SAPO-11-0,1(IPA), Pt/SAPO-11-0,2(IPA) в отличие от образцов Pt/SAPO-11-0,1(BM) и Pt/SAPO-11-0,2(BM) наблюдается более высокая селективность образования изомеров С<sub>16</sub> (таблица 15). Полученные результаты объясняются тем, что у образцов Pt/SAPO-11-0,1(IPA) и Pt/SAPO-11-0,2(IPA) концентрация сильных кислотных центров меньше, тем самым снижается количество побочных реакций гидрокрекинга. Также данные образцы обладают меньшими размерами первичных кристаллов и, как следствие, снижаются время пребывания первичных продуктов превращения *n*-гексадекана в устьях каналов молекулярных сит в результате чего также снижается вероятность протекания побочных реакций гидрокрекинга.

Таким образом, изучены каталитические свойства Pt-содержащих SAPO-11, отличающиеся концентрацией кислотных центров и размерами кристаллов, в гидроизомеризации *n*-гексадекана. Синтезированный при соотношении SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,2 образец Pt/SAPO-11-0,2(BM) по сравнению с образцами Pt/SAPO-11-0,1(BM) и Pt/SAPO-11-0,3(BM) обеспечивает большие значения суммарного выхода изомеров С<sub>16</sub>, из-за оптимальной концентрацией кислотных центров в структуре кристаллической решетке для процесса гидроизомеризации. При дальнейшем повышении соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит повышение концентрации сильных кислотных центров, следовательно, выход изомеров снижается из-за увеличения побочных реакций гидрокрекинга.

Таблица 15 – Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 310°C на Pt-содержащих образцах SAPO-11

Параметр	Pt/SAPO-11-0,1(BM)	Pt/SAPO-11-0,2(BM)	Pt/SAPO-11-0,3(BM)	Pt/SAPO-11-0,1(IPA)	Pt/SAPO-11-0,2(IPA)	Pt/SAPO-11-0,3(IPA)
Конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> , мас %	92,65	92,17	92,3	92,5	90,5	97,5
Селективность <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас %	66,0	85,9	82,7	78,4	91,5	59,5
Выход <i>изо</i> -C <sub>16</sub> , мас %	63,0	82,0	79,0	72,5	82,8	58,0

Синтезированный при соотношении SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,2 образец Pt/SAPO-11-0,2 (IPA) по сравнению с образцами Pt/SAPO-11-0,1(IPA) и Pt/SAPO-11-0,3(IPA) обеспечивает наибольший выход изомеров из-за более оптимальной концентрацией кислотных центров в структуре кристаллической решетке для процесса гидроизомеризации и их преимущественном расположении внутри каналов цеолита. У образца Pt/SAPO-11-0,3(IPA) кислотные центры расположены преимущественно на поверхности кристаллической решетки, в результате селективность по изомерам гексадекана снижается.

Полученные результаты указывают на то, что управлять морфологией и размерами кристаллов в молекулярных ситах SAPO-11 и в дальнейшем создавать бифункциональные каталитические системы с различной активностью и селективностью для гидроизомеризации высших *n*-парафинов C<sub>16+</sub> можно как изменением соотношения в реакционных гелях SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и заменой источника алюминия, используемого для их приготовления.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза высокодисперсного наноразмерного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с размерами кристаллов 200-300 нм. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава 1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•0,2-0,3SiO<sub>2</sub>•1,0DPA•40H<sub>2</sub>O при 90 °C не менее 20 часов и дальнейшей кристаллизации при 200 °C продолжительностью 22-24 часа. В качестве источника алюминия используется бемит, а в качестве источника кремния – золь SiO<sub>2</sub> с размером частиц ~ 4 нм, приготовленного золь-гель методом.

2. Разработан способ синтеза иерархического молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в виде сферических агрегатов размером 2-3 мкм, которые состоят из первичных кристаллов размером 50 нм. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава 1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•1,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•0,2-0,3SiO<sub>2</sub>•1,0DPA•30H<sub>2</sub>O при 50 °C не менее 20 часов и дальнейшей кристаллизации при 180 °C продолжительностью 22-24 часа. В качестве источника алюминия используется его изопророксид, а в качестве источника кремния – золь SiO<sub>2</sub> с размером частиц ~ 4 нм, приготовленного золь-гель методом.

3. Разработаны перспективные каталитические системы для гидроизомеризации *n*-парафинов, представляющие собой наноразмерные и иерархические силикоалюмофосфаты SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты, промотированные 0,5% масс. Pt.

4. Установлено, что разработанные наноразмерные и иерархические молекулярные сита позволяют достичь выхода димеров в димеризации  $\alpha$ -метилстирола около 83 % масс., а Pt-содержащие каталитические системы позволяют достичь выхода изомеров *n*-гексадекана в процессе гидроизомеризации около 82% масс.

**Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:**

- 1) Agliullin, M.R. Crystallization of AlPO-11 Aluminophosphate Molecular Sieves Using Secondary Amines / M.R. Agliullin, R.E. Yakovenko, A.N. Saliev, **A.R. Zabiroy**, I.N. Pavlova, D. Sh. Sabirov // *Pet. Chem.* – 2022. – Т. 62. – № 8. – С. 827–834.
- 2) Agliullin, M.R. Influence of the Nature of the Al Source on the Properties of the Initial Reaction Gels for Crystallization of Molecular Sieve AlPO<sub>4</sub>-11. / M.R. Agliullin, **A.R. Zabiroy**, B.I. Kutepov, I.A. Shamanaeva, V.V. Lazarev, V.N. Maistrenko // *Pet. Chem.* – 2022. – Т. 62, - № 3. – С. 291–300.
- 3) Аглиуллин, М.Р. Влияние стадии старения исходного реакционного геля на морфологию молекулярного сита SAPO-11. / М.Р. Аглиуллин, **А.Р. Забиroy**, И.Е. Алехина, Т.Р. Просочкина, Б.И. Кутепов // *Вестник Башкирского университета.* – 2021. – Т. 26. – № 4. С. 917-922.
- 4) Agliullin, M.R. Changing the template/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio in reaction gels – a method for controlling the morphology and dispersion of crystals, catalytic properties in the hydroisomerization of *n*-hexadecane silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11 / M.R. Agliullin, D.V. Serebrennikov, **A.R. Zabiroy**, R.Z. Kuvatova, D.O. Bagdanova, A.I. Malunov, A.V. Fayzullin, B.I. Kutepov, K.I. Dementev // *Pet. Chem.* – 2024. (*в печати*)
- 5) Agliullin, M.R. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in granular molecular sieves SAPO-11 on their physicochemical and catalytic properties in *n*-hexadecane hydroisomerization / M.R. Agliullin, D.V. Serebrennikov, **A.R. Zabiroy**, R.Z. Kuvatova, D.O. Bagdanova, A.I. Malunov, O. S. Travkina // *Pet. Chem.* – 2024. (*в печати*)
- 6) Аглиуллин, М.Р. Формирование промежуточных фаз при кристаллизации силикоалюмофосфата SAPO-11 – новый путь в управление его морфологией и вторичной пористой структурой / М.Р. Аглиуллин, З.Р. Хайруллина, **А.Р. Забиroy**, Е.С. Мещерякова, В.Р. Шуваева, Б.И. Кутепов // *Материалы IV Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ».* – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021. – С. 546.
- 7) Аглиуллин, М.Р. Синтез наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 / М.Р. Аглиуллин, З.Р. Хайруллина, **А.Р. Забиroy**, В.Н. Майстренко, Б.И. Кутепов // *Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум».* – Улан-Удэ, 2022. С. 211-212.
- 8) Аглиуллин, М.Р. Кристаллизация наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 и их применение в изодепарафинизации топлив и масел / М.Р. Аглиуллин, Р.Е. Яковенко, И.Н. Зубок, Д.В. Серебренников, **А.Р. Забиroy**, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // *Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения».* – Самара, 2023. С. 16-18.
- 9) Аглиуллин, М.Р. Современные способы кристаллизации наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 / М.Р. Аглиуллин, Р.Е. Яковенко, Д.В. Серебренников, И.Н. Зубок, **А.Р. Забиroy**, Г.Т. Багаутдинова, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // *Материалы X всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы».* – Москва, 2024. С. 24-25.