

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

Файзуллин Айдар Вильданович

**УПРАВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11 ИЗМЕНЕНИЕМ ХАРАКТЕРИСТИК
РЕАКЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Аглиуллин Марат Радикович

Уфа-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОФОСФАТНЫХ И СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ AEL	10
1.1 Алюмофосфатные молекулярные сита AlPO ₄ -n	10
1.2 Структура алюмофосфата AlPO ₄ -11 и силикоалюмофосфата SAPO-11	18
1.3 Механизм замещения гетероатомами атомов Al и P в алюмофосфатной решетке молекулярных сит	19
1.4 Изучение локализации атомов Al, P и Si в алюмофосфатной решетке методом ЯМР ВМУ спектроскопии.....	24
1.5 Кислотные свойства молекулярных сит SAPO-n.....	27
1.6 Гидротермальные синтезы алюмофосфата AlPO ₄ -11 и силикоалюмофосфата SAPO-11	35
1.6.1 Источники фосфора	42
1.6.2 Источник алюминия.....	42
1.6.3 Источники кремния.....	43
1.6.4 Влияние природы и концентрации темплаты (SDA)	44
1.6.5 Влияние pH среды на свойства SAPO-11	46
1.7 Методы управления процессом внедрения атомов кремния в алюмофосфатную решетку и кислотными свойствами молекулярного сита SAPO-11	48
1.8 Механизм кристаллизации	51
1.9 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования	55
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
2.1 Методики приготовления силикоалюмофосфатных гелей для синтеза SAPO-11	58
2.1.1 Методика приготовления гелей с использованием различных источников алюминия	58

2.1.2 Методика приготовления гелей с различными вариантами смешения исходных веществ	59
2.1.3 Методика приготовления гелей при исследовании влияния стадии старения.....	61
2.2 Методики синтеза промежуточных фаз.....	62
2.3 Методики кристаллизации молекулярных сит SAPO-11	63
2.4 Методы анализа материалов	63
2.5 Методика исследования каталитических свойств синтезированных образцов молекулярного сита SAPO-11 в изомеризации циклогексаноноксима в капролактам	66
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11	67
3.1 Влияние физико-химических свойств источников алюминия на характеристики реакционных гелей и продукты их кристаллизации	67
3.2 Изучение порядка смешения исходных реагентов на характеристики молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия	79
3.3 Влияние температуры старения силикоалюмофосфатных гелей на их свойства и продуктов последующей кристаллизации.....	87
3.4 Влияние физико-химических свойств силикоалюмофосфатных промежуточных фаз на характеристики формирующихся молекулярных сит SAPO-11	95
3.5 Изучение каталитических свойств полученных образцов силикоалюмофосфатов в изомеризации циклогексаноноксима в капролактам...	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
ВЫВОДЫ	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние 30 лет в качестве кислотных катализаторов все чаще применяют силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-n. Среди них особый интерес представляет молекулярное сито SAPO-11, которое характеризуется Бренстедовскими кислотными центрами умеренной силы и одномерной канальной структурой со средним размером пор $\sim 5\text{\AA}$. Кatalитические системы на основе молекулярного сита SAPO-11 являются одними из наиболее селективных для изомеризации циклогексаноноксима в капролактам, гидроизомеризации н-парафинов C_{16+} и изомеризации н-бутена в изобутилен.

Из анализа литературных данных, посвященных изучению процесса кристаллизации молекулярного сита SAPO-11, следует, что в настоящее время достигнуты определенные успехи в управлении морфологией, дисперсностью и кислотными свойствами его кристаллов. Показано, что морфология и дисперсность кристаллов молекулярного сита SAPO-11 определяется многими факторами, в том числе, физико-химическими характеристиками формирующихся при его синтезе силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз. Можно предположить, что эти характеристики должны зависеть, в том числе, от порядка смешения исходных реагентов, реакционной способности используемого для их приготовления соединения алюминия и температуры старения реакционной смеси. Необходимо отметить, что в литературе мало информации по указанным вопросам. Поэтому актуальны исследования, которые посвящены установлению влияния порядка смешения исходных реагентов, свойств используемого для приготовления соединения алюминия и температуры старения реакционной смеси на физико-химические характеристики алюмофосфатных гелей и промежуточных фаз, а также формирующегося при их кристаллизации молекулярного сита SAPO-11.

На различных этапах работа выполнялась в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (АААА-А19-

119022290006-2 «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов», 2019-2021), а также в рамках грантов РФФИ 18-33-00077 мол_а (Мой первый грант) «Гранулированные силикоалюмофосфаты SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для процессов производства арктического и зимнего дизельного топлива» (2018-2019 гг.) и РНФ № 18-73-00007 («Проведение инициативных исследований молодыми учеными») «Высокоселективная газофазная изомеризация циклогексаноноксима на иерархическом цеолите SAPO-11 с одиночным внедрением кремния – путь к экологически безопасной и ресурсосберегающей технологии производства капролактама» (2018-2020 гг.)

Степень разработанности темы. Синтезу молекулярного сита SAPO-11 посвящено значительное количество работ, однако вопросы образования и старения алюмофосфатных гелей, тех или иных промежуточных фаз, а также управления процессом формирования иерархической пористой структуры упомянутого выше цеолита без применения модификаторов роста кристаллов, ПАВ и различных постсинтетических обработок практически не изучены.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и катализических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и пункту 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в катализических процессах» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Цель работы. Выяснение влияния порядка смешения используемых при синтезе реагентов, химической природы соединений алюминия (изопропоксид алюминия и бемит) и температуры старения реакционной смеси на физико-

химические характеристики формирующихся силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз, разработка на основе полученных результатов способов управления, кислотными, текстурными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11.

Задачи исследования. Для достижения сформулированной цели решали следующие наиболее важные задачи:

- изучить влияние природы источника алюминия (бемит и изопропоксид алюминия) на фазовый состав, химическое состояние компонентов и микроструктуру силикоалюмофосфатных гелей, синтезированных из реакционной смеси с мольным соотношением $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$;
- установить влияние последовательности смешения реагентов при приготовлении реакционной смеси с использованием в качестве источника алюминия его изопропоксида на физико-химические характеристики формирующихся реакционных гелей и молекулярного сита SAPO-11;
- исследовать влияние температуры обработки реакционных гелей в диапазоне от 25 до 140 °C на фазовые превращения, происходящих в них;
- выявить взаимосвязь между типом промежуточной фазы, сформированной на стадии термобработки геля, и физико-химическими характеристиками кристаллов молекулярного сита SAPO-11;
- разработать способы управления морфологией и размерами кристаллов, а также текстурными характеристиками молекулярного сита SAPO-11, основанные на кристаллизации предварительно синтезированных промежуточных фаз;
- изучить каталитические свойства синтезированных образца SAPO-11 с различной морфологией, размерами кристаллов и текстурными свойствами в реакции парафазной изомеризации циклогексаноноксима в ε-капролактам и установить корреляцию между его структурно-морфологическими особенностями и каталитическими свойствами.

Научная новизна. Впервые установлено влияние bemита и изопропоксида алюминия, а также температуры и продолжительности стадии старения реакционной смеси с мольным соотношением компонентов:

$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$ на химический и фазовый состав образующихся силикоалюмофосфатных гелей, промежуточных фаз и физико-химические характеристики продуктов их последующей кристаллизации. На основании полученных результатов предложены новые способы управления морфологией, размерами кристаллов и свойствами вторичной пористой структуры формирующихся сростков кристаллов молекулярного сита SAPO-11, основанные на регулировании физико-химических характеристик реакционных гелей и промежуточных фаз без использования органических теплатов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость заключается в том, что получены новые сведения:

- о химическом и фазовом составах силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз в зависимости от свойств используемого соединения алюминия и условий их старения;
- о механизме кристаллизации гелей и промежуточных фаз в молекулярные сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Практическая значимость заключается в том, что разработан способ приготовления высокодисперсного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой без использования органических темплатов, на основе которого можно перейти к разработке отечественной технологии получения капролактама из циклогексаноноксима.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований, выполняемых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу литературы в области приготовления, исследовании и применении материалов на основе молекулярного сита SAPO-11, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, применении современных физико-химических методов исследования образцов (РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al ^{31}P , Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2), сопоставлении экспериментальных результатов с данными других исследователей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Химический и фазовый составы реакционных гелей, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия бемита или изопропоксида алюминия, золя SiO_2 , водного раствора фосфорной кислоты и темплата (ди-н-пропиламин - DPA) из реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.5\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$.

2. Влияние порядка смешения исходных компонентов при приготовлении указанной выше реакционной смеси на химический и фазовый состав реакционных гелей, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия, золя SiO_2 , водного раствора фосфорной кислоты и темплата (DPA).

3. Влияние температуры старения реакционной смеси на химический и фазовый состав формирующихся силикоалюмофосфатных гелей.

4. Физико-химические характеристики промежуточных фаз, формирующихся при кристаллизации полученных силикоалюмофосфатных гелей.

5. Влияние физико-химических свойств реакционных гелей и промежуточных фаз на характеристики вторичной пористой структуры формирующихся сростков кристаллов молекулярного сита SAPO-11.

6. Каталитические свойства полученных образцов SAPO-11 в парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактам.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов (РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al , ^{31}P , Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2), реализованных на высокотехнологичных приборах с новейшим программным обеспечением. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитсодержащих материалов и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, а также обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018 г.), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists « Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (г. Новосибирск, 2018 г.), XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (г. Москва, 2018 г.), IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2018 г.), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) (г. Иваново, 2018 г.).

Личный вклад автора заключается в изучении и обобщении литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, активном участии в оформлении публикаций и диссертационной работы.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также тезисы 6 докладов на научных конференциях различного уровня.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы (148 наименований). Текст содержит 52 рисунка, 20 таблиц.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОФОСФАТНЫХ И СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ AEL

1.1 Алюмофосфатные молекулярные сита AlPO_{4-n}

Алюмофосфаты представляют собой широкий класс кристаллических материалов, охватывающий множество природных и синтетических структур [1]. В большинстве хорошо изученных алюмофосфатов стехиометрическое соотношение атомов алюминия и фосфора (Al:P) обычно составляет 1:1. Безводные алюмофосфаты принято описывать общей формулой AlPO₄. Кристаллические алюмофосфаты AlPO₄ относятся к непористым материалам.

Пионерские работы С.Т. Уилсона и коллег в 1982 году ознаменовали открытие принципиально нового класса кристаллических микропористых материалов – алюмофосфатных (AlPO_{4-n}) и силикоалюмофосфатных (SAPO-n) молекулярных сит [2,3]. Это достижение, сделанное исследователями компании Union Carbide, существенно расширило горизонты цеолитной науки и гетерогенного катализа. Обозначение AlPO_{4-n} отражает брутто-формулу соединения (AlPO₄) и идентификационный номер конкретной структуры (n).

Ключевой особенностью структуры AlPO_{4-n} является строгое трехмерное чередование тетраэдрических катионов Al³⁺ и P⁵⁺, связанных вершинами через общие атомы кислорода (O²⁻) с образованием мостиковых связей Al–O–P (Рисунок 1.1). Такое упорядоченное чередование, аналогичное правилу Лёвенштейна для алюмосиликатных цеолитов (запрещающему связи Al–O–Al), приводит к формированию электронейтральной кристаллической решетки. Электростатическая нейтральность достигается за счет сбалансированности суммарного положительного заряда катионов (+3 для Al³⁺ и +5 для P⁵⁺) и суммарного отрицательного заряда анионов O²⁻ (-2 * 4 = -8 на формульную единицу AlPO₄) [4].

К настоящему времени синтезировано и охарактеризовано свыше 50 различных структур как $\text{AlPO}_4\text{-n}$, так и их кремнийсодержащих производных SAPO- n . Международная цеолитная ассоциация (IZA) присваивает уникальные трехбуквенные коды, структурам всех микропористых материалов, включая цеолиты, алюмофосфаты и силикоалюмофосфаты. Например, структура $\text{AlPO}_4\text{-11}$ обозначается кодом AEL (Aluminophosphate Eleven), а $\text{AlPO}_4\text{-41}$ – кодом AFO (Aluminophosphate Forty-one).

Многие структуры $\text{AlPO}_4\text{-n}$ имеют прямые топологические аналоги среди цеолитов. Так, $\text{AlPO}_4\text{-42}$ (LTA) изоструктен цеолиту A, $\text{AlPO}_4\text{-34}$ (CHA) – цеолиту шабазитового типа, а $\text{AlPO}_4\text{-37}$ (FAU) – цеолитам X и Y [5,6]. Это структурное родство имеет фундаментальное значение, поскольку открывает возможности для предсказания свойств и потенциальных областей применения новых алюмофосфатных фаз на основе знаний о соответствующих цеолитах.

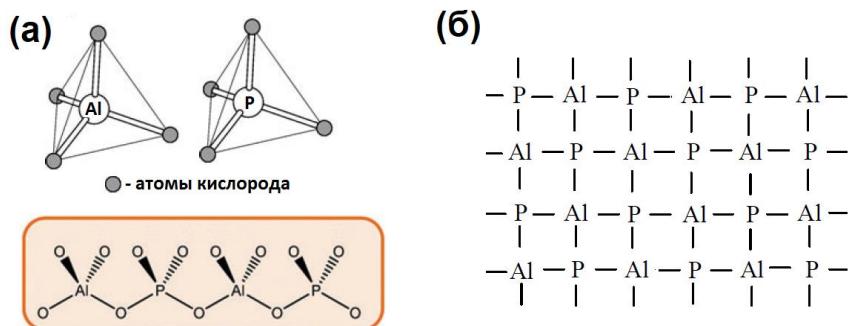


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура $\text{AlPO}_4\text{-n}$: (а) – тетраэдры, формирующие структуру; (б) – участок кристаллической решетки $\text{AlPO}_4\text{-n}$

Структурное разнообразие семейства $\text{AlPO}_4\text{-n}$ проявляется в широком спектре геометрических и топологических характеристик микропористых систем, что имеет ключевое значение для их катализических и адсорбционных свойств. Критическими параметрами здесь выступают: эффективный размер пор, определяемый размером входных окон, формируемых Т-атомными кольцами, и

топология системы микропористых каналов (одномерная (1D), двумерная (2D) или трехмерная (3D)).

Эффективный диаметр пор AlPO₄-п охватывает значительный диапазон – от ультрамикропор ($\sim 3.0 \text{ \AA}$) до сверхшироких пор ($> 12.0 \text{ \AA}$), достигая, например, 12.7 \AA в некоторых структурах [5,6]. Размер поры диктуется количеством Т-атомов (Al, P) в кольце, формирующим входное окно. В семействе AlPO₄-п представлены структуры с кольцами от 6-членных (6R) до экстраординарных 18-членных (18R) (Таблица 1.1).

Согласно классификации Международной цеолитной ассоциации (IZA), основанной на эффективном диаметре пор, материалы AlPO₄-п подразделяются на четыре категории:

- Узкопористые (Small Pore): 3 - 4 \AA (характерны для 6R и некоторых 8R колец, напр. AlPO₄-17 (ERI))
- Среднепористые (Medium Pore): 4 - 6 \AA (8R кольца, напр. AlPO₄-11 (AEL))
- Широкопористые (Large Pore): 6 - 8 \AA (12R кольца, напр. AlPO₄-5 (AFI))
- Сверхширокопористые (Extra-Large Pore): $> 8 \text{ \AA}$ (14R, 18R кольца, напр. AlPO₄-8 (AET))

Не менее важной характеристикой является размерность поровой системы:

- Одномерные системы (1D): Прямые или зигзагообразные каналы, не соединенные поперечными порами (напр., AlPO₄-5 (AFI), AlPO₄-11 (AEL), AlPO₄-41 (AFO)). *Примечание: для AlPO₄-5 (AFI) каналы строго параллельны, но их размер (12R) делает его широкопористым 1D материалом. *

- Двумерные системы (2D): Два пересекающихся набора каналов, лежащих в одной плоскости (напр., AlPO₄-40 (AFR), AlPO₄-57 (демонстрирует 2D систему)).

- Трехмерные системы (3D): Три или более взаимопересекающихся набора каналов, образующих объемную сеть (напр., AlPO₄-18 (AEI), AlPO₄-37 (FAU), AlPO₄-50 (AFY)) (Рисунок 1.2).

Это структурное разнообразие, охватывающее широкий диапазон размеров пор и сложность их взаимосвязи, открывает уникальные возможности для селективного катализа и адсорбции молекул различного размера и формы.

Таблица 1.1 – Размер пор и размерность каналов алюмофосфатных молекулярных сит $\text{AlPO}_4\text{-n}$

Структура	$\text{AlPO}_4\text{-16}$	$\text{AlPO}_4\text{-34}$	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	$\text{AlPO}_4\text{-8}$	VPI-5
Код	AST	CHA	AEL	AFI	AET	VPI
Кольца	6R	8R	10R	12R	14R	18R
Размер пор, Å	3Å	3.8x3.8Å	4.0x6.5Å	7.3x7.3Å	7.9x8.7 Å	12.7x12.7 Å
Размерность каналов	0D	3D	1D	1D	1D	1D

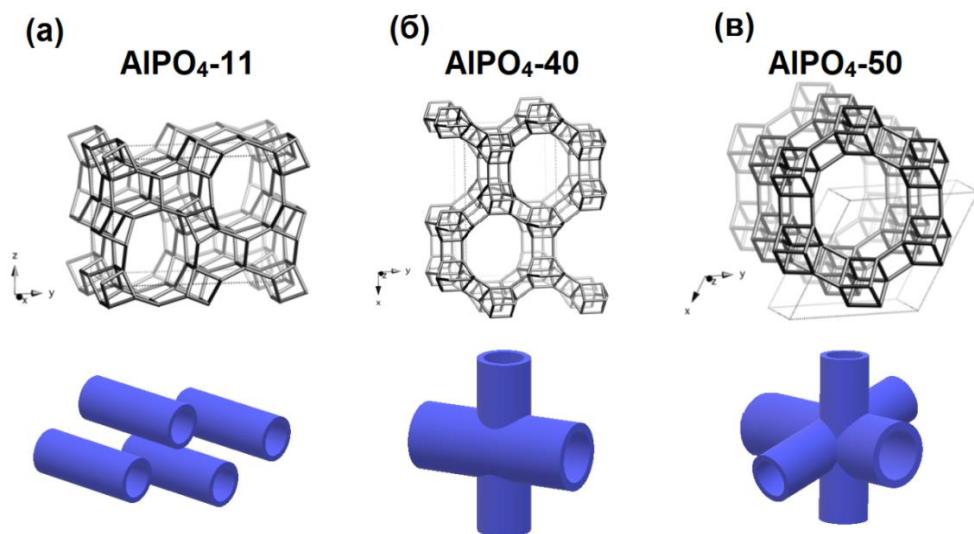


Рисунок 1.2 - Молекулярные сита $\text{AlPO}_4\text{-n}$ с различной организацией системы пор: (а) – одномерно канальная пористая система (1D) $\text{AlPO}_4\text{-11}$; (б) – двухмерно канальная пористая система (2D) $\text{AlPO}_4\text{-40}$; (в) – трехмерно канальная пористая система (3D) $\text{AlPO}_4\text{-50}$.

Кристаллизация алюмофосфатных молекулярных сит $\text{AlPO}_4\text{-n}$ во многом схожа с кристаллизацией высокомодульных цеолитов, которая предполагает обязательное использование молекул темплата (SDA - Structure Direct Agent) [7-

10]. Как правило, для синтеза AlPO₄-n в подавляющем большинстве случаев в качестве темплатов используют различные органические амины или четвертичные аммониевые катионы [9, 10]. Темплат при кристаллизации AlPO₄-n играет двойную роль – такую, как заполнение внутреннего пространства кристаллической решетки, и электростабилизацию ее заряда [9, 10]. Подбор типа темплата и в конечном итоге его содержание дает возможность контролировать pH реакционной смеси, также влияющий на формирование конкретной структуры. Например, для алюмосиликатов с низким молярным отношением Si/Al, получаемых при высоких значениях pH, часто используются неорганические темплаты – основания щелочных и щелочноземельных металлов [9]. На данный момент известно более 85 аминов и четвертичных аммонийных оснований, успешно использованных в качестве темплатов при кристаллизации AlPO₄-n, включая первичные, вторичные, третичные, циклические амины, полиамины, аминоспирты и др. Наиболее часто используемые в синтезе AlPO₄-n структурообразующие агенты приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Наиболее распространенные темплаты синтеза AlPO₄-n

Темплат	Молекулярные сита AlPO ₄ -n
DPA	AlPO ₄ -11, AlPO ₄ -31, AlPO ₄ -39, AlPO ₄ -41, AlPO ₄ -43, AlPO ₄ -46
DEA	AlPO ₄ -5, AlPO ₄ -11, AlPO ₄ -31, AlPO ₄ -41
DBA	AlPO ₄ -5, AlPO ₄ -11, AlPO ₄ -31
TEA	AlPO ₄ -5, AlPO ₄ -18, AlPO ₄ -34
Pr ₃ N	AlPO ₄ -5, AlPO ₄ -36
Quin	AlPO ₄ -16, AlPO ₄ -17, AlPO ₄ -35
TPA	AlPO ₄ -5

Условные обозначения:

DPA – ди-н-пропиламин;

Pr₃N – трипропиламин;

DEA – диэтиламин;

Quin – хинуклидин;

DBA – ди-н-бутиламин;

TPA – тетрапропиламмоний гидроксид

TEA – тетраэтиламмоний гидроксид;

Ещё одна важная роль, которую играет темплат — это стереоспецифичность, когда существует уникальное соответствие между размерами и формой используемой молекулы и сформированной кристаллической структурой, например, как катион тетраметиламмония (ТМА), используемый при кристаллизации AlPO₄-20 [10,11].

Примечательно, что различные темплатные агенты способны индуцировать образование идентичных кристаллических структур AlPO_{4-n}. Например, с использованием более 18 различных темплатов можно синтезировать структуру AlPO₄-5 [11-27].

Как правило, синтез AlPO_{4-n} сводится к приготовлению исходной реакционной смеси заданного состава, путем смешения источника алюминия, фосфора, воды и темплата. После смешения всех компонентов реакционной смеси подвергается кристаллизации в интервале температур от 100 до 200 °C. В зависимости от природы используемых исходных реагентов pH реакционной смеси может варьироваться от 3 до 10 [7-28]. При pH меньше 3 кристаллизация идет с формированием непористых алюмофосфатов, при pH больше 10 – с низким выходом конечного продукта.

Выбор прекурсоров для синтеза AlPO_{4-n} является критическим фактором, определяющим фазовую чистоту, морфологию и свойства конечного материала. Доминирующими источниками фосфора и алюминия, согласно обширному анализу литературы, выступают:

Источник фосфора: Ортофосфорная кислота (H₃PO₄, 85 % водный раствор) служит практически универсальным прекурсором, используемым в подавляющем большинстве (>90 %) синтетических протоколов [2, 28]. Ее преимущества включают доступность, хорошую растворимость и предсказуемую ступенчатую полимеризацию в щелочной среде, что способствует формированию желаемых алюмофосфатных гелей.

Источники алюминия: наибольшее распространение получили:

- Бемит (γ -AlOOH) и псевдобемит (AlOOH·xH₂O) – отличаются высокой реакционной способностью в кислых условиях благодаря аморфной или

низкокристаллической природе и высокой удельной поверхности. (Пояснение: псевдобемит часто менее упорядочен, чем бемит, но оба являются активными гидроксидами).

- Алюминий изопропоксид ($\text{Al}(\text{O}-\text{iPr})_3$): органо-металлический прекурсор, гидролизующийся *in situ* с образованием высокореакционноспособных гидроксидов/оксигидроксидов алюминия. Обеспечивает высокую чистоту синтезируемого продукта, но более чувствителен к условиям гидролиза и дороже минеральных аналогов.

Ключевым аспектом является существенно различающаяся реакционная способность источников алюминия и, как следствие, кинетика их растворения. Взаимодействие с H_3PO_4 приводит к образованию первичных алюмофосфатных гелей с кардинально различными характеристиками: стехиометрией Al/P, степенью полимеризации фосфатных анионов, размером и агрегацией частиц, а также текстурой (пористость, удельная поверхность). Эти различия напрямую влияют на последующую кристаллизацию целевой фазы $\text{AlPO}_4\text{-n}$.

Крайне важным требованием является высокая химическая чистота прекурсоров. Даже следовые количества катионов щелочных (Na^+ , K^+) или щелочноземельных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) металлов, а также посторонних анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) действуют как минерализующие агенты. Они ингибируют образование микропористых фаз $\text{AlPO}_4\text{-n}$, сдвигая равновесие кристаллизации в сторону плотных, непористых тридимитоподобных или кристобалитоподобных фаз AlPO_4 [2, 28-30].

Несмотря на доминирующую роль классического гидротермального синтеза, интенсивно развиваются альтернативные стратегии кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-n}$, направленные на преодоление его ограничений (длительность процесса, контроль морфологии, энергозатратность) и открытие новых фаз. К числу наиболее перспективных подходов относятся:

- Ионотермический синтез [31], при котором используются ионные жидкости одновременно как растворитель и структурообразующий агент (SDA). Позволяет работать при атмосферном давлении и открывает доступ к новым

структурам благодаря уникальным свойствам ионных жидкостей (низкая летучесть, широкий диапазон катион-анионных комбинаций).

- Аминотермический синтез [32]: в качестве среды и SDA применяются жидкие амины. Синтез протекает при более низких температурах, чем гидротермальный, и может давать материалы с измененной морфологией.
- Сольвотермический синтез (не "безводный") [33], при котором используются неводные растворители (полиэтиленгликоли - ДЭГ, ТЭГ, ТэтЭГ; бутан-1,4-диол) вместо воды, но с теми же SDA, что и в гидротермальном синтезе. Изменение растворителя влияет на кинетику кристаллизации, размер кристаллов и их агрегацию.
- "Сухая конверсия геля" (Dry Gel Conversion, DGC) [34]: Разновидность парофазной кристаллизации. Гель помещается в автоклав без прямого контакта с жидкой водой; кристаллизация инициируется паром SDA/H₂O при повышенной температуре. Позволяет получать мелкокристаллические продукты с высоким выходом и снижает расход SDA.
- Микроволновая кристаллизация [35] – применение микроволнового излучения для нагрева реакционной смеси обеспечивает экстремально быстрое и объемное нагревание, приводящее к значительному сокращению времени синтеза (минуты/часы против дней), улучшенному контролю за размером кристаллов (часто наноразмерные) и повышению однородности продукта. Этот метод представляет особый интерес для данной работы в контексте синтеза SAPO-11.

Огромное структурное разнообразие семейства AlPO₄-n/SAPO-n делает детальный разбор синтеза всех известных типов нецелесообразным в рамках данного исследования. Поэтому фокус последующего изложения будет сосредоточен на структуре AEL (AlPO₄-11) и ее производных SAPO-11, представляющих значительный интерес для каталитических превращений, в частности, процессов изомеризации и гидрокрекинга углеводородов. Будут детально рассмотрены ключевые аспекты их синтеза, структурные особенности и функциональные свойства.

1.2 Структура алюмофосфата AlPO₄-11 и силикоалюмофосфата SAPO-11

Кристаллическая структура микропористых алюмофосфата AlPO₄-11 и силикоалюмофосфата SAPO-11, согласно международному союзу теоретической и прикладной химии (IUPAC) и международной цеолитной ассоциации (IZA), отнесена к структурному коду AEL [5,6]. Тетраэдры TO₄ (AlO₄, PO₄ и SiO₄) являются основными строительными элементами этих материалов (Рисунок 1.3а). Тетраэдры соединяются между собой через общие атомы кислорода, формируя трехмерную структуру AlPO₄-11 или SAPO-11. В силикоалюмофосфате, в отличие от алюмофосфата, дополнительные тетраэдры SiO₄ могут быть связаны как с AlO₄, так и с соседними тетраэдрами SiO₄. Однако связь между тетраэдрами SiO₄ и PO₄ не допускается.

Структура AEL также может быть построена из вторичных строительных единиц (SBU's) **4-1**, **10** или из составных строительных единиц (CBU's) *afi*, *bog*, а также из “цепочек” *nsc*, предложенных IZA (Рисунок 1.3б,в,г).

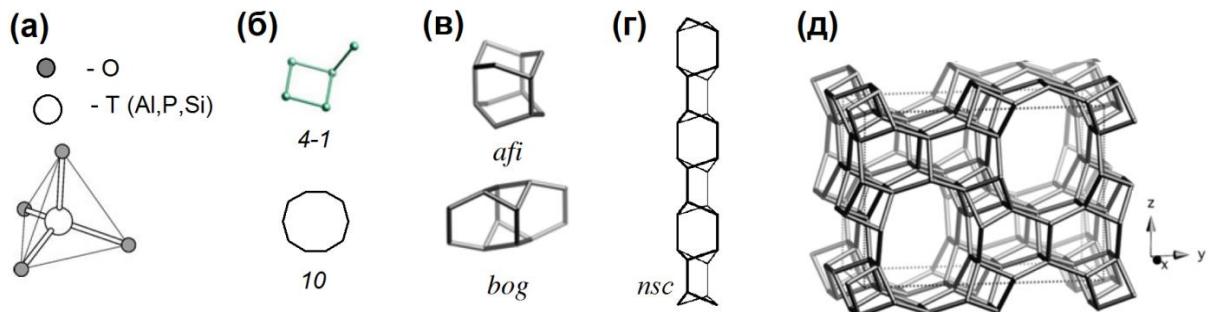


Рисунок 1.3 – Структурные единицы, формирующие решетку AEL:
 (а) – первичные строительные элементы – тетраэдры TO₄ (AlO₄, PO₄, SiO₄);
 (б) – вторичные строительные элементы (SBU,s); (в) – составные строительные элементы (CBU's); (г) – цепочковые строительные элементы; (д) – элементарная ячейка решетки AEL

Исследование и установление кристаллической структуры для AlPO₄-11 и SAPO-11 проведено в работах [36-38], методами рентгеновской и нейтронной

дифракции. Элементарная ячейка для AlPO₄-11 и SAPO-11 характеризуется орторомбической сингонией с симметрией *Imma* и параметрами $a=13.534 \text{ \AA}$, $b=18.482 \text{ \AA}$, $c=8.370 \text{ \AA}$. Плотность решетки (FD) для AlPO₄-11 составляет 19.1 T/1000\AA³.

Главной уникальной особенностью материалов типа AEL (AlPO₄-11, SAPO-11) является одномерная канальная пористая структура, сформированная из непересекающихся 10-членных каналов (10R-1D) со свободной апертурой $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ (Рисунок 1.4). По размеру каналов данные материалы относятся к среднепористым цеолитам ($\sim 5 \text{ \AA}$) [5,6].

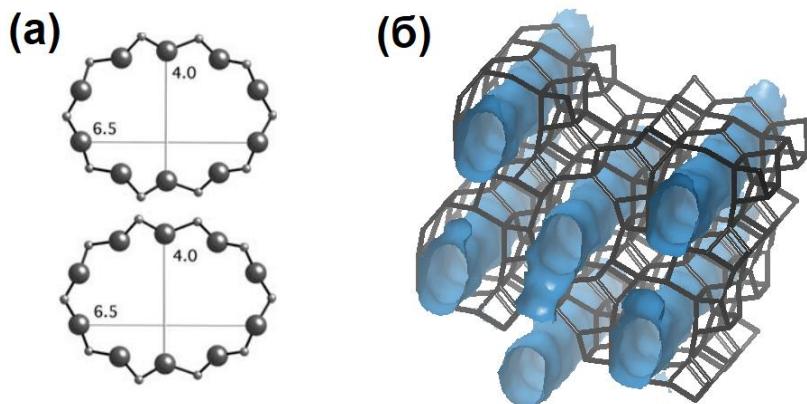


Рисунок 1.4 – Пористая структура AlPO₄-11 и SAPO-11: (а) – 10-членные входные окна; (б) – одномерные каналы

1.3 Механизм замещения гетероатомами атомов Al и P в алюмофосфатной решетке молекулярных сит

Открытие алюмофосфатных молекулярных сит (AlPO-n), обладающих уникальными структурными типами, отсутствующими в цеолитном семействе, стимулировало интенсивные исследования по разработке на их основе новых катализических систем и адсорбентов [39-42]. Однако ключевой характеристикой каркасов AlPO₄-n является их электронейтральность, обусловленная строгим чередованием тетраэдров AlO₄ и PO₄, что исключает наличие выраженных

кислотных или основных центров, необходимых для многих каталитических процессов. Для преодоления этого фундаментального ограничения E.M. Flanigen и соавт. в своих пионерских работах [8,28] предложили стратегию изоморфного замещения элементов в каркасе AlPO_4 -н атомами с валентностью, отличной от III (Al, Ga) и V (P). Эта концепция целенаправленной модификации решетки привела к синтезу обширного класса материалов, включающего металлоксодержащие алюмофосфаты (MeAPO -н, где Me = Mg, Mn, Fe, Co, Zn и др.) и, что особенно важно для настоящего исследования, силикоалюмофосфаты (SAPO-н). Последующее всестороннее изучение этих материалов с использованием комплекса физико-химических методов, таких как твердотельная спектроскопия ЯМР высокого разрешения (^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P), РФЭС (XPS), УФ-ДО (DR UV-Vis) и EXAFS-спектроскопия, надежно подтвердило успешное изоморфное включение гетероатомов в алюмофосфатный каркас и позволило установить детали их локального окружения [39-42].

Для получения силикоалюмофосфата необходимо в алюмофосфатной решетке заместить атомы Al и P атомами Si. Следует отметить, что образование химической связи Si-O-P энергетически маловероятно [43] и не наблюдалось экспериментально. Существует несколько механизмов замещения **SM** (Substitution Mechanism) [43]:

Механизм замещения SM1, означающий замещение атома Al атомом Si (Рисунок 1.5а) с формированием положительного заряда на атоме кислорода.

Механизм замещения SM2, при котором происходит замена одного атома P на один атом Si, при этом на мостиковом атоме кислорода формируется отрицательный заряд (Рисунок 1.5б), что способствует формированию бренстедовского кислотного центра (БКЦ). Важно отметить, что именно эта локализация атома кремния наиболее предпочтительна для образования максимально возможного количества БКЦ. При ее реализации каждый атом кремния будет давать один кислотный центр. Как правило, локализация атомов Si по указанному механизму для большинства SAPO-н преобладает при низком его содержании [39-42].

Механизм замещения SM3, в котором происходит замена пары атомов Al и P на пару атомов Si (Рисунок 1.5в). При таком типе замещения, изменение общего заряда решетки не происходит, что означает отсутствие кислотных центров. Следует обратить внимание, что при SM3 замещении неизбежно происходит образование связей P-O-Si, что, как отмечалось ранее, маловероятно для данных систем.

Механизм замещения SM2 + SM3. При более высоких концентрациях кремния в синтезе SAPO-n наряду с механизмом SM2 активируется механизм SM3 (Substitution Mechanism 3). В этом механизме атом кремния замещает атом алюминия (Al^{3+}), что приводит к образованию связей P-O-Si и созданию положительного заряда на каркасе, компенсируемого внекаркасным катионом. Комбинированное действие механизмов SM2 и SM3 (часто обозначаемое как SM2+SM3) позволяет минимизировать нежелательные структурные напряжения и электростатические дисбалансы. В результате такой совместной подстановки в каркасе SAPO формируются дискретные силикатные домены (островки), структура которых может варьироваться от небольших кластеров до протяженных областей, приближающихся по составу к SiO_2 (Рисунок 1.5г). Экспериментально и теоретически установлено, что минимальный стабильный силикатный домен, не содержащий связей P-O-Si, состоит из пяти атомов кремния: три атома замещают фосфор по SM2, а два атома – алюминий по SM3. Соотношение частоты протекания механизмов SM2 и SM3 в синтезе непосредственно определяет размер, структуру и химический состав формирующихся силикатных областей. Ключевым следствием роста размеров этих доменов является снижение числа связей Al-O-Si на границе раздела между силикатным доменом и алюмофосфатной матрицей. Поскольку бренстедовская кислотность SAPO-n в первую очередь генерируется на таких границах (протонами, компенсирующими отрицательный заряд каркаса у атомов Si, связанных с Al через кислородные мостики), наблюдаемое уменьшение плотности связей Al-O-Si закономерно приводит к снижению концентрации кислотных центров. Более того,

экспериментальные данные указывают на обратную зависимость между размером силикатных доменов и общей кислотностью материала [39-42].

Важно отметить, что доля вклада механизмов SM2 и SM3 влияет не только на концентрацию кислотных центров, но и на их силу. То, какова будет доля механизмов SM2 и SM3, зависит от многих факторов: содержания Si в исходной смеси, природы органического темплата, соотношения SDA/Al₂O₃, pH реакционной среды, температуры и продолжительности кристаллизации. Для большинства молекулярных сит SAPO-n первые атомы кремния внедряются в соответствии с механизмом SM2 [39-42].

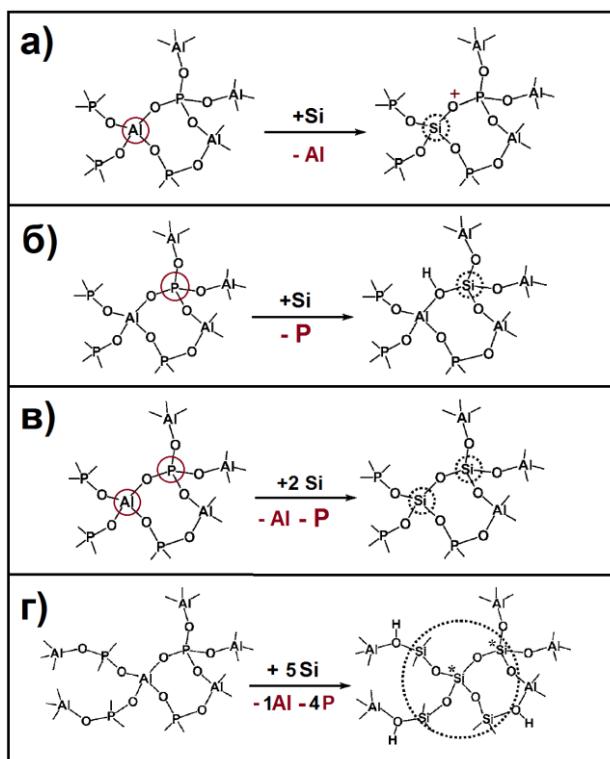


Рисунок 1.5 – Механизм замещения атомами кремния атомов Al и P в алюмофосфатной решетке: а) – SM1; б) – SM2; в) – SM3; г) – SM2 + SM3

Опираясь на механизм изоморфного замещения, Martens и его соавторы [43, 44] разработали концептуальную модель гетерогенного распределения атомов кремния в решетке силикоалюмофосфатных молекулярных сит. Данная модель постулирует, что каркас SAPO-n представляет собой мозаичную структуру,

состоящую из нескольких доменов различного химического состава (Рисунок 1.6):

- **AlPO₄-домены:** Участки чистого алюмофосфатного каркаса, полностью свободные от кремния.
- **SAPO-домены:** Области с гомогенным распределением атомов кремния в решетке алюмофосфата.
- **Алюмосиликатные (AS) домены:** Участки, лишенные атомов фосфора и по своей структуре близкие к цеолитам.
- **Силикатные (SiO₂) домены:** Локализованные «островки», состоящие преимущественно из диоксида кремния.

Кристаллохимический анализ этих систем позволяет выделить два принципиально различных типа структурных образований, определяющих кислотные свойства материала.

В SAPO-доменах каждый атом кремния, замещающий атом фосфора, находится в тетраэдрическом окружении Si(4Al). Это приводит к формированию Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), представленных мостиковыми гидроксильными группами Si–(OH)–Al. Ключевой особенностью таких доменов является то, что в первой координационной сфере атома кремния находятся исключительно атомы алюминия, а во второй — преимущественно атомы фосфора.

В противоположность им, алюмосиликатные (AS) домены по своему строению аналогичны цеолитам и полностью лишены атомов фосфора. В таких структурах атомы кремния могут иметь в своей координационной сфере как атомы алюминия, так и другие атомы кремния (образуя связи Si-O-Si). Это приводит к генерации БКЦ, сопоставимых по силе с кислотными центрами в высококремнеземных цеолитах.

На границах сопряжения (interfaces) между SAPO- и AS-доменами формируются переходные области. В этих областях вторая координационная сфера атомов кремния включает одновременно атомы фосфора, алюминия и

кремния. Такое смешанное окружение генерирует БКЦ с промежуточной кислотной силой.

Таким образом, гетерогенность распределения кремния в каркасе SAPO-n является первопричиной возникновения спектра кислотных центров, различающихся по своей силе. Это, в свою очередь, напрямую определяет каталитическую активность и селективность данных материалов. Соотношение доменов разного типа и, следовательно, распределение кислотных центров по силе, критически зависит не только от топологии каркаса (например, AEL для SAPO-11), но и от конкретных условий синтеза молекулярного сита.

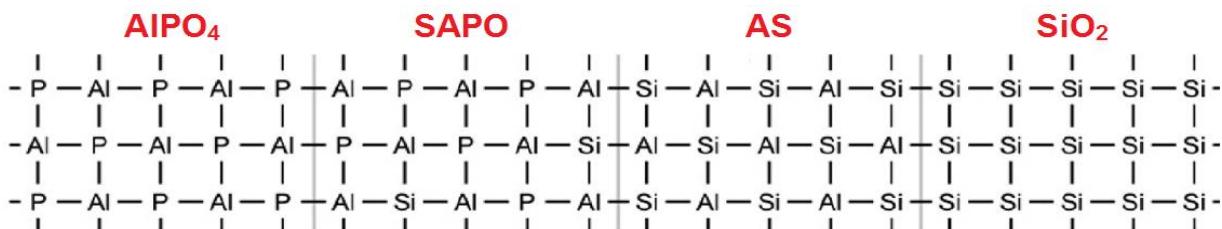


Рисунок 1.6 – Топологическая модель распределения атомов кремния в решетке SAPO-n молекулярных сит

1.4 Изучение локализации атомов Al, P и Si в алюмофосфатной решетке методом ЯМР ВМУ спектроскопии

Структура идеального кристаллического алюмофосфата ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) предполагает строгое чередование тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$ и $[\text{PO}_4]^{+}$, что формирует исключительно тетраэдрические координационные окружения $\text{Al}(4\text{P})$ и $\text{P}(4\text{Al})$. Следовательно, в спектрах ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ЯМР ВМУ) на ядрах ^{27}Al и ^{31}P для такого бездефектного материала должен наблюдаться только один узкий сигнал для каждого из ядер.

В соответствии с теоретическими ожиданиями, многочисленные исследования [45-59] показывают, что в спектрах ^{27}Al ЯМР ВМУ доминирует интенсивный резонансный сигнал в области 35–40 м.д. (ppm), который

однозначно приписывается атомам алюминия в тетраэдрической координации (Al(IV) или Al(4P)). Появление дополнительных сигналов меньшей интенсивности, как правило, в области 0–15 м.д., свидетельствует о присутствии атомов алюминия в октаэдрической координации (Al(VI)). Такие центры могут возникать по нескольким причинам:

- а) наличие непрореагировавшего прекурсора или аморфных примесей;
- б) обратимая гидратация каркаса, приводящая к увеличению координационного числа некоторых атомов алюминия с 4 до 6 (Рисунок 1.7).

Аналогичная картина наблюдается в спектрах ^{31}P ЯМР ВМУ. Основной сигнал в области ~ -29 млн.д. соответствует атомам фосфора, координированным четырьмя атомами алюминия (конфигурация $\text{P}(4\text{Al})$) (Рисунок 1.7). Дополнительные резонансы, появляющиеся в более слабом поле (от -17 до -22 млн.д.), обычно связывают с дефектами в структуре, такими как атомы фосфора, находящиеся вблизи октаэдрических центров алюминия (P-O-Al(VI)), либо терминальные гидроксильные группы (P-OH) на поверхности кристаллитов (Рисунок 1.7).

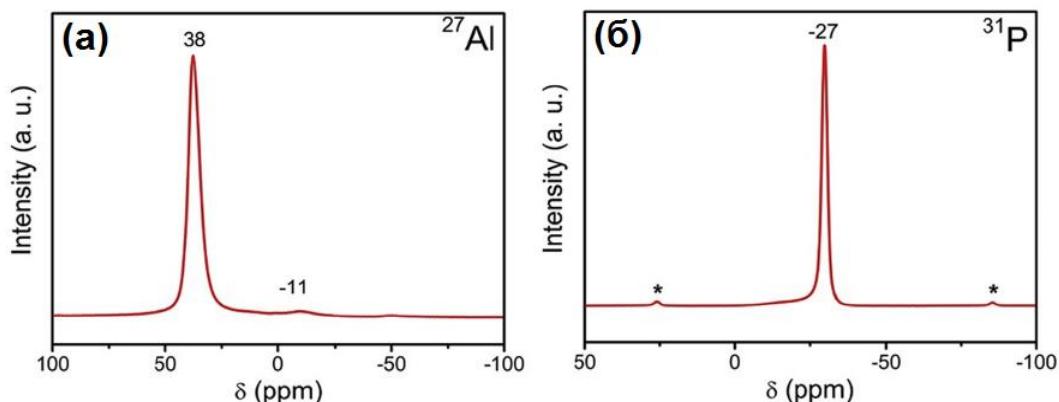


Рисунок 1.7 - Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P SAPO-11 высокой степени кристалличности, полученные в работе [82]: (а) – Спектр ^{27}Al ; (б) – Спектр ^{31}P

Ключевой особенностью спектров ЯМР для $\text{AlPO}_4\text{-n}$ и их кремний содержащих аналогов (SAPO-n) является незначительная чувствительность химических сдвигов ^{27}Al и ^{31}P к структурной топологии и

содержанию кремния. Это объясняется тем, что изоморфное замещение фосфора на кремний в каркасе не вызывает существенных изменений в локальном электронном окружении соседних атомов алюминия и фосфора, в отличие от, например, классических цеолитных систем.

Интерпретация спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ для силикоалюмофосфатов SAPO-н является общепринятой в научном сообществе [25, 29, 32, 35-42, 60]. Несмотря на возможное перекрытие сигналов от атомов кремния, встроенных в каркас, и внекаркасных аморфных фаз диоксида кремния, декомпозиция спектров позволяет надежно идентифицировать различные координационные состояния кремния.

Вид спектра ^{29}Si ЯМР и распределение сигналов напрямую зависят от общего содержания кремния в материале. При декомпозиции спектров можно выделить несколько характерных областей, каждая из которых соответствует определенному локальному окружению атомов кремния:

1. Изолированные атомы кремния (механизм SM2)

Сигнал в области $-89\ldots-92$ м.д. (ppm): Этот резонанс является ключевым. Его наличие — прямое доказательство успешного изоморфного замещения фосфора кремнием по механизму SM2. Он соответствует изолированным атомам кремния, которые находятся в тетраэдрическом окружении из четырех атомов алюминия ($\text{Si}(4\text{Al})$). Именно эти центры являются предшественниками Брёнстедовских кислотных центров.

2. Кремниевые «островки» и домены (механизм SM3)

Появление сигналов в более сильном поле (от -93 до -114 млн.д.) указывает на формирование кремний-кислород-кремниевых связей ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Это свидетельствует об образовании кремниевых «островков» или алюмосиликатных доменов, преимущественно по механизму SM3. Распределение этих сигналов позволяет оценить размер и структуру таких доменов:

$\text{Si}(3\text{Al}, 1\text{Si})$: $\sim -93\ldots-98$ млн.д.

$\text{Si}(2\text{Al}, 2\text{Si})$: $\sim -98\ldots-103$ млн.д.

$\text{Si}(1\text{Al}, 3\text{Si})$: $\sim -103\ldots-108$ млн.д.

$\text{Si}(0\text{Al}, 4\text{Si})$: $\sim -108 \dots -114$ млн.д. (соответствует фазе чистого SiO_2).

Таким образом, относительная интенсивность этих сигналов напрямую отражает соотношение между изолированными атомами кремния (механизм SM2) и протяженными силикатными доменами (механизм SM3) в структуре. В качестве наглядного примера на Рисунке 1.8 представлены спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ для образцов SAPO-11 полученных различными методами гидротермального синтеза [61].

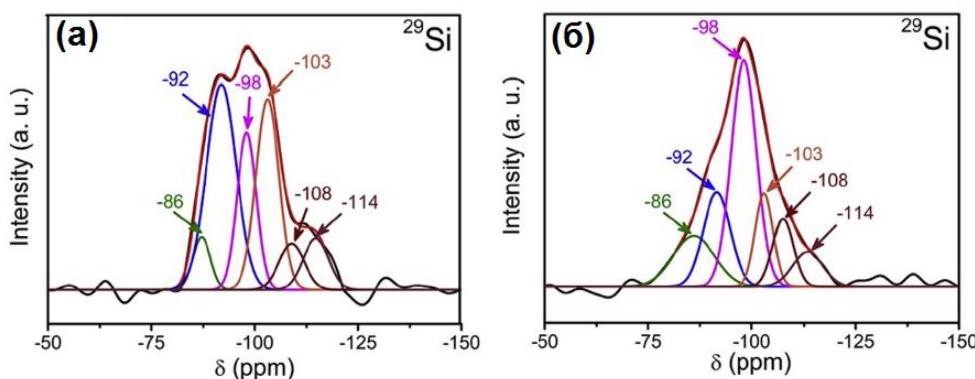


Рисунок 1.8 – Декомпозиция спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ для образцов SAPO-11, полученных при различных условиях синтеза: (а) стандартный гидротермальный синтез; (б) синтез в двухфазной системе «вода-толуол»

Следует отметить, что профиль спектра ВМУ ЯМР ^{29}Si и, как следствие, доля вклада механизма SM2 или SM2+SM3 сильно зависит от способа синтеза SAPO- n молекулярных сит.

1.5 Кислотные свойства молекулярных сит SAPO- n

В настоящее время в области кислотного катализа на цеолитных материалах под общим термином кислотность принято подразумевать как интенсивность кислотности, так и количественную плотность активных центров [62].

Молекулярные сита SAPO- n отличаются особым кислотно-основным профилем, включающим центры «умеренной» средней силы, которые слабее, чем Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) в алюмосиликатных цеолитах [63-65]. Причина формирования такого типа центров обусловлена наличием атомов

фосфора во второй координационной сфере от центрального атома кремния, которые снижают эффективный заряд на мостиковом кислороде в связях Si-O-Al и, следовательно, силу БКЦ.

В своей работе Barthomeuf с коллегами [66] разработал основные закономерности влияния на силу БКЦ окружения атомов в первой и второй координационной сфере от центрального атома Si в молекулярных ситах SAPO-n. С помощью плоских схем для представления распределения атомов Al, Si и P в SAPO (Рисунок 1.9), было показано, что окружение атомами Al, Si, и P первой и второй координационной сферы вокруг центрального атома Si управляет силой кислотного центра как через электроотрицательность атомов, так и связанность тетраэдров. Сила кислотного центра растет, если первая координационная сфера содержит больше атомов Si, а вторая содержит больше атомов P. Таким образом из этого следует вывод, что БКЦ, сформированные силикатными островками по механизму SM2+SM3, обладают большей силой, чем центры, сформированные в результате одиночного внедрения кремния по механизму SM2. При этом, чем больше размер силикатного островка, тем больше сила БКЦ. На основе предложенного подхода авторами работы также была предложена корреляция между силой кислотного центра и сдвигом в спектре ВМУ ЯМР ^{29}Si , который зависит от окружения атомов Si в первой и второй координационной сфере.

Позднее в работе Sastre [67] была исследована энергия депротонирования для различных кислотных центров. Полученные данные полностью подтвердили модель, описанную в работе [66]. Таким образом, сила кислотных центров, сформированных на границе силикатных островков, выше, чем при атомах кремния, внедренных по механизму SM2.

В отличие от аллюмосиликатных цеолитов, где наблюдается практически линейная зависимость концентрации кислотных центров от содержания алюминия [62], для силикоалюмофосфатов (SAPO) эта зависимость носит сложный нелинейный характер. Причиной тому является формирование кремниевых «островков», в которых атомы кремния, находящиеся внутри домена, не способны генерировать кислотность.

Теоретические расчеты, проведенные в работе [67], позволили количественно оценить эту тенденцию. Было установлено, что эффективность генерации Брёнstedовских кислотных центров (БКЦ) на один атом кремния падает с увеличением размера силикатных островков. Так, для островков, состоящих из 5 атомов кремния, мольное отношение БКЦ/Si составляет 0.60, тогда как для более крупных кластеров из 14 атомов Si это значение снижается до 0.44. Это наглядно демонстрирует, что атомы кремния внутри крупных силикатных доменов менее эффективны в создании кислотности по сравнению с изолированными атомами или атомами на границе доменов.

Более того, соотношение конкурирующих механизмов внедрения кремния (SM2 и SM3) и, как следствие, итоговая концентрация БКЦ, существенно зависят от топологии каркаса молекулярного сита.

Например, для широкопористых SAPO-5 (топология AFI), как показали Masukawa et al. [68], преобладающим является механизм SM3, приводящий к формированию крупных кремниевых доменов, в то время как лишь малая часть атомов кремния встраивается по механизму SM2 с образованием БКЦ. Этот вывод подтверждается данными Tapp et al. [29], которые показали, что близкое к стехиометрическому соотношение БКЦ/Si ≈ 1 в SAPO-5 достигается лишь при ультранизком содержании кремния (атомное отношение Si/(Al+P+Si) ≤ 0.02).

Принципиально важно, что аналогичная тенденция доминирования механизма SM3 характерна и для среднепористых SAPO-11 (топология AEL), что было подтверждено в работах [29, 43] даже при низких степенях замещения. Этот факт имеет ключевое значение для понимания и целенаправленного синтеза катализаторов на основе SAPO-11 с контролируемыми кислотными свойствами.

В противоположность этому, для структурных типов SAPO-18, SAPO-34 и SAPO-37 доминирующим является механизм SM2, что обусловлено стехиометрической компенсацией образующихся отрицательных зарядов решетки молекулами темплата, как продемонстрировано в работах [39,40,42,43,54].

Отсюда можно заключить, что для SAPO-n концентрация кислотных центров не связана в значительной степени с общей концентрацией кремния, а зависит от размера и количества силикатных образований.

Для изучения природы, силы и концентрации Бренстедовских и Льюсовских кислотных центров в SAPO-n молекулярных ситах в настоящее время преимущественно применяют термопрограммируемую десорбцию аммиака (ТПД NH₃) и ИК-спектроскопию с адсорбией молекулы зонда (пиридина).

Одним из ключевых методов исследования кислотных свойств является температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃). Типичный профиль ТПД-NH₃ для SAPO-11 и материалов сравнения представлен на Рисунке 1.9.

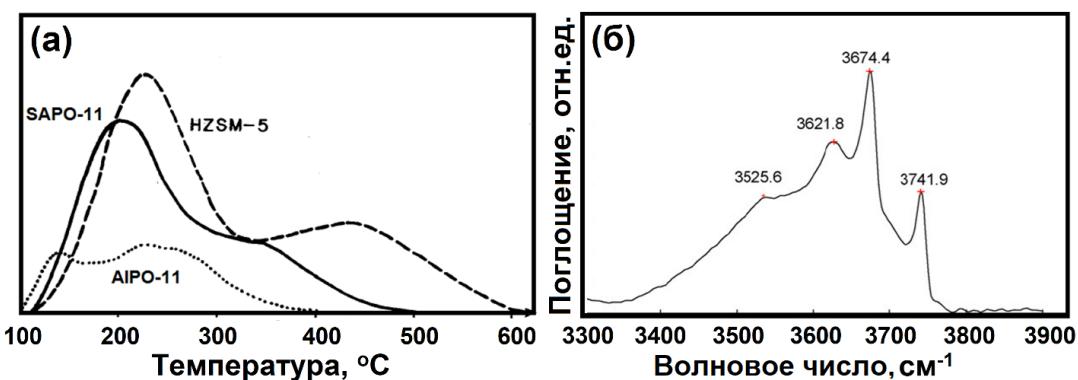


Рисунок 1.9 – Профиль ТПД NH₃ и ИК-спектр OH групп для SAPO-11:
(a) – Профили ТПД NH₃ для SAPO-11, AlPO₄-11 и ZSM-5 взятые из работы [100];
(б) - ИК спектр OH-групп в диапазоне частот 4000-3500 см⁻¹ для образца SAPO-11, взятый из работы [78]

В научной литературе [70, 78, 117, 124-127] такой профиль принято деконволюировать (математически разделять) на два основных пика. Фундаментальный принцип метода гласит: чем выше температура десорбции, тем сильнее кислотные центры. Соответственно: низкотемпературный пик (при ~180–240 °C) характеризует слабые кислотные центры; высокотемпературный пик (при ~300–370 °C) приписывается сильным Брёнстедовским кислотным центрам.

Важно отметить, что, в соответствии с более низкой силой кислотности SAPO-n, их высокотемпературный пик десорбции смещен на 100–150 °C в

область более низких температур по сравнению с классическими алюмосиликатными цеолитами [71-73].

Однако при интерпретации данных ТПД- NH_3 необходимо учитывать, что положение пика десорбции определяется не только истинной силой кислотного центра (термодинамический фактор), но и кинетическими ограничениями для диффузии молекул аммиака в микропорах (кинетический фактор).

Этот эффект отчетливо проявляется при сравнении материалов с разной топологией. Например, максимум высокотемпературной десорбции для SAPO-11 (поры $4.5 \times 6.5 \text{ \AA}$) регистрируется при температуре примерно на $30 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем для широкопористого SAPO-5 (поры 7.4 \AA) [74, 75]. Такое, на первый взгляд, противоречие объясняется более сильными диффузионными затруднениями для молекул аммиака в более узких порах SAPO-11.

Эта закономерность подтверждается и другими исследованиями [76, 77], где для узкопористых SAPO-17 и SAPO-34 (размер пор $< 4 \text{ \AA}$) максимумы десорбции наблюдались на $50\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем для среднепористых SAPO-11, SAPO-31 и SAPO-41.

Следовательно, стерические препятствия в материалах с меньшим размером пор искусственно завышают температуру десорбции. Этот факт критически важен, так как он может приводить к переоценке истинной кислотной силы материала, если анализ проводится исключительно методом ТПД- NH_3 без учета его пористой структуры.

Несмотря на широкое применение метода ТПД NH_3 в изучение кислотных свойств молекулярных сит, данный метод не позволяет идентифицировать типы кислотных центров (Бренстедовских и Льюисовских), а также их соотношения и концентрации.

ИК-спектроскопия, в том числе с адсорбией молекул зондов, в настоящее время является одним из наиболее мощных инструментов в изучении природы и концентрации кислотных центров [79-82]. В исследованиях [83-86] методом ИК-спектроскопии в области $4000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ идентифицировано пять характерных

полос поглощения, соответствующих различным типам OH-групп в структуре SAPO-n (Рисунок 1.10):

- 3800 см⁻¹ - валентные колебания Al-OH групп
- 3745 см⁻¹ - колебания терминальных Si-OH групп
- 3676 см⁻¹ - валентные колебания P-OH связей
- 3625-3630 см⁻¹ - мостиковые Si-OH-Al группы (БКЦ)
- 3520-3570 см⁻¹ - широкий сигнал от взаимодействующих с каркасом мостиковых OH-групп (также БКЦ) [84,85]

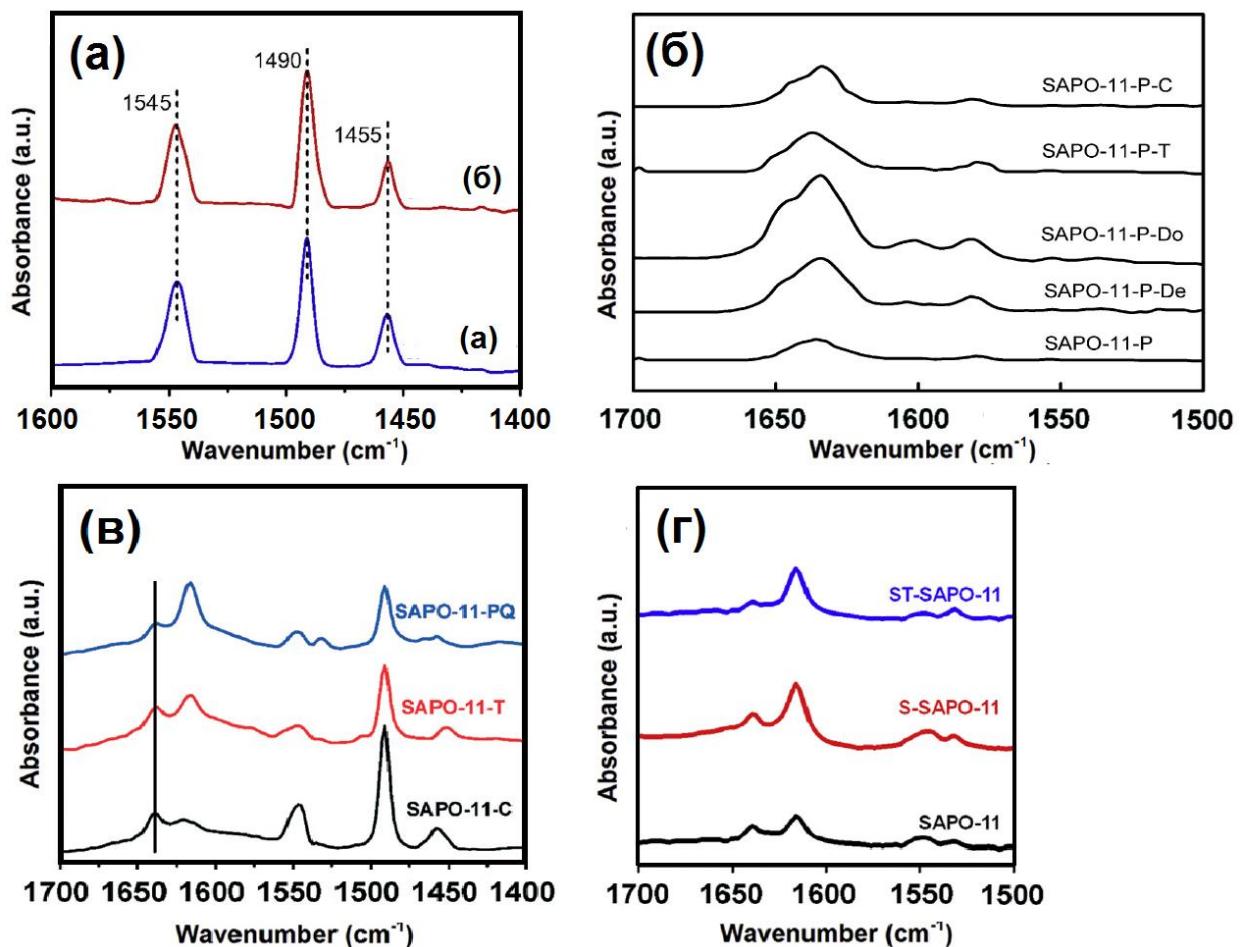


Рисунок 1.10 – ИК-спектры адсорбированного пиридина и его замещенных производных на образцах SAPO-11: (а) - ИК-спектры адсорбированного пиридина [93]; (б) – ИК-спектры адсорбированного 2,6-диметилпиридина[94]; (в) – ИК-спектры адсорбированного 2,4,6-триметилпиридина[95]; (г) – ИК-спектры адсорбированного 2,6-дигидротиопиридина [96]

Важно отметить, что интенсивность указанных полос существенно зависит от содержания кремния в образце. В частности, в работе Masukawa et al. [68] проведено систематическое исследование влияния концентрации кремния на ИК-спектры SAPO-5, продемонстрировавшее четкую корреляцию между содержанием Si и относительной интенсивностью полос, соответствующих кислотным центрам. Авторы показали, что с ростом содержания кремния интенсивность полосы поглощения при 3745 см^{-1} , характерной для Si-OH групп, возрастила. Исследования ИК-спектров гидроксильных групп выявили характерные изменения при модификации состава SAPO-материалов: с увеличением содержания кремния наблюдается рост интенсивности полос, соответствующих мостиковым Si-OH-Al группам, при одновременном уменьшении сигналов от P-OH групп. Как показано в работах [74, 75], анализ соотношения интенсивностей различных OH-полос позволяет количественно оценить вклад различных механизмов изоморфного замещения кремния, причем это соотношение существенно варьируется для разных структурных типов молекулярных сит.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия гидроксильных групп является высокочувствительным методом для сравнительной оценки силы кислотных центров в цеолитах и цеолитоподобных материалах.

Установлена четкая обратная корреляция: чем выше частота валентных колебаний ($\nu(\text{OH})$) мостиковой группы Si-(OH)-Al, тем слабее её протон-донорная способность и, следовательно, ниже сила соответствующего Брёнстедовского кислотного центра (БКЦ) [45, 46, 74, 87-89].

На основании этого принципа, данные ИК-спектроскопии позволяют построить сравнительные ряды кислотности. Например, в работах [45, 89] был представлен следующий ряд убывания силы кислотных центров:

$\text{HZSM-5} (\nu(\text{OH}) = 3610 \text{ см}^{-1}) > \text{HSAPO-5} (\nu(\text{OH}) = 3625 \text{ см}^{-1}) > \text{HSAPO-37} (\nu(\text{OH}) \approx 3640 \text{ см}^{-1}) \approx \text{HY} (\nu(\text{OH}) \approx 3640 \text{ см}^{-1})$

Таким образом, положение полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ служит надежным индикатором, отражающим влияние топологии каркаса на электронную плотность в О-Н связи и, соответственно, на кислотную силу материала.

Исследование ИК-спектроскопией ОН-групп не позволяет идентифицировать Льюисовские кислотные центры в SAPO-n. Для решения этой задачи применяют адсорбцию различных молекул зондов, таких как пиридин, ацетонитрил и СО [79-82]. В настоящее время в подавляющем большинстве работ по синтезу и катализу на SAPO-n для этих целей применяют молекулу-зонд пиридин. Причина столь широкого применения обусловлена однозначным протонированием бренстедовскими кислотными центрами. При адсорбции пиридина на БКЦ происходит его протонирование и формирование комплекса с Льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ), что приводит к появлению полосы поглощения ИК-спектроскопии при $1540\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 1.10). При адсорбции молекул пиридина на Льюисовском кислотном центре появляется полоса поглощения $1445\text{-}1460 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 1.10) [79-86,90-92]. Помимо основных полос поглощения, в ИК-спектрах наблюдается интенсивный сигнал при 1490 см^{-1} (Рисунок 1.10), который отражает комбинированный вклад как бренстедовских (БКЦ), так и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров. При неполной десорбции пиридина в спектре может дополнительно проявляться полоса в области $1440\text{-}1445 \text{ см}^{-1}$, характерная для физически адсорбированных молекул пиридина. Важно отметить, что наличие тех или иных полос и их интенсивность в спектре адсорбированного пиридина зависит как от содержания и механизма локализации атомов кремния, так и от типа кристаллической структуры молекулярного сита [79-86,90-92].

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина — это классический метод для идентификации и раздельного анализа кислотных центров Брёнстеда и Льюиса. Принцип метода основан на регистрации характеристических полос поглощения:

$\sim 1455 \text{ см}^{-1}$: соответствует молекулам пиридина, скординированным на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ).

$\sim 1545 \text{ см}^{-1}$: соответствует пиридиний-ионам (PyH^+), образовавшимся в результате протонирования пиридина на Брёнстедовских кислотных центрах (БКЦ).

В работе [91] этот метод был применен для изучения ряда цеолитоподобных материалов, и были получены следующие результаты:

$\text{AlPO}_4\text{-5}$: как и ожидалось для электронейтрального каркаса, в спектре отсутствовала полоса БКЦ (1545 см^{-1}). При этом наличие полосы при $\sim 1455 \text{ см}^{-1}$ свидетельствовало о присутствии ЛКЦ, вероятно, связанных со структурными дефектами.

SAPO-5 , SAPO-11 , SAPO-37 : в отличие от $\text{AlPO}_4\text{-5}$, эти образцы демонстрировали наличие обеих полос, что подтверждает существование в них как Брёнстедовской, так и Льюисовской кислотности.

SAPO-34 : этот материал представляет собой особый случай. Отсутствие обеих характеристических полос объясняется тем, что малый размер пор структуры СНА ($\sim 3.8 \text{ \AA}$) создает стерические препятствия для проникновения относительно крупной молекулы пиридина (кинетический диаметр $\sim 5.4 \text{ \AA}$) к внутренним активным центрам.

Авторы работы [91] также сравнили силу Льюисовских кислотных центров в доступных для пиридина образцах. На основании анализа формы и положения полосы ЛКЦ ($\sim 1455 \text{ см}^{-1}$) был предложен следующий ряд по убыванию их силы: $\text{SAPO-37} > \text{SAPO-11} > \text{SAPO-5} \approx \text{AlPO}_4\text{-5}$

1.6 Гидротермальные синтезы алюмофосфата $\text{AlPO}_4\text{-11}$ и силикоалюмофосфата SAPO-11

Первые успешные синтезы молекулярного сита $\text{AlPO}_4\text{-11}$ и его кремнийсодержащего аналога SAPO-11 были опубликованы в 1980-х годах благодаря исследованиям специалистов Union Carbide [3]. Классическая методика их получения основана на гидротермальной кристаллизации реакционного геля, который готовят смешением источников алюминия, фосфора, воды и органического структуро-направляющего агента (температа).

Условия синтеза AlPO₄-11 и SAPO-11 в значительной степени схожи [2, 3, 10]. Однако при получении SAPO-11 появляются два дополнительных критических параметра, влияющих на физико-химические свойства конечного продукта: природа источника кремния и его концентрация в геле [39, 40, 42, 43, 54].

Обширный анализ научной литературы (представленный, в частности, в Таблице 1.3) позволяет выделить наиболее распространенные реагенты для синтеза материалов с топологией AEL:

- в качестве источника фосфора практически повсеместно используется концентрированная ортофосфорная кислота (H₃PO₄);
- в качестве источника алюминия наиболее часто используются псевдобемит (AlO(OH)) и изопропоксид алюминия, позволяющие достичь высокой фазовой чистоты продукта [14, 43, 97]. Реже применяют гидроксид алюминия (Al(OH)₃) [9, 21, 100];
- в качестве прекурсоров кремния чаще всего выступают коллоидный диоксид кремния (кремнезоли) и алcoxиды, в первую очередь тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Иногда используется высокодисперсный аморфный диоксид кремния (аэросил);
- ключевую роль в формировании топологии AEL играют органические темплаты. Наибольшей селективностью обладают ди-*n*-пропиламин (DPA) и ди-изопропиламин (DIPA), которые применяются в подавляющем большинстве синтезов [99-140]. В литературе также описано использование ди-*n*-пентиламина, ди-*n*-бутиламина и диэтиламина в качестве темплатов [48, 49].

Мольные соотношения реагентов в исходном геле, как правило, находятся в следующих интервалах:

для AlPO₄-11: 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : (1.0–1.5) SDA : (40–50) H₂O

для SAPO-11: 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : (0.1–0.6) SiO₂ : (1.0–1.5) SDA : (40–50) H₂O

Гидротермальную кристаллизацию обычно проводят в статическом режиме (без перемешивания) в автоклавах при температуре 170–200 °C в течение 1–72 ч.

Начальный pH реакционной смеси, как правило, составляет от 3.5 до 7 [13, 14, 18, 98]. Типичная схема лабораторного синтеза, предложенная Union Carbide, приведена на Рисунке 1.11.

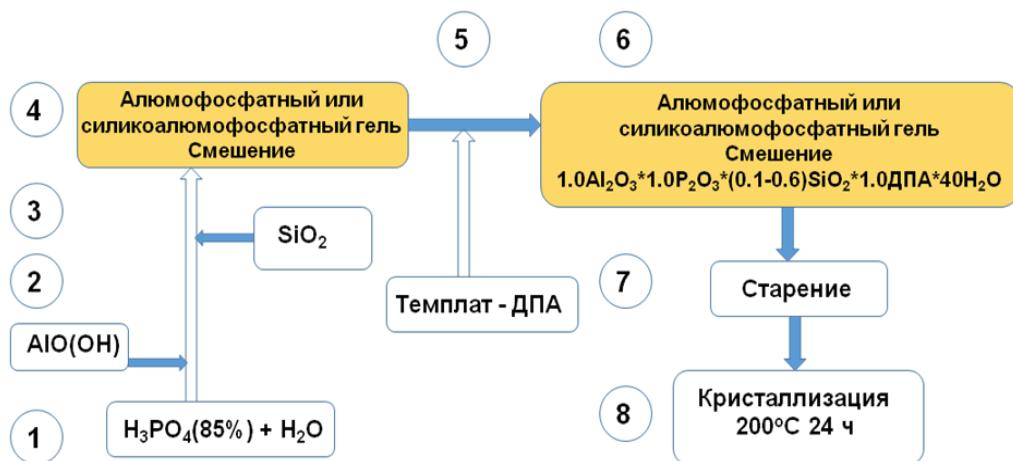


Рисунок 1.11 – Процедура синтеза $AlPO_4$ -11 и $SAPO$ -11, предложенная Union Carbide [3]

Ключевые характеристики $AlPO_4$ -11 и $SAPO$ -11, включая фазовую чистоту, степень кристалличности, морфологию кристаллов и особенности вторичной пористой структуры, демонстрируют выраженную зависимость как от выбора исходных реагентов, так и от условий проведения кристаллизационного процесса. Многочисленные исследования подтверждают, что вариации химического состава реакционной смеси и параметров синтеза (температуры, времени, pH среды) существенно влияют на формирование конечной структуры материала. В частности, природа используемых источников алюминия, фосфора и кремния, а также тип и концентрация структурообразующего агента определяют как кристаллохимические особенности, так и текстурные свойства получаемых молекулярных сит. При этом условия кристаллизации (гидротермальный режим, скорость нагрева, перемешивание) оказывают решающее влияние на кинетику фазообразования и морфологию кристаллов, что в конечном итоге определяет их технологические характеристики.

Таблица 1.3 – Условия кристаллизации AlPO₄-11 и SAPO-11

Источник Al	Источник Si	Темплат	Соотношение исходных компонентов	T _{крист} , °C t, ч	Фазы	Ссылки
ИПА	SiO ₂	ДПА	ST (1.0Al ₂ O ₃ :1.8P ₂ O ₅ :0.2 SiO ₂ :5.0DPA:60 EG)	180 °C (144 ч)	AEL	[127]
ИПА	SiO ₂	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.1P ₂ O ₅ :0.2SiO ₂ :1.5DPA:20H ₂ O)	200 °C (2 ч)	AEL	[53]
ИПА	Золь SiO ₂	ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0DIPA:80H ₂ O)	170 °C (72 ч)	AEL	[112]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, МА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.66SiO ₂ :1.0DPA:0.3MA:50H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[113]
Al(OH) ₃ Aldrich	ТЭОС	ДПА	SAC(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.60SiO ₂ :1.0DPA) ^{DG}	175 °C (72 ч)	AEL	[114]
Al(OH) ₃	Ludox AS-40	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.3SiO ₂ :1.0DPA:50H ₂ O)	195 °C (12 ч)	AEL	[100]
ИПА	Ludox AS-40	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.3SiO ₂ :1.0DPA:50H ₂ O)	150 °C (60 ч)	AEL	[119]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SAC (1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ :0.2SiO ₂ :1.0DPA:30H ₂ O) ^{DG}	180 °C (48 ч)	AEL	[110]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SAC (1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :1.2DPA:50H ₂ O) ^{DG}	200 °C (96 ч)	AEL	[98]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :0.6DPA:0.4DIPA:92H ₂ O)	190 °C (24 ч)	AEL	[124]
ИПА	Золь SiO ₂	ДПА	ST (1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.1SiO ₂ :1.0DPA:60 EtOH)	200 °C (5 ч) 120 °C (160 ч)	AEL	[128]

Продолжение Таблицы 1.3

Источник Al	Источник Si	Темплат	Соотношение исходных компонентов	Ткрист, °C t, ч	Фазы	Ссылки
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	HTS(0.86Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :1.0DPA:55H ₂ O)	200 °C (18 ч)	AEL	[111]
ПБ	Золь SiO ₂	ДЭА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.1P ₂ O ₅ :0.66SiO ₂ :1.6DEA:40H ₂ O)	200 °C (15 ч) 300 °C (2 ч)	AEL	[115]
ПБ	ТПОС	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :0.95P ₂ O ₅ :0.3SiO ₂ :1.2DPA:3.0PrOH: 0.003DoTAB:40H ₂ O)	185 °C (24 ч)	AEL	[116]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0(DPA+DIPA): 0.6PrOH:49H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[117]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.5(DPA+DIPA):49H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[129]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.3SiO ₂ :1.0DPA:50H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[30]
ПБ	Fumed SiO ₂	ДПА	MW(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0DPA:0.5(TBA) ₂ O:50H ₂ O)	175 °C (0.4 ч)	AEL	[130]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	MW(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :1.0DPA:40H ₂ O)	180 °C (3 ч)	AEL	[131]
ПБ	ТЭОС	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0DPA:0.14DoA: 4.4C ₆ H ₁₃ OH:49H ₂ O)	195 °C (48 ч)	AEL	[132]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.4P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :2.6(DPA+DIPA):49H ₂ O)	120 °C (4 ч) 190 °C (20 ч)	AEL	[104]

Продолжение Таблицы 1.3

Источник Al	Источник Si	Темплат	Соотношение исходных компонентов	Ткрист, °C t, ч	Фазы	Ссылки
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0(DPA+DIPA):49H ₂ O)	120 °C (4 ч) 190 °C (20 ч)	AEL	[105]
ИПА	Золь SiO ₂	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0HF:1.0DPA:40H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[133]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	MW(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :1.5DPA:50H ₂ O)	160 °C (0.3 ч)	AEL	[101]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	HTS (1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :1.5DPA:50H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[101]
ИПА	Золь SiO ₂	ДПА	SAC (1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ :(0.3,0.6)SiO ₂ :1.0DPA:40H ₂ O) ^G	175 °C (24 ч)	AEL	[34]
ИПА	ТЭОС	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.2SiO ₂ :1.0DPA:40H ₂ O)	200 °C (22 ч)	AEL	[102]
ПБ	ТЭОС	ДПА, ДИПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.5SiO ₂ :1.0(DPA+DIPA): 4.4C ₆ H ₁₃ OH:0.07CTAB:40H ₂ O)	195 °C (24 ч)	AEL	[78]
ПБ	ТЭОС	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :(0.5-1.5)SiO ₂ :1.0DPA: 4.4C ₆ H ₁₃ OH:0.072Hexadecylamine:40H ₂ O)	195 °C (24 ч)	AEL	[118]
ИПА	Золь SiO ₂	ДЭА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.08SiO ₂ :1.6DEA:500H ₂ O:1.2HF)	200 °C (50 ч)	AEL	[106]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :1.2DPA:49H ₂ O)	180 °C (24 ч)	AEL	[125]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SAC (1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ :(0.2-0.8)SiO ₂ : (0.8-1.8)DPA:50H ₂ O) ^G	200 °C (24 ч)	AEL	[126]
ПБ	Золь SiO ₂	ДЭА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :1.2DPA:49H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[127]

Продолжение Таблицы 1.3

Источник Al	Источник Si	Темплат	Соотношение исходных компонентов	Ткрист, °C t, ч	Фазы	Ссылки
ПБ	ТЭОС	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.15SiO ₂ :0.5DPA: 2.2C ₄ H ₉ OH:0.0028CTAB:6.1H ₂ O)	190 °C (42 ч)	AEL	[134]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	GSM(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :1.0DPA)	200 °C (24 ч)	AEL	[135]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SFS(1.0Al ₂ O ₃ :0.9P ₂ O ₅ :0.24SiO ₂ :2.0DPA:0.1CTAB)	200 °C (24 ч)	AEL	[136]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SAC(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :1.1DPA:50H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[137]
ПБ	Золь SiO ₂	ДПА	SAC(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :0.8DPA: (0-0.8)HF:30H ₂ O)	200 °C (24 ч)	AEL	[138]
ИПА	ТЭОС	ДПА	ST(1.0Al ₂ O ₃ :1.8P ₂ O ₅ :0.2 SiO ₂ :5.0DPA:55EG)	200 °C (192 ч)	AEL	[138]
ПБ	Fumed SiO ₂	ДПА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.3SiO ₂ :1.2DPA:45H ₂ O)	200 °C (48 ч)	AEL	[139]
ПБ	Золь SiO ₂	ДБА	HTS(1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.2SiO ₂ :1.4DBA:49H ₂ O)	180 °C (24 ч)	AEL	[140]

1.6.1 Источники фосфора

Выбор источника фосфора для синтеза AlPO₄-11/SAPO-11 является достаточно однозначным. В работе [29] было продемонстрировано, что ортофосфорная кислота (H₃PO₄) является оптимальным прекурсором благодаря своей высокой реакционной способности и доступности.

Попытки использовать другие соединения, такие как органические эфиры (например, триэтилфосфат) или неорганические соли фосфора, не привели к образованию целевой микропористой фазы. Вместо этого они способствовали формированию непористых (плотных) алюмофосфатов.

1.6.2 Источник алюминия

В отличие от источника фосфора, выбор источника алюминия оказывает критическое влияние на фазовый состав конечного продукта. Исследования [9, 21, 29, 30] показали, что использование солей алюминия (хлоридов, нитратов) провоцирует образование плотных алюмофосфатных фаз. Применение низкореакционного гиббсита приводило к кристаллизации AlPO₄-11 со значительными примесями тридимита и кристобалита. Получение фазово-чистого AlPO₄-11 возможно только при использовании высокореакционных прекурсоров, таких как псевдобёмит и изопропоксид алюминия.

Важность реакционной способности источника алюминия была наглядно продемонстрирована Carmen M. López и соавторами [100] при синтезе SAPO-11. Исследуя кристаллизацию гелей состава (0.9–1.0) Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : (0.1–0.3) SiO₂ : (0.3–1.0) DPA : 40 H₂O, авторы установили, что при низкой концентрации темплата (0.3 моль DPA) целевой продукт SAPO-11 образуется только при использовании более активного изопропоксида алюминия. В то же время, синтез с менее реакционноспособным

гидроксидом Al(OH)_3 в тех же условиях приводил к формированию нежелательной плотной фазы тридимита.

В работе [30] M. Alfonzo с коллегами изучили влияние различных источников алюминия (псевдобемит (Catapal B), псевдобемит (Disperal), гиббсит) на кристаллизацию SAPO-11. Экспериментальные исследования продемонстрировали критическую зависимость фазовой чистоты SAPO-11 от природы используемого источника алюминия. Исследования показали, что при использовании псевдобемита Catapal B образуется высокочистый SAPO-11, тогда как применение Disperal приводит к появлению тридимитовых примесей в составе продукта. Применение гиббсита в качестве прекурсора вызывает формирование тридимита и сохранение непрореагировавшего гиббсита. Полученные результаты авторы связывают с относительной активностью источника алюминия. Сопоставляя дифрактограммы источников алюминия, авторы пришли к выводу, что гиббсит характеризуется наибольшей кристалличностью, псевдобемиты менее кристалличны. При этом степень кристалличности псевдобемита Catapal B ниже, чем у псевжобемита Disperal. К тому же реакционная способность источника алюминия влияет на pH исходных реакционных гелей, то есть чем активнее источник алюминия, тем выше pH геля.

1.6.3 Источники кремния

Выбор источника кремния является одним из ключевых параметров в синтезе SAPO-11, влияющим как на степень кристалличности, так и на морфологию кристаллов конечного продукта.

В работе R. Bértolo и соавторов [101] было систематически исследовано влияние различных прекурсоров кремния — коллоидного кремнезоля (AS-40), тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и высокодисперсного диоксида кремния (Aerosil A380) — на синтез SAPO-11. Сравнение проводилось при использовании двух методов нагрева: стандартного

конвекционного и микроволнового. По результатам исследований было установлено, что применение кремнезоля AS-40 позволяет достичь наибольшей степени кристалличности SAPO-11, причем этот эффект не зависел от способа нагрева. При изучении морфологии было обнаружено, что использование как ТЭОС, так и кремнезоля AS-40 приводит к образованию агрегированных кристаллов. Авторы связали этот эффект с двумя основными факторами: различной реакционной способностью источников кремния, что влияет на скорость их гидролиза и встраивания в каркас; следовые количества этанола (продукта гидролиза ТЭОС) и аммиака (стабилизатора в кремнезоле AS-40), которые могут изменять локальные условия кристаллизации и способствовать слипанию (агрегации) кристаллов.

В работе [102] Elangovan S. с коллегами изучили влияние прокалки и содержания кремния на изменение параметра ячейки для SAPO-11. Было показано, что в процессе прокалки из-за удаления молекул темплата из внутреннего пространства наблюдалось уменьшение параметров элементарной ячейки и, как следствие, ее объема. С ростом содержания кремния авторы наблюдали увеличение параметров и объема элементарной ячейки.

1.6.4 Влияние природы и концентрации темплата (SDA)

Структуро-направляющий агент (SDA или темплат) является, пожалуй, самым критическим компонентом в синтезе SAPO-11, определяющим фазовую селективность, степень кристалличности, морфологию и даже кислотные свойства конечного продукта.

Фундаментальные требования к темплату для синтеза AlPO₄-11 были сформулированы N. J. Tapp и соавторами [29]. Исследовав ряд аминов, они заключили, что для успешного синтеза молекула SDA должна удовлетворять двум условиям:

1. молекула должна геометрически соответствовать размерам элементарной ячейки AEL (около 8.4 Å вдоль оси с);
2. молекула должна быть вторичным амином.

Наибольшую эффективность и чистоту фазы в их исследовании продемонстрировали ди-н-пропиламин (DPA) и ди-изобутиламин.

Однако последующие работы показали, что эти правила не являются абсолютными. В исследовании [103] было зафиксировано успешное образование AlPO₄-11 с использованием более объемных аминов — ди-н-бутиламина и ди-н-пентиламина, чьи размеры превышают параметры элементарной ячейки. Это говорит о том, что на кристаллизацию влияют и другие факторы, например, кислотность среды, которые могут компенсировать стерические несоответствия.

Концентрация темплата в реакционном геле — это ключевой параметр, который строго контролирует фазовый состав продукта. Многочисленные исследования [30, 104, 107] выявили четкую закономерность:

- недостаток темплата ($SDA/Al_2O_3 < 1.0$) не позволяет полностью стабилизировать структуру AEL, что приводит к образованию термодинамически более стабильной плотной фазы — тридимита — в качестве примеси. Низкое содержание амина также способствует снижению pH среды, что дополнительно благоприятствует формированию тридимита [30].
- диапазон $SDA/Al_2O_3 \approx 1.0\text{--}1.5$ обеспечивает получение фазово-чистого SAPO-11 с максимальной степенью кристалличности. Оптимальное соотношение темплат/элементарная ячейка составляет примерно 1 [29].
- слишком высокое содержание темплата ($SDA/Al_2O_3 > 1.5\text{--}1.8$) нарушает процессы нуклеации и роста кристаллов, что приводит к формированию преимущественно аморфной фазы.

Даже при соблюдении оптимальной концентрации, природа амина играет решающую роль в селективности синтеза. Ди-н-пропиламин (DPA) признан «классическим» и наиболее селективным темплатом для получения

чистого SAPO-11 [104, 107]. Ди-изопропиламин (DIPA) часто приводит к образованию примеси широкопористого SAPO-5 (топология AFI), что связано с его разветвленной структурой [104, 107]. Диэтиламин (DEA) может быть использован для синтеза SAPO-11, но часто дает продукт с более низкой кристалличностью по сравнению с DPA [107] или требует особых условий, например, присутствия ионов F^- в качестве минерализатора [106]. Использование смесей темплатов иногда дает синергетический эффект. Например, добавление DPA к DIPA подавляет образование примеси SAPO-5 [104]. В другой работе [105] было показано, что смесь DEA и DIPA позволяет получить чистый SAPO-11, в то время как каждый из этих аминов по отдельности приводил к образованию побочных продуктов.

Выбор темплата и условия синтеза также влияют на морфологию и свойства материала. В работе [106] было показано, что продолжительность старения геля с DEA в качестве темплата напрямую влияет на морфологию кристаллов SAPO-11, изменяя ее от отдельных столбчатых кристаллов до крупных агрегатов. В исследовании [104] было установлено, что использование смеси DPA и DIPA позволило получить образец с наибольшей концентрацией кислотных центров, сформированных по желаемому механизму SM2.

1.6.5 Влияние pH среды на свойства SAPO-11

В работе [108] было изучено изменение pH реакционной смеси в процессе кристаллизации, где в качестве источника алюминия применяли псевдобемит Catapal B. Так, pH алюмофосфатного геля до введения DIPA составляло 1.9, после введения амина pH возрос до 3.2. Через 2 ч кристаллизации при 200 °C pH возрос до 5.1, при этом наблюдалось образование аморфного алюмофосфата. При достижении максимальной степени кристалличности pH возрос до 8.1. Следует отметить, что в указанной работе также наблюдали снижение pH реакционной массы при

дальней кристаллизации, что объяснялось частичным растворением AlPO₄-11.

В работе [109] было изучение изменение pH при кристаллизации AlPO₄-11 из реакционного геля состава 1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:1.2DIPA:69H₂O. Было установлено, что начальное значение pH геля составлял 5.58, после кристаллизации 9.5.

В работе [29] исследовали pH исходных алюмофосфатных гелей, полученных на основе гидратированных оксидов алюминия и его гидроксида. Показано, что после смешения источника Al с раствором H₃PO₄ pH составлял около 0.4 и достигал значения 2.1 после последующего перемешивания. Установлено, что добавление амина к исходному алюмофосфатному гелю вызывало дальнейшее повышение pH от 3 до 5, который зависел от природы амина и его количества.

Chun Min Song с соавторами изучили [110] влияние pH исходных гелей на кристаллизацию SAPO-11 по методу VPT и SAC. Для регулирования pH геля авторы изменяли в нем содержание аммиака и темплата (ДПА). Авторами показано, что изменение pH геля путем добавления аммиака по методу VPT не приводило к формированию SAPO-11. Исследователи установили, что присутствие аммиака оказывает двойное негативное воздействие на процесс кристаллизации: блокирует адсорбцию паров DPA на поверхности формирующихся частиц и нарушает образование ключевых промежуточных соединений, одновременно препятствуя реакции между фосфором и алюминием. Параллельно было обнаружено, что повышение pH реакционной среды с 0.58 до 2.80 за счет увеличения концентрации темплата способствует значительному росту степени кристалличности SAPO-11. Авторы отмечают, что изменение pH от 2.80 до 4.13 практически не влияет на относительную кристалличность. Снижение pH менее 0.58 приводило к формированию непористого тридимита. Авторами также было показано, что pH влияет на морфологию кристаллов. Образец, синтезированный при pH 2.8, характеризовался прямоугольной морфологией кристаллов размером ~2-

3.5 мкм. Образец, полученный при pH ~ 0.58, характеризовался пластинчатыми и кубическими кристаллами размером 0.5-1 мкм. Эти данные демонстрируют сложный баланс между кислотно-основными характеристиками системы и эффективностью кристаллизационного процесса.

Li Bing и соавторы [111] исследовали динамику изменения pH реакционной среды в ходе кристаллизации SAPO-11 из геля заданного состава: 0.86Al₂O₃: 1.0P₂O₅:0.4SiO₂:1.1ДПА:55H₂O с использованием в качестве источника алюминия псевдобемита. Было показано, что в процессе кристаллизации наблюдается рост pH от 3.2 до 7.5. В процессе кристаллизации авторы отмечали образование промежуточной слоистой фазы при pH ~6. При достижении максимальной степени кристалличности SAPO-11 pH составлял ~ 7.5, при этом дальнейшего изменения pH системы не наблюдалось. Рост pH системы авторы объясняли взаимодействием фосфорной кислоты и источником алюминия в процессе кристаллизации.

1.7 Методы управления внедрением кремния и кислотными свойствами SAPO-11

Классический одностадийный гидротермальный синтез SAPO-11 часто приводит к неконтролируемому распределению кремния с образованием крупных неактивных кремниевых «островков» (механизм SM3). Поэтому основной целью современных исследований является разработка методов, позволяющих целенаправленно внедрять кремний в виде одиночных атомов (механизм SM2), что напрямую максимизирует концентрацию полезных Брёнstedовских кислотных центров. Для достижения этой цели был разработан ряд инновационных стратегий.

Прежде всего, даже в рамках стандартного синтеза, выбор и количество источника кремния играют важную роль.

Существует оптимальное содержание кремния в геле. В работе Araujo A.S. [112] было показано, что для SAPO-11 максимальная кислотность достигается при мольном содержании 0.5 SiO₂ в геле, а дальнейшее увеличение количества кремния уже не приводит к росту числа кислотных центров.

R. Bértolo и соавторы [101] установили, что использование более реакционноспособных прекурсоров кремния (таких как мономерный ТЭОС) позволяет достичь большего содержания кремния в решетке и, как следствие, более высокой кислотности по сравнению с менее активными источниками (полимеризованные кремнезоли или аэросил).

Один из самых эффективных подходов — это управление процессом кристаллизации через темплатную систему. Auguste Fernandes и коллеги [113] впервые применили метод «ко-темплатирования», используя смесь ди-н-пропиламина (DPA) с малым амином — метиламином. Метиламин, как предполагается, ингибирует быструю полимеризацию силикатных частиц, что способствует встраиванию в каркас одиночных атомов кремния. ЯМР ²⁹Si подтвердил, что этот метод привел к преимущественному внедрению Si по механизму SM2 (Рисунок 1.12).

P. Liu и соавторы [105] показали, что использование смеси диэтиламина (DEA) и диизопропиламина (DIPA) позволяет достичь рекордного содержания (свыше 61%) атомов кремния, внедренных по механизму SM2. Эффективность различных темплатов по генерации SM2-центров убывала в ряду: смесь (DEA + DIPA) > DPA > DIPA > DEA.

Чтобы преодолеть ограничения одностадийного синтеза, были разработаны более сложные, но эффективные протоколы. Общая идея — отделить стадию формирования алюмофосфатного каркаса от стадии внедрения кремния.

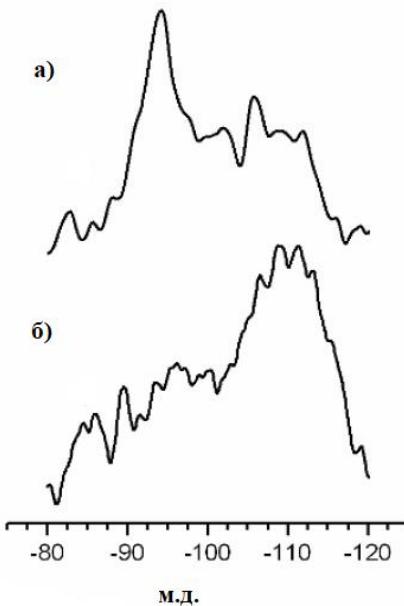


Рисунок 1.12 – Спектры ВМУ ЯМР ^{29}Si для образцов SAPO-11, полученных в работе [113]: а) с метиламином, б) без метиламина

В работе Li-Jun Wang [115] сначала получали аморфный алюмофосфат с зародышами $\text{AlPO}_4\text{-}11$, и только на втором этапе вводили источник кремния с последующей быстрой кристаллизацией. Lin Guo и коллеги [116] усовершенствовали этот метод, применив на втором этапе поверхностноактивное вещество (ПАВ) DoTAV для контроля поверхностного распределения кремния.

Banghao Chen [114] разработал оригинальный метод, при котором на поверхность полукристаллического $\text{AlPO}_4\text{-}11$ медленно осаждали кремний из паровой фазы ТЭОС. Это позволило достичь высокого (66 %) содержания кремния в виде $\text{Si}(3\text{Al})$ (Рисунок 1.13).

T. Blasco [118] применили двухфазную систему вода-гексанол с добавлением ПАВ. Неполярный растворитель и ПАВ способствовали атомарному распределению кремния и предотвращали его кластеризацию, что привело к увеличению концентрации БКЦ и ЛКЦ.

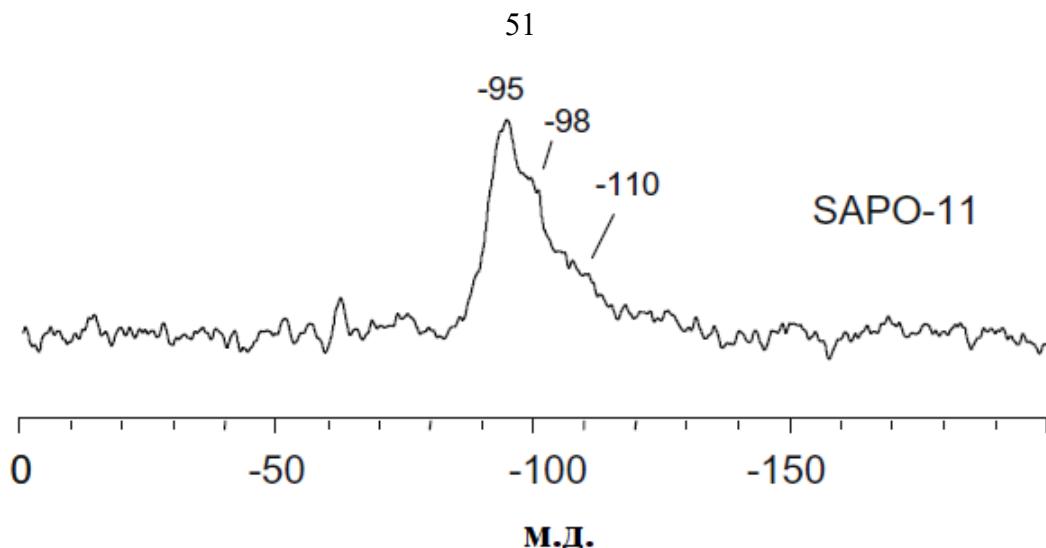


Рисунок 1.13 – Спектр ВМУ ЯМР ^{29}Si для образца SAPO-11, полученного в работе [114]

Точная настройка традиционных параметров также позволяет значительно улучшить результат.

Вместо быстрого изотермического нагрева, Liu Ping [117] применили программируенный нагрев с медленным подъемом температуры. Это улучшило условия для нуклеации, что привело к более равномерному распределению кремния и увеличению концентрации кислотных центров.

В работе [104] было показано, что pH и соотношение SDA/ Al_2O_3 взаимосвязаны. Для достижения максимальной доли SM2-центров и высокой кислотности потребовалась совместная оптимизация как соотношения SDA/ Al_2O_3 , так и pH геля (путем добавления избытка фосфорной кислоты).

1.8 Механизм кристаллизации

Механизм кристаллизации алюмосиликатфосфатных молекулярных сит представляет собой сложный многостадийный процесс, зависящий от множества параметров синтеза.

López et al. [119] исследовали кинетику кристаллизации геля при 150 °C и установили, что формирование целевых структур SAPO-11 и SAPO-31 протекает через образование плотных промежуточных фаз —

кристобалита и берлинита, которые претерпевают последующую структурную трансформацию. Для изученного состава наблюдалась четкая последовательность фазовых превращений: SAPO-31 → SAPO-11 → тридимит, что указывает на определяющую роль pH среды в этом процессе. Полученные данные свидетельствуют о сложном механизме, где кислотно-основные характеристики системы оказывают существенное влияние на направленность и последовательность фазовых превращений.

В работе Chen с соавторами [120] был детально проанализирован процесс кристаллизации AlPO₄-11, синтезированного методом конверсии сухого геля (DGC), с привлечением комплекса физико-химических методов, включая рентгенофазовый анализ (РФА), ЯМР-спектроскопию на ядрах ³¹P и ²⁷Al с вращением под магическим углом (ВМУ ЯМР) и Рамановскую спектроскопию. Независимо от способа подвода паров воды (VPT или SAC), образование AlPO₄-11 происходит через промежуточную слоистую полукристаллическую алюмофосфатную фазу. Эта фаза обладает упорядоченностью в плоскости [001], перпендикулярной направлению каналов, которая соответствует плоскости ab в конечном кристалле AlPO₄-11, в то время как вдоль оси каналов материал остается неупорядоченным. Спектроскопические данные выявили специфическое локальное окружение атомов фосфора в виде групп P(OAl)₃(OH), подтверждая сложную структурную организацию на молекулярном уровне.

Роль воды в процессе DGC-кристаллизации AlPO₄-11 в условиях парофазной конверсии была продемонстрирована в исследовании [121] с использованием воды, обогащенной изотопом ¹⁷O. Результаты подтвердили прямое участие молекул H₂O в процессе перестройки структуры.

Влияние содержания воды на кристаллизацию микропористого алюмофосфата AlPO₄-11 было исследовано в работе [109] с использованием *in situ* УФ-Рамановской спектроскопии, а также *ex situ* РФА и ЯМР-спектроскопии на ядрах ²⁷Al и ³¹P. Было показано, что в разбавленных гелях состава 1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:1.2DIPA:69H₂O (где DIPA — дизопропиламин)

кристаллизация протекает через образование промежуточной фазы $\text{AlPO}_4\text{-}5$, которая затем полностью трансформируется в целевую структуру $\text{AlPO}_4\text{-}11$. В концентрированных гелях ($15\text{H}_2\text{O}$) образование $\text{AlPO}_4\text{-}5$ не наблюдалось. Ключевую роль в селективном формировании фазы $\text{AlPO}_4\text{-}5$ играет соотношение Al/P в жидкой фазе: его низкие значения способствуют образованию $\text{AlPO}_4\text{-}5$, тогда как высокие — прямой кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-}11$. Примечательно, что начало кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-}11$ коррелировало с резким увеличением концентрации алюминия в жидкой фазе, что указывает на сложные процессы перераспределения компонентов между твердой и жидкой фазами в ходе синтеза.

Существенная зависимость процесса кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-}11$ от порядка смешения реагентов была продемонстрирована в исследовании [29]. На Рисунке 1.14 показаны различные протоколы приготовления исходных гелей.

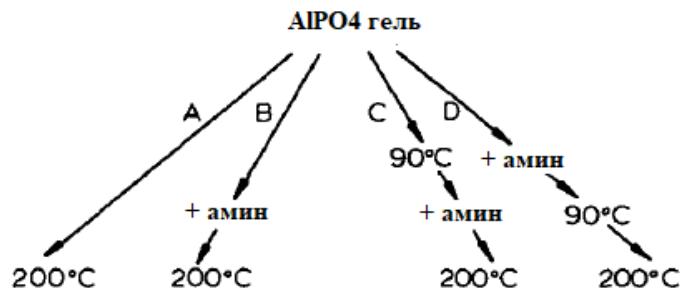


Рисунок 1.14 – Схема приготовления исходных алюмофосфатных гелей [29]

Было установлено, что методики С и D позволяют синтезировать $\text{AlPO}_4\text{-}11$ высокой фазовой чистоты, в то время как пути А и В приводят к образованию нецелевых плотных фаз — берлинита и тридимита. Авторы показали, что стадия выдержки геля при 90 °C способствует образованию промежуточных фосфатов алюминия — варисцита и метаварисцита. Предполагается, что наличие в структуре этих соединений тетраэдров Al и P, являющихся первичными строительными блоками для каркаса $\text{AlPO}_4\text{-}11$, существенно облегчает последующую кристаллизацию и позволяет получить материал высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

В работе [122] была исследована *ex situ* кристаллизация AlPO₄-11 в среде ионной жидкости — бромида 1-этил-3-метилимидазолия ([emim]Br). Для геля состава 40[emim]Br:1.0Al₂O₃:3.0P₂O₅:0.5HF при 170 °C было показано, что на начальном этапе происходит взаимодействие прекурсоров алюминия и фосфора с образованием связей Al-O-P и формированием аморфного алюмофосфатного геля. При повышении температуры происходит внедрение катионов [emim]⁺ в аморфную фазу, где их заряд компенсируется анионами F⁻. По мере кристаллизации наблюдается переход от частично связанных тетраэдрических групп AlO₄ и октаэдрических фторалюминатных комплексов (F-Al octa) в аморфной фазе к полностью интегрированным в каркас тетраэдрическим AlO₄ и пентакоординированным (F-Al penta) атомам алюминия в кристаллических доменах. В конечном итоге аморфная фаза полностью преобразуется в чисто кристаллический AlPO₄-11, в каналах которого окклюдированы катионы [emim]⁺.

В работе [123] при кристаллизации AlPO₄-11 из геля состава Al₂O₃:P₂O₅:1.2DIPA:15H₂O наблюдалось образование промежуточной фазы, дающей интенсивные рефлексы в малоугловой области рентгенограммы (Рисунок 1.15).

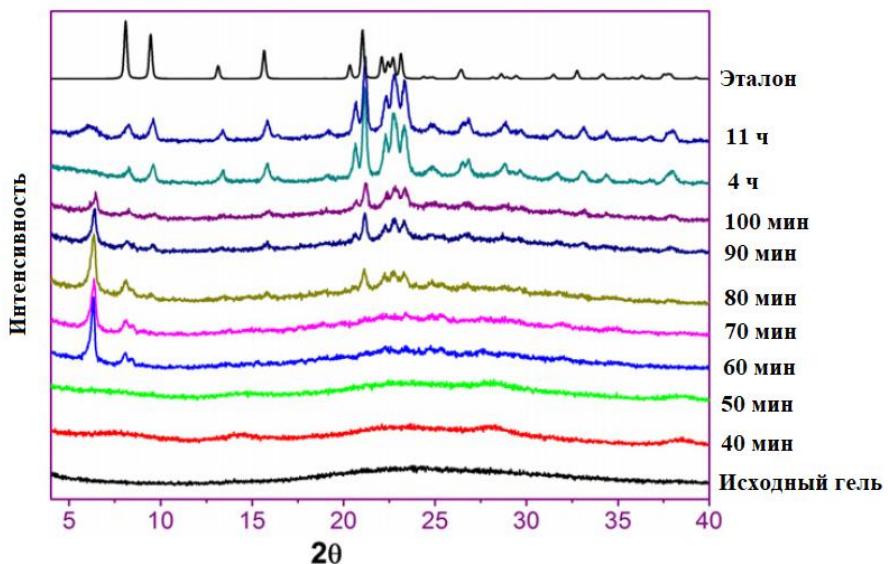


Рисунок 1.15 – Рентгенограммы промежуточных фаз, формирующихся в процессе кристаллизации SAPO-11 [123]

Эти рефлексы полностью исчезали после отделения твердой фазы центрифугированием, что говорит о растворимости данного промежуточного соединения. Авторы, основываясь на литературных данных [57-63], идентифицировали эту фазу как ди(изопропил)аммонийfosфат.

Li и коллеги [111] исследовали механизм кристаллизации SAPO-11 при 200°C из реакционной смеси состава 0.86Al₂O₃:1.0P₂O₅:0.4SiO₂:1.0DPA:55H₂O. На начальных этапах была зафиксирована промежуточная слоистая силикоалюмофосфатная структура, идентифицируемая по характерным рефлексам при 5.4° и 10.8° (2θ), которая постепенно трансформировалась в целевую фазу SAPO-11. Было установлено, что встраивание атомов кремния в решетку начинается на ранних стадиях, и его содержание прогрессивно увеличивается по мере кристаллизации. Сопоставление данных рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выявило градиент концентрации кремния в кристаллах: его содержание оказалось выше на поверхности, что свидетельствует о сложных процессах перераспределения компонентов в ходе роста кристаллов.

1.9 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования

Анализ научной литературы за последние десятилетия убедительно демонстрирует растущую роль силикоалюмофосфатных молекулярных сит (SAPO-n) в качестве высокоэффективных кислотных катализаторов. Особое место в этом классе материалов занимает молекулярное сито SAPO-11, обладающий уникальным набором свойств. Его структура, состоящая из одномерных эллиптических каналов размером 3.9×6.3 Å, в сочетании с умеренной силой бренстедовских кислотных центров, обеспечивает исключительную формоселективность в ряде промышленных процессов [62-67]. Эффективность катализаторов на основе SAPO-11 доказана в таких

реакциях, как гидроизомеризация высших н-парафинов (С 7+) [78, 118, 124, 136], превращение н-бутена в изобутилен [142] и, что особенно важно для тонкого химического синтеза, в парофазной перегруппировке Бекмана циклогексаноноксима в ϵ -капролактам [141]).

Значительный прогресс достигнут в управлении морфологией, размерами кристаллов и кислотными свойствами молекулярного сита SAPO-11 для улучшения массопереноса молекул реагирующих веществ в каталитических превращениях с использованием указанного цеолита [27, 30, 46, 96]. Несмотря на эти достижения, фундаментальные аспекты его синтеза остаются недостаточно изученными. Анализ механизма кристаллизации [122, 123] выявляет ключевое отличие молекулярного сита SAPO-11 от классических цеолитов — его формирование протекает через последовательное превращение промежуточных кристаллических фаз. Взаимосвязь между свойствами формирующихся реакционных гелей, условиями формирования промежуточных фаз и конечными свойствами целевого продукта до сих пор не установлена. Эта нерешенная проблема ограничивает возможности целенаправленного синтеза материалов с заданными характеристиками.

Таким образом, целью настоящего диссертационного исследования является выяснение влияния порядка смешения используемых при синтезе реагентов, химической природы соединений алюминия (изопропоксид алюминия и бемит) и температуры старения реакционной смеси на физико-химические характеристики формирующихся силикоалюмофосфатных гелей и промежуточных фаз, разработка на основе полученных результатов способов управления, кислотными, текстурными и каталитическими свойствами молекулярного сита SAPO-11.

Для достижения сформулированной цели решали следующие наиболее важные задачи:

- изучить влияние природы источника алюминия (бемит и изопропоксид алюминия) на фазовый состав, химическое состояние

компонентов и микроструктуру силикоалюмофосфатных гелей, синтезированных из реакционной смеси с мольным соотношением $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$;

- установить влияние последовательности смешения реагентов при приготовлении реакционной смеси с использованием в качестве источника алюминия его изопропоксида на физико-химические характеристики формирующихся реакционных гелей и молекулярного сита SAPO-11;

- исследовать влияние температуры обработки реакционных гелей в диапазоне от 25 до 140 °C на фазовые превращения, происходящих в них;

- выявить взаимосвязь между типом промежуточной фазы, сформированной на стадии термобработки геля, и физико-химическими характеристиками кристаллов молекулярного сита SAPO-11;

- разработать способы управления морфологией и размерами кристаллов, а также текстурными характеристиками молекулярного сита SAPO-11, основанные на кристаллизации предварительно синтезированных промежуточных фаз без использования органических темплатов;

- изучить каталитические свойства синтезированных образцов молекулярного сита SAPO-11 с различной морфологией, размерами кристаллов и текстурными свойствами в реакции парафазной изомеризации циклогексаноноксима в ε-капролактам и установить корреляцию между его структурно-морфологическими особенностями и каталитическими свойствами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методики приготовления силикоалюмофосфатных гелей для синтеза SAPO-11

2.1.1 Методика приготовления гелей с использованием различных источников алюминия

В рамках исследования влияния природы источника алюминия на формирование реакционных гелей и кристаллизацию SAPO-11 был реализован метод приготовления реакционных смесей состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.2\text{SiO}_2:1.5\text{DPA}:40\text{H}_2\text{O}$.

Для сравнения использовали два источника алюминия, различающихся химической природой и реакционной способностью: бемит (марка Sasol Pural SB, содержание Al_2O_3 около 78 масс.%) и изопропоксид алюминия (98 %, Acros Organic). В качестве источника фосфора служила ортофосфорная кислота (H_3PO_4 , 85 масс.%, Реахим). Кремний вводили в виде кремнезоля, синтезированного золь-гель методом по методике [143]. В качестве структуро-направляющего агента (шаблона) применяли ди-н-пропиламин (DPA, 99 %, Acros Organics).

Стандартизированная процедура приготовления геля включала следующие этапы. К 10.0 г ортофосфорной кислоты, предварительно разбавленной 20.0 г дистиллированной воды, при интенсивном механическом перемешивании вводили расчетное количество прекурсора алюминия: 5.6 г бемита или 17.3 г изопропоксида алюминия. После достижения гомогенности к полученному гелю добавляли 4.4 г ди-н-пропиламина и расчётное количество кремнезоля. Затем проводили окончательное перемешивание в течение 1 часа при комнатной температуре (25 °C) до образования стабильного однородного геля.

Полученные реакционные гели маркировали в соответствии с примененным источником алюминия: SAPO-SB (на основе бемита) и SAPO-iAl (на основе изопропоксида алюминия).

Таблица 2.1 - Условные обозначения силикоалюмофосфатных гелей различного химического состава и продуктов кристаллизации на их основе

Образец	Источник Al	Состав геля
SAPO-iAl	iAl	1.0Al ₂ O ₃ *1.0P ₂ O ₅ *0.2SiO ₂ *1.0DPA*40H ₂ O
SAPO-SB	SB	1.0Al ₂ O ₃ *1.0P ₂ O ₅ *0.2SiO ₂ *1.0DPA*40H ₂ O

2.1.2 Методика приготовления гелей с различными вариантами смешения исходных веществ

Для изучения влияния порядка введения компонентов на начальные стадии структурообразования и последующую кристаллизацию были разработаны и применены две альтернативные методики приготовления реакционных гелей состава: 1.0Al₂O₃ : 1.0P₂O₅ : 0.1SiO₂ : 1.0DPA : 40H₂O. Во всех синтезах использовались следующие высокочистые прекурсоры: изопропоксид алюминия (IPA, iPrO-Al, 98 %, Acros Organics) в качестве источника алюминия, ортофосфорная кислота (H₃PO₄, 85 %, Реахим) как источник фосфора и ди-н-пропиламин (DPA, 99 %, Acros Organics) в роли структурообразующего органического агента (шаблона). Источником кремния служил коллоидный кремнезем, синтезированный золь-гель методом по ранее упомянутой методике [143]. Ключевое различие между методами заключалось в стратегической последовательности смешения реагентов, что потенциально влияет на химию начальных взаимодействий и гомогенность геля:

Метод SAPO-iAl-1: К 10.0 г ортофосфорной кислоты добавляли 27.3 г дистиллированной воды для обеспечения контролируемого гидролиза последующих компонентов. К полученному раствору при интенсивном механическом перемешивании вводили 17.7 г изопропоксида алюминия.

Затем добавляли 4.4 г ди-н-пропиламина (DPA), после чего смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре (25 °C) до образования однородного белого геля. Заключительным этапом было внесение расчетного количества кремниевого золя.

Метод SAPO-iAl-2: К 10.0 г ортофосфорной кислоты, разбавленной 27.3 г дистиллированной воды, добавляли 4.4 г ди-н-пропиламина (DPA), что приводило к образованию раствора фосфата ди-н-пропиламина. К этому раствору при постоянном перемешивании порционно вводили 17.7 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивали 1 час при 25 °C для достижения полной гомогенизации. На завершающей стадии вводили кремниевый золь.

Обе разработанные методики (Рисунок 2.1) обеспечивали получение стабильных, вязких и визуально однородных реакционных гелей.

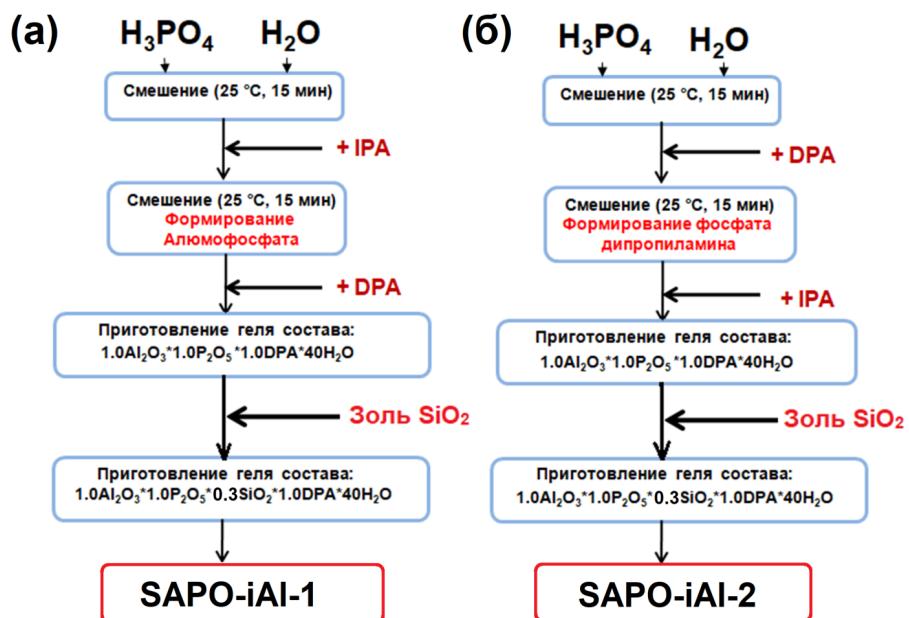


Рисунок 2.1 - Схема приготовления реакционный гелей.

Принципиальное отличие заключалось в изменении порядка введения DPA и изопропоксида алюминия: в методе SAPO-iAl-1 DPA добавлялся после источника алюминия, в то время как в методе SAPO-iAl-2 DPA вводился до него, приводя к предварительному формированию фосфата

амина. Полученные по разным схемам гели и продукты их кристаллизации были маркированы как SAPO-iAl-1 и SAPO-iAl-2 соответственно. Данный подход позволяет систематически исследовать влияние порядка смешения реагентов, в частности, момента образования фосфата амина и его взаимодействия с прекурсором алюминия, на процессы формирования зародышей, кинетику кристаллизации и конечные характеристики синтезируемого молекулярного сита SAPO-11.

2.1.3 Методика приготовления гелей при исследовании влияния стадии старения

Синтез силикоалюмофосфатных (САФО) гелей для изучения влияния стадии старения проводили из реакционной смеси следующего молярного состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. В качестве исходных реагентов использовали ортофосфорную кислоту (H_3PO_4 , 85 %, «Реахим», Россия), золь SiO_2 , полученный по методике [143], ди-н-пропиламин (DPA, 99 %, Acros Organics) в качестве структурообразующего агента, а также различные источники оксида алюминия — бемиты марок SB (Sasol, 78 % Al_2O_3). Процедура синтеза была следующей: к 10.0 г ортофосфорной кислоты при комнатной температуре и интенсивном перемешивании последовательно добавляли 24.0 г дистиллированной воды и навеску соответствующего бемита (например, 5.6 г для SB). После гомогенизации суспензии в течение 1 часа в нее вводили 4.4 г ди-н-пропиламина. Перемешивание продолжали еще 1 час, после чего добавляли расчетное количество золя SiO_2 . Полученный реакционный гель снова гомогенизировали в течение 1 часа.

Заключительным этапом приготовления являлось старение (предварительная выдержка) гелей, которое проводили в герметичных автоклавах в термостате в течение 24 ч при заданной температуре в диапазоне от 20 до 120 °C. Для систематизации данных были введены условные обозначения для синтезированных образцов, которые

представлены в Таблице 2.2. Обозначения отражают тип используемого источника алюминия (SB, TR или RP), а указанная в скобках цифра соответствует температуре стадии старения реакционного геля.

Таблица 2.2 - Условные обозначения силикоалюмофосфатных гелей и продуктов кристаллизации на их основе

Бемит	Температура старения геля, °C	Образец геля	Образец SAPO-11
SB	20	SAPO-SB(20)	SAPO-11-SB(20)
SB	60	SAPO-SB(60)	SAPO-11-SB(60)
SB	90	SAPO-SB(90)	SAPO-11-SB(90)
SB	120	SAPO-SB(120)	SAPO-11-SB(120)

2.2 Методики синтеза промежуточных фаз

В ходе предварительных экспериментов было изучено влияние температуры старения реакционных гелей на фазовый состав формирующихся промежуточных продуктов. Так, для геля Gel-iAl было показано, что его выдержка в течение 24 ч приводит к формированию различных фаз в зависимости от температурного режима. В интервале температур 25–90 °C образуется рентгеноаморфный продукт, тогда как повышение температуры до 90–140 °C способствует кристаллизации слоистой фазы. Для геля Gel-SB наблюдалась иная картина фазообразования: при старении в диапазоне 90–120 °C в течение 24 ч идентифицирована фаза гидроалюмофосфата ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а в более высокотемпературной области (120–140 °C) при той же продолжительности формировалась слоистая структура. Детальные условия синтеза, а также условные обозначения полученных промежуточных фаз приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Условные обозначения промежуточных фаз и молекулярных сит

Исходный гель	Температура старения геля, °C	Промежуточная фаза	Продукты кристаллизации промежуточных фаз
SAPO-iAl	90	IF-iAl-90	SAPO-11-iAl-90
SAPO-iAl	130	IF -iAl-130	SAPO-11-iAl-130
SAPO-SB	90	IF -SB-90	SAPO-11-SB-90
SAPO-SB	130	IF -SB-130	SAPO-11-SB-130

2.3 Методики кристаллизации молекулярных сит SAPO-11

Синтез молекулярных сит SAPO-11 осуществляли методом гидротермальной кристаллизации при температуре 200 °C. В качестве предшественников (прекурсоров) использовали различные реакционные гели промежуточные фазы, полученные на стадии старения геля, как было описано ранее. По завершении гидротермальной обработки реакционные автоклавы охлаждали до комнатной температуры. Полученный твердый продукт отделяли от маточного раствора центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при 100 °C в течение 48 ч.

Для детального изучения кинетики процесса и отслеживания динамики фазовых превращений был применен метод ступенчатого отбора проб с варьированием продолжительности синтеза от 1 до 24 ч. Отбор проводили по следующей схеме: в течение первых 8 ч автоклавы извлекали из термостата ежечасно, в интервале от 8 до 12 ч — каждые 4 ч, и финальный отбор проводили после 24 ч кристаллизации.

2.4 Методы анализа материалов

Фазовый состав высущенных гелей, промежуточных фаз и продуктов кристаллизации исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции

на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном источником CuKa-излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и детектором LYNXEYE. Для проведения анализа образцы тщательно измельчали в агатовой ступке и наносили тонким слоем на стандартную кварцевую кювету с низким фоном. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ от 3 до 40° со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Eva и кристаллографической базы данных PDF-2. Степень кристалличности (C, %) образцов оценивали по соотношению суммарной площади интенсивности рефлексов (Акрист) к общей площади рассеяния (Акрист+Ааморф).

Спектры ЯМР ВМУ регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (9.4 Тл) с использованием техники вращения под магическим углом (MAS). Химические сдвиги для ядер ^{31}P и ^{27}Al калибровали относительно 85%-ной H_3PO_4 и 1 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. ^{31}P ЯМР ВМУ: Спектры регистрировали на частоте 161.98 МГц ($\pi/2$ -импульс 6.5 мкс, время задержки 2 мин, 16 накоплений). Данный метод предоставлял информацию о локальном окружении атомов фосфора и наличии связей P-O-Al. ^{27}Al ЯМР ВМУ: Спектры регистрировали на частоте 104.26 МГц ($\pi/12$ -импульс 2.2 мкс, время задержки 0.5 с, 256 накоплений). Анализ спектров позволял определить координационное состояние атомов алюминия: тетраэдрическое (каркасный алюминий) и октаэдрическое (внекаркасный алюминий).

Спектры КР регистрировали на Фурье-спектрометре NXR 9650, используя в качестве источника возбуждения Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм. Образцы в виде порошков помещали в стеклянные капилляры. Запись проводили в спектральном диапазоне от 70 до 3800 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} для анализа колебательных мод, характерных для формирующихся структурных фрагментов.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ): морфологию, форму и размеры кристаллических агрегатов исследовали на микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Перед анализом порошки закрепляли на алюминиевом

столике с помощью проводящей углеродной ленты и напыляли тонкий (~ 5 нм) слой золота для обеспечения стекания заряда. Изображения получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ): внутреннюю микроструктуру и наличие дефектов в кристаллах анализировали на приборе Hitachi HT7700. Для этого образцы диспергировали в этаноле с помощью ультразвука, после чего каплю, суспензии наносили на медную сеточку, покрытую аморфной углеродной пленкой, и высушивали. Исследования проводили в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Кислотные свойства изучали методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70V (разрешение 4 см^{-1}). Образцы в виде тонких таблеток ($5\text{--}10\text{ мг/см}^2$) помещали в вакуумную ИК-кювету. Перед адсорбцией пиридина их активировали в высоком вакууме (10^{-4} мбар) при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч для полной десорбции воды. Затем проводили адсорбцию паров пиридина при 423 K (30 мин) с последующей откачкой физически сорбированных молекул. Концентрацию Бренстедовских (БКЦ, полоса поглощения 1545 см^{-1}) и Льюисовских (ЛКЦ, 1454 см^{-1}) кислотных центров рассчитывали по интегральным интенсивностям соответствующих полос согласно методике [109].

Текстурные характеристики исследовали методом адсорбции–десорбции азота при $-196\text{ }^\circ\text{C}$ на анализаторе Quantachrome Nova 1200e. Перед анализом все образцы подвергали процедуре дегазации в вакууме при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч для очистки поверхности. По полученным изотермам рассчитывали: удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$; объем и удельную поверхность микропор с помощью t-plot анализа; распределение мезопор по размерам по десорбционной ветви изотермы с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (ВЛН).

2.5 Методика исследования каталитических свойств синтезированных образцов молекулярного сита SAPO-11 в изомеризации циклогексаноноксима в капролактам

Каталитические свойства синтезированных образцов SAPO-11 изучали в реакции парофазной перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима в ϵ -капролактам, являющийся ценным мономером для производства полиамида-6 (капрона). Испытания проводили в проточном интегральном реакторе из нержавеющей стали (внутренний диаметр 10 мм) при изотермических условиях (330 °C) и атмосферном давлении. Навеску катализатора массой 2.0 г (предварительно спрессованного и измельченного до фракции 0.1–0.2 мм) помещали в изотермическую зону реактора, формируя стационарный слой, который фиксировали с двух сторон инертной кварцевой ватой. Перед началом эксперимента каждый образец подвергали процедуре активации *in situ* в потоке сухого азота (3 мл/мин) при 400 °C в течение 3 ч.

После активации и охлаждения до температуры реакции в реактор подавали реакционную смесь, состоящую из раствора оксима в ацетонитриле (растворитель) и газообразного азота (газ-разбавитель) в мольном соотношении оксим:ацетонитрил:азот = 1:52:17. Подачу жидкого компонента осуществляли с помощью высокоточного плунжерного насоса, а массовая часовая скорость подачи по оксими (WHSV) составляла 0.15 ч⁻¹. Продукты реакции на выходе из реактора конденсировали и собирали в охлаждаемом приемнике для последующего анализа. Количественный и качественный анализ состава катализата проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Shimadzu GS-2014, оснащенном пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку SE-30 в режиме программирования температуры: от 50 °C до 280 °C со скоростью нагрева 8 °C/мин. Температуры инжектора и детектора составляли 300 °C и 275 °C соответственно. Газ-носитель — гелий (расход 30 мл/мин).

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11

3.1 Влияние физико-химических свойств источников алюминия на характеристики реакционных гелей и продукты их кристаллизации

Приведенные ниже результаты описаны в [144-147].

В настоящем исследовании использован изопропоксид алюминия и алкоголятный бемит (образец SB) в качестве прекурсоров алюминия. На Рисунке 3.1 представлена рентгенограмма изопропоксида алюминия. Видно, что для исследуемого образца характерны интенсивные пики, которые свидетельствуют о его кристаллической природе. Согласно базе данных PDF2, этот образец соответствует кристаллическому изопропоксиду алюминия высокой фазовой чистоты (№ 113-248-15). Важной особенностью образца является отсутствие химических связей Al-O-Al, что позволяет отнести его к молекулярным кристаллам.

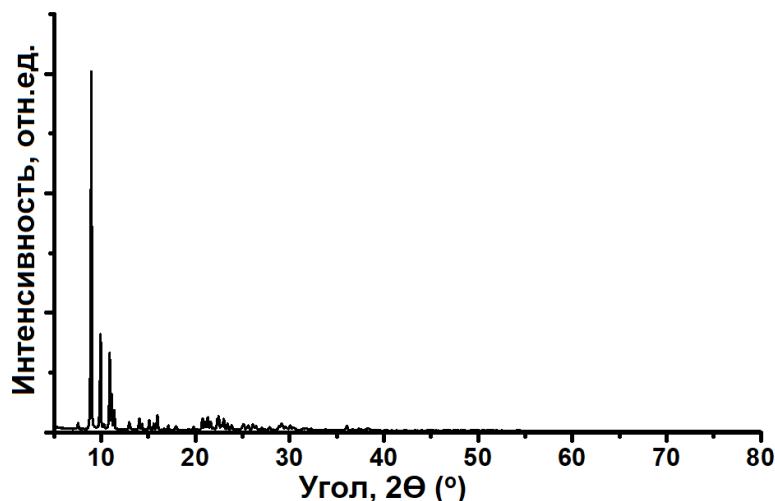


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма изопропоксида алюминия

На Рисунке 3.2 представлена рентгенограмма образца бемита марки Pural SB. Она соответствует рентгенограмме хорошо окристаллизованного бемита. На ней видны широкие пики, что связано с различными размерами кристаллитов. Наблюдается существенное различие в ширине пиков (080) и (002), что обусловлено анизотропией размеров кристаллитов: средний размер D₀₀₁ вдоль направления [001] (в плоскости слоев) превышает размер D₀₁₀ вдоль [010] (перпендикулярно слоям), что связано с более высокой прочностью внутрислойных химических связей по сравнению с межслойными взаимодействиями. Соответствующие расчетные значения размеров кристаллитов бемита методом ОКР представлены в Таблице 3.1.

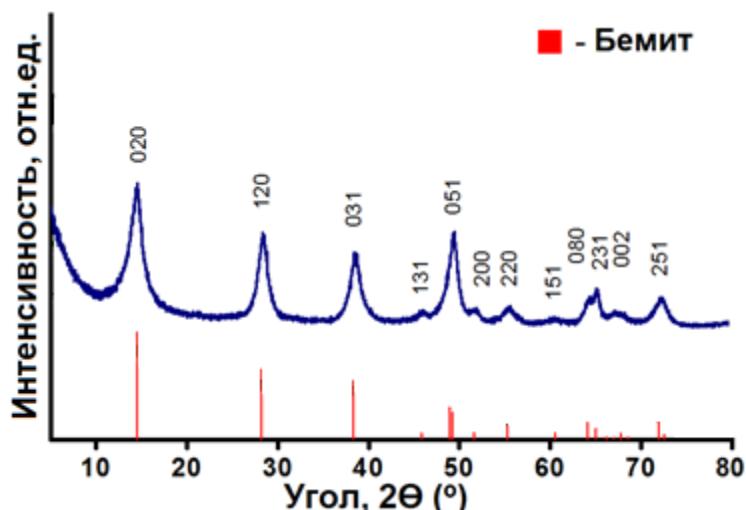


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма образца бемита SB

Таблица 3.1 – Размеры кристаллов и характеристики пористой структуры бемита SB.

	Размеры кристаллов			Пористая структура	
	D ₀₀₁ , нм	D ₀₁₀ , нм	d ₀₂₀ , Å	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{мезо} , см ³ /г
Бемит SB	16	6	6.14	236	0.64

Условные обозначения:

D₀₀₁ - средние размеры кристаллитов в плоскости слоев;

D₀₁₀ - средние размеры кристаллитов перпендикулярно плоскости слоев;

d₀₂₀ - межплоскостные расстояния (расстояния между слоями)

S_{БЭТ} – удельная поверхность по БЭТ;

V_{мезо} – удельный объем мезопор

Из посвященных приготовлению молекулярных сит структуры AEL работ известно, что их синтез начинается с приготовления реакционных гелей состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * (0.0-0.6)\text{P}_2\text{O}_5 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$, которые подвергаются дальнейшей кристаллизации в интервале температур от 180 до 200 °C в течение 8–24 ч. В представленной работе использовали реакционные гели состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$. Золь SiO_2 , полученный золь-гель методом в кислой среде, применяли в качестве источника кремния. В Таблице 3.2 приведены условные обозначения гелей и составы. Выбор соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.2$ обусловлен тем, что при более высоких соотношениях не происходит дополнительного внедрения кремния и формирования кислотных центров [148].

Таблица 3.2 – Состав и условные обозначения реакционных гелей

Источник Al	Условные обозначения	Состав геля
изопропоксид	SAPO-iAl	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$
бемит	SAPO-SB	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$

На рентгенограммах высушенных гелей, полученных с использованием изопропоксида алюминия и бемита (Рисунок 3.3), наблюдаются характерные различия. Гели на основе бемита демонстрируют наличие двух основных фаз – фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенного бемита, что свидетельствует о недостаточном взаимодействии между компонентами алюминия и фосфора. При этом образование фосфата ди-н-пропиламина происходит уже на начальном этапе за счет реакции между фосфорной кислотой и структурообразующим агентом (ДПА), что подтверждает особенности механизма формирования гелевой структуры в зависимости от типа используемого прекурсора алюминия.

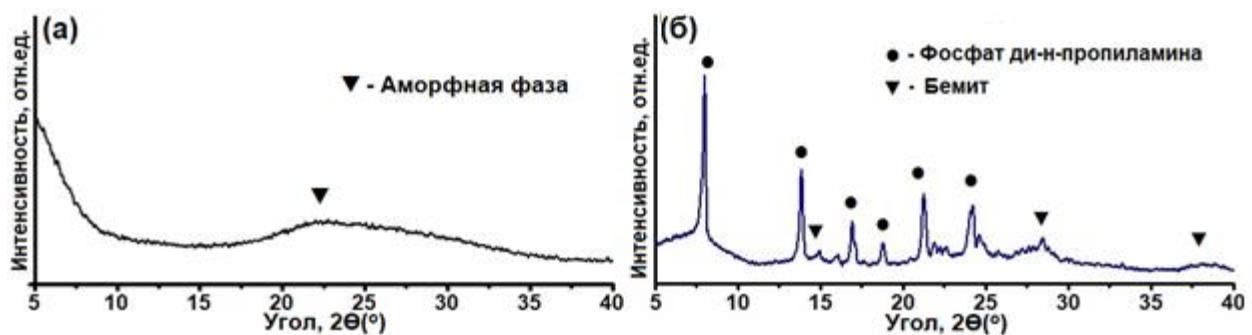


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы высушенных реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия: (а) – образец SAPO-iAl; (б) – образец SAPO-SB

Рентгенографический анализ гелей на основе изопропоксида алюминия выявил присутствие исключительно аморфной силикоалюмофосфатной фазы, что подтверждает интенсивное взаимодействие между алюминиевым и фосфорным компонентами уже в начальный период формирования реакционной системы. Данное наблюдение демонстрирует принципиальное отличие в механизмах гелеобразования при использовании различных прекурсоров алюминия.

Для углубленного изучения роли источника алюминия в формировании силикоалюмофосфатных гелей были исследованы спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P (Рисунок 3.4). В спектрах ^{27}Al гель на основе изопропоксида алюминия зафиксированы три характерных сигнала: интенсивный пик при 42 м.д., соответствующий тетраэдрическим центрам $[\text{AlO}_4]$ в аморфном алюмофосфате, а также два слабых сигнала – при 7 м.д. (октаэдрические центры $[\text{AlO}_6]$ в остаточном изопропоксиде) и –10 м.д. (октаэдрические позиции $[\text{AlO}_6]$ в аморфной алюмофосфатной матрице). Такое распределение сигналов свидетельствует о практически полном вовлечении алюминия в процесс гелеобразования с преобладающим образованием тетраэдрически координированных центров, что подтверждает высокую реакционную способность алcoxидного прекурсора. Полученные данные согласуются с

литературными источниками [45-50] и демонстрируют существенные различия в координационном состоянии алюминия при использовании различных прекурсоров.

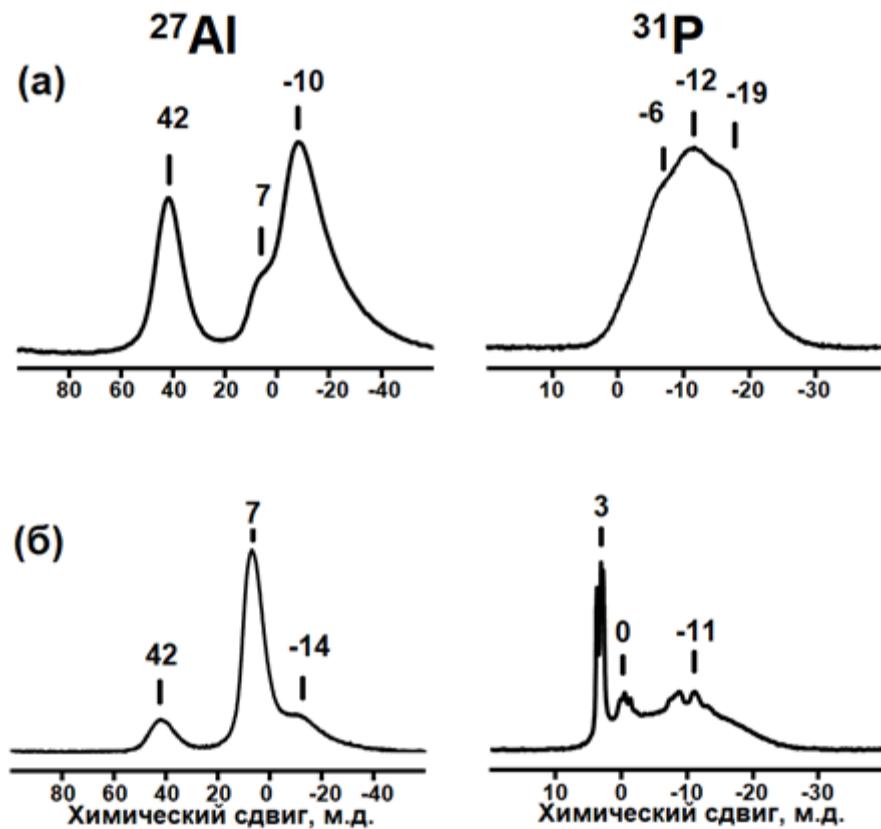


Рисунок 3.4 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия: (а) – образец SAPO-iAl; (б) – образец SAPO-SB

Спектры ЯМР ^{31}P исследованных гелей демонстрируют три характерных сигнала при -6 , -12 и -19 м.д. Пик при -6 м.д. интерпретируется как фосфорные центры, не связанные с атомами алюминия, что, вероятно, соответствует остаточной непрореагировавшей фосфорной кислоте в реакционной системе. Согласно данным [45-59], сигнал при -12 м.д. характерен для алюмофосфатов состава $\text{P}(\text{OAl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, а сигнал при -19 м.д. – для алюмофосфатов состава $\text{P}(\text{OAl})_3(\text{H}_2\text{O})$. Такое распределение сигналов указывает на сложный характер взаимодействия

между компонентами в процессе гелеобразования и позволяет оценить степень завершенности реакций между исходными реагентами.

Спектроскопический анализ ^{27}Al ЯМР геля на основе бемита выявил три характерных сигнала: доминирующий пик при 7 м.д., соответствующий октаэдрически координированным атомам алюминия $[\text{AlO}_6]$ в исходном бемите, а также менее интенсивные сигналы при -14 м.д. ($[\text{AlO}_6]$ в аморфной алюмофосфатной фазе) и 42 м.д. ($[\text{AlO}_4]$ в аморфных алюмофосфатных структурах) [46]. Такое распределение сигналов свидетельствует о частичном вовлечении бемита в процесс гелеобразования с образованием как октаэдрических, так и тетраэдрических координационных сред алюминия, при этом значительная часть исходного бемита остается в неизмененном состоянии, что подтверждает его более низкую реакционную способность по сравнению с аллоксидными прекурсорами.

Спектры ^{31}P ЯМР исследуемого геля демонстрируют характерную группу сигналов в области 3, 0 и -11 м.д. Пик при 3 м.д. соответствует фосфорсодержащим соединениям без связи с атомами алюминия, что согласно данным РФА (Рисунки 3.3 и 3.4) можно отнести к фосфату ди-н-пропиламина. Сигнал при 0 м.д. идентифицируется как остаточная фосфорная кислота, тогда как широкий сигнал при -11 м.д. характерен для алюмофосфатных структур типа $\text{P}(\text{OAl})_n\text{OH}$ с переменной степенью замещения ($n=1-4$) [46]. Такое распределение сигналов отражает сложный состав фосфорных соединений в реакционной системе и свидетельствует о наличии различных стадий взаимодействия между фосфорными и алюминиевыми компонентами в процессе гелеобразования.

Сравнительный анализ спектров ВМР ЯМР ^{27}Al и ^{31}P реакционных гелей выявил существенные различия в реакционной способности используемых прекурсоров алюминия. Изопропоксид алюминия демонстрирует значительно более высокую химическую активность по сравнению с бемитом, что проявляется в преимущественном образовании аморфных алюмофосфатных структур с преобладающими $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$ связями.

В случае же гелей на основе бемита, содержание таких аморфных алюмофосфатных фаз оказывается настолько незначительным, что они не детектируются методами рентгенофазового анализа, что подтверждает ограниченную вовлеченность бемита в процессы гелеобразования. Эти данные убедительно свидетельствуют о критическом влиянии природы прекурсора алюминия на кинетику и механизм формирования реакционных гелей.

Также из анализа спектров ВМР ЯМР реакционных гелей следует, что доля сигналов в спектрах ^{27}Al и ^{31}P , характерных для аморфного алюмофосфата, различается в зависимости от используемого источника алюминия. Доля аморфного алюмофосфата в реакционных гелях выше при использовании изопропоксида алюминия, чем бемита SB.

Различия в реакционной способности источников алюминия хорошо согласуются с данными измерений pH гелей. В ряду изопропоксид Al > SB наблюдается увеличение pH гелей, приготовленных с использованием этих источников (Таблица 3.3). Оно объясняется тем, что изопропоксид алюминия интенсивнее, чем бемит, взаимодействуют с фосфорной кислотой, способствуя образованию алюмофосфата. При этом происходит нейтрализация кислоты и, соответственно, увеличивается конечное значение pH гелей.

Таблица 3.3 – Фазовый состав и значения pH реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия

Образец	Источник алюминия	Значение pH	Фазовый состав реакционных гелей
SAPO-iAl	iAl	8.2	AlPO ₄
SAPO-SB	PB	3.0	Ph.DPA+BM+AlPO ₄

Условные обозначения

AlPO₄ – аморфный алюмофосфат

Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина

BM - бемит

Микроскопические исследования (СЭМ и ПЭМ, Рисунок 3.5) демонстрируют принципиальные различия в структуре гелей в зависимости от типа используемого источника алюминия. Гель на основе бемита SB образует плотную однородную матрицу, представляющую собой механическую смесь фосфата ди-*n*-пропиламина и неизмененного бемита. В отличие от этого, гелевая система с изопропоксидом алюминия формирует типичную ксерогельную структуру, состоящую из наноразмерных (10-20 нм) сферических частиц аморфного алюмофосфата. Такая морфология, характерная для золь-гель процессов, свидетельствует о принципиально ином механизме структурообразования при использовании алкоксидного прекурсора, обеспечивающего более однородное распределение компонентов на молекулярном уровне и интенсивное образование алюмофосфатных связей.

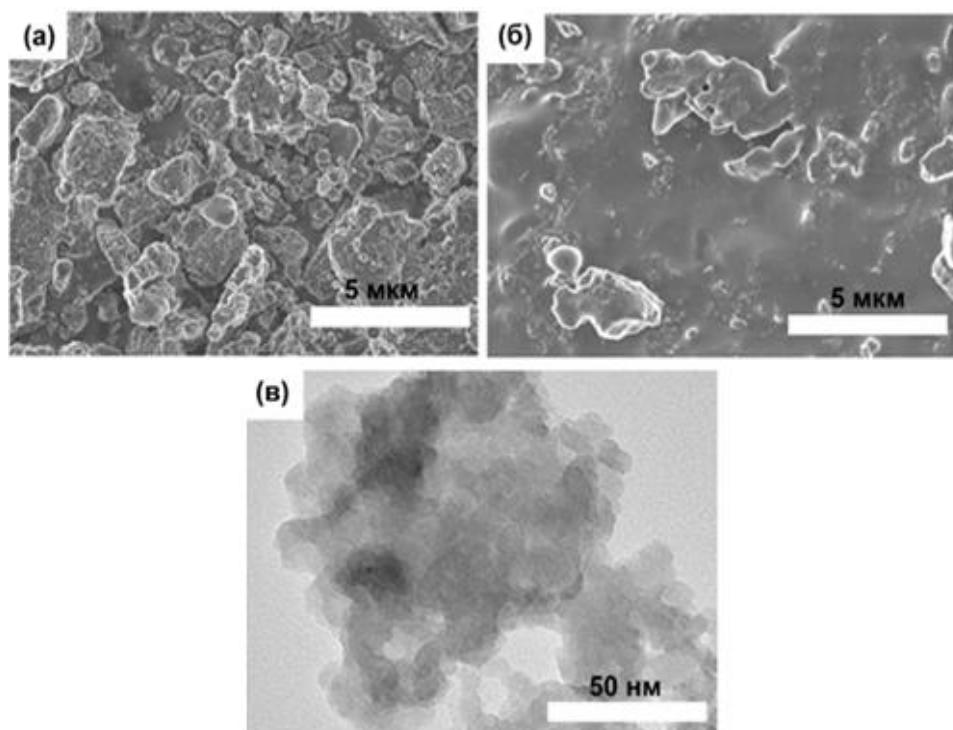


Рисунок 3.5 – Снимки СЭМ и ПЭМ высушенных реакционных гелей:
 (а) – Снимок СЭМ образца SAPO-iAl; (б) – Снимок СЭМ образца SAPO-SB;
 (в) – Снимок ПЭМ образца SAPO-iAl

Проведенные различными физико-химическими методами исследования убедительно демонстрируют, что реакционная способность прекурсоров алюминия существенно влияет на фазовый состав силикоалюмофосфатных гелей уже на этапе их формирования. Для изучения корреляции между свойствами исходных гелей и характеристиками конечных продуктов, образцы, приготовленные с разными источниками алюминия (изопропоксид и бемит), подвергали гидротермальной кристаллизации при 200 °С в течение 24 ч. Детальные параметры синтеза, включая точный состав реакционных смесей и условия кристаллизации, приведены в Главе 2 настоящей работы. Полученные данные позволяют установить ключевые взаимосвязи между природой прекурсора, свойствами промежуточных гелей и структурными характеристиками синтезированных молекулярных сит.

На Рисунке 3.6 и в Таблице 3.4 приведены результаты исследования фазового и химического составов продуктов кристаллизации реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия.

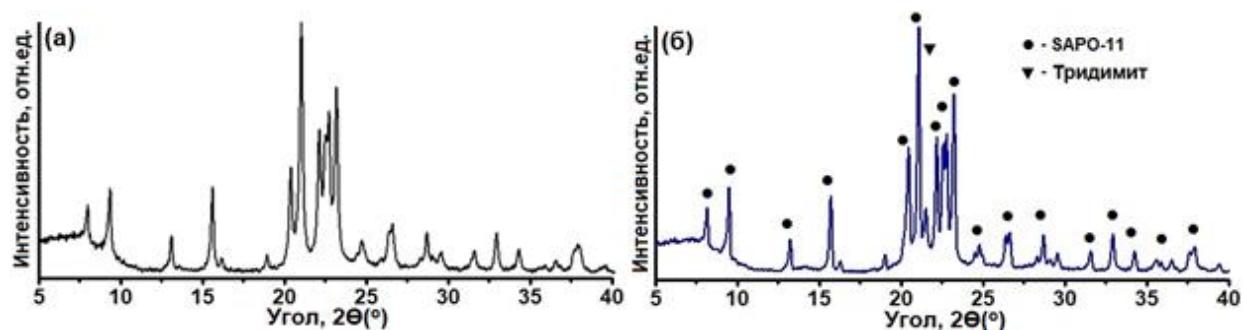


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы приготовленных с использованием различных источников алюминия кристаллических силикоалюмофосфатов: (а) – образец SAPO-11-iAl; (б) – образец SAPO-11-SB

Анализ рентгенограмм выявил существенную зависимость фазового состава продуктов кристаллизации от типа, используемого прекурсора алюминия. При кристаллизации гелей на основе гидратированного оксида

алюминия образуется смесь целевой фазы SAPO-11 с примесью тридимита. В то же время, гели на основе изопропоксида алюминия кристаллизуются исключительно в фазу SAPO-11 с высокой степенью чистоты (около 90 % кристалличности) без образования побочных фаз. Эти результаты демонстрируют ключевую роль реакционной способности прекурсора алюминия в контроле фазовой чистоты конечного продукта.

Таблица 3.4 – Химический и фазовый состав продуктов кристаллизации реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия

Образец	Состав $\text{Al}_2\text{O}_3*\text{P}_2\text{O}_5*\text{SiO}_2$	Фазовый состав	Кристалличность, %
SAPO-11-iAl	1.00*0.98*0.16	SAPO-11	89
SAPO-11-SB	1.00*0.95*0.14	SAPO-11+Tr	–

Условные обозначения: Tr – Тридимит

Сравнительный анализ химического состава реакционных гелей и продуктов их кристаллизации выявил существенные отклонения от стехиометрического соотношения $\text{Al}/\text{P}=1$, обусловленные изоморфным замещением части атомов фосфора кремнием в процессе формирования решетки. При этом содержание кремния в конечных продуктах оказывается значительно ниже, чем в исходных гелях, что объясняется как частичным внедрением Si в алюмофосфатную матрицу, так и сохранением его части в маточном растворе после завершения кристаллизации. Более детальный анализ механизмов изоморфного замещения кремнием, включая структурные аспекты этого процесса, представлен в разделе 3.7.

Для получения молекулярных сит SAPO-11 высокой фазовой чистоты критически важно наличие в исходных гелях алюмофосфатных структур с предварительно сформированными связями $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$, которые выступают в качестве строительных блоков при кристаллизации. Данное условие достигается исключительно при использовании высоко

реакционноспособного изопропоксида алюминия, обеспечивающего интенсивное образование алюмофосфатных фаз на начальных стадиях синтеза.

Морфологические исследования (Рисунок 3.7) выявили существенные различия в структуре конечных продуктов. Образец SAPO-11-SB (на основе бемита) представляет собой смесь конических кристаллов SAPO-11 (1-2 мкм) и пластинчатых частиц тридимита (0.5–1 мкм). Образец SAPO-11-iAl (на основе изопропоксида) состоит из сферических агрегатов (2–8 мкм), сформированных нанокристаллами размером 100-300 нм.

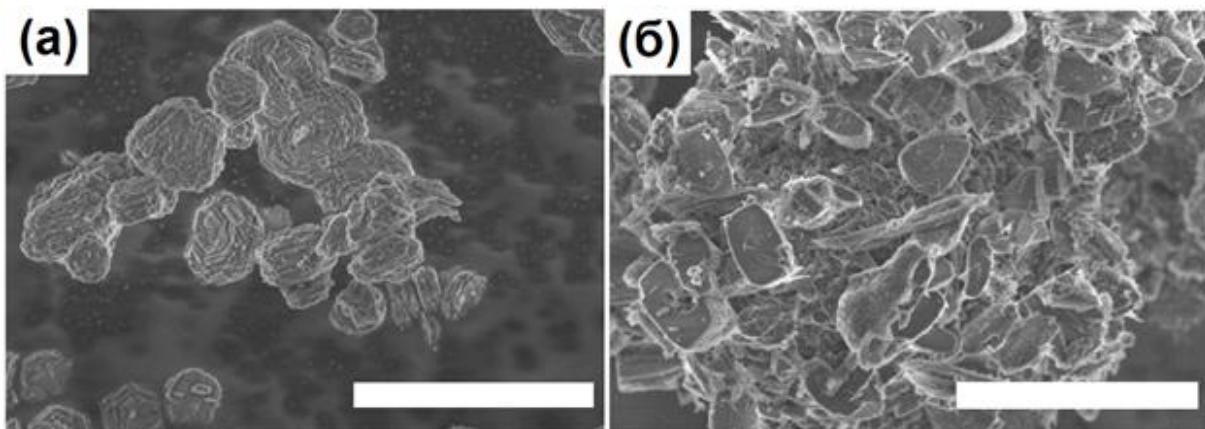


Рисунок 3.7 – Снимки СЭМ молекулярных сит, синтезированных с использованием различных источников алюминия: (а) – образец SAPO-11-iAl; (б) - образец SAPO-11-SB

Эти данные подтверждают определяющее влияние природы прекурсора алюминия как на фазовую чистоту, так и на морфологию получаемых молекулярных сит.

Согласно литературным данным [109,117], размер первичных кристаллов и их агрегатов определяется степенью пересыщения системы зародышами кристаллизации. В случае использования высокореакционноспособного изопропоксида алюминия в индукционный период образуется большее количество зародышей, что приводит к формированию нанокристаллов (100–300 нм) и их сростков.

Морфологические особенности кристаллов оказывают определяющее влияние на текстуру пористой структуры синтезированных молекулярных сит, что наглядно демонстрируют изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов SAPO-11-iAl и SAPO-11-SB, представленные на Рисунке 3.8.

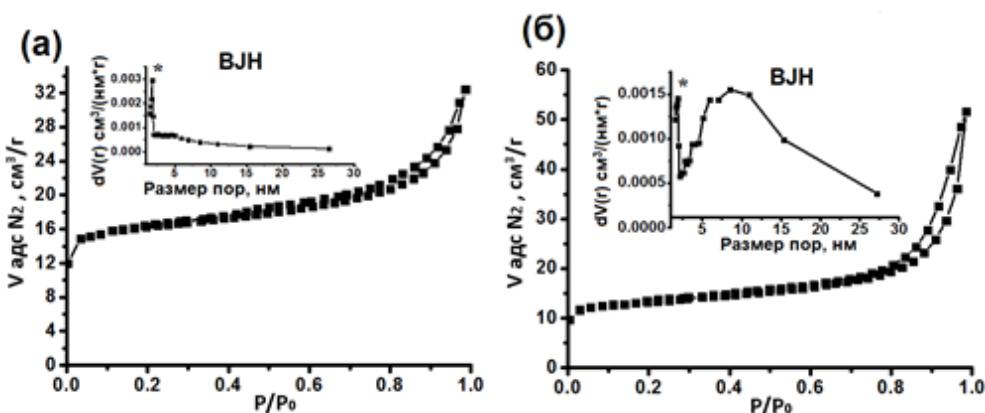


Рисунок 3.8 – Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределение пор по размеру молекулярных сит, синтезированных с использованием различных источников алюминия: (а) – образец SAPO-11-SB; (б) - образец SAPO-11-iAl

Согласно данным, образцы на основе бемита (SAPO-11-SB) характеризуются изотермами I типа, типичными для чисто микропористых материалов. В отличие от них, материалы, полученные с использованием реакционноспособного изопропоксида алюминия (SAPO-11-iAl), демонстрируют изотермы IV типа с выраженной петлей гистерезиса, что свидетельствует о наличии развитой системы мезопор с размером 2-25 нм наряду с микропорами, формируя, таким образом, иерархическую пористую структуру.

Образцы SAPO-11-iAl демонстрируют рекордные значения удельной поверхности и объема мезопор (Таблица 3.5), что обусловлено двумя ключевыми факторами. Во-первых, использование изопропоксида алюминия обеспечивает получение фазово чистого материала без примесей тридимита.

Во-вторых, уникальная нанокристаллическая морфология (размер частиц 100-300 нм) создает развитую систему межкристаллитных пустот, формируя иерархическую пористую структуру с одновременным наличием микропор и мезопор (2-25 нм). Такая комбинация структурных особенностей объясняет превосходные текстурные характеристики данных материалов.

Таблица 3.5 – Характеристики пористой структуры молекулярных сит SAPO-11-iAl и SAPO-11-SB, синтезированных с использованием различных источников алюминия

Образец	$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{ВН}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
SAPO-11-SB	196	110	0,04	0,08
SAPO-11-iAl	250	127	0,07	0,06

Результаты исследования убедительно доказывают, что выбор источника алюминия критически влияет на весь процесс синтеза молекулярных сит – от формирования начальной гелевой структуры до свойств конечного продукта. Использование высокореакционноспособных алкоксидных прекурсоров (например, изопропоксида алюминия) по сравнению с менее активными оксигидроксидными формами (бемитом) приводит к существенным различиям в фазовом составе промежуточных гелей, кинетике кристаллизации, морфологии кристаллов и текстурных характеристиках получаемых материалов, что открывает возможности для целенаправленного дизайна молекулярных сит с заданными структурными и функциональными свойствами.

3.2 Изучение порядка смешения исходных реагентов на характеристики молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия

Приведенные ниже результаты описаны в [144-147].

В предыдущем разделе было продемонстрировано, что изопропоксид алюминия, обладая высокой реакционной способностью, уже на ранних этапах синтеза реакционных гелей интенсивно реагирует с источником фосфора. Это приводит к преимущественному образованию алюмофосфатов сложного состава $P(OAl)_n(H_2O)$, где $n \leq 1$. Можно сделать обоснованное предположение, что свойства формирующихся гелей и продуктов их кристаллизации будут существенно зависеть от порядка добавления в реакционную смесь исходных компонентов. Для его проверки рассмотрены два варианта приготовления реакционных гелей состава: $1.0Al_2O_3 * 1.0P_2O_5 * 0.3SiO_2 * 1.0DPA * 40H_2O$ (Рисунок 3.9).

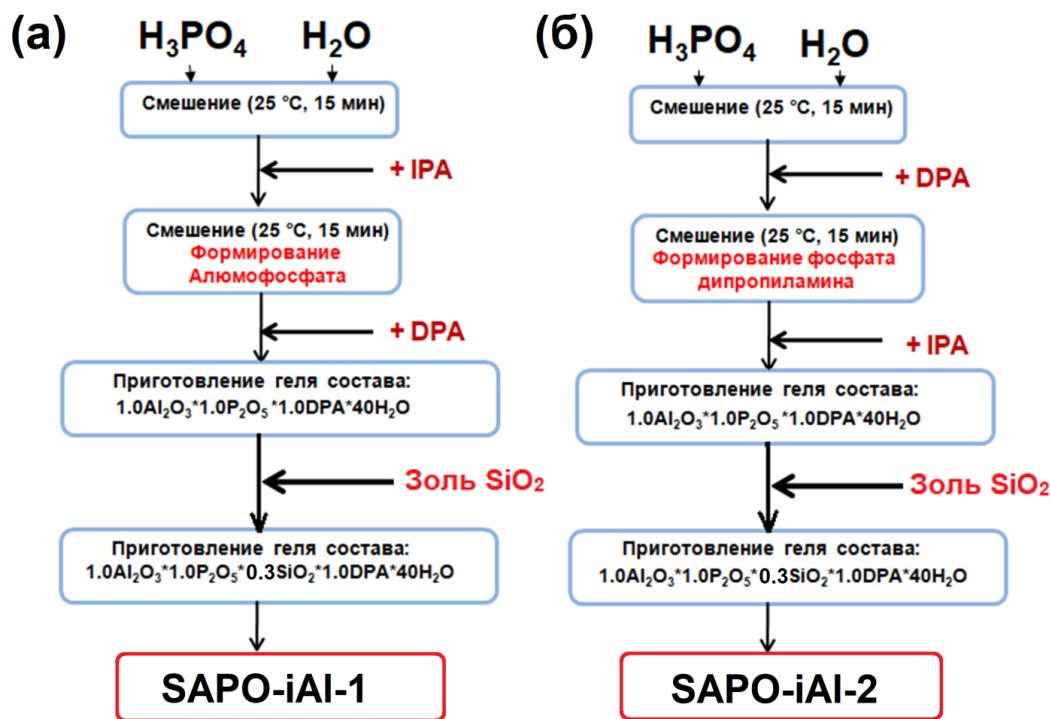


Рисунок 3.9 – Схема приготовления реакционных гелей с различным порядком добавления исходных компонентов: (а) – способ, основанный на взаимодействии изопропоксида алюминия с водным раствором фосфорной кислоты; (б) – способ, основанный на взаимодействии изопропоксида алюминия с фосфатом ди-н-пропиламина

В первом варианте изопропоксид алюминия взаимодействует с водным раствором фосфорной кислоты, а во втором – с предварительно синтезированным фосфатом ди-н-пропиламина. Более подробно порядок добавления компонентов и методика синтеза реакционных гелей рассматриваются в Главе 2. Гели, полученные по первому и второму способам, обозначены как SAPO-iAl-1 и SAPO-iAl-2, соответственно. Химический состав и pH, приготовленных гелей, представлен в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Химический состав и pH приготовленных по двум вариантам реакционных гелей

Образец	pH	Химический состав
SAPO-iAl-1	8.2	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.98}\text{Si}_{0.05}$
SAPO-iAl-2	8.7	$\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.05}$

На Рисунке 3.10 представлены рентгенограммы высушенных силикоалюмофосфатных гелей, синтезированных двумя разными способами. Результаты показывают, что, вне зависимости от порядка введения реагентов, все образцы обладают аморфной структурой.

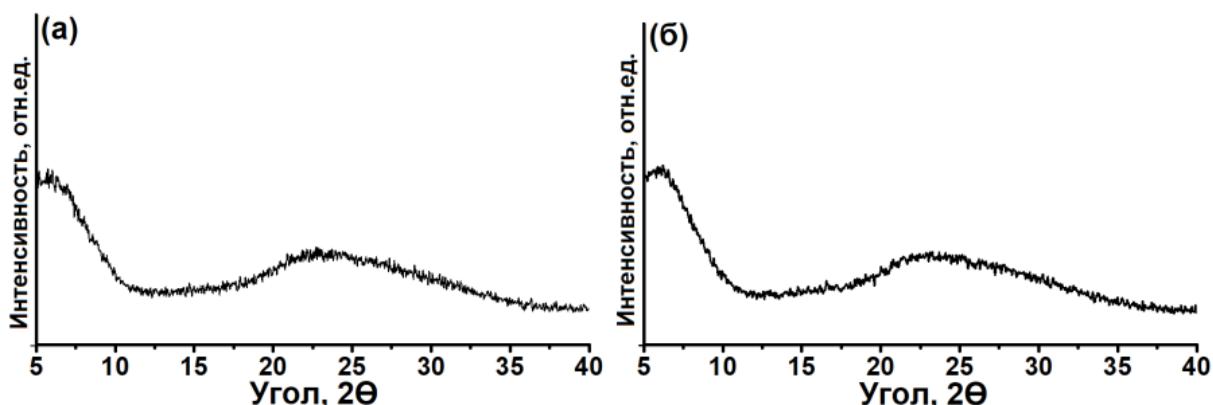


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы приготовленных по двум вариантам реакционных гелей: (а) – образец SAPO-iAl-1; (б) – образец SAPO-iAl-2

Для детального изучения воздействия методики синтеза реакционных гелей на их физико-химические характеристики были получены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P , представленные на Рисунке 3.11.

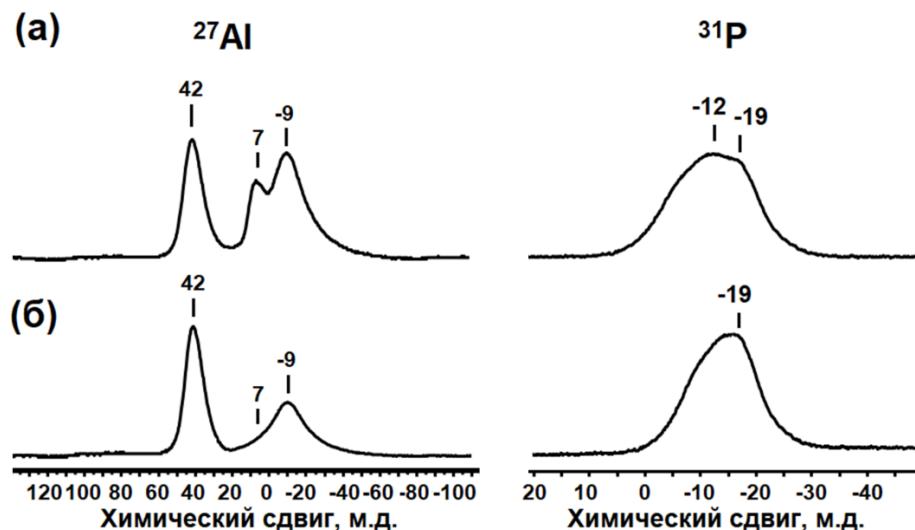


Рисунок 3.11 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P силикоалюмофосфатных реакционных гелей, приготовленных различными способами: (а) – образец SAPO-iAl-1; (б) – образец SAPO-iAl-2

В ^{27}Al ЯМР спектрах исследуемых образцов зафиксированы три характерных пика при 42, 7 и -9 м.д. Пик при 42 м.д. соответствует атомам алюминия в тетраэдрической кислородной координации $[\text{AlO}_4]$ в составе аморфного силикоалюмофосфата. Сигнал при 7 м.д. обусловлен наличием октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$ в остаточном изопропоксиде алюминия, не вступившем в реакцию. Наконец, пик при -9 м.д. свидетельствует о присутствии атомов алюминия в октаэдрическом окружении $[\text{AlO}_6]$, входящих в структуру аморфного силикоалюмофосфата. При переходе от образца SAPO-iAl-1 к образцу SAPO-iAl-2 наблюдается усиление сигнала при 42 м.д. и ослабление сигнала при 7 м.д., что свидетельствует о более интенсивном взаимодействии соединений алюминия с фосфорной кислотой и формировании алюмофосфатов.

В спектрах ^{31}P для образцов реакционных гелей наблюдается широкий сигнал с максимумом в диапазоне -12 до -19 м.д., который можно отнести к аморфным силикоалюмофосфатам типа $\text{P}(\text{OAl})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}$ с $n = 1-4$. Для образца SAPO-iAl-2 наблюдается более сильное смещение максимума к -19 м.д., что указывает на более выраженное образование связей типа $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$.

Сравнительный анализ спектров ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P реакционных гелей позволяет заключить, что в образце SAPO-iAl-2 предварительное образование фосфата ди-*n*-пропиламина способствует практически полному взаимодействию источника алюминия с фосфорной кислотой. Это приводит к формированию аморфного алюмофосфата с преобладанием структурных фрагментов $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$. Более высокая степень взаимодействия между алюминий- и фосфорсодержащими компонентами в SAPO-iAl-2 объясняется пониженной реакционной способностью фосфата ди-*n*-пропиламина по сравнению с раствором фосфорной кислоты. В результате уменьшается скорость гидролиза изопропоксида алюминия, что создает условия для его более эффективного взаимодействия с фосфорной кислотой и преимущественного образования алюмофосфатной фазы.

Результаты ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P образцов хорошо подтверждаются значениями pH гелей. Для образца SAPO-iAl-2 значение pH (~ 8.7) (Таблица 3.5) выше, чем для образца SAPO-iAl-1. Более глубокое взаимодействие соединений алюминия с фосфорной кислотой должно приводить к снижению ее концентрации в реакционном геле, приводя к увеличению pH.

На Рисунке 3.12 представлены результаты ПЭМ-исследования высушенных гелевых образцов. Микрофотографии демонстрируют, что оба материала состоят из наноразмерных сферических частиц диаметром 5–10 нм. При этом наблюдается существенная разница в размерах частиц между образцами: если для SAPO-iAl-1 характерны частицы около 10 нм, то в случае SAPO-iAl-2 их размер не превышает 5 нм, что примерно в два раза меньше.

Отличие объясняется тем, что фосфат ди-*n*-пропиламина с изопропоксидом алюминия взаимодействуют медленнее, чем с фосфорной кислотой, что может приводить к более высокому значению пересыщения по зародышам кристаллов и, соответственно, к образованию частиц меньшего размера.

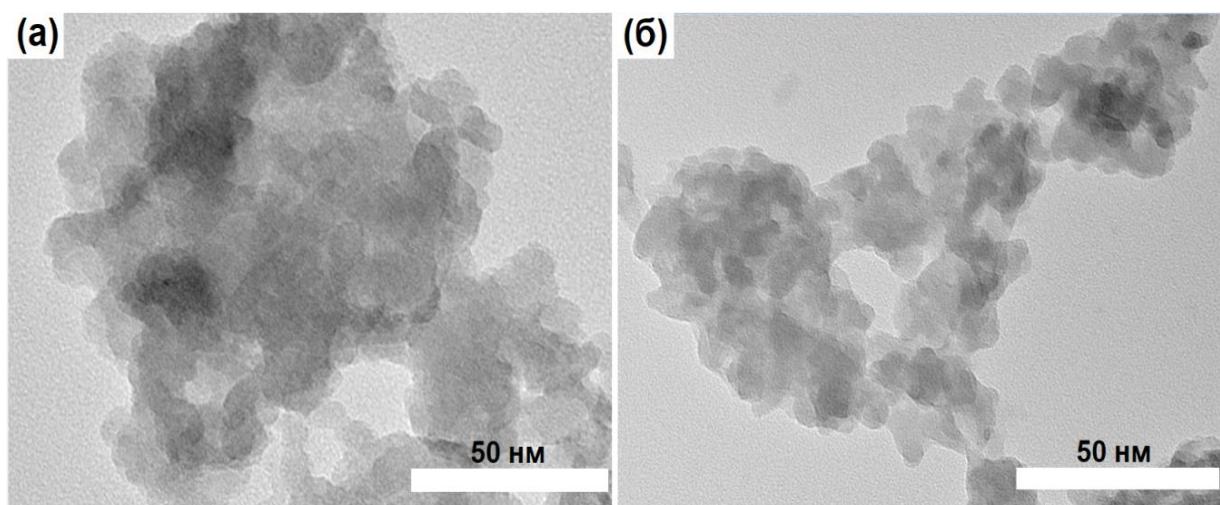


Рисунок 3.12 – Снимки ПЭМ приготовленных различными способами высушенных реакционных гелей: (а) – образец SAPO-iAl-1; (б) – образец SAPO-iAl-2

На Рисунке 3.13 представлены рентгенограммы кристаллизованных продуктов, полученных из реакционных гелей SAPO-11-iAl-1 и SAPO-11-iAl-2. Полученные дифрактограммы содержат исключительно рефлексы, соответствующие структуре молекулярного сита SAPO-11 (стандарт PDF №00-046-0647), что свидетельствует о высокой фазовой чистоте синтезированных образцов. Оценка степени кристалличности показала значения не менее ~90 % для обоих материалов.

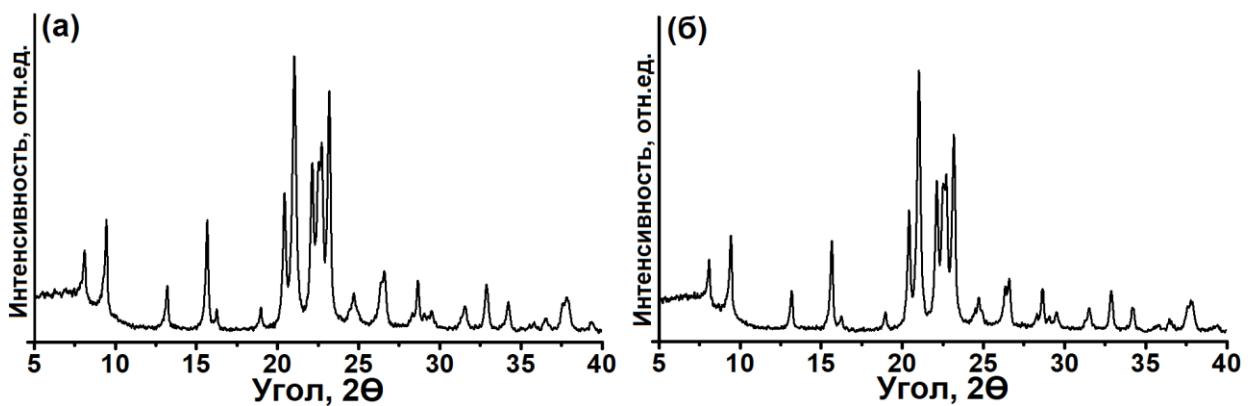


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации приготовленных различными способами реакционных гелей: (а) – образец SAPO-11-iAl-1; (б) – образец SAPO-11-iAl-2

СЭМ-микрофотографии (Рисунок 3.14) демонстрируют различия в морфологии кристаллов, полученных из разных гелей:

- SAPO-iAl-1 даёт сферические агрегаты 1–2 мкм из вытянутых призматических кристаллов (150–500 нм);
- SAPO-iAl-2 образует аналогичные по размеру сферы (1–2 мкм), но состоящие из более мелких (50–150 нм) пластинчатых кристаллов, формирующих плотные срастания.

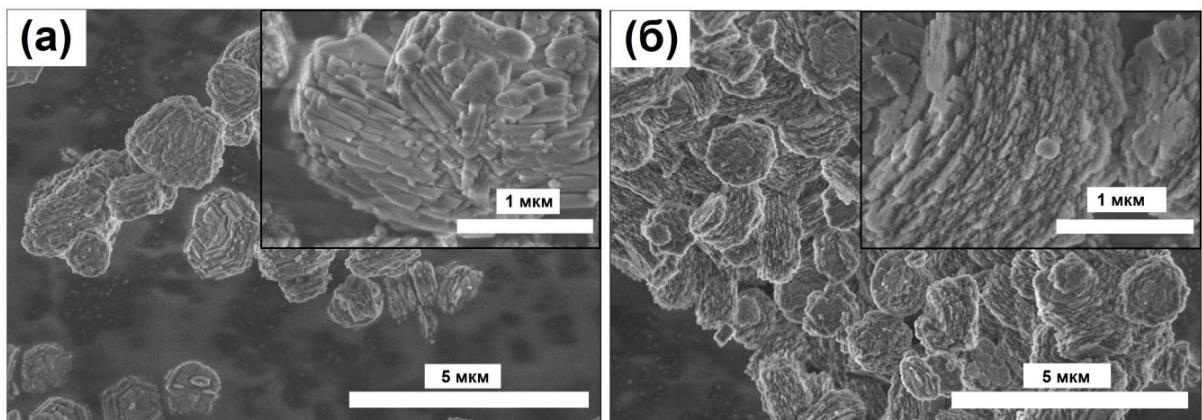


Рисунок 3.14 – Снимки СЭМ молекулярных сит SAPO-11 приготовленных различными способами: (а) – образец SAPO-11-iAl-1; (б) – образец SAPO-11-iAl-2

Морфологические характеристики кристаллов оказывают определяющее влияние на параметры вторичной пористой структуры молекулярных сит. На Рисунке 3.15 представлены изотермы сорбции азота и кривые распределения пор для образцов SAPO-11, синтезированных из исследованных гелей, а в Таблице 3.7 приведены их текстурные характеристики. Все образцы демонстрируют изотермы IV типа с гистерезисной петлей Н3, типичные для микромезопористых материалов. Образование мезопор (2–25 нм) обусловлено наличием межкристаллитных пространств, возникающих при неполном срастании нанокристаллов.

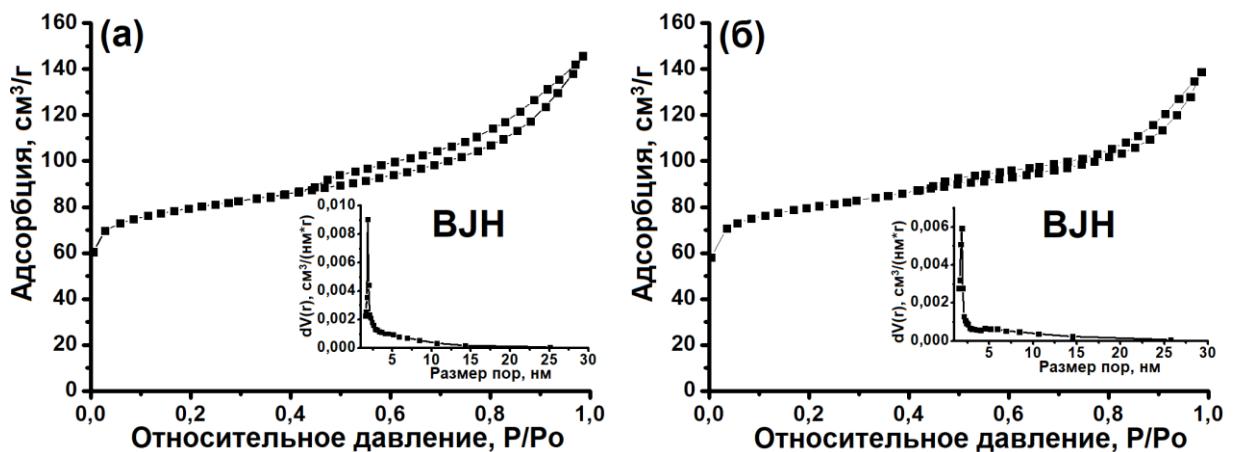


Рисунок 3.15 – Изотермы адсорбции-десорбции N₂ образцов SAPO-11 приготовленных различными способами: (а) – образец SAPO-11-iAl-1; (б) – образец SAPO-11-iAl-2

Таблица 3.7 – Характеристики пористой структуры образцов силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11, синтезированных из реакционных гелей, приготовленных различными способами

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{ВН} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
SAPO-11-iAl-1	250	109	0.07	0.14
SAPO-11-iAl-2	262	129	0.07	0.15

Условные обозначения:

S_{БЭТ} – удельная поверхность по БЕТ

S_{ВН} – внешняя удельная поверхность

V_{микро} – удельный объем микропор

V_Σ – суммарный объем пор

Сравнительный анализ показывает, что образец SAPO-11-iAl-2, состоящий из более мелких кристаллитов (50–150 нм), обладает значительно большей внешней удельной поверхностью и объемом мезопор по сравнению с SAPO-11-iAl-1 (150–500 нм). Это различие объясняется более развитой системой межкристаллитных пустот в материале с меньшим размером первичных частиц.

Таким образом, варьируя последовательность введения реагентов при синтезе гелей, можно эффективно управлять параметрами пористой структуры SAPO-11, целенаправленно создавая материалы с иерархически организованной системой пор.

3.3 Влияние температуры старения силикоалюмофосфатных гелей на их свойства и продуктов последующей кристаллизации

Приведенные ниже результаты описаны в [144-147].

Как установлено в разделе 3.1, исходный химический и фазовый состав реакционных гелей до старения определяется типом используемого алюминийсодержащего прекурсора, что существенно влияет на свойства конечных кристаллических продуктов. Использование бемита не позволяет синтезировать молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты: параллельно образуется непористый тридимит, что объясняется низкой реакционной способностью бемита, которая препятствует формированию связей $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$ – строительных блоков структуры AEL.

Анализ литературных данных [29] показывает, что предварительное старение реакционной смеси при температурах ниже температуры кристаллизации способствует более глубокому взаимодействию компонентов и в некоторых случаях приводит к образованию кристаллических зародышей, что в конечном итоге позволяет получать молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты с контролируемыми параметрами кристалличности, морфологией и размерами кристаллов.

С целью изучения зависимости химического и фазового состава реакционных гелей и продуктов их кристаллизации от температуры старения, последние были приготовлены из реакционной смеси: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.3\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$ с использованием различных гидратированных оксидов алюминия в интервале температур от 25 до 120 °C. В Таблице 3.8 приведены условные обозначения, температуры старения и значения pH, а также фазовый состав синтезированных гелей.

Таблица 3.8 – Условные обозначения, температуры старения и значения pH, а также фазовый состав приготовленных силикоалюмофосфатных реакционных гелей

Образец	Температура, °C	pH	Фазовый состав
SAPO-SB(60)	60	3.5	Ph.DPA+ BM
SAPO-SB(90)	90	5.9	Ph.DPA+AlPO ₄ *2H ₂ O
SAPO-SB(120)	120	7.3	AlPO ₄ *2H ₂ O

Условные обозначения:

Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина

BM – бемит

AlPO₄ – аморфный алюмофосфат

SL – Слоистая фаза

На Рисунке 3.16 представлены рентгенограммы гелей на основе бемита после старения при 60–120 °C, а их фазовый состав отражен в Таблице 3.9.

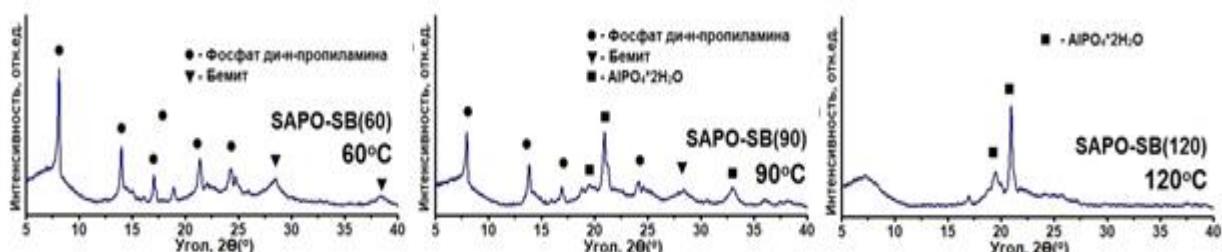


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы высушенных реакционных гелей, приготовленных с использованием бемита и подвергнутых старению при различных температурах

Таблица 3.9 – Фазовый и химический состав кристаллических продуктов, полученных из бемитовых гелей при различных температурах старения

Образец	SAPO-11	Фазовый состав	КР, %
	$\text{Al}_2\text{O}_3*\text{P}_2\text{O}_5*\text{SiO}_2$		
SAPO-11-SB(20)	1.00*0.99*0.14	SAPO-11+Tr	-
SAPO-11-SB(60)	0.00*0.98*0.17	SAPO-11+Tr	-
SAPO-11-SB(90)	0.00*0.96*0.22	SAPO-11	95
SAPO-11-SB(120)	1.00*0.97*0.19	SAPO-11	97

Условные обозначения:

КР – степень кристалличности, %

Анализ показывает, что при температурах до 60 °С состав гелей (смесь фосфата ди-н-пропиламина и нерастворимого бемита) остается неизменным по сравнению с исходными образцами (Рисунок 3.3). Однако при повышении температуры старения до 90 °С в системе появляется кристаллический гидроалюмофосфат $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-015-0311), при этом наблюдается заметное уменьшение содержания как фосфата ди-н-пропиламина (PDF 00-039-1892), так и остаточного бемита (PDF 00-001-1283), что свидетельствует о протекании процессов фазовой трансформации при повышенных температурах. Увеличение температуры старения до 120 °С приводит к тому, что фаза $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ становится основной. Также во всех исследуемых образцах SAPO-11 отмечается снижение содержания кремния по сравнению с исходными гелями, что объясняется его частичным внедрением в кристаллическую решётку алюмофосфата.

На Рисунках 3.17 и 3.18 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P гелей после низкотемпературного старения. В ^{27}Al спектрах всех образцов присутствуют: основной сигнал при -14 м.д. ($[\text{AlO}_6]$ в кристаллических алюмофосфатах), а также слабые сигналы при 42 м.д. (аморфный алюмофосфат) и 7 м.д. (остаточный бемит). В ^{31}P спектрах доминирует сигнал при -19 м.д. ($[\text{PO}_4]$ в кристаллических алюмофосфатах), сопровождаемый слабыми сигналами при -5÷-11 м.д. (алюмофосфаты $\text{P}(\text{OAl})_n\text{OH}$, $n=1-4$) и 3 м.д. (фосфат ди-н-пропиламина). Сопоставление

интенсивных сигналов (-14 м.д. для ^{27}Al и -19 м.д. для ^{31}P) с рентгенографическими данными позволяет отнести их к фазе $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем при повышении температуры старения до 120°C интенсивность этих сигналов существенно возрастает, что свидетельствует об увеличении содержания кристаллического гидроалюмофосфата. Эти данные подтверждают вывод о том, что при старении гелей при 90°C и 120°C происходит более полное взаимодействие исходных компонентов, чем при более низких температурах, которое способствует формированию кристаллического гидроалюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве основной фазы.

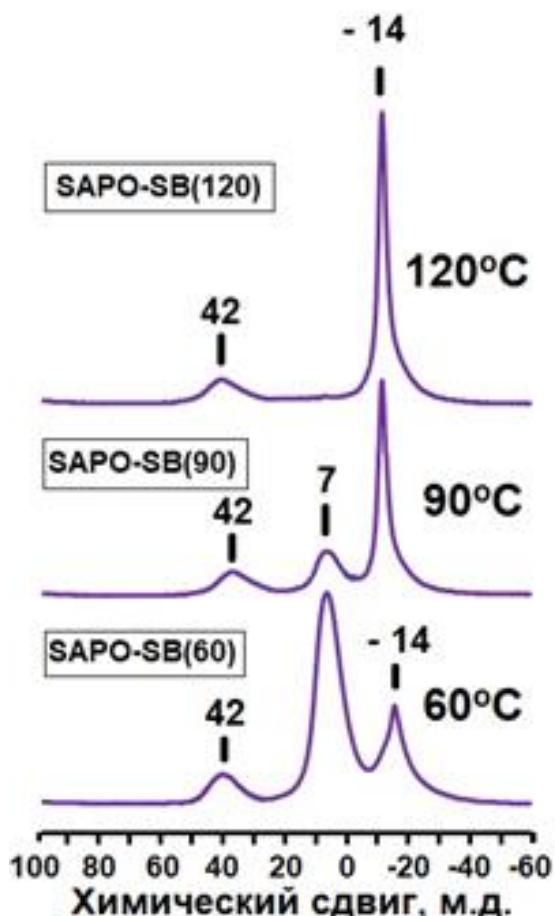


Рисунок 3.17 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al , приготовленных с использованием бемита и подвергнутых старению при различных температурах реакционных гелей

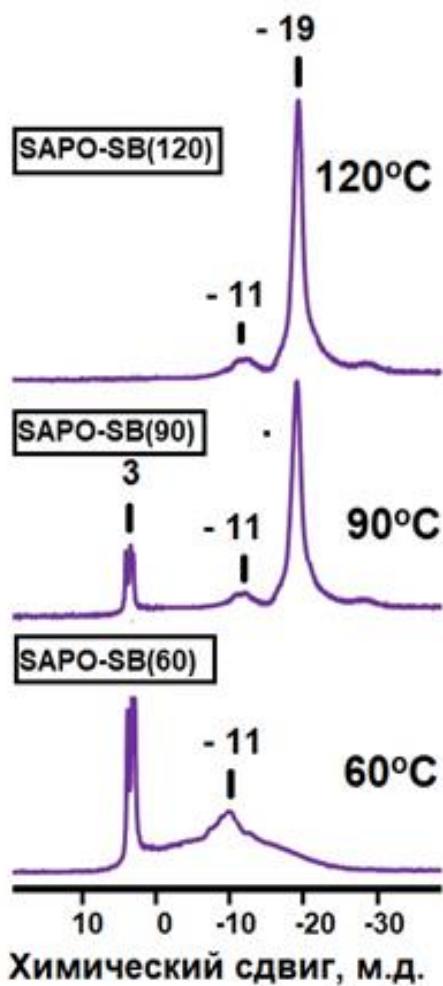


Рисунок 3.18 – Спектры ВМУ ЯМР ^{31}P , приготовленных с использованием бемита и подвергнутых старению при различных температурах реакционных гелей

На Рисунке 3.19 представлены рентгенограммы продуктов кристаллизации гелей после низкотемпературного старения. Анализ показывает, что использование гелей, выдержанных при температурах до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к образованию SAPO-11 с примесями тридимита, тогда как старение в диапазоне $90\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет синтезировать высокочистый SAPO-11 при кристалличности $\geq 85\%$. Полученные результаты демонстрируют, что оптимальный температурный режим старения ($90\text{--}12\text{ }^{\circ}\text{C}$) является критически важным фактором для получения фазово чистого цеолита SAPO-11 при использовании бемитовых гелей SB.

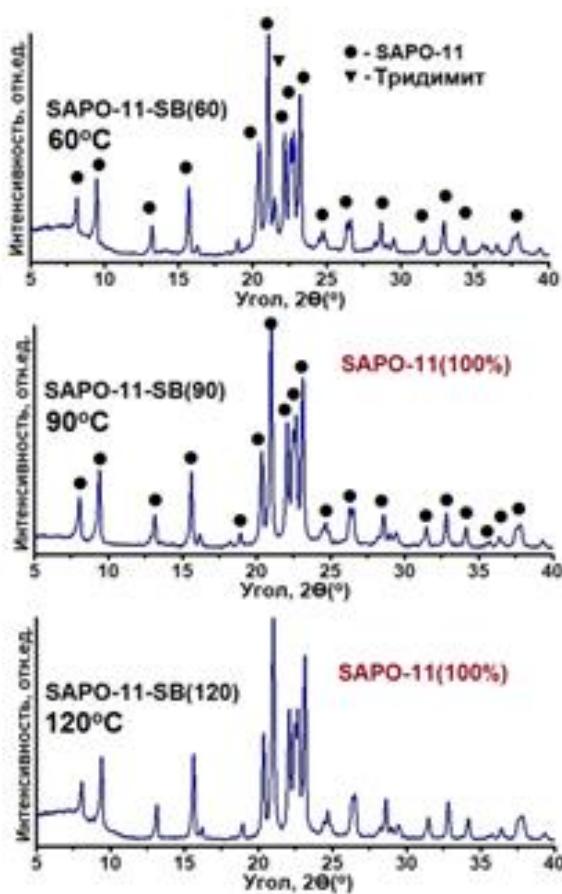


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации, полученных с использованием бемита и различных температур старения реакционных гелей

Таким образом, из результатов изучения подвергнутых старению реакционных гелей следует, что синтез цеолита SAPO-11 высокой фазовой чистоты возможен только при наличии в исходном геле алюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это объясняется тем, что в структуре алюмофосфатов уже присутствуют связи $\equiv\text{Al}–\text{O}–\text{P}\equiv$, которые служат строительными блоками для формирования кристаллической решётки молекулярного сита SAPO-11, значительно ускоряя процесс кристаллизации.

На Рисунке 3.20 приведены снимки СЭМ образцов молекулярного сита SAPO-11, синтезированных из гелей, полученных с использованием бемита при различных температурах старения. Исследование морфологии выявило четкую температурную зависимость: при 60 °C образуется смесь конусовидных кристаллов SAPO-11 (1–2 мкм) с пластинками тридимита

(0,5–1 мкм); при 90 °C формируются нанокристаллы (100–300 нм) кубической и конической формы; а при 120 °C наблюдаются сферические агрегаты (0,5–1 мкм) из конусообразных частиц, демонстрируя тем самым возможность управления морфологическими характеристиками материала путем варьирования температуры старения.

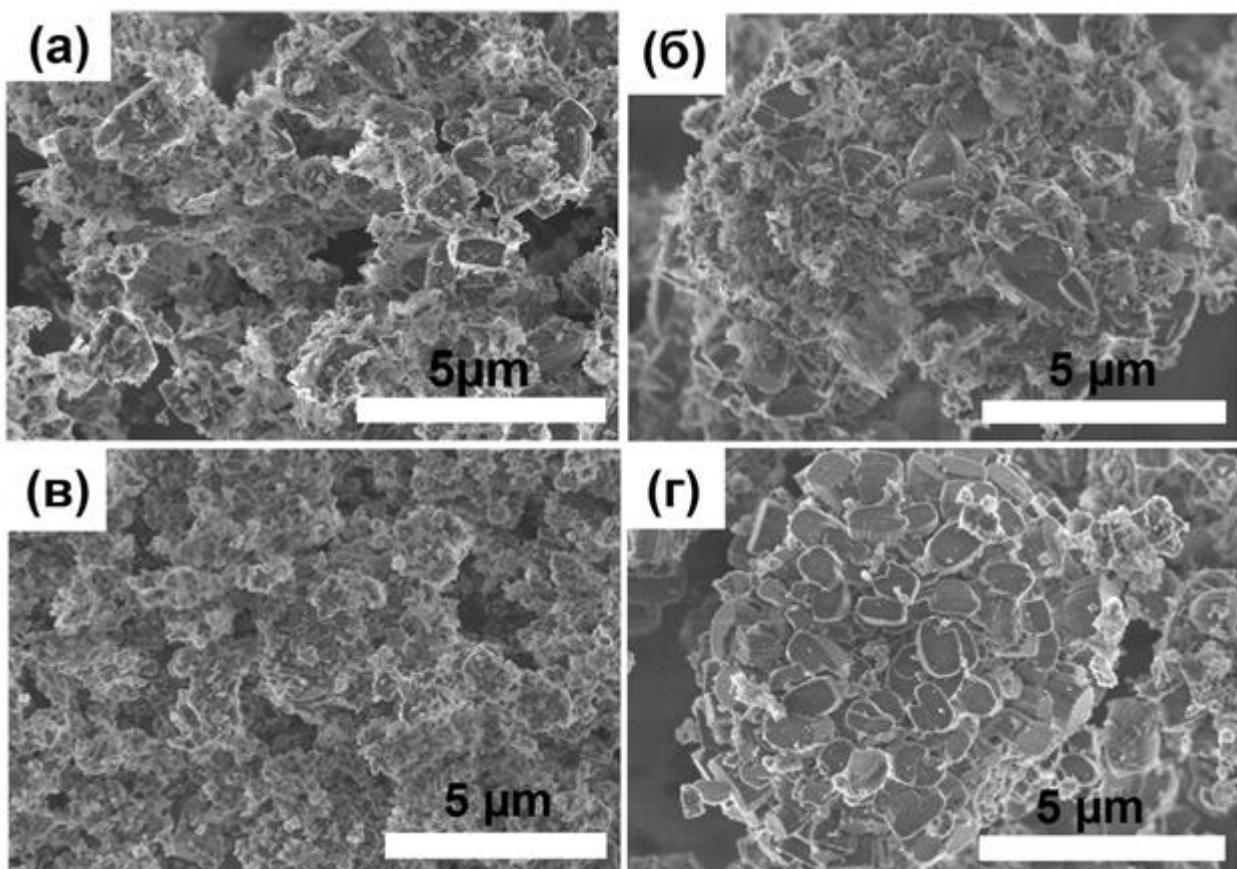


Рисунок 3.20 – Снимки СЭМ продуктов кристаллизации приготовленных с использованием различных бемитов и температур старения реакционных гелей: (а) – образец SAPO-11-SB(20); (б) – образец SAPO-11-SB(60); (в) – образец SAPO-11-SB(90); (г) – образец SAPO-11-SB(120)

Таким образом, изменяя условия старения реакционных гелей, можно управлять формой кристаллов молекулярного сита SAPO-11. Принципиально важно подчеркнуть, что нанокристаллы в образцах SAPO-11-SB (90) были успешно синтезированы без применения каких-либо модификаторов

кристаллического роста и органических растворителей, что существенно упрощает и удешевляет технологию приготовления наноразмерных кристаллов молекулярного сита SAPO-11.

Форма и размер кристаллов существенно влияют на пористую структуру молекулярного сита SAPO-11, что было подтверждено исследованиями его адсорбционных характеристик (Рисунок 3.21, Таблица 3.10). Все образцы демонстрируют изотермы IV типа с выраженной петлей гистерезиса, характерные для микро-мезопористых материалов, и широкое распределение мезопор (2–25 нм), образованных межкристаллитными пространствами (Рисунок 3.21). Наибольшие значения удельной поверхности и объема мезопор наблюдаются для SAPO-11SB (90), что обусловлено его уникальной иерархической структурой: нанокристаллы размером 100–500 нм формируют развитую систему вторичных пор, сочетающую микропористость кристаллической решетки с мезопористостью межчастичных промежутков.

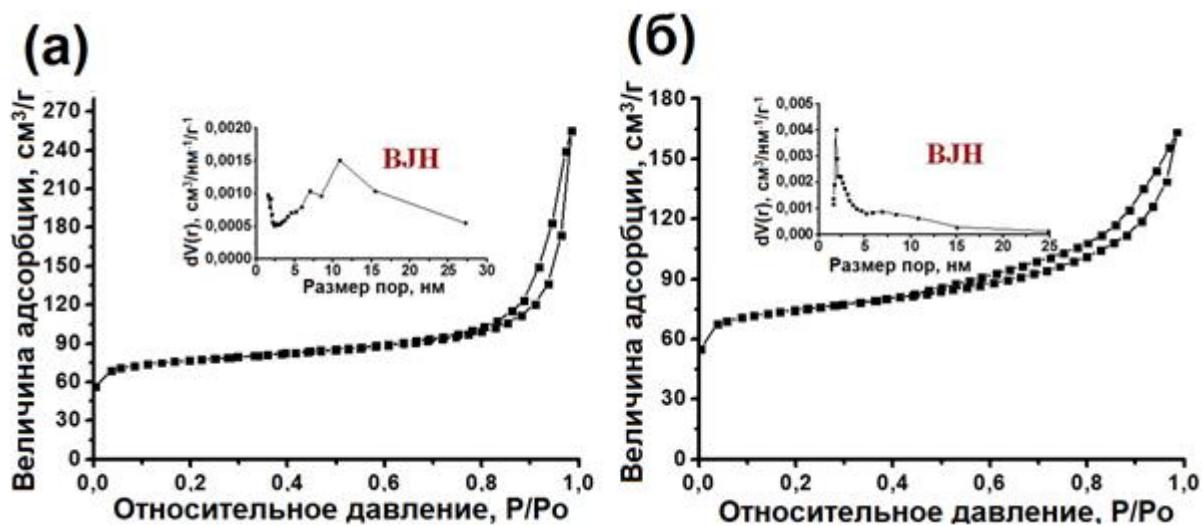


Рисунок 3.21 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру у образцов, синтезированных с использованием бемита при различных температурах старения реакционных гелей образцов (а) SAPO-11SB (90) и (б) SAPO-11SB (120)

Таблица 3.10 – Текстурные свойства образцов SAPO-11SB (90) и SAPO-11SB (120), приготовленных с использованием различных бемитов и температур старения, синтезированных из реакционных гелей

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{ВН}$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г
SAPO-11-SB(90)	250	118	0.07	0.32
SAPO-11-SB(120)	240	113	0.07	0.18

Условные обозначения:

$S_{БЭТ}$ — удельная поверхность по БЭТ

$S_{ВН}$ — внешняя удельная поверхность

$V_{микро}$ — удельный объем микропор

$V_{мезо}$ — удельный объем мезопор

Таким образом, варьирование температуры старения реакционных гелей позволяет целенаправленно регулировать характеристики вторичной пористой структуры молекулярного сита SAPO-11, что открывает возможности для получения материалов с заданными текстурными свойствами.

3.4 Влияние физико-химических свойств силикоалюмофосфатных промежуточных фаз на характеристики формирующихся молекулярных сит SAPO-11

Приведенные ниже результаты описаны в [144-147].

Обзор научных публикаций [111,122,123] показывает, что формирование молекулярных сит SAPO-*n* происходит через стадию промежуточных фаз, которые оказывают существенное влияние на механизм образования конечной цеолитной структуры. Важно отметить, что в настоящее время практически отсутствуют сведения о синтезе различных промежуточных фаз и установлении влияния их свойств на морфологию и пористую структуру молекулярного сита SAPO-11. Из анализа изложенных в разделе 3.3 результатов следует, что старение приготовленных с использованием бемита реакционных гелей приводит к формированию промежуточного алюмофосфата $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. В данном разделе нами

рассмотрено формирование различных промежуточных фаз в процессе старения приготовленных с использованием изопропоксида алюминия и бемита реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.3\text{SiO}_2 * 1.5\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 90 до 140 °C.

Проведенные предварительные исследования выявили, что старение гелей на основе изопропоксида алюминия в течение 24 ч приводит к образованию аморфной фазы при 25–90 °C и слоистой фазы при 90–140 °C, тогда как для бемитовых гелей в аналогичных временных условиях гидроалюмофосфат $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формируется в диапазоне 90–120 °C, а слоистая фаза – при 120–140 °C, все экспериментальные условия и соответствующие промежуточные фазы систематизированы в Таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Условные обозначения реакционных гелей, промежуточных фаз и молекулярных сит

Исходный гель	Источник Al	Температура старения геля, °C	Промежуточная фаза	Продукты кристаллизации
SAPO-iAl	Изопропоксид Al	90	IF-iAl-90	SAPO-11-iAl-90
SAPO-iAl	Изопропоксид Al	130	IF -iAl-130	SAPO-11-iAl-130
SAPO-SB	Бемит SB	90	IF -SB-90	SAPO-11-SB-90
SAPO-SB	Бемит SB	130	IF -SB-130	SAPO-11-SB-130

На Рисунке 3.22 и в Таблице 3.12 представлены результаты исследований фазового состава высушенных гелей и полученных из них промежуточных силикоалюмофосфатов. Исходный гель SAPO-SB на основе бемита представляет собой двухфазную систему, содержащую остаточный бемит (PDF №00-001-1283) и фосфат ди-н-пропиламина (PDF №00-039-1892). При термическом старении при 90 °C наблюдается взаимодействие этих компонентов с образованием кристаллического гидроалюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF №00-015-0311), что свидетельствует о протекании фазовых

превращений в системе. При повышении температуры старения до 130 °C образуется слоистая силикоалюмофосфатная фаза, характеризующаяся интенсивными дифракционными пиками при 6.2° и 8.0° 2θ, а также серией слабых сигналов при 13.4°, 19.6°, 20.5°, 22.1°, 22.8°, 25.0° и 26.6° 2θ, которые могут соответствовать второстепенным кристаллическим фазам, пока не идентифицированным. Согласно данным исследования [139], эта слоистая фаза обладает упорядоченной структурой исключительно в a-b плоскости, образуя тонкие пластинчатые образования, соединенные слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Характерной особенностью этих слоистых структур является наличие в их составе 10-членных кольцевых элементов (10R). Важно отметить, что межплоскостные расстояния, рассчитанные для сигналов 6.2° ($d=14.0\text{\AA}$) и 8.0° ($d=11.0\text{\AA}$) при 2θ, близки к межплоскостным расстояниям для сигналов 6.5° ($d\sim13.6\text{\AA}$, (100)) и 8.1° ($d\sim10.9\text{\AA}$, (110)) структуры молекулярного сита SAPO-11. Таким образом, можно предположить, что слоистая фаза и молекулярное сито SAPO-11 содержат общие структурные фрагменты.

Приготовленный при комнатной температуре с использованием изопропоксида Al гель представляет собой аморфную фазу. Его старение при 90 °C не приводит к изменению фазового состава. Дальнейшее повышение температуры до 130 °C приводит к превращению аморфной фазы в слоистую. Для неё наблюдаются интенсивные сигналы при 6.2° и 8.0° 2θ, которые более широкие, чем у слоистой фазы, полученной с использованием бемита. Полученные результаты можно объяснить меньшими размерами пластин в слоистой фазе, сформировавшейся при 130 °C

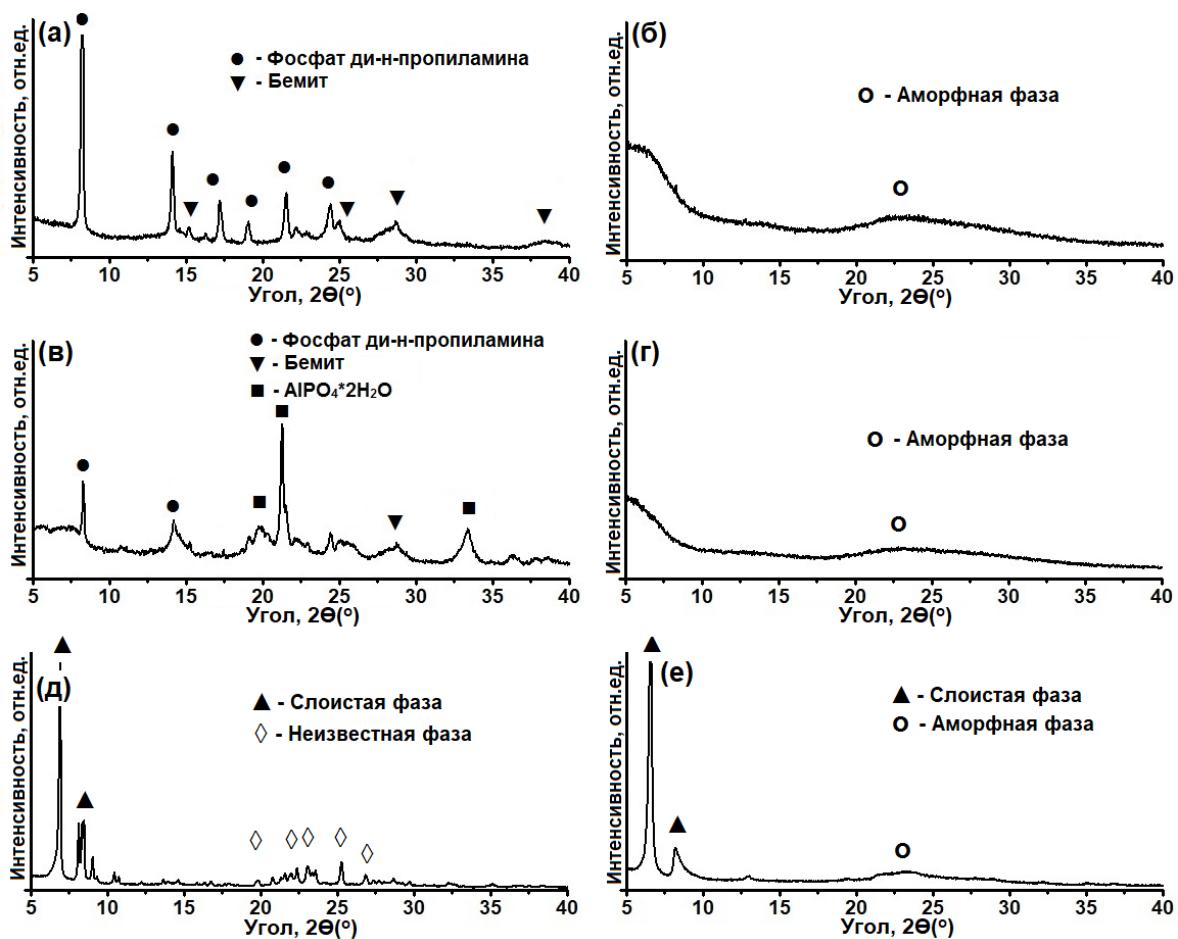


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы исходных реакционных гелей и промежуточных фаз: (а) – Образец SAPO-iAl; (б) – Образец IF -iAl-90; (в) – Образец IF -iAl-130; (г) – Образец SAPO-SB; (д) – Образец IF -SB-90; (е) – Образец IF -SB-130

Таблица 3.12 – Фазовый состав и pH реакционных гелей и промежуточных фаз

Образец	Температура старения, °C	pH	Фазовый состав
SAPO-iAl	-	7.4	SAPO
IF -iAl-90	90	8.0	SAPO
IF -iAl-130	130	8.3	Слоистая фаза
SAPO-SB	-	5.2	Ph.DPA+Bh
IF -SB-90	90	6.4	AlPO ₄ ·2H ₂ O + Ph.DPA
IF -SB-130	130	8.1	Слоистая фаза

Условные обозначения:

(SAPO) – Аморфная фаза

(Ph.DPA) – Фосфат ди-н-пропиламина

(BM) – Бемит

Для детального изучения механизма образования промежуточных фаз при старении гелей были исследованы спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P (Рисунок 3.23).

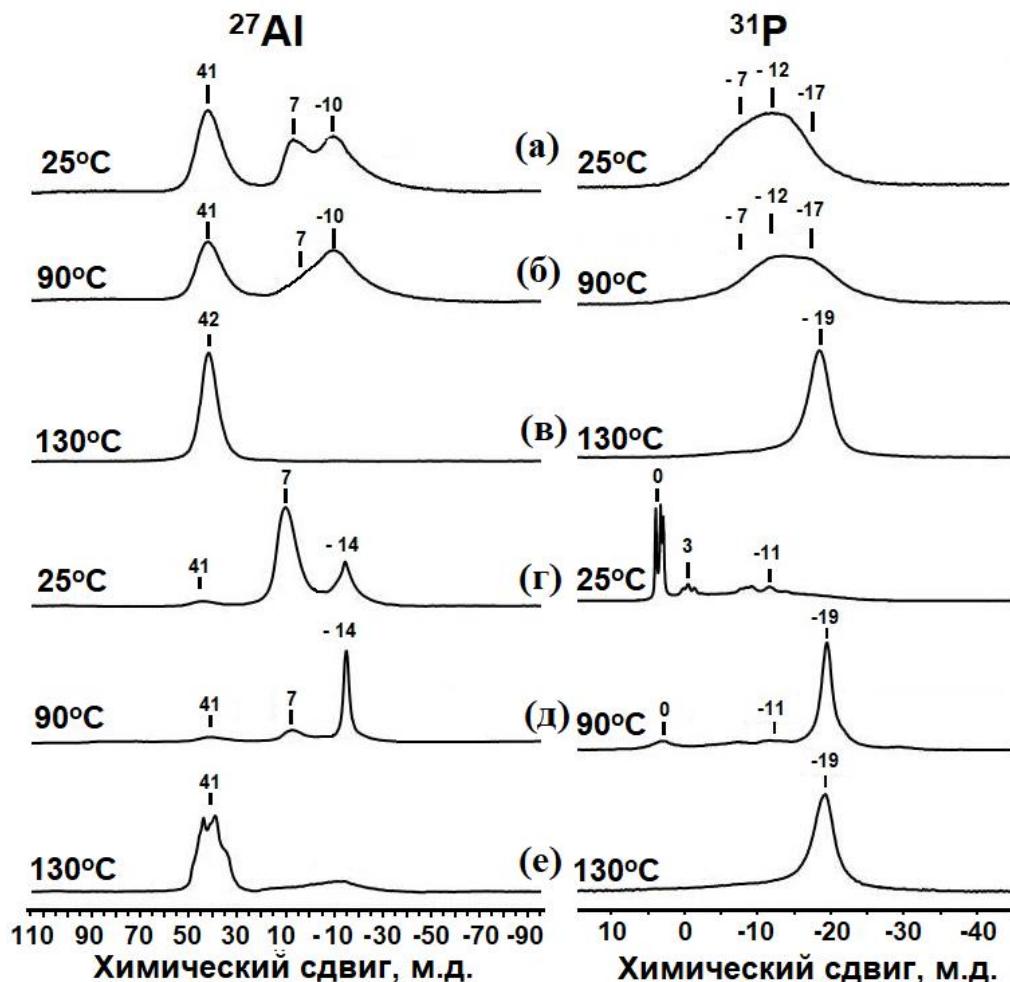


Рисунок 3.23 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P реакционных гелей и промежуточных фаз: (а) – образец SAPO-iAl; (б) – образец IF -iAl-90; (в) – образец IF -iAl-130; (г) – образец SAPO-SB; (д) – образец IF -SB-90; (е) – образец IF -SB-130

В исходном геле SAPO-iAl спектр ^{27}Al демонстрирует три характерных сигнала: 41 м.д. ($[\text{AlO}_4]$ в аморфных алюмофосфатах), 7 м.д. ($[\text{AlO}_6]$ в остаточном изопропоксида Al) и -10 м.д. ($[\text{AlO}_6]$ в аморфном алюмофосфате) [109,120,122]. В спектре ^{31}P обнаружены сигналы при -7 м.д. (непрореагировавшая H_3PO_4), -12 м.д. ($\text{P(OAl)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) и -17 м.д.

$(P(OAl)_3(H_2O))$ [109,120,122]. После старения при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается исчезновение сигнала 7 м.д. (^{27}Al) и ослабление сигнала –7 м.д. (^{31}P), что свидетельствует об усилении взаимодействия между изопропоксидом Al и H_3PO_4 с образованием алюмофосфатов, хотя РФА не фиксирует изменения фазового состава. При дальнейшем повышении температуры до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируется слоистая фаза, для которой характерен сигнал 42 м.д. ($[\text{AlO}_4]$ в цеолитах) в спектре ^{27}Al и единственный сигнал –19 м.д. (кристаллические алюмофосфаты) в спектре ^{31}P .

Спектр ^{27}Al ЯМР геля SAPO-SB, синтезированного при комнатной температуре с использованием бемита, показывает три характерных сигнала: интенсивный пик при –14 м.д., соответствующий октаэдрической координации $[\text{AlO}_6]$ в непрореагировавшем бемите, а также сигналы при 7 м.д. ($[\text{AlO}_6]$) и 42 м.д. ($[\text{AlO}_4]$), относящиеся к аморфным алюмофосфатным структурам, что согласуется с литературными данными [109,120,122]. В спектре ^{31}P геля наблюдаются сигналы при –0, 3 и 11 м. д. Их можно отнести к непрореагировавшей фосфорной кислоте, фосфату ди-*n*-пропиламина и аморфным алюмофосфатам $P(OAl)_n\text{OH}$, в которых *n* изменяется от 1 до 4 [109,120,122]. Важно отметить, что на рентгенограммах образца SAPO-SB-90 практически не видно аморфной фазы, однако данные ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P говорят о ее наличии. При повышении температуры старения геля SAPO-SB до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в спектрах ^{27}Al наблюдаются существенные изменения: появляется интенсивный сигнал при –19 м.д., исчезает пик при 0 м.д. и ослабевает сигнал при 3 м.д. По данным литературы [109,120,122], новый сигнал при –19 м.д. соответствует октаэдрически координированным атомам Al ($[\text{AlO}_6]$) в кристаллических алюмофосфатах. Сопоставление с результатами рентгенофазового анализа позволяет однозначно отнести этот сигнал к фазе $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти изменения свидетельствуют об интенсификации взаимодействия между соединениями алюминия и фосфора при повышенной температуре старения по сравнению с процессом, протекающим при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом преимущественно формируется алюмофосфат. Повышение

температуры старения указанного геля до 130 °С также приводит к формированию слоистого алюмофосфата, для которого наблюдаются аналогичные сигналы в спектрах ^{27}Al и ^{31}P .

Результаты ВМУ ЯМР и рентгенофазового анализа хорошо согласуются с результатами измерения pH исходных гелей и промежуточной фаз (Таблица 3.12). С повышением температуры выдержки значение pH также увеличивается, что указывает на более глубокое взаимодействие между соединениями алюминия и фосфора, а также на увеличение доли алюмофосфатов.

Как упоминалось выше, промежуточные фазы могут содержать общие с молекулярными ситами структурные фрагменты. Рамановские спектры промежуточных фаз (Рисунок 3.24) демонстрируют ключевые различия между слоистыми и аморфными структурами.

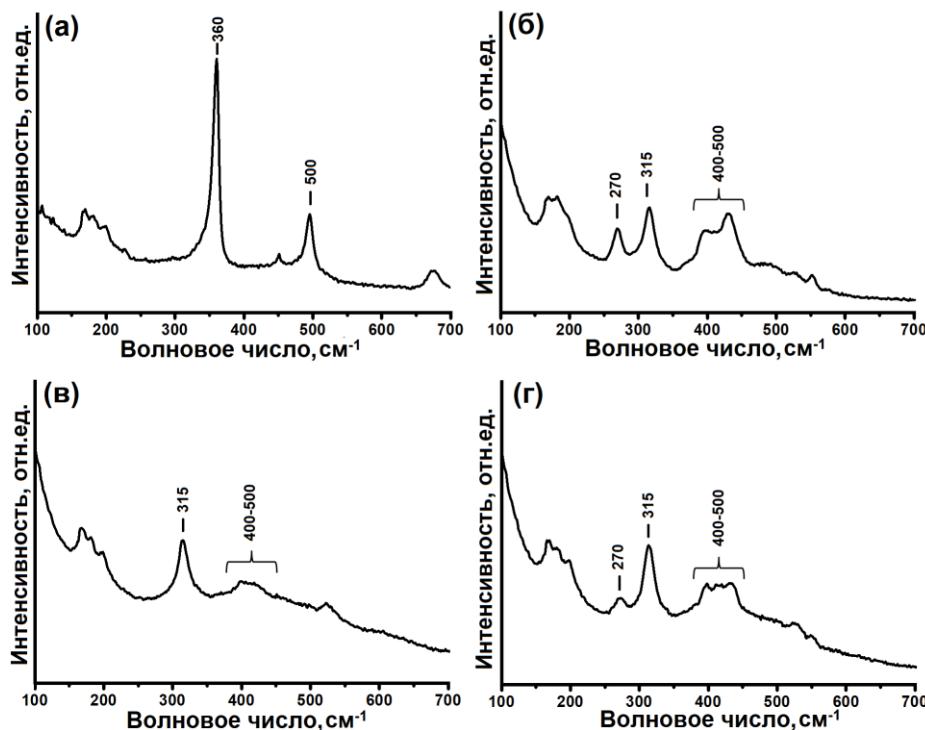


Рисунок 3.24 – Рамановские спектры промежуточных силикоалюмофосфатов: (а) – образец IF -SB-90; (б) – образец IF -SB-130; (в) – образец IF-iAl-90; (г) – образец IF-iAl-130

Для слоистых фаз характерны три основные полосы: 270 см⁻¹ (колебания 10-членных колец), 315 см⁻¹ (тетраэдры [AlO₄] в кристаллических цеолитах) и 400–500 см⁻¹ (4- и 6-членные кольца), тогда как аморфная фаза проявляет только две последние полосы (315 и 400–500 см⁻¹), что свидетельствует об отсутствии упорядоченных 10-членных структур в аморфном состоянии [109]. Эти данные подтверждают, что полоса 270 см⁻¹ служит надежным маркером слоистой упорядоченности в исследуемых системах.

Из анализа полученных результатов следует, что аморфная фаза также имеет общие с молекулярным ситом SAPO-11 структурные элементы, однако их структурное сходство значительно меньше по сравнению со слоистыми фазами. Рамановский спектр промежуточной фазы AlPO₄·2H₂O характеризуется двумя доминирующими полосами с максимальной интенсивностью при 360 и 500 см⁻¹. Полоса 360 см⁻¹, как правило, связана с присутствием атомов алюминия AlO₆ в кристаллических алюмофосфатах. Таким образом, можно сделать вывод, что слоистые фазы имеют структуру, более близкую к молекулярному ситу SAPO-11, чем аморфная фаза или фаза AlPO₄*2H₂O. Вероятно, полученные результаты объясняются тем, что слоистые фазы образуются при более высоких температурах, что увеличивает вероятность образования структур, близких к молекулярным ситам.

Микроструктурные исследования методом СЭМ и ПЭМ (Рисунки 3.25–3.26) позволили установить морфологические особенности промежуточных фаз: гидроалюмофосфатная фаза IF-SB-90 представлена сферическими агрегатами (2–5 мкм), состоящими из слоистых структур AlPO₄*2H₂O; аморфная фаза IF-iAl-90 имеет ксерогелеподобную структуру из наночастиц (5–10 нм); слоистые фазы IF-iAl-130 и IF-SB-130 образованы пластинами размером ~400 нм и ~1000 нм соответственно, причем разница в размерах пластин хорошо коррелирует с уширением пиков на рентгенограммах (6.2° и

$8.0^\circ 2\theta$), демонстрируя зависимость морфологии от типа используемого источника алюминия.

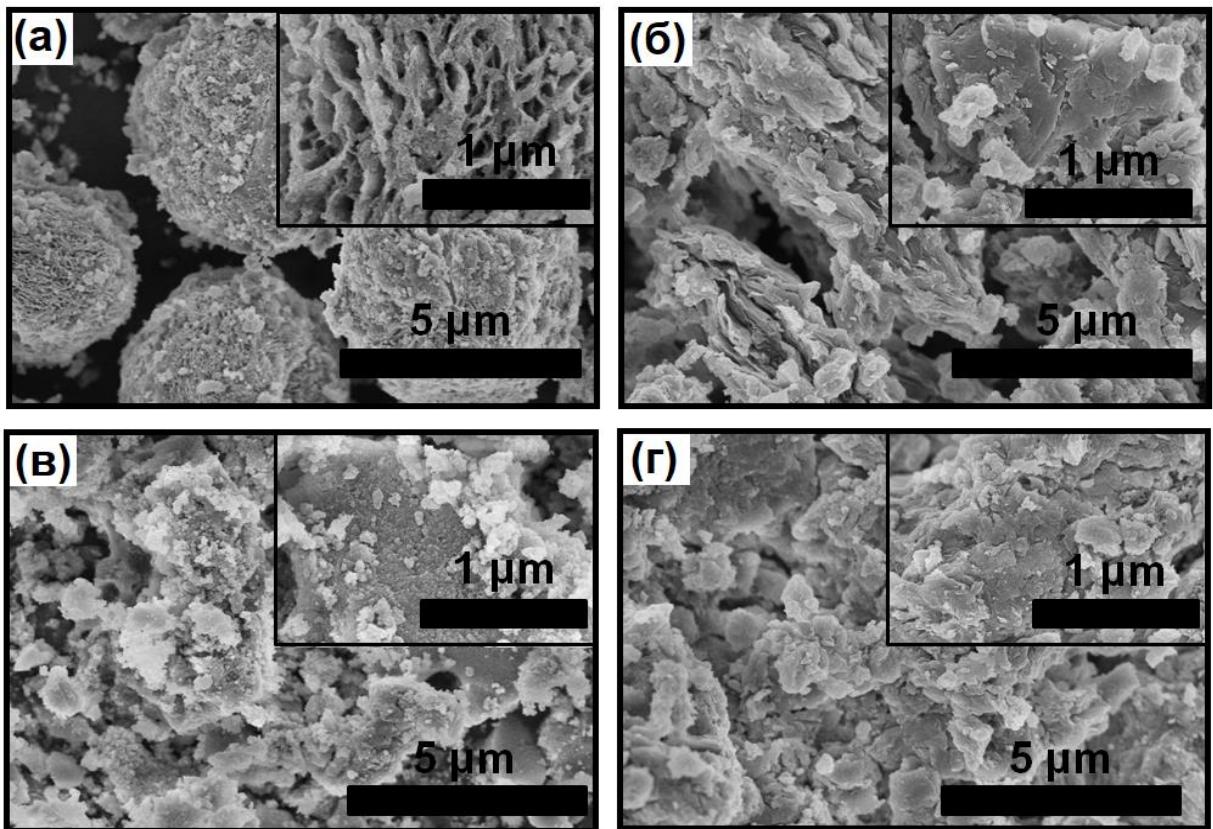


Рисунок 3.25 – Снимки СЭМ промежуточных фаз: (а) – образец IF-SB-90; (б) – образец IF-SB-130; (в) – образец IF-iAl-90; (г) – образец IF-iAl-130

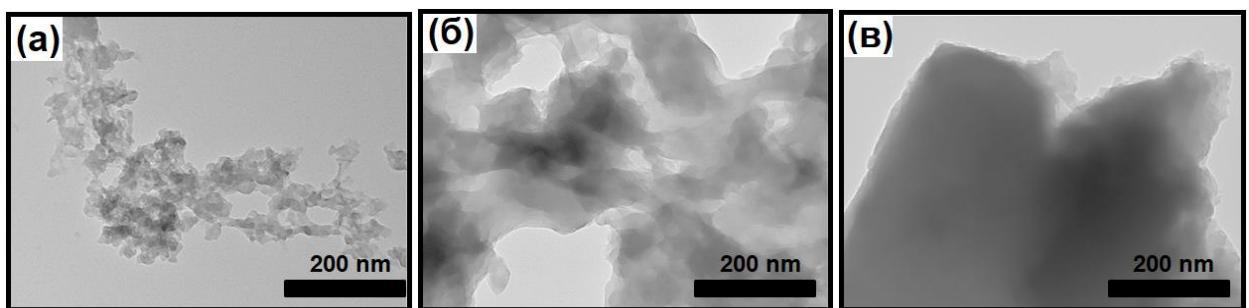


Рисунок 3.26 – Снимки ПЭМ промежуточных фаз: (а) – образец IF-iAl-90; (б) – образец IF-iAl-130; (в) – образец IF-SB-130

Таким образом, используя различные источники алюминия и изменения температуру старения реакционных гелей, можно формировать

промежуточные фазы, существенно отличающиеся по фазовому составу и морфологии, а также степени взаимодействия исходных реагентов.

Для выяснения зависимости свойств получаемых молекулярных сит от химического и фазового промежуточных фаз была изучена их кристаллизация при 200 °C. На Рисунках 3.27 и 3.28 приведены рентгенограммы полученных продуктов. Видно, что в процессе кристаллизации всех промежуточных фаз молекулярное сито SAPO-11 образуется уже через 2 ч, через 12 ч основной фазой становится молекулярное сито SAPO-11 с кристалличностью более 90 %. Важно отметить, что при его кристаллизации из исследуемых промежуточных фаз не наблюдается превращение последних в другие промежуточные фазы согласно правилу Освальда. Наблюдается последовательное превращение промежуточных фаз в молекулярное сито SAPO-11.

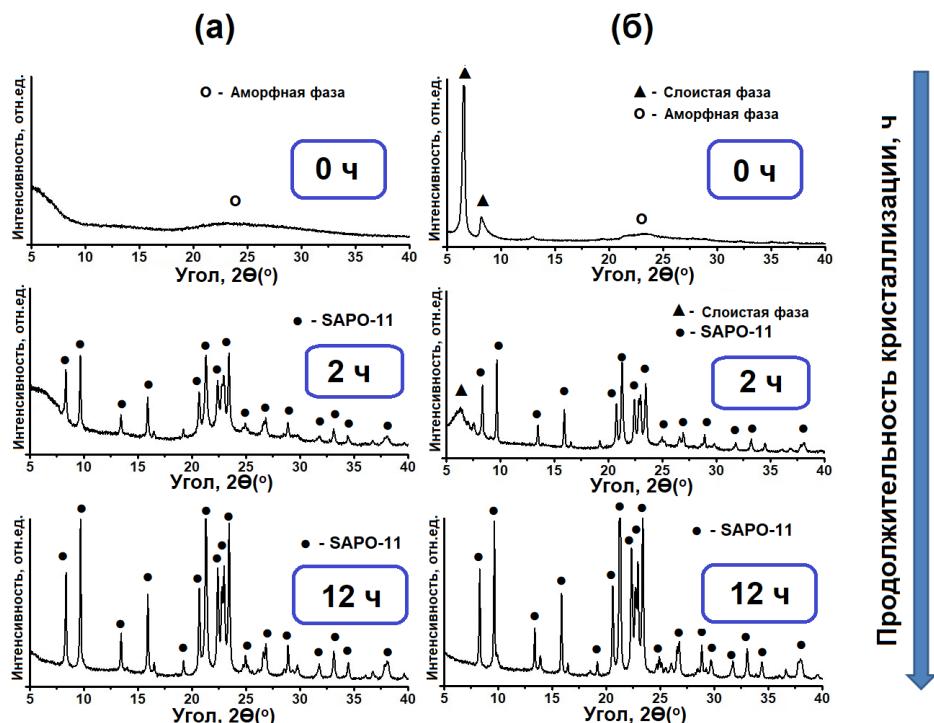


Рисунок 3.27 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации промежуточных фаз, полученных с использованием изопропоксида алюминия: (а) – кристаллизация промежуточной фазы IF-iAl-90; (б) – кристаллизация промежуточной фазы IF-iAl-130

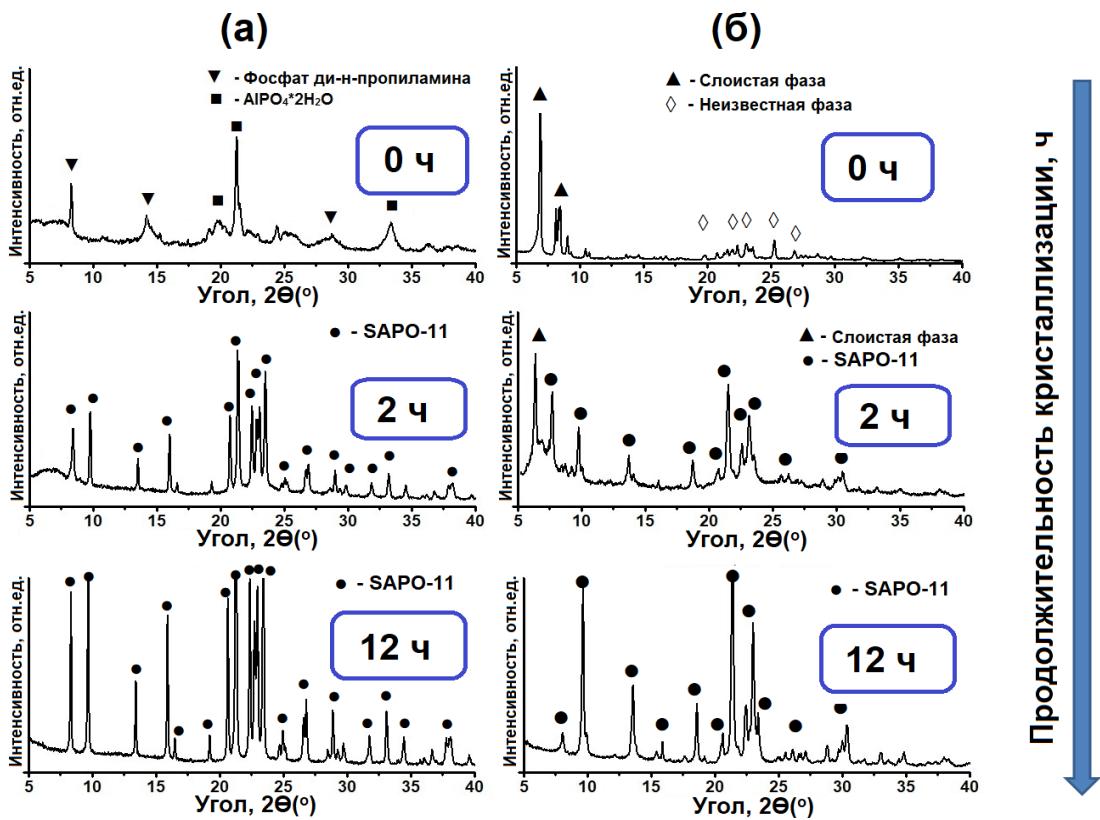


Рисунок 3.28 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации промежуточных фаз, полученных с использованием бемита: (а) – кристаллизация промежуточной фазы IF-SB-90; (б) – кристаллизация промежуточной фазы IF-SB-130

На Рисунке 3.29 приведены результаты изучения кинетики кристаллизации различных промежуточных фаз в молекулярное сито SAPO-11. Видно, что молекулярное сито SAPO-11 из слоистых фаз формируется быстрее, чем из фазы AlPO₄·2H₂O и аморфной фазы. Полученные результаты объясняются тем, что слоистые фазы уже содержат 10R кольца и очень близки по структуре с молекулярным ситом SAPO-11. Поэтому необходимы меньшие затраты энергии при формировании кристаллов SAPO-11 из промежуточных фаз. Кроме того, скорость кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 больше при использовании промежуточной фазы IF-iAl-130, чем фазы IF-SB-130 из-за меньших размеров пластин. Наименьшая скорость кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 наблюдается при использовании промежуточной фазы AlPO₄·2H₂O, что обусловлено

формированием ее структуры из крупных сферических агрегатов. Для их перекристаллизации требуются большие затраты энергии.

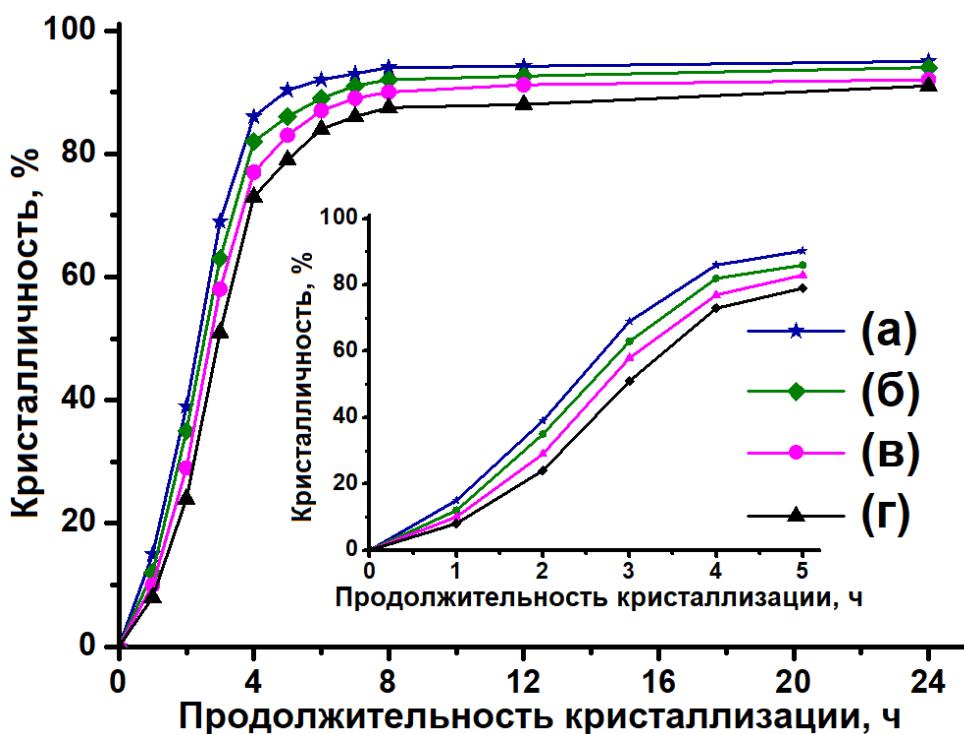


Рисунок 3.29 – Зависимость степени кристалличности SAPO-11 от продолжительности кристаллизации: (а) - образцы SAPO-11-iAl-130, (б) – образец SAPO-11-SB-130, (в) – образец SAPO-11-iAl-90; (г) - образец SAPO-11-SB-90

Как отмечалось ранее, морфология кристаллов молекулярных сит SAPO-11 существенно влияет на их каталитические свойства. Исследования показали (Рисунок 3.30), что образец SAPO-11-SB-90, синтезированный из гидроалюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, состоит из прямоугольных пластин размером 200–400 нм, тогда как SAPO-11-SB-130, полученный из слоистой фазы, образован игольчатыми кристаллами (40–60 нм в диаметре, 500–1000 нм в длину). В случае аморфного прекурсора (SAPO-11-iAl-90) формируются сферические агрегаты (5–10 мкм) из вытянутых призм (200–300 нм), а образец SAPO-11-iAl-130 из слоистой фазы с меньшими пластинами образует

характерные "колесообразные" агрегаты (2–3 мкм) из круглых пластин, что демонстрирует четкую зависимость морфологии конечного продукта от структуры промежуточной фазы.

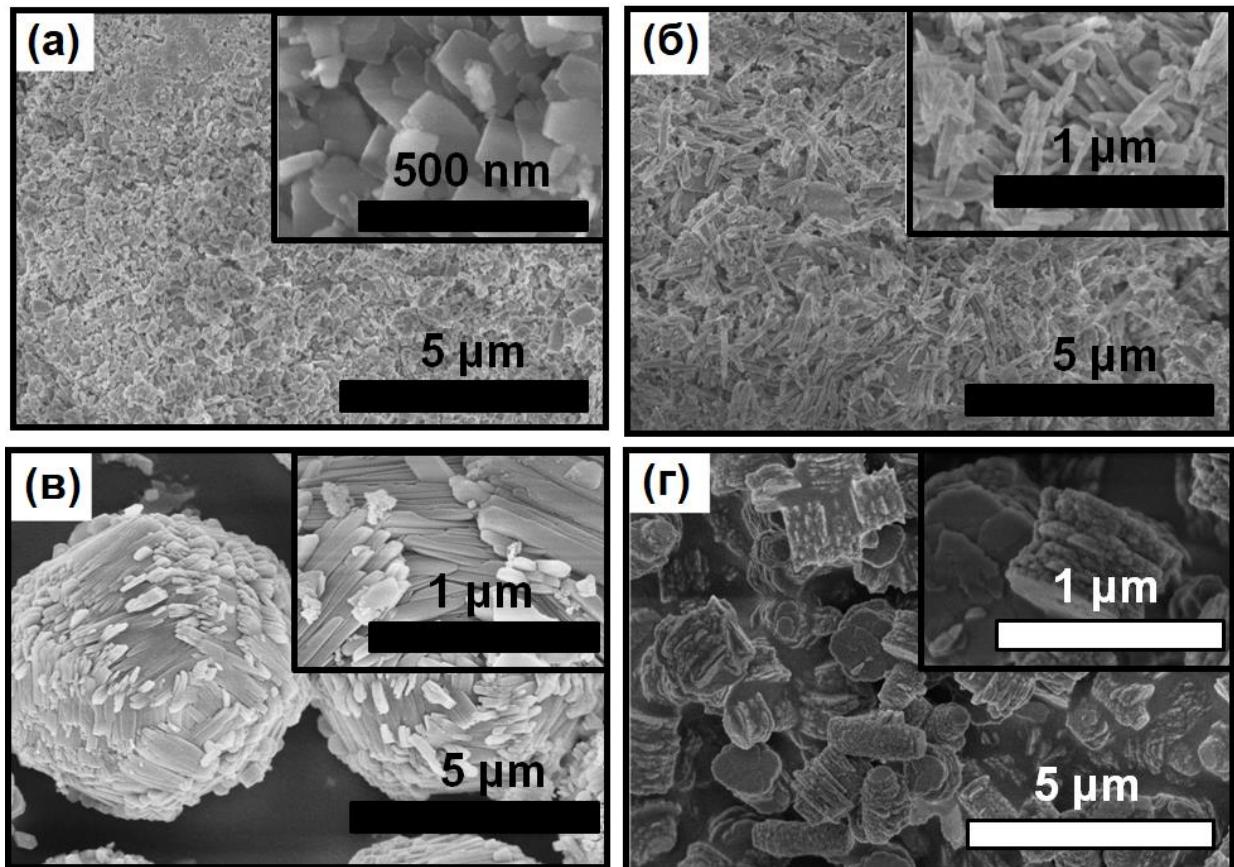


Рисунок 3.30 – Снимки СЭМ молекулярных сит SAPO-11(а) - образец SAPO-11-SB-90; (б) – образец SAPO-11-SB-130; (в) – образец SAPO-11-iAl-90; (г) - образец SAPO-11-iAl-130

Следует подчеркнуть, что кристаллы SAPO-11, полученные из промежуточных фаз IF-iAl-90 и IF-iAl-130 на основе изопропоксида алюминия, в отличие от бемитовых аналогов, формируют не отдельные частицы, а агрегированные структуры из нанокристаллов. Данное явление объясняется существенно меньшими размерами частиц промежуточных фаз при использовании изопропоксида, что приводит к повышенной плотности нуклеации и, как следствие, образованию более мелких кристаллитов SAPO-11, склонных к агрегации в процессе роста.

Важно отметить, что молекулярное сито SAPO-11 имеет одномерную канальную пористую структуру, для которой характерен преимущественный рост кристаллов вдоль направления (100), где локализованы поры. В результате такой особенности могут формироваться кристаллы с высоким аспектным соотношением (отношение длины кристалла к его условному диаметру), которое приводит к дополнительным диффузионным ограничениям.

На Рисунке 3.31 приведены снимки единичных кристаллов молекулярных сит SAPO-11, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с быстрым преобразованием Фурье (БПФ) с расчетом межплоскостных расстояний. Кристаллы образца SAPO-11-SB-90, по-видимому, имеют форму пластин с размерами от 200 до 300 нанометров в длину, что согласуется с изображениями, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

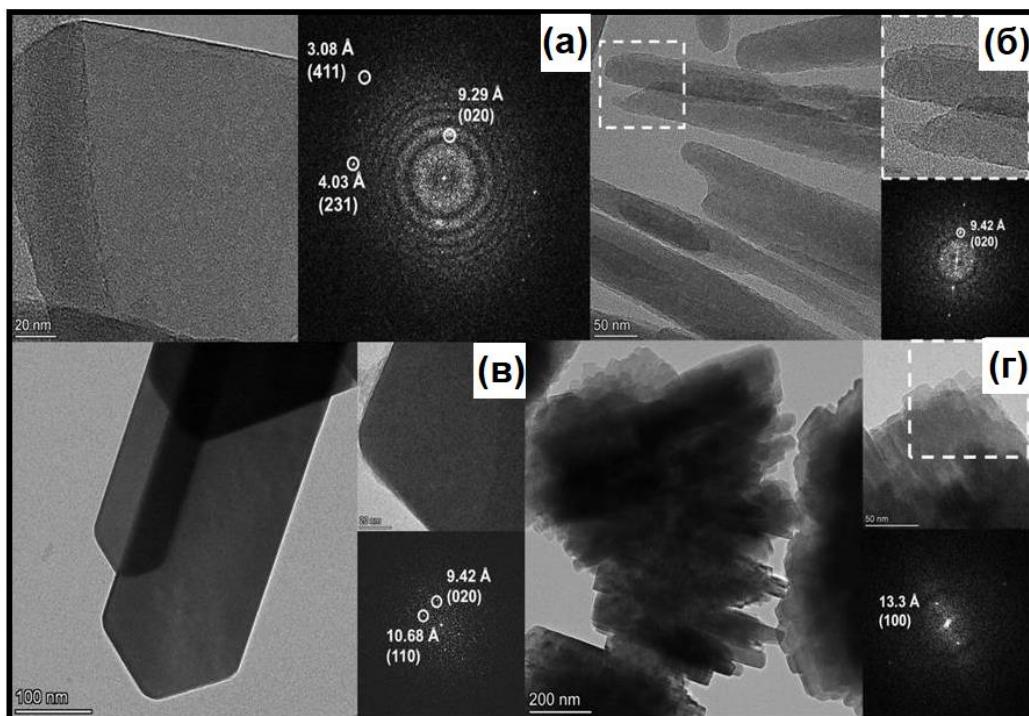


Рисунок 3.31 – Снимки ПЭМ и БПФ молекулярных сит SAPO-11: (а) - образец SAPO-11-SB-90; (б) – образец SAPO-11-SB-130; (в) – образец SAPO-11-iAl-90; (г) - образец SAPO-11-iAl-130

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранная кристаллическая плоскость образца демонстрирует дифракционную картину, типичную для монокристалла, с межплоскостным расстоянием 0,929 нм для SAPO-11-SB-90, что близко к плоскости (020) с расстоянием 0,935 нм. Как упоминалось ранее, кристаллы SAPO-11-SB-130 имеют форму игл толщиной от 50 до 100 нанометров и длиной от 400 до 600 нанометров согласно результатам ПЭМ-анализа.

На ПЭМ-изображениях с самых длинных краев кристаллов видны изображения БПФ, соответствующие монокристаллу с межплоскостным расстоянием 0.942 нм, что соответствует расстоянию между плоскостями (020), составляющему 0.935 нм. Таким образом, можно видеть, что в этих образцах 10R каналы выровнены по самым длинным краям.

Микроструктурный анализ образцов SAPO-11-iAl-90 и SAPO-11-iAl-130 выявил их агрегированную природу, состоящую из наноразмерных кристаллов, что затрудняет их индивидуальное исследование. Тем не менее, СЭМ-исследования демонстрируют, что агрегаты SAPO-11-iAl-90 образованы вытянутыми кристаллитами, в то время как ПЭМ-анализ отдельных монокристаллов на периферии агрегатов позволил определить характерное межплоскостное расстояние 0.933 нм, что соответствует определенным кристаллографическим плоскостям структуры SAPO-11.

По аналогии с кристаллами образцов SAPO-11-SB-90 и SAPO-11-SB-130 можно сделать вывод, что эта плоскость (020) с межплоскостным расстоянием 0.935 нанометров, и одномерными каналами, выровненными с этой плоскостью. Для образца SAPO-11-iAl-130 ПЭМ-изображение отдельных наноразмерных кристаллов в совокупности позволяет нам оценить расстояние между плоскостями в 1.32 нанометра. Оно близко к ожидаемому значению 1.34 нм для плоскости (100), что позволяет предположить, что одномерные каналы ориентированы к центру цилиндрического агрегата.

Из анализа этих результатов мы можем сделать вывод, что входы в каналы 10R в кристаллах SAPO-11-iAl-90, SAPO-11-iAl-130, SAPO-11-SB-90 и SAPO-11-SB-130 локализованы следующим образом: на наименьшей грани кристалла призмы, на внешней поверхности кубических нанокристаллов, на наименьшей грани прямоугольной пластины и на кончиках игл соответственно.

Исходя из изложенного выше, можно сделать некоторые предположения о механизме кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 из различных промежуточных фаз. Он, скорее всего, основан на механизме «кристаллизации путем присоединения частиц» (CPA). Можно предположить, что в процессе кристаллизации слои слоистых фаз последовательно растут в направлении [100], что приводит к образованию удлиненных игл. В случае фазы SAPO-iAl-130 образуются тонкие диски с кристаллами, растущими от центра к периферии. Из-за высокой дисперсности этой фазы возникают срастания дисков в виде цилиндров, при этом грань (100) локализована на периферии. При использовании аморфной и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ промежуточных фаз, вероятно, имеет место классический механизм кристаллизации: мономер за мономером, в результате чего образуются кристаллы в форме призм с более равномерной скоростью роста на всех гранях.

Кристаллизация молекулярных сит SAPO-11 из различных промежуточных фаз позволяет контролировать морфологию, размер кристаллов, локализацию каналов 1D-10R и характеристики пористой структуры. Эта уникальная особенность кристаллизации открывает новые возможности для синтеза молекулярных сит SAPO-11 с желаемыми свойствами.

Различия в морфологии и размерах кристаллов SAPO-11 оказывают существенное влияние на их пористую структуру, что подтверждается анализом адсорбционных характеристик (Рисунок 3.32, Таблица 3.13).

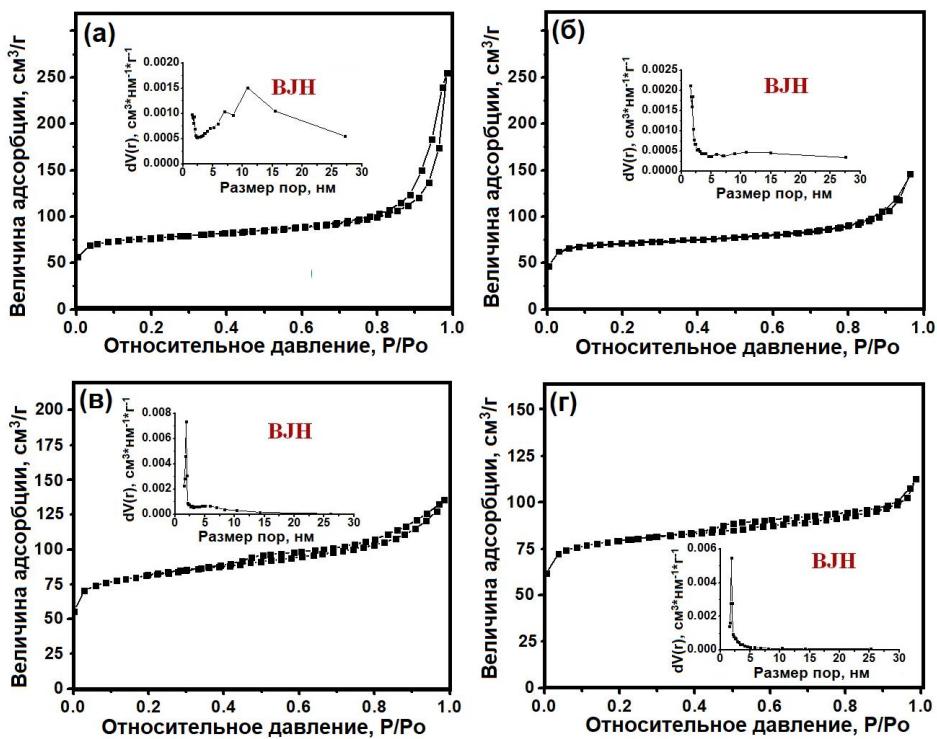


Рисунок 3.32 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру (ВЛН) молекулярных сит SAPO-11: (а) – образец SAPO-11-SB-90; (б) – образец SAPO-11-SB-130; (в) – образец SAPO-11-iAl-90; (г) – образец SAPO-11-iAl-130

Таблица 3.13 –Характеристики пористой структуры синтезированных из различных промежуточных фаз образцов молекулярного сита SAPO-11

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{ВН}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
SAPO-11-SB-90	248	118	0.07	0.26
SAPO-11-SB-130	228	120	0.06	0.09
SAPO-11-iAl-90	263	145	0.06	0.13
SAPO-11-iAl-130	253	102	0.08	0.10

Условные обозначения:

$S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ

$S_{ВН}$ – внешняя удельная поверхность

$V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор

$V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор

Образец SAPO-11-SB-130 демонстрирует изотерму I типа, характерную для чисто микропористых материалов, тогда как образцы SAPO-11-SB-90, SAPO-11-iAl-90 и SAPO-11-iAl-130 проявляют изотермы IV типа с выраженным петлями гистерезиса, указывающими на наличие развитой

мезопористости наряду с микропорами. Эти различия в текстуре пор напрямую связаны с особенностями кристаллической морфологии каждого образца. Мезопоры в образце SAPO-11-SB-90 имеют размеры от 2 до 25 нанометров и расположены в межкристаллитных пространствах плоских наноразмерных кристаллов. Образцы SAPO-11-iAl-90 и SAPO-11-iAl-130 имеют наименьший объем микропор, хотя степень кристалличности превышает 90 %. Полученные результаты объясняются тем, что в них каналы ориентированы вдоль игольчатых кристаллов, и поэтому они полностью не заполняются молекулами азота из-за диффузионных ограничений. Образец SAPO-11-iAl-130 характеризуется наибольшим объемом мезопор, частицы которого состоят из наноразмерных кристаллических агрегатов, в которых каналы локализованы по всей окружности сростка кристаллов, что обеспечивает более эффективную диффузию молекул азота.

Результаты, описанные выше, позволяют нам выделить основные стадии кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 с предварительным формированием промежуточных фаз, а также предложить способы направленного регулирования морфологией и размерами кристаллов молекулярных сит.

При использовании на стадии приготовления геля изопропоксида алюминия он взаимодействует с фосфорной кислотой. При применении бемита в реакционном геле образуется смесь непрореагировавшего бемита, аморфного силикоалюмофосфата и фосфата ди-*n*-пропиламина.

Термическое старение силикоалюмофосфатных гелей в диапазоне 90–130 °C приводит к образованию четырех различных промежуточных фаз с характерными структурными особенностями. При 90 °C гель на основе изопропоксида алюминия образует аморфный силикоалюмофосфат, состоящий из наночастиц размером 5–10 нм, тогда как при 130 °C формируется слоистая фаза с 10R кольцами, структурно подобная SAPO-11, состоящая из упорядоченных в плоскости слоев толщиной ~500 нм. В случае бемитового геля старение при 90 °C дает кристаллический ключевую роль

тонких пластин, а при 130 °С образуется слоистая фаза с пластинами ~1000 нм, также структурно близкая к SAPO-11. Эти результаты демонстрируют ключевую роль как температуры старения, так и природы алюминиевого прекурсора в формировании промежуточных фаз с различной морфологией и структурной организацией.

Применение различных промежуточных фаз в процессе кристаллизации позволяет целенаправленно контролировать морфологию конечных кристаллов (Рисунок 3.33), получая: пластинчатые частицы (200–400 нм), игольчатые кристаллы (600–800 нм), сферические агрегаты из нанопризм (100–300 нм) или "колесообразные" структуры из кубических кристаллитов (50–200 нм).

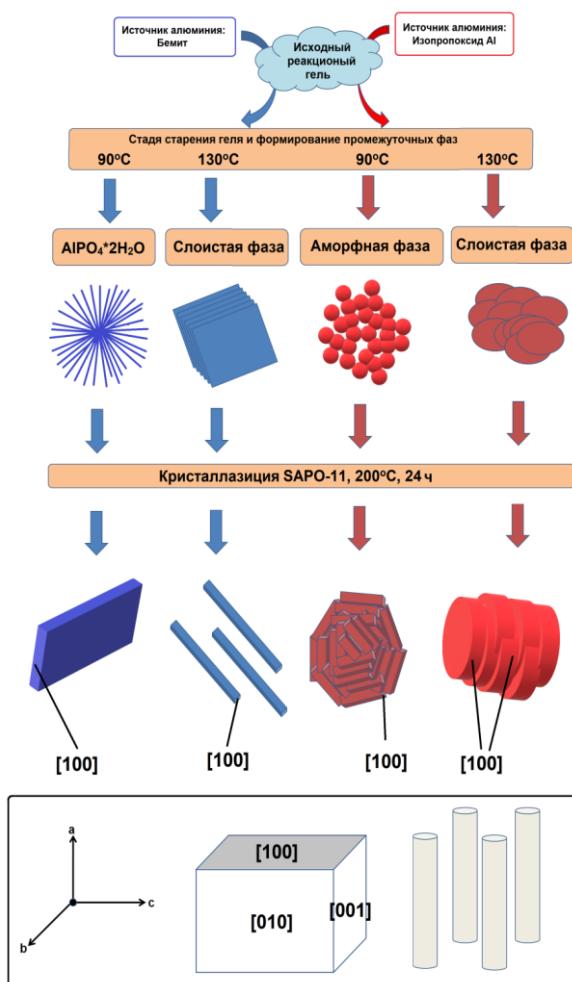


Рисунок 3.33 – Стадии кристаллизации молекулярных сит SAPO-11 с использованием промежуточных фаз

Важно отметить, что выбор промежуточной фазы также дает возможность регулировать пространственное распределение 10R каналов в получаемом материале, что открывает перспективы для управления его катализитическими свойствами.

Кислотные характеристики молекулярных сит SAPO-n играют ключевую роль в их каталитической активности в кислотно-основных реакциях. Анализ ИК-спектров адсорбированного пиридина (Рисунок 3.34) и данных о концентрации силикоалюмофосфатов SAPO-11 в кислотных центрах (Таблица 3.14) выявил наличие трех характерных полос поглощения во всех исследованных образцах SAPO-11: 1545 cm^{-1} (соответствует Бренстедовским кислотным центрам), 1455 cm^{-1} (характеризует Льюисовские кислотные центры) и 1490 cm^{-1} (смешанный сигнал, относящийся к обоим типам кислотных центров). Эти спектральные особенности позволяют количественно оценить вклад различных типов кислотных центров в общую каталитическую активность материалов. Максимальные концентрации кислотных центров обоих типов наблюдаются у образца SAPO-11-iAl-130, что объясняется уникальной морфологией и небольшими размерами его кристаллов. Кроме того, наличие каналов 1D-10R вокруг агрегатов обеспечивает эффективную диффузию молекул пиридина к активным центрам. Несмотря на самое высокое содержание кремния в образце SAPO-11-SB-130, наблюдается минимальная концентрация кислотных центров. Полученные результаты объясняются тем, что каналы 1D-10R направлены по всей длине игольчатых кристаллов, и первичные адсорбированные молекулы пиридина перекрывают доступ другим.

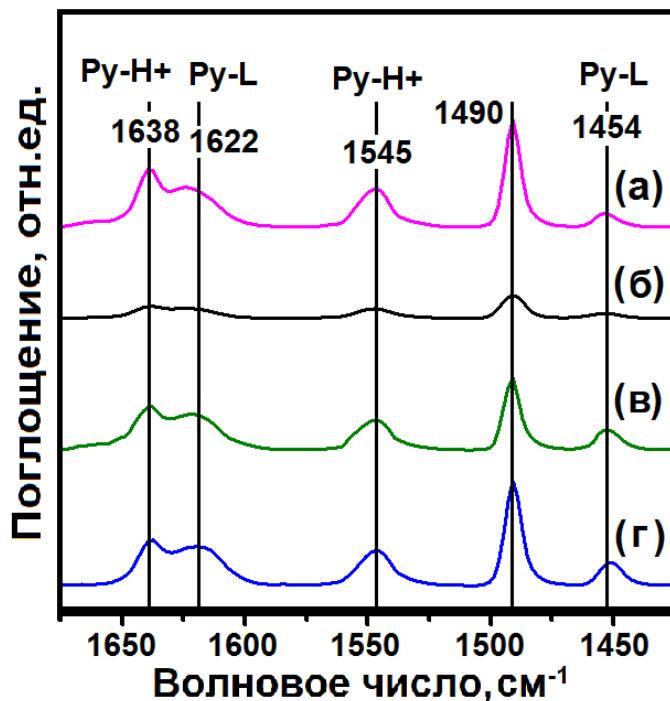


Рисунок 3.34 - ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-11: (а) SAPO-11-SB-90, (б) SAPO-11-SB-130, (в) SAPO-11-iAl-90 и (г) SAPO-11-iAl-130.

Таблица 3.14 – Концентрация кислотных центров образцов SAPO-11

Образец	Кислотность ($\mu\text{mol/g}$)					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
SAPO-11-SB-90	162	114	52	26	16	14
SAPO-11-SB-130	37	24	7	12	10	9
SAPO-11-iAl-90	137	108	27	46	22	17
SAPO-11-iAl-130	151	132	89	49	20	16

Таким образом, направленный синтез промежуточных фаз открывает возможности для контролируемой кристаллизации SAPO-11, позволяя целенаправленно создавать молекулярные сита с заданными характеристиками, что соответствует современной концепции «цеолитной инженерии». Данный подход обеспечивает прецизионный контроль над структурными и функциональными свойствами конечного материала, включая его морфологию, пористую структуру и кислотные характеристики.

**3.5 Изучение катализитических свойств полученных образцов
силикоалюмофосфатов в изомеризации циклогексаноноксима в
капролактам**

Приведенные ниже результаты описаны в [145].

Молекулярные сита SAPO-11 обладают уникальными катализитическими свойствами благодаря наличию кислотных центров средней силы, которые обеспечивают селективную парофазную изомеризацию циклогексаноноксима. В ходе этого процесса образуется целевой продукт – капролактам, а также ряд побочных соединений: циклогексан, гексенитрил, циклогексенон, гексанитрил и анилин (Рисунок 3.35). Такая специфическая активность SAPO-11 обусловлена оптимальным балансом кислотности их активных центров, что делает эти материалы перспективными катализаторами для тонкого органического синтеза.

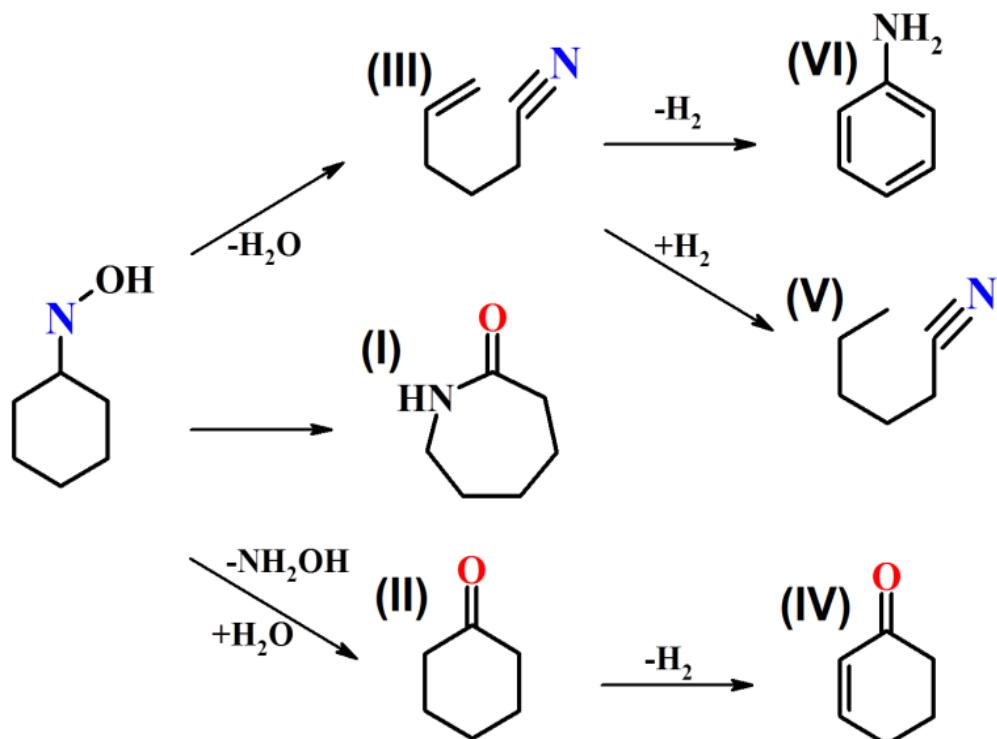


Рисунок 3.35 - Схема превращений циклогексаноноксима на кислотных гетерогенных катализаторах

На Рисунке 3.36 представлены сравнительные данные по изомеризации циклогексаноноксима на различных образцах SAPO-11, различающихся кислотными свойствами, морфологией и размерами кристаллов.

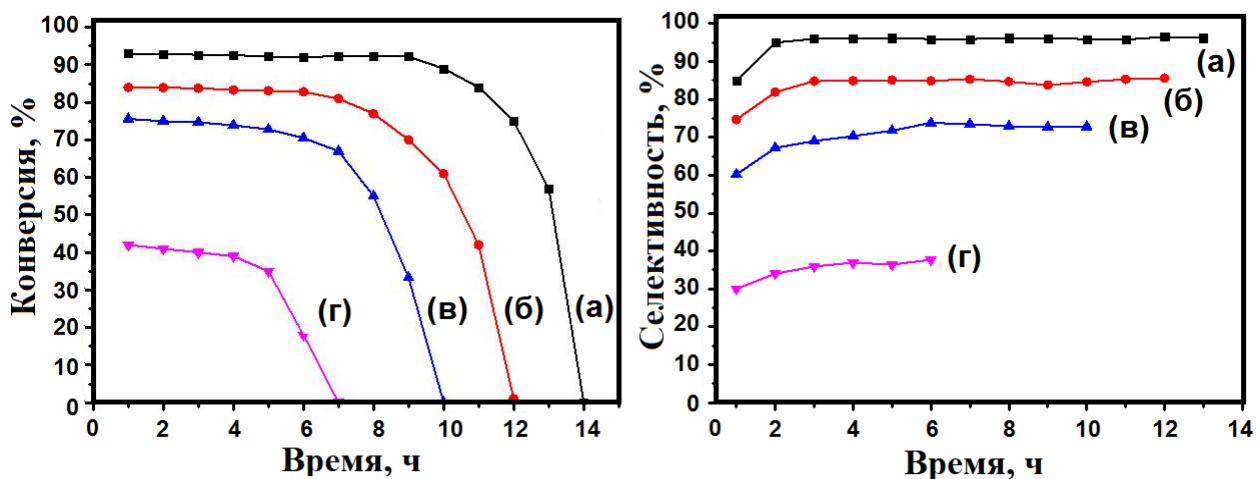


Рисунок 3.36 – Изомеризация оксима циклогексанона на SAPO-11:
(а) - образец SAPO-11-iAl-130; (б) - образец SAPO-11-SB-90;
(в) - образец SAPO-11-iAl-90; (г) - образец SAPO-11- SB-130

Результаты показывают, что образец SAPO-11-iAl-130 демонстрирует максимальную катализическую активность, обеспечивая наивысшую степень конверсии исходного субстрата среди всех исследованных катализаторов. Полученный результат можно объяснить преобладающим присутствием 10R-каналов на внешней поверхности наноразмерных кристаллов SAPO-11, которые обеспечивают оптимальный доступ молекул оксима к кислотным центрам. Кроме того, на образце SAPO-11-iAl-130 наблюдается наиболее высокая селективность образования капролактама, составляющая около 95 %. Такая селективность, вероятно, обусловлена более коротким временем пребывания продуктов реакции в молекулярном сите SAPO-11, что приводит к снижению вероятности вторичных превращений капролактама.

Как и ожидалось, образец SAPO-11-SB-130 с игольчатыми кристаллами и наибольшим соотношением сторон характеризуется наименьшей активностью и селективностью. Этот образец имеет минимальное количество

доступных пор и самое длительное время пребывания реагирующих молекул в каналах молекулярного сита. Несмотря на меньшие размеры кристаллов, образец SAPO-11-iAl-90 характеризуется более низкой активностью, чем образец SAPO-11-SB-90. Наблюданная разница в каталитической активности, вероятно, обусловлена пониженной концентрацией кислотных центров в образце SAPO-11-iAl-90. На начальном этапе реакции (Рисунок 3.36) отмечается незначительное увеличение селективности образования капролактама, что может быть связано с частичной деактивацией наиболее сильных (но низкоселективных) кислотных центров, участвующих в изомеризации оксима. Эти результаты согласуются с предыдущими исследованиями [148].

У образца SAPO-11-SB-130 дезактивация кислотных центров путем блокирования высокомолекулярных продуктов конденсации капролактама в ходе реакции приводит к постепенной потере каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние 30 лет в качестве кислотных катализаторов все чаще применяют силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-n. Среди них особый интерес вызывает молекулярное сито SAPO-11. Оно характеризуется Бренстедовскими кислотными центрами умеренной силы и одномерной канальной структурой со средним размером пор $\sim 5\text{\AA}$. Каталитические системы на основе молекулярного сита SAPO-11 являются одними из наиболее селективных для изомеризации циклогексаноноксима в капролактам, гидроизомеризации н-парафинов C_{16+} и изомеризации н-бутена в изобутилен.

В результате выполнения исследований с использованием методов РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al ^{31}P , Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2 установлено влияние различных соединений алюминия (бемит, изопропоксид Al), температуры и продолжительности стадии старения на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры высущенных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации. Показано, что регулируя химический и фазовый состав силикоалюмофосфатных гелей за счет изменения реакционной способности соединения алюминия (бемит или изопропоксид Al), порядка смешения исходных реагентов при приготовлении реакционной смеси и температуры стадии старения силикоалюмофосфатных гелей, удалось решить одну из важных практических задач в области синтеза молекулярных сит с иерархической пористой структурой, а именно, разработать способы приготовления молекулярных сит SAPO-11 высокой фазовой чистотой с иерархической пористой структурой без использования ПАВ и различных модификаторов роста.

ВЫВОДЫ

1. С использованием методов РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al ^{31}P , Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2 определен химический и фазовый составы, микроструктура силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием бемита или изопропоксида алюминия, золя SiO_2 , водного раствора фосфорной кислоты и темплата (ди-н-пропиламин - DPA) из реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 * 1.0\text{P}_2\text{O}_5 * 0.2\text{SiO}_2 * 1.0\text{DPA} * 40\text{H}_2\text{O}$.

2 Установлено, что из-за низкой реакционной способности бемита приготовленные при комнатной температуре с его использованием гели, в основном, содержат фосфат ди-н-пропиламина и бемит. При применении более реакционноспособного изопропоксида алюминия в приготовленных гелях, в основном, присутствует аморфный силикоалюмофосфат.

3. Показано, что при приготовлении молекулярного сита SAPO-11 с использованием изопропоксида Al, изменяя порядок смешения исходных реагентов, можно целенаправленно регулировать морфологию, дисперсность и текстурные характеристики сростков его кристаллов. При этом, применение предварительно синтезированного фосфата ди-н-пропиламина уменьшает содержание непрореагировавшего бемита и приводит к повышению степени кристалличности, увеличению внешней удельной поверхности и объема вторичных мезопор кристаллов конечного продукта.

4. Обнаружено, что старение силикоалюмофосфатных гелей в интервале температур от 90 до 140 °C приводит к образованию следующих промежуточных фаз: аморфного силикоалюмофосфата, слоистых и кристаллических фаз типа $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые характеризуются различной степенью структурного сходства с молекулярным ситом SAPO-11, и определяют свойства продуктов дальнейшей кристаллизации.

5. Показано, что, формируя ту или иную промежуточную фазу, можно кристаллизовать молекулярное сито SAPO-11 с заданной морфологией кристаллов (пластины, иглы, сферы, агрегаты в виде колёс), влиять на ориентацию 10R-каналов, характеристики вторичной пористой структуры и, как следствие, доступность каталитически активных центров без использования ПАВ и постсинтетической модификации.

6. Выявлено, что при кристаллизации при 200 °C в течение 24 ч слоистой промежуточной фазы, полученной с использованием изопропоксида алюминия, формируются кристаллы молекулярного сита SAPO-11 в виде “колес”, по периметру которых локализованы устья 10R каналов и развитой внешней поверхностью с высокой концентрацией доступных БКЦ. На таких образцах при мольном соотношении циклогексаноноксим/ацетонитрил/азот, равном 1/52/17, температуре 330 °C, давлении 1 атм и объемной скорости подачи сырья 0.15 ч⁻¹ циклогексаноноксим изомеризуется в капролактам с селективностью до ~95% при полной конверсии исходного соединения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАВ	поверхностно-активное вещество
БКЦ	Бренстедовские кислотные центры
ВМУ ЯМР	ядерно-магнитный резонанс с вращением под магическим углом
ДИПА	диизопропиламин
ДПА	дипропиламин
ДЭА	диэтиламин
ИК	инфракрасная спектроскопия
ИПА	изопропоксид алюминия
ЛКЦ	Льюисовские кислотные центры
М.д.	миллионная доля
ПБ	псевдобемит
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТПД	термопрограммируемая десорбция
ТЭОС	тетраэтилортосиликат
AlPO ₄	алюмофосфат
AS	алюмосиликат
DBA	ди-н-бутиламин
DEA	диэтиламин
DG	высушенный гель
DIPA	ди-изопропиламин
DiPF	isopropylformamide
DoAM	додециламин
DoTAB	додецилtrimетиламмоний бромид
DPA	ди-н-пропиламин

[EMIm]Br	1-ethyl-3-methylimidazolate bromide
Fumed SiO ₂	аэросил, пирогенный SiO ₂
G	состав исходного геля
GSM	grinding synthesis method, метод размалывающего синтеза
HTS	гидротермальный синтез
IS	ионнотермальный синтез
MA	метиламин
MW	микроволновое излучение
Pr ₃ N	трипропиламин
Quin	хинуклидин
SAC	паровая конверсия
SAPO	силикоалюмофосфат
SDA	Structure Direct Agent, темплат
SFS	Solvent-Free Synthesis
SiO ₂	пирогенный SiO ₂
ST	сольвенотермальный синтез
TEA	тетраэтиламмоний гидроксид
TEABr	третэтиламмонийбромид
TPA	тетрапропиламмоний гидроксид
VPT	парофазный транспор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang, M. Composition of the Earth's Crust / M. Tang. – DOI 10.1016/B978-0-08-102908-4.00044-8 // Encyclopedia of Geology (Second Edition). – 2021. – P. 178-186.
2. Wilson S.T. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids / S.T.Wilson, B.M. Lok, C.A.Messina [et al.]. – DOI 10.1021/ja00368a062// Journal of the American Chemical Society. – 1982. – V. 104. – P. 1146-1147.
3. Patent US 4,440,871. Crystalline silicoaluminophosphates: 03.04.1984 / B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton [et al.] – 43 p.
4. Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates / W. Loewenstein //American Mineralogist. – 1954.– V. 39. – P. 92–96.
5. База данных структур цеолитов: [сайт]. - URL:<https://www.iza-structure.org/databases/> (дата обращения 16.11.2024).
6. Baerlocher, C. Atlas of zeolite framework types / C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson.– Elsevier, 2007. – 404 p. – ISBN 978-0-080-55434-1.
7. Ishihara, T. Property and catalysis of aluminophosphate-based molecular sieves / T. Ishihara, Y.Takita; In book: Catalysis. V. 12. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996. – P. 21–51. – ISBN 0-85404-204-0.
8. Flanigen,E. M.Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves / E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson. – DOI 10.1016/S0167-2991(09)60578-4 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1988. – V. 37. – P. 13-27.
9. Mintova, S. Verified syntheses of zeolitic materials. / S. Mintova, M. Barrier; XRD Patterns. – 3rd ed. – Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016. – 110 p. – ISBN 978-0-692-68539-6.

10. Luan, H. Templates for the synthesis of zeolites / Q. Wu, J. Wu [et al.]. – DOI 10.1016/j.cjsc.2024.100252 // Chinese Journal of Structural Chemistry. – 2024. – 100252.
11. Patent US 4,310,440. Crystalline metallophosphate compositions: 12.01.1982 / S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen. – 27 p.
12. Sanchez-Sanchez, M. The Extremely high specificity of N-methyldicyclohexylamine for the production of the large-pore microporous AFI material / M. Sanchez-Sanchez, G. Sankar, A. Simperler [et al.] – DOI 10.1023/A:1024053504331 // Catalysis Letters. – 2003. – V. 88. – P. 163-167.
13. Christensen, N. A. Use of hydrofluoric acid as mineralizer in hydrothermal and organothermal synthesis of Me^{2+} -substituted aluminophosphates. I / N. A. Christensen, R. G. Hazell // Acta Chemica Scandinavica. – 1999. – V. 53. – P. 403-409.
14. Laha, S. C. Microwave-assisted synthesis of [Cr]APO-5 / S. C. Laha, G. Kamalakar, R. Glaser. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.09.008 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – V. 90. – P. 45-52.
15. Li, H. X. In situ synthesis of aluminophosphate microporous molecular sieve 8-hydroxyquinoline-AlPO₄-5 with blue-emitting luminescence property / H. X. Li, G. Zhu, X. Guo [et al.]. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.07.002 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 85. – P. 324-330.
16. Kurshev, V. An investigation of framework substitution of cobalt into aluminophosphate-5 using electron spin resonance and temperature-programmed desorption measurements / V. Kurshev, L. Kevan, D. J. Parillo [et al.] – DOI 10.1021/j100091a035 // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – P. 10160-10166.
17. Gomez-Hortiguela, L. (S)-(-)-N-benzylpyrrolidine-2-methanol: A new and efficient structure directing agent for the synthesis of crystalline microporous aluminophosphates with AFI-type structure / L. Gomez-Hortiguela, T. Blasco, J. Perez Pariente. – DOI 10.1016/j.micromeso.2006.10.012 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 100. – P. 55-62.

18. Berndt, H. Study on the nature and the redox properties of cobalt species located in CoAPO molecular sieves / H. Berndt, A. Martin, Y. Zhang. – DOI 10.1016/0927-6513(95)00092-5 // Microporous Materials. – 1996. – V. 6. – P. 1-12.
19. Balkus, K. J. Synthesis of aluminum phosphate molecular sieves using cobalticinium hydroxide / K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, S. Shepelev. - DOI10.1016/0927-6513(94)00057-3 // Microporous Materials. – 1995. – V. 3. – P. 489-495.
20. Newalker, B. L. A rapid synthesis of the molecular sieve AlPO₄-5 with aluminiumtriisopropoxide / B. L. Newalker, R. V. Jasra, B. V. Kamath [et al.] – DOI 10.1039/C39940001041// Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1994. – V. 9.– P. 1041-1042.
21. Dorner, R. W. Heteroatom-substituted microporous AFI and ATS structured materials for hydrocarbon trap: an insight into the aluminophosphate framework–toluene interaction / R. W.Dorner, M.Deifallah, C. R. A.Catlow [et al.] – DOI 10.1021/jp074121y/ Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – P. 4187-4194.
22. Elanany, M. Strong templating effect of TEAOH in the hydrothermal genesis of the AlPO₄-5 molecular sieve: Experimental and computational investigations / M. Elanany, B. L. Su, D. P. Vercauteren. – DOI 10.1016/j.molcata.2007.02.015// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – V. 270. – P. 295-301.
23. Tian, P. Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane / P. Tian, Z. Liu, Z. Wu [et al.] – DOI 10.1016/j.cattod.2004.06.100 // Catalysis Today. – 2004. – V. 93. – P. 735- 742.
24. Yu, J. Comparative study of the vanadium species in VAPO-5 and VAPSO-5 molecular sieves / J. Yu, M. Li, Z. Liu [et al.] – DOI 10.1021/jp013285q // Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 106. – P. 8937-8943.

25. Auwal, I. A. Crystallization profile and morphological study of SAPO-5 templated by imidazolium cations of different functional groups / I. A. Auwal, S. Mintova, T. C. Ling [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110514 //Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V. 308. – 110514.
26. Ostrowski, A. Synthesis and characterization of proton-conducting composites prepared by introducing imidazole or 1,2,4-triazole into AlPO-5 and SAPO-5 molecular sieves / A. Ostrowski, A. Jankowska, A. Tabero [et al.] – DOI 10.3390/molecules28217312 // Molecules. – 2023. – V. 28. – P. 7312-7328.
27. Wang, Q. Flowerlike hierarchical SAPO-5 molecular sieve composed of loosely aggregating uniformly primary nano-rods-like AFI crystals / Q. Wang, S. Li, Y. Liu [et al.] – DOI 10.1016/j.cplett.2021.138330 // Chemical Physics Letters. – 2021. – V. 766. – 138330.
28. Flanigen, E. M. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table / E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(09)60862-4 //Studies in Surface Science and Catalysis. – 1986. – V. 28. – P. 103-112.
29. Tapp, N. J., Milestone, N. B., Bibby, D. M. Zeolites. Synthesis of AIPO₄-11. Zeolites. Volume 8, Issue 3, May 1988, Pages 183-188 DOI 10.1016/S0144-2449(88)80305-1
30. Alfonzo, M. Effect of the synthesis conditions on the crystallinity and surface acidity of SAPO-11 / M. Alfonzo, J. Goldwasser, C. M. López, F. J. Machado, M. Matjushin, B. Méndez, M.M.Ramírez de Agudelo. – DOI 10.1016/1381-1169(95)00004-6 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1995. – V. 98. – №. 1. – P. 35-48.
31. Cooper, E. R. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues / E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley [et al.] // Nature. – 2004. – V. 430. – P. 1012–1016.
32. Fan, D. A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template / D. Fan, P. Tian, S. Xu [et al.] // Molecules. – 2023. – V. 28. – P. 7312-7328.

al.] – DOI 10.1039/C2JM15281A //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – P. 6568–6574.

33. Morris, R.E. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents/ R.E. Morris, S.J. Weigel. – DOI 10.1039/CS9972600309// Chemical Society Reviews. – 1997. – V. 26. – P. 309–317.

34. Bandyopadhyay R. Synthesis of AlPO₄ molecular sieves with AFI and AEL structures by dry gel conversion method and catalytic application of their SAPO counterparts on isopropylation of biphenyl / R. Bandyopadhyay, M.Bandyopadhyay, Y. Kubota [et al.] – DOI 10.1023/A:1020816607626 // Journal of Porous Materials. – 2002. – V. 9. – P. 83–95.

35. Cundy, C. S. Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review / C. S. Cundy. – DOI 10.1135/cccc19981699// Collect. Czech. Chem. Commun. – 1998. – V. 63. – P. 1699–1723.

36. Bennett, J.M. Aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11: partial refinement from powder data using a pulsed neutron source / J. M. Bennett, J. W. Richardson Jr., J. J. Pluth [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(87)90079-0 // Zeolites. – 1987. – V. 7. – P. 160-162.

37. Richardson Jr., J.W.Rietveld profile analysis of calcined AlPO₄-11 using pulsed neutron powder diffraction / J. W. Richardson Jr., J. J. Pluth, J. V. Smith. – DOI 10.1107/S0108768188003076 // Acta Crystallographica. – 1988. – V. 44. – P. 367-373.

38. Kirchner, R. M. The structure of calcined AlPO₄-41: A new framework topology containing one-dimensional 10-ring pores / R. M. Kirchner, J. M. Bennett.– DOI 10.1016/0144-2449(94)90185-6 // Zeolites. – 1994. – V. 14. – P. 523-528.

39. Hartmann, M. Chapter 4 - Catalysis with microporous aluminophosphates and silicoaluminophosphates containing transition metals/ M.Hartmann, S.P. Elangovan. – DOI 10.1016/S1878-7959(09)00104-2 // Advances in Nanoporous Materials. – 2010. – V.1. –P.237-312.

40. Pastore, H. O. Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts / H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese. – DOI 10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732// Annual Review of Materials Research. – 2005. – V. 35. – P. 351-395.
41. Hartmann, M. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties / M. Hartmann, L. Kevan. – DOI 10.1021/cr9600971// Chemical Reviews. – 1999. – V. 99. – P.635–664.
42. Potter, M. E. Down the microporous rabbit hole of silicoaluminophosphates: recent developments on synthesis, characterization, and catalytic applications / M. E. Potter. – DOI 10.1021/acscatal.0c02278 // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10. – P. 9758–9789.
43. Martens, J. A. Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-37 type / J.A.Martens, P.Grobet, P.Jacobs. – DOI 10.1016/0021-9517(90)90068-U // Journal of Catalysis. – 1990.– V. 126. – P. 299-305.
44. Martens, J. A. Crystalline microporous phosphates: a family of versatile catalyst and adsorbents. In Advanced Zeolite Science and Applications / J. A. Martens, P. A. Jacobs;editors J. C. Jansen, M. Stöker, H. G. Karge, J. Weitkamp.- Vol. 85. –Amsterdam: Elsevier, 1994. -P. 653-686. - ISBN 978-0-444-82001-3.
45. Zibrowius, B. Multinuclear MAS N.M.R. and I.R. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves / B.Zibrowius, E. Löffler, M. Hunger. – DOI 10.1016/0144-2449(92)90079-5// Zeolites. – 1992. – V. 12. – P. 167-174.
46. Huang, Y. Characterization of BAPO- and SAPO-based mesoporous materials by solid-state NMR spectroscopy / Y. Huang, Z. Yan, R. Richer. – DOI 10.1021/cm050396j // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17. – P. 6545–6554.
47. Vistad Ø. B. In situ NMR of SAPO-34 crystallization / Ø. B. Vistad, D. E. Akporiaye, F.Taulelle [et al.] – DOI 10.1021/cm021317w // Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15. – P. 1639–1649.

48. Huang, Y. A study of the formation of molecular sieve SAPO-44 / Y. Huang, D. Machado, C. W. Kirby. – DOI 10.1021/jp0308256 // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – P. 1855–1865.
49. Hartmann, M. Multinuclear MAS NMR study on the microporous aluminophosphates AlPO₄-41 and SAPO-41 / M. Hartmann, B. A. M. Prakash, L. Kevan. – DOI 10.1039/A707523E// Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. –V. 94. – P. 723-727.
50. Yan, Z. A solid-state NMR study of the formation of molecular sieve SAPO-34 / Z. Yan, B. Chen, Y. Huang. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2008.12.006 // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2009. – V. 35. – P. 49-60.
51. Tian, B. Investigation of the crystallization process of SAPO-35 and Si distribution in the crystals / P. Tian, B. Li, S. Xu [et al.]. – DOI 10.1021/jp311334q // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – P. 4048–4056.
52. Roldan, R. Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts / R. Roldán, M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2006.09.035 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – V. 99. – P. 288-298.
53. Sinha, A. K. An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31 / A. K. Sinha, S. Sainkar, S. Sivasanker. - DOI10.1016/S1387-1811(99)00081-5 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – V. 31. – P. 321-331.
54. Maistriau, L. Single- and two-liquidphase synthetic routes to SAPO-37 / L. Maistriau, N. Dumont, J. B. Nagy [et al.] // Zeolites. – 1990. – V. 10. – P. 243-250.
55. Martens, J. S. Synthesis and characterization of silicon-rich SAPO-5 / J. A. Martens, M. Mertens, P. J. Grobet [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(09)60586-3// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1988. – V. 37. – P. 97-105.

56. Fyfe, C.A. $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$ solid-state N.M.R. structural investigations of AlPO₄-5 molecular sieve / C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang. – DOI 10.1016/0144-2449(95)00099-2 // Zeolites. – 1996. – V. 16. – P. 50-55.
57. Blackwell, C. S. Solid-state NMR of silicoaluminophosphate molecular sieves and aluminophosphate materials / C. S. Blackwell, R. L. Patton. – DOI 10.1021/j100324a055 // The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – V. 92. – P. 3965-3970.
58. Seelan, S. Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5 / S. Seelan, A. K. Sinha. – DOI 10.1016/j.molcata.2004.01.014 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – V. 215. – P. 149-152.
59. Zubowa, H.L. Synthesis and properties of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31 / H. L. Zubowa, E. Alsdorf, R. Fricke [et al.] – DOI 10.1039/FT9908602307 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1990. – V. 86. – P. 2307-2312.
60. Nagy, J. B. NMR spectroscopy and zeolite chemistry. Perspectives in molecular sieve science / J. B. Nagy, E. G. Derouane. – DOI 10.1021/bk-1988-0368.ch001 // ACS Symposium Series. – Chapter 1. – V. 368. – p. 2-32.
61. Yue, T. Crystallization of ATO silicoaluminophosphates nanocrystalline spheroids using a phase-transfer synthetic strategy for n-heptane hydroisomerization / T. Yue, W. Liu, L. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2018.06.003// Journal of Catalysis. – 2018. – V. 364. – P. 308-327
62. Cejka, J. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / J. Cejka, A. Corma, S. Zones. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 918 p. – ISBN 978-3-527-63029-5.
63. Derouane, E. G. The acidity of zeolites: concepts, measurements and relation to catalysis: a review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity / E. G. Derouane, J. C. Védrine, R. R. Pinto [et al.] – DOI 10.1080/01614940.2013.822266// Catalysis Reviews. – 2013. – V. 55. – P. 454–515.

64. Weitkamp, J. Chapter 22 - Acid and Base Catalysis on Zeolites / J. Weitkamp, M. Hunger. – DOI 10.1016/S0167-2991(07)80810-X// Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007. – V. 168. – P. 787-835.
65. Chizallet, C. Molecular views on mechanisms of Brønsted acid-catalyzed reactions in zeolites / C.Chizallet, C.Bouchy, K. Larmier [et al.]– DOI 10.1021/acs.chemrev.2c00896// Chemical Reviews. – 2023. – V. 123. – P. 6107-6196.
66. Barthomeuf, D. Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites / D. Barthomeuf. – DOI 10.1016/0144-2449(94)90164-3 // Zeolites. – 1994. – V. 14. – P. 394-401.
67. Sastre, G. Mechanisms of silicon incorporation in aluminophosphate molecular sieves / G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow. – DOI 10.1016/S1381-1169(96)00498-0// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1997. – V. 119. – P. 349-356.
68. Masukawa, T. Strong acid sites generated in aluminosilicate region of SAPO-5 / T. Masukawa, T. Komatsu, T. Yashima. – DOI 10.1016/S0144-2449(96)00108-X // Zeolites. – 1997. – V. 18. – P. 10-17.
69. Tapp, N. J. Generation of acid sites in substituted aluminophosphate molecular sieves / N. J. Tapp, N. B. Milestone, D. M. Bibby. – DOI 10.1016/S0167-2991(09)60616-9 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1988. – V. 37. – P. 393-402.
70. Khouzami, R. Structural, acidic and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves / R. Khouzami, G. Coudurier, B. F. Mentzen [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(09)60612-1// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1988. – V. 37. – P. 355-363.
71. Li, L. SAPO-11 with preferential growth along the a-direction as an improved active catalyst in long-alkane isomerization reaction / L. Li, K. Shen, X. Huang [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110827 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – V. 313. – 110827.

72. Mériadeau, P. Synthesis and characterization of SAPO-41: effect of the silicon content and the crystal size on the hydroisomerization of n-octane over Pt–Pd/SAPO-41 / P. Mériadeau, V. A. Tuan, F. Lefebvre. – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00230-3 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – V.26. – P. 161-173.
73. Lopes, J.M. A Comparison of the catalytic properties of SAPO-37 and HY zeolite in the cracking of n-heptane and 2,2,4-trimethylpentane / J.M.Lopes, F.Lemos, R.F.Ribeiro [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(08)61589-X // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1991.– V. 69. – P. 365-372.
74. Buchholz. A. Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy / A.Buchholz, W.Wang, M.Xu [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(02)00491-2 //Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – V. 56. – P. 267–278.
75. Shen, W. A study of the acidity of SAPO-34 by solid-state NMR spectroscopy / W.Shen, X.Li, Y.Wei [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2012.03.013// Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V. 158. – P. 19–25.
76. Buchholz. A. Sequential steps of ammoniation of the microporous silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO 37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy / A.Buchholz, W.Wang, M.Xu – DOI 10.1021/jp030249d// The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. –V. 108. – P. 3107–3113.
77. Jung, H. J. Si distribution in silicoaluminophosphate molecular sieves with the LEV topology: a solid-state NMR study / H. J.Jung, C. H.Shin, S. B.Hong. – DOI 10.1021/jp054199j // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – P. 20847–20853.
78. Zhang, S. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media / S. Zhang, S.-L. Chen,

P. Dong[et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2007.07.047 // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 332. – P. 46–55.

79. Schnabel, K.H. Catalytic and infrared spectroscopic investigations of the molecular sieve types SAPO-34 and SAPO-11 / K. H. Schnabel, R. Fricke, I. Girnus [et al.] – DOI 10.1039/FT9918703569 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – V. 87. – P. 3569-3574.

80. Sandoval-Díaz, L.-E. Sandoval-Díaz, L.-E. General aspects of zeolite acidity characterization / L.-E. Sandoval-Díaz, J.-A. González-Amaya, C.-A. Trujillo. – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.04.038 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 215. – P. 229-243.

81. Kustov, L. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts / L. Kustov. – DOI 10.1023/A:1019136121724 // Topics in Catalysis. – 1997. – V. 4. – P. 131–144.

82. Zecchina, A. Zeolite characterization with spectroscopic methods / A. Zecchina, G. Spoto, G. Ricchiardi [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(02)80005-2//Studies in Surface Science and Catalysis. –2002. – V. 142. – P. 3-14.

83. Zhao, G.-L. Catalytic cracking reactions of C4-olefin over zeolites H-ZSM-5, H-mordenite and H-SAPO-34 / G.-L. Zhao, J.-W. Teng, Z.-K. Xie [et al.] – DOI 10.1016/S0167-2991(07)80992-X // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007.– V. 170. – P. 1307-1312.

84. Hadjiivanov, K. Chapter Two – Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy / K.Hadjiivanov. – DOI 10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3 // Advances in Catalysis. –2014. – V. 57. – P. 99-318.

85. Dzwigaj, S. The acidic properties of SAPO-37 compared to faujasites and SAPO-5 / S. Dzwigaj, M. Briend, A. Shikholeslami [et al.]- DOI 10.1016/0144-2449(90)90039-T // Zeolites. – 1990. – V. 10. –P. 157-162.

86. Hedge, S. G. Acidity and catalytic activity of SAPO-5 and AlPO-5 molecular sieves / S. G. Hedge, P. Ratnasamy, L. M. Kustov [et al.] – DOI 10.1016/S0144-2449(88)80080-0 // Zeolites. – 1988. – V. 8. –P. 137-141.

87. Potter, M. E. Understanding the role of designed solid acid sites in the low-temperature production of ϵ -caprolactam / M. E. Potter, S. Chapman, A. J. O’Malley [et al.] – DOI 10.1002/cctc.201700516 // ChemCatChem. – 2017. – V. 9. – P. 1897–1900.
88. Su, X. Investigation of the strong Brønsted acidity in a novel SAPO-type molecular sieve, DNL-6 / X. Su, S. Xu, P. Tian [et al.] – DOI 10.1021/jp511670q// The Journal of Physical ChemistryC. – 2015. – V. 119. – P. 2589–2596.
89. Hunger, M. In situ MAS NMR spectroscopic investigation of the conversion of methanol to olefins on silicoaluminophosphates SAPO-34 and SAPO-18 under continuous flow conditions / M. Hunger, M. Seiler, A. Buchholz. – DOI 10.1023/A:1016687014695 // Catalysis Letters. – 2001. – V. 74. – P. 61–68.
90. Parlitz, B. Isomerization of n-heptane over Pd-loaded silico-alumino-phosphate molecular sieves / B. Parlitz, E. Schreier, H. L. Zubowa [et al.] – DOI 10.1006/jcat.1995.1182 // Journal of Catalysis. – 1995.– V. 155. – P. 1-11.
91. Borade, R. B. A comparative study of acidic properties of SAPO-5, -11, -34 and -37 molecular sieves / R. B.Borade, A. Clearfield. – DOI 10.1016/0304-5102(93)E0262-F // Journal of Molecular Catalysis. – 1994. – V. 88. – P. 249-266.
92. Tamura, M. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides / M. Tamura, K .I. Shimizu, A. Satsuma. – DOI 10.1016/j.apcata.2012.05.008 // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 433. – P. 135–145.
93. Yue, T. Crystallization of ATO silicoaluminophosphates nanocrystalline spheroids using a phase-transfer synthetic strategy for n-heptane hydroisomerization / T. Yue, W. Liu, L. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2018.06.003 // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 364. – P. 308-327.
94. Guo, L. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to dimethyl hexanes / L. Guo, X. Bao, Y. Fan [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2012.07.016 // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 294. – P. 161-170.

95. Jin, D. Manipulating the mesostructure of silicoaluminophosphate SAPO-11 via tumbling-assisted, oriented assembly crystallization: a pathway to enhance selectivity in hydroisomerization / D. Jin, L. Li, G. Ye [et al.] – DOI 10.1039/C8CY01483C // Catalysis Science & Technology. – 2018. – V. 8. – P. 5044-5061.
96. Kim, M. Y. Cooperative effects of secondary mesoporosity and acid site location in Pt/SAPO-11 on n-dodecane hydroisomerization selectivity / M. Y. Kim, K. Lee, M. Choi. – DOI 10.1016/j.jcat.2014.09.001 // Journal of Catalysis. – 2014. – V. 319. – P. 232-238.
97. Zheng, M. Advanced solid-state NMR spectroscopy and its applications in zeolite chemistry / M. Zheng, Y. Chu, Q. Wang [et al.] – DOI 10.1016/j.pnmrs.2023.11.001// Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 2024. – V. 140–141. – P. 1-41.
98. Wang, J. Tetramethylguanidine-templated synthesis of aluminophosphate-based microporous crystals with AFI-type structure / J. Wang, J. Song, C. Yin [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2008.07.040 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 117. – P. 561-569.
99. Sastre, G. Structure and stability of silica species in SAPO molecular sieves / G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow. – DOI 10.1021/jp953362f // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – P. 6722–6730.
100. López, C. M. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of SAPO-11 obtained at low crystallization times and with low organic agent content / C. M. López , V. Escobar , M. E. Arcos , L. D. Nobrega , F. Yáñez , L. V. García. – DOI 10.1016/j.cattod.2007.12.093 // Catalysis today. – 2008. – V. 133. – P. 120-128.
101. Bértolo, R. Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain n-alkanes hydroisomerization: Effect of physical parameters and chemical gel composition / R. Bértolo, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes. – DOI 10.1016/j.apcata.2017.05.010 // Applied Catalysis A: General. – 2017. – V.542. – P. 28-37.

102. Elangovan, S. P. SAPO-5 and SAPO-11: Synthesis, characterization and camphene isomerization activity / S. P. Elangovan, V. Krishnasamy, V. Murugesan. – DOI 10.1007/BF02075846 // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1995. – V. 55. – P. 153-159.
103. Balakrishnan, I. Synthesis of AlPO₄-11 using long-chain secondary amines / I. Balakrishnan, S. Prasad. – DOI 10.1016/S0166-9834(00)82227-7//Applied catalysis. – 1990. – V. 62. – № 1. – P. L7-L11.
104. Liu, P. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 with high silicon dispersion / P. Liu, J. Ren, Y. Sun. – DOI 10.1016/j.catcom.2008.01.030 // Catalysis Communications. – 2008. – V. 9. – № 9. – P. 1804-1809.
105. Liu, P. Influence of template on Si distribution of SAPO-11 and their performance for n-paraffin isomerization / P. Liu, J. Ren, Y. Sun. – DOI 10.1016/j.micromeso.2008.01.022 // Microporous and mesoporous materials. – 2008. – V. 114. – №. 1-3. – P. 365-372.
106. Xu, X. T. Morphology Control of SAPO-11 and SAPO-47 Crystals in the Presence of Diethylamine / X. T. Xu, J. P. Zhai, I. L. Li, S. C. Ruan. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMM.275-277.1737 // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – V.275. – P. 1737-1741.
107. Wang, X. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content / X. Wang, W. Zhang, S. Guo, L. Zhao, H. Xiang. – DOI 10.5935/0103-5053.20130152 // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2013. – V. 24. – P. 1180-1187.
- 108 Araujo, A.S. Evaluation of the AlPO-11 Crystallinity by Thermogravimetry / A.S. Araujo, V.J. Fernandes Jr., A. Silva, J.G. Diniz. – DOI 10.1023/a:1010112215440 // Jornal of Thermal analysis and calorimetry. – 1999. – V. 56 №. 1. – P. 151-157
109. Zhang, B. Molecular engineering of microporous crystals:(III) The influence of water content on the crystallization of microporous aluminophosphate

AlPO₄-11 / B. Zhang, J. Xu, F. Fan, Q. Guo, X. Tong, W. Yan, R. Xu. – DOI 10.1016/j.micromeso.2011.06.018 // Microporous and mesoporous materials. – 2012. – V. 147. – № 1. – P. 212-221.

110. Song, C. Dry-gel conversion synthesis of SAPO-11 molecular sieves and their use in hydroisodewaxing of hydrocracking recycle oil / C. Song, H. Yang, Y. Wang, Y. Feng, X. Shi, H. Duan. – DOI 10.1002/apj.2018 // Asia-Pac. J. Chem. Eng. – 2016. – V.11. – №. 6. – P. 846-854.

111. Bing, L. I. Study of crystallization process of SAPO-11 molecular sieve / L. I. Bing, T. Peng, Q. I. Yue, Z. Lin, X. U. Shutao, S. U. Xiong, F. Dong, L. Zhongmin. – DOI 10.1016/S1872-2067(12)60542-7 // Chinese Journal of Catalysis. – 2013. – V. 34. – №. 3. – P. 593-603.

112. Araujo, A.S. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon / A. S. Araujo, V. J. Fernandes, J. C. Diniz, A. O. S. Silva, C. C. Silva, R. H. A. Santos. –DOI 10.1016/S0025-5408(99)00135-X // Materials Research Bulletin, –1999. –Vol. 34 – №. 9. – P. 1369–1373.

113. Fernandes, A. An elegant way to increase acidity in SAPOs: Use of methylamine as co-template during synthesis / A. Fernandes, F. Ribeiro, J. Lourenço, Z. Gabelica. – DOI 10.1016/S0167-2991(08)80197-8 // Studies in surface science and catalysis. – Elsevier, 2008. – V. 174. – P. 281-284.

114. Chen, B. Dry gel conversion synthesis of SAPO-and CoAPO-based molecular sieves by using structurally related preformed AlPO precursors as the starting materials / B.Chen, Y. Huang. – DOI 10.1016/j.micromeso.2009.03.025 // Microporous and mesoporous materials. – 2009. – V. 123. – №. 1-3. – P. 71-77.

115. Wang, L. J. Synthesis of high Si-containing SAPO-11 by post-Si method / Wang, L. J., Guo, C. W., Huang, X. D., Li, Q. Z. – DOI 10.1246/cl.2002.1012 // Chemistry letters. – 2002. – V. 31. – № 10. – P. 1012-1013.

116. Guo, L. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization / L. Guo, Y. Fan,

X. Bao, G. Shi, H. Liu. – DOI 10.1016/j.jcat.2013.02.001 // Journal of catalysis. – 2013. – V. 301. – P. 162-173.

117. Liu, P. Acidity and isomerization activity of SAPO-11 synthesized by an improved hydrothermal method / P. Liu, J. Ren, Y. Sun. – DOI 10.1016/S1872-2067(08)60034-0 // Chinese Journal of Catalysis. – 2008. – V. 29. – P. 379–384.

118. Blasco, T. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties / T. Blasco, T. A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente. – DOI 10.1016/j.jcat.2006.05.027 // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 242. – № 1. – P. 153-161.

119. López, C. M. The successive crystallization and characterization of SAPO-31 and SAPO-11 from the same synthesis gel: Influence on the selectivity for 1-butene isomerization / C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser, B. Méndez, K. Rodríguez, M. M. Ramírez-Agudelo. – DOI 10.1016/S0144-2449(97)00058-4 // Zeolites. 1997. – V. 19. – № 2-3. – P. 133-141.

120. Chen, B. Examining the self-assembly of microporous material AlPO₄-11 by dry-gel conversion / B. Chen, Y. Huang. – DOI 10.1021/jp071868f // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – № 42. – P. 15236-15243.

121. Chen, B. ¹⁷O solid-state NMR spectroscopic studies of the involvement of water vapor in molecular sieve formation by dry-gel conversion / B. Chen, Y. Huang. – DOI 10.1021/ja060286t // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – № 19. – P. 6437-6446.

122. Xu, R. Multinuclear solid-state NMR studies on the formation mechanism of aluminophosphate molecular sieves in ionic liquids / R. Xu, W. Zhang, J. Xu, Z. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao. – DOI 10.1021/jp400422z // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – P. 117. № 11. P. 5848-5854.

123. Cheng, T. Molecular engineering of microporous crystals:(IV) Crystallization process of microporous aluminophosphate AlPO₄-11 / T. Cheng, J. Xu, X. Li, Y. Li, B. Zhang, W. Yan, R. Xu. – DOI

10.1016/j.micromeso.2011.11.034//Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V. 152. – P. 190-207.

124. Xing, G. Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C15–C18 n-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel / G. Xing, S. Liu, Q. Guan [et al.] – DOI 10.1016/j.cattod.2018.04.028 // Catalysis Today. – 2019. – V. 330. – P. 109-116.

125. Wang, X. Synthesis of H β (core)/SAPO-11 (shell) composite molecular sieve and its catalytic performances in the methylation of naphthalene with methanol / X. Wang, S. Guo, L. Zhao. – DOI 10.5012/bkcs.2013.34.12.3829 // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2013. – V. 34. –P. 3829-3834.

126. Cui, X. Controlling acidic sites to improve hydroisomerization performance of Pt/SAPO-11 catalysts / X. Cui, Y. Liu, X. Liu. – DOI 10.1007/s10562-015-1554-z // Catalysis Letters. – 2015. – V. 145. – P. 1464–1473.

127. Sinha, A. K. Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media / A. K. Sinha, S. Seelan. – DOI 10.1016/j.apcata.2004.05.013 // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 270. – № 1. – P. 245–252.

128. Tiuliukova, I. A. Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium / I. A. Tiuliukova, N. A. Rudina, A. I. Lysikov, S. V. Cherepanova, E. V. Parkhomchuk. – DOI 10.1016/j.matlet.2018.05.118 // Materials Letters. –2018. – V. 228. – P. 61–64

129. Liu, P. Effect of template content on the physicochemical characterization and catalytic performance of SAPO-11 for the hydroisomerization of n-tetradecane / P. Liu, J. Ren, Y. Sun. – DOI 10.1016/S1872-5813(08)60035-3 // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2008. –V. 36. – №. 5. – P. 610–615.

130. Ferreira, L. Ball Milling Modified SAPO-11 Based Catalysts for n-Decane Hydroisomerization / L. Ferreira, F. Ribeiro, A. Fernandes, A. Martins / DOI 10.1002/slct.201901457 // ChemistrySelect. – 2008. – V. 4. – №. 22. – P. 6713-6718.

131. Liu, M. Alkylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve synthesized by different crystallization methods / M. Liu, W. Wu, O. V. Kikhtyanin, L. Xiao, A. V. Toktarev, G. Wang, A. Zhao, M. Y. Smirnova, G. V. Echevsky. – DOI 10.1016/j.micromeso.2013.06.034 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 181. – P. 132–140
132. Mériadeau, P. Isomorphous substitution of silicon in the AlPO₄ framework with AEL structure: n-octane hydroconversion / P Mériadeau, V. A. Tuan, F Lefebvre, V. T Nghiem, C. Naccache. – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00095-X // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. V. 22. – №. 1-3. – P. 435–449
133. Singh, P. S. Characterization of SAPO-11 synthesized conventionally and in the presence of fluoride ions / P. S. Singh, R. Bandyopadhyay, B. S. Rao. – DOI 10.1039/FT9969202017 // J. Chem. SOC., Faraday Trans. – 1996. – V. 92 №. 11. – P. 2017-2026
134. Huang, X. Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H₂O–CTAB–butanol system / X. Huang, L. Wang, L. Kong, Q. Li. – DOI 10.1016/S0926-860X(03)00562-3 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 253. – №. 2. – P. 461–467.
135. Liu, Y. Silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) Molecular Sieve Synthesized by a Grinding Synthesis Method / Y. Liu, Y. Lyu, X. Zhao, L. Xu, S. Mintova, Z. Yan, X. Liu. – DOI 10.1039/C8CC05952G // ChemComm. – 2018. – V. 54. – №. 78. – P. 10950-10953.
136. Du, Y. Solvent-Free synthesis and n-hexadecane hydroisomerization performance of SAPO-11 catalyst / Y. Du, B. Feng, Y. Jiang, L. Yuan, K. Huang, J. Li. – DOI 10.1002/ejic.201800134 // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 2018. – №. 22. – P. 2599-2606.
137. Lyu, Y. The regulation of Si distribution and surface acidity of SAPO-11 molecular sieve / Yuchao Lyu, Yuxiang Liu, Xin He, Lu Xu, Xinmei Liu, Zifeng Yan. – DOI 10.1016/j.apsusc.2018.05.106 // Applied Surface Science. – 2018. – V. 453. – P. 350–357.

138. Wang, Z. Hydroisomerization of long-chain alkane over Pt/SAPO-11 catalysts synthesized from nonaqueous media. – DOI 10.1007/s10562-005-6510-x / Z. Wang, Z. Tian, F. Teng [et al.] // Catalysis Letters. – 2005. – V. 103, №. 1–2. – P. 109–116.
139. Yang, Z. Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of n-octane on Pt-based catalysts / Y. Zhichao, L. Jilong, L. Yunqi, L. Chenguang. – DOI 10.1016/j.jecchem.2017.02.002 // Journal of Energy Chemistry. – 2017. – V. 12. – P. 688–694
140. Yang, L. The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances / L. Yang, W. Wang, X. Song [et al.] – DOI 10.1016/j.fuproc.2019.02.027 // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 190. – P. 13–20.
141. Singh, P. S. Vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over SAPO-11 molecular sieve / P. S. Singh, R. Bandyopadhyay, S. G. Hegde, B. S. Rao. – DOI 10.1016/0926-860X(95)00303-7 // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. V. 136. – №. 2. P. 249–263.
142. Meriaudeau, P. Skeletal isomerisation of 1-butene on 10-member ring zeolites or on 10-member ring silico-alumino-phosphate microporous materials / P. Meriaudeau, A. V. Tuan, N. L. Hung, G. Szabo // Catal. Lett. – 1997. – V. 47. – P. 71–72.
143. Agliullin, M. R. Acid properties and morphology of SAPO-11 molecular sieve controled by silica source / M. R. Agliullin, Y. G. Kolyagin, D. V. Serebrennikov [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2022.111962 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2022. – V. 338. – P. 111962.
144. Agliullin, M. R. The Role of Intermediate Phases in the Crystallization of Aluminophosphate Sieves on Examples of AlPO-11 and AlPO-41 / M.R. Agliullin, A.V. Fayzullin, Z. R. Fayzullina [et al.] – DOI 10.3390/crust13020227 // Crystals. – 2023. – V. 13. – I. 2. – P. 227.

145. Agliullin, M. R. Synthesis of Fine-Crystalline SAPO-11 Zeolites and Analysis of Their Physicochemical and Catalytic Properties / M. R. Agliullin, A. V. Faizullin, A. N. Khazipova [et al.] - DOI 10.1134/S0023158420040011 // Kinet. Catal. - 2020. - V. 61. - P. 654–662.
146. Agliullin, M. R. Role of the Aluminophosphate Gel Aging Stage in Controlling the Morphology and Secondary Pore Structure of AlPO₄-11 Molecular Sieves / M. R. Agliullin, Y. G. Kolyagin, A. V. Faizullin [et al.] - DOI 10.1134/S0023158422050019 // Kinet. Catal. - 2022. - V. 63. - P. 606–613.
147. Agliullin, M. R. Crystallization of AlPO-11 Molecular Sieves from Aluminophosphate Gels Prepared Using Various Boehmites / M. R. Agliullin, S. V. Cherepanova, R. Z. Kuvatova, A. V. Faizullin [et al.] - DOI 10.1134/S0965544123020044 // Pet. Chem. - 2023. - V. 63. - P. 149–157.
148. Agliullin, M. R. Crystallization of SAPO-11 Molecular Sieves from Silicoaluminophosphate Gels with Various SiO₂/Al₂O₃ Ratio / M. R. Agliullin, S. V. Bubennov, B. I. Kutepov. - DOI 10.1134/S1070427222080043 // Russ. J. Appl. Chem. - 2022. - V. 95. - P. 1116–1124.