

На правах рукописи

Гаус

ФАЙЗУЛЛИН АЙДАР ВИЛЬДАНОВИЧ

**УПРАВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11 ИЗМЕНЕНИЕМ
ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ
И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

Научный
руководитель:

Аглиуллин Марат Радикович

кандидат химических наук, доцент, заведующий
лабораторией молекулярно-ситовых бифункциональных
катализических систем для получения низкозастывающих
дизельных топлив ИНК УФИЦ РАН

Официальные
оппоненты:

Восмерикова Людмила Николаевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитической переработки легких
углеводородов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии нефти
СО РАН (г. Томск)

Шаманаева Ирина Алексеевна

кандидат химических наук, эксперт лаборатории
разработки катализаторов ООО «СИБУР-Инновации»
(г. Казань)

Ведущая
организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Ордена Трудового Красного знамени **Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН**
(ИНХС РАН) (г. Москва).

Защита диссертационной работы состоится «18 » февраля 2025 года в 14⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального
государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика
Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний).
Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика
Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского
федерального исследовательского центра Российской академии наук и на
официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской
академии наук (ufaras.ru) по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2025/11/FayzullinAV_Dissertaciya-1.pdf

Автореферат разослан « ____ » 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент

Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние 30 лет в качестве кислотных катализаторов все чаще применяют силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-n. Среди них особый интерес представляет молекулярное сите SAPO-11, которое характеризуется Бренстедовскими кислотными центрами умеренной силы и одномерной канальной структурой со средним размером пор $\sim 5\text{\AA}$. Каталитические системы на основе молекулярного сите SAPO-11 являются одними из наиболее селективных для изомеризации циклогексаноноксима в капролактам, гидроизомеризации н-парафинов C₁₆₊ и изомеризации н-бутена в изобутилен.

Из анализа литературных данных, посвященных изучению процесса кристаллизации молекулярного сите 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 сите 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 сите SAPO-11.

На различных этапах работа выполнялась в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (AAAA-A19-119022290006-2 «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 ресурсоохраняющей 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 катализитических 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 катализитических 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 катализитическими 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 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$;

- 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, происходящие 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 образцов SAPO-11 с различной морфологией, размерами кристаллов и текстурными свойствами в реакции парафазной изомеризации циклогексаноноксисма в е-капролактам и установить корреляцию между его структурно-морфологическими особенностями и каталитическими свойствами.

Научная новизна. Впервые установлено влияние бемита и изопропоксида алюминия, а также температуры и продолжительности стадии старения реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3\bullet1.0\text{P}_2\text{O}_5\bullet0.2\text{SiO}_2\bullet1.0\text{DPA}\bullet40\text{H}_2\text{O}$ 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, а также 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 теплатов, на основе которого можно перейти к разработке отечественной технологии получения капролактама из циклогексаноноксисма.

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 темпата (ди-н-пропиламин - DPA) из реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$.

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 темпата (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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором обобщены сведения о закономерностях синтеза, физико-химических и каталитических свойствах молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности. На основе проведенного анализа имеющихся литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и исследования физико-химических и каталитических характеристик полученных образцов молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и каталитических систем на их основе.

В **третьей главе** приведены результаты изучения зависимости физико-химических характеристик реакционных гелей, промежуточных фаз, а также формирующегося при их кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 от свойств используемого для их приготовления соединения алюминия, порядка смешения исходных реагентов и температуры старения реакционной смеси. Кроме того, описаны результаты исследования каталитических свойств синтезированных образцов SAPO-11 с различными характеристиками вторичной пористой структуры в парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактам.

Химический и фазовый состав реакционных гелей, приготовленных с использованием бемита и изопропоксида алюминия, золь SiO_2 , водного раствора фосфорной кислоты и ди-*n*-пропиламина

В работе исследованы реакционные гели состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, в которых в качестве источников алюминия использовали изопропоксид алюминия и бемит, фосфора — ортофосфорную кислоту, кремния — золь SiO_2 (размер частиц 4 нм),

темплатом выступал ди-*n*-пропиламин (DPA). Условные обозначения гелей и их составы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условное обозначение реакционных гелей и их состав

Источник Al	Условное обозначение	Состав геля
Изопропоксид Al	SAPO-iAl	1.0Al ₂ O ₃ •1.0P ₂ O ₅ •0.2SiO ₂ •1.0DPA•40H ₂ O
Бемит	SAPO-SB	1.0Al ₂ O ₃ •1.0P ₂ O ₅ •0.2SiO ₂ •1.0DPA•40H ₂ O

На рисунке 1 представлены рентгенограммы гелей после сушки. Анализ показал, что образцы, приготовленные с бемитом, содержат две основные фазы — фосфат ди-*n*-пропиламина и нерастворённый бемит. Это указывает на слабое взаимодействие между источниками алюминия и фосфора. При этом фосфат DPA образуется уже на начальной стадии синтеза при взаимодействии фосфорной кислоты с органическим темплатом. Напротив, в гелях, полученных с использованием изопропоксида алюминия, зафиксирована только фаза аморфного силикоалюмофосфата. Это свидетельствует о более интенсивном взаимодействии между алюминий- и фосфорсодержащими компонентами на ранних этапах синтеза.

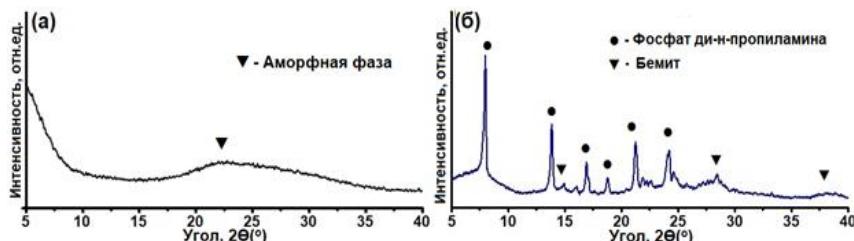


Рисунок 1 – Рентгенограммы высушенных реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия: (а) – образец SAPO-iAl; (б) – образец SAPO-SB

Для детального анализа влияния источника алюминия на локальное окружение Al и P были получены спектры ВМУ ЯМР ²⁷Al и ³¹P (Рисунок 2). В спектрах ²⁷Al гелей на основе изопропоксида алюминия наблюдаются сигналы при 42 м.д. (тетраэдрический Al [AlO₄] в алюмофосфате), 7 м.д. (октаэдрический Al [AlO₆] в непрореагировавшем алcoxиде Al) и -10 м.д. (октаэдрический Al [AlO₆] в аморфном алюмофосфате). Спектры ³¹P демонстрируют рефлексы при -6 м.д. (непрореагировавшая H₃PO₄), -12 м.д. (P(OAl)₂(H₂O)₂) и -19 м.д. (P(OAl)₃(H₂O)), что подтверждает формирование алюмофосфатов различного состава.

В спектрах гелей на основе бемита преобладает сигнал при 7 м.д., соответствующий октаэдрическому [AlO₆] исходного бемита, а также слабые сигналы при -14 м.д. ([AlO₆] в алюмофосфате) и 42 м.д. ([AlO₄]). В спектрах

^{31}P наблюдаются сигналы при 3 м.д. (фосфат ди-*n*-пропиламина), 0 м.д. (H_3PO_4) и -11 м.д. ($\text{P}(\text{OAl})_n\text{OH}$, $n=1-4$).

Сравнительный анализ данных РФА и ВМУ ЯМР позволяет сделать вывод: изопропоксид алюминия обладает значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с бемитом. Это обеспечивает формирование аморфных алюмофосфатов с преобладанием связей $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$. В случае использования бемита алюмофосфатная фаза образуется в малых количествах, что не позволяет её зарегистрировать методом РФА.

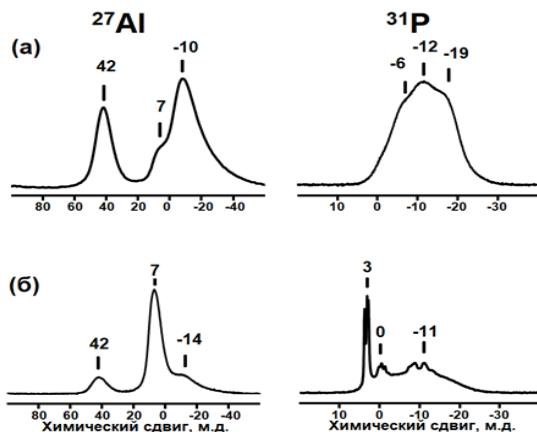


Рисунок 2 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P реакционных гелей, приготовленных с использованием различных источников алюминия:
(a) – образец SAPO-iAl;
(b) – образец SAPO-SB

Изучение микроструктуры гелей методами СЭМ и ПЭМ (Рисунок 3) показало, что образец на основе бемита представляет собой плотную однородную фазу, соответствующую смеси фосфата ди-*n*-пропиламина и остаточного бемита. Образец реакционного геля, полученный с использованием изопропоксида алюминия, имеет структуру, напоминающую ксерогель. По данным ПЭМ, его частицы сформированы из сферических частиц аморфного алюмофосфата размером от 10 до 20 нм.

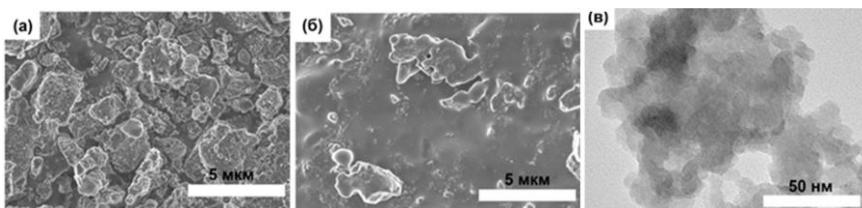


Рисунок 3 – Снимки СЭМ и ПЭМ высушенных реакционных гелей:
(a) – Снимок СЭМ образца SAPO-iAl; (б) – Снимок СЭМ образца SAPO-SB;
(в) — Снимок ПЭМ образца SAPO-iAl

Таким образом, реакционная способность источника алюминия оказывает существенное влияние на фазовый состав и микроструктуру реакционных гелей уже на этапе их приготовления.

Влияние порядка введения реагентов на свойства реакционных гелей и характеристики SAPO-11

Как показано выше, изопропоксид алюминия обладает высокой реакционной способностью и на ранних этапах синтеза активно взаимодействует с источником фосфора, что приводит к образованию сложных алюмофосфатов состава $P(OAl)_n(H_2O)$ ($n \leq 1$). Следовательно, свойства формирующихся гелей и продуктов их кристаллизации могут зависеть от последовательности смешивания исходных компонентов.

Для выявления влияния методики приготовления реакционных смесей были исследованы два варианта синтеза геля состава $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 0.2SiO_2 \cdot 1.0DPA \cdot 40H_2O$. В первом случае изопропоксид алюминия добавляли к водному раствору H_3PO_4 , во втором — к предварительно синтезированному фосфату ди-*n*-пропиламина. Полученные образцы обозначены как SAPO-iAl-1 и SAPO-iAl-2, соответственно.

Рентгенографический анализ высущенных гелей подтвердил их аморфную структуру независимо от способа синтеза. Более детальное изучение химического окружения алюминия и фосфора выполнено методом ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P (Рисунок 4).

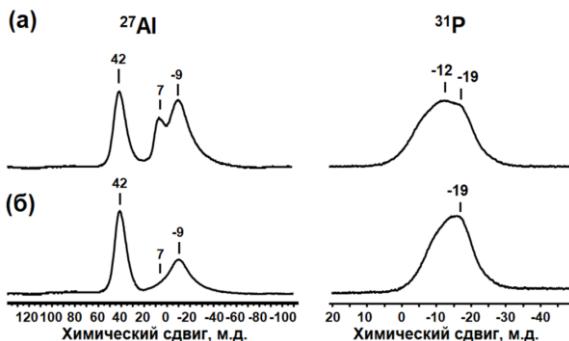


Рисунок 4 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P силикоалюмофосфатных реакционных гелей, приготовленных различными способами:
(а) – образец SAPO-iAl-1;
(б) – образец SAPO-iAl-2

В спектрах ^{27}Al зафиксированы сигналы при 42 м.д. (тетраэдрический Al [AlO_6]), 7 м.д. (остаточный октаэдрический Al [AlO_6] в не прореагировавшем аллоксида) и -9 м.д. (октаэдрический Al [AlO_4] в аморфном алюмофосфате). Для образца SAPO-iAl-2 наблюдается усиление сигнала при 42 м.д. и ослабление при 7 м.д., что свидетельствует о более полном вовлечении алюминия в реакцию с фосфорной кислотой.

Спектры ^{31}P демонстрируют широкие пики в диапазоне от -12 до -19 м.д., соответствующие аморфным силикоалюмофосфатам. У SAPO-iAl-2 максимум смешен к -19 м.д., что указывает на увеличение числа связей $\equiv Al-$

O-P \equiv . Это согласуется с более высоким значением pH (~8.7) по сравнению с SAPO-iAl-1, обусловленное снижением содержания H₃PO₄.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Рисунок 5), оба геля состоят из наночастиц размером 5–10 нм. Однако у SAPO-iAl-2 частицы не превышают 5 нм. Различие объясняется замедленной реакцией между изопропоксидом алюминия и фосфатом ди-*n*-пропиламина, что повышает степень пересыщения и способствует образованию мелких зародышей.

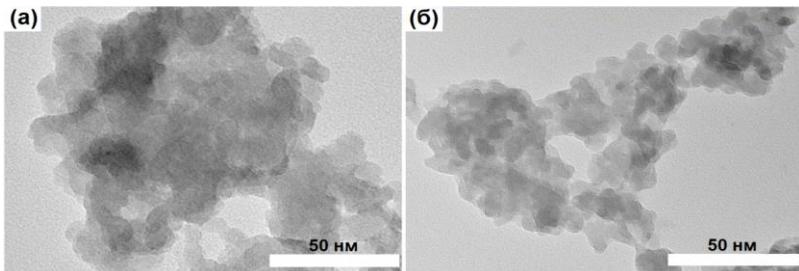


Рисунок 5 – Снимки ПЭМ приготовленных различными способами высушенных реакционных гелей: (а) – образец SAPO-iAl-1; (б) – образец SAPO-iAl-2

Рентгеновские дифрактограммы кристаллизованных продуктов содержат рефлексы, соответствующие структуре молекулярного сита SAPO-11 (PDF №00-046-0647). Оценка степени кристалличности показала значения не менее ~90 % для обоих образцов.

СЭМ-анализ (Рисунок 6) выявил различия в морфологии: SAPO-iAl-1 представлен сферическими агрегатами, состоящими из вытянутых призматических кристаллов (150–500 нм), тогда как SAPO-iAl-2 состоит из более мелких пластинчатых частиц (50–150 нм), формирующих плотные срастания.

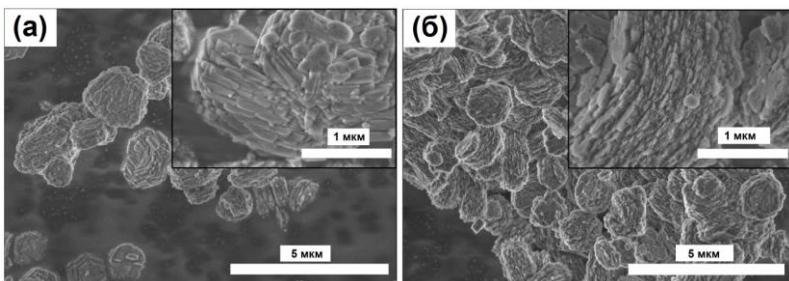


Рисунок 6 – Снимки СЭМ молекулярных сит SAPO-11, приготовленных различными способами: (а) – образец SAPO-11-iAl-1; (б) – образец SAPO-11-iAl-2

Изотермы адсорбции азота относятся к IV типу с гистерезисом Н3, характерному для микромезопористых материалов. Образец SAPO-11-iAl-2 имеет большую внешнюю поверхность и объем мезопор благодаря развитой системе межкристаллитных пустот (Таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры образцов силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 синтезированных из реакционных гелей, приготовленных различными способами

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{вн}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{микро}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{мезо}, \text{см}^3/\text{г}$
SAPO-11-iAl-1	250	109	0.07	0.14
SAPO-11-iAl-2	262	129	0.07	0.15

Условное обозначение: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ; $S_{вн}$ – внешняя удельная поверхность; $V_{микро}$ – удельный объем микропор; $V_{мезо}$ – удельный объем мезопор

Таким образом, изменения последовательность введения реагентов, можно целенаправленно регулировать параметры пористости SAPO-11, создавая материалы с иерархической структурой пор, перспективными для применения в катализических процессах.

Влияние температуры старения на химический и фазовый состав реакционных гелей

В таблице 3 приведены условные обозначения, температуры старения и значения pH, а также фазовый состав реакционных гелей, приготовленных с использованием бемита. На рисунке 7 представлены рентгенограммы реакционных гелей, подвергнутых старению при температурах от 60 до 120 °С.

Таблица 3 – Условные обозначения, температуры старения и значения pH, а также фазовый состав приготовленных силикоалюмофосфатных реакционных гелей

Образец	Температура, °С	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

Условное обозначение: Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина; BM – бемит; AlPO₄•2H₂O – кристаллический гидроалюмофосфат

Как показали исследования, состав гелей, подвергнутых старению при температурах до 60 °С, аналогичен исходному и представляет собой смесь фаз фосфата ди-*n*-пропиламина (PDF №00-039-1892) и нерастворённого бемита (PDF №00-001-1283). При повышении температуры старения до 90 °С начинает формироваться кристаллический гидроалюмофосфат AlPO₄•2H₂O (PDF №00-015-0311), одновременно уменьшается содержание фосфата ди-*n*-пропиламина и остаточного бемита. При 120 °С фаза AlPO₄•2H₂O становится

основной. Аналогичные алюмофосфатных гелей.

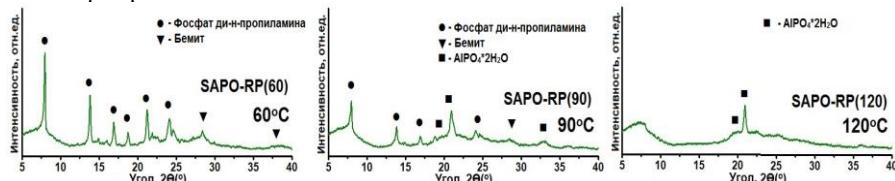


Рисунок 7 – Рентгенограммы высушенных реакционных гелей, приготовленных с использованием бемита и подвергнутых старению при различных температурах

Таким образом, старение гелей при 90–120 °C способствует более полному взаимодействию компонентов и приводит к образованию кристаллического $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как доминирующей фазы.

На рисунке 8 представлены рентгенограммы продуктов кристаллизации гелей, подвергнутых старению при разных температурах. Установлено, что кристаллизация гелей, выдержаных при 60 °C, приводит к образованию SAPO-11 с примесями тридимита. Чистая фаза SAPO-11 формируется только из гелей, предварительно выдержаных при 90–120 °C.

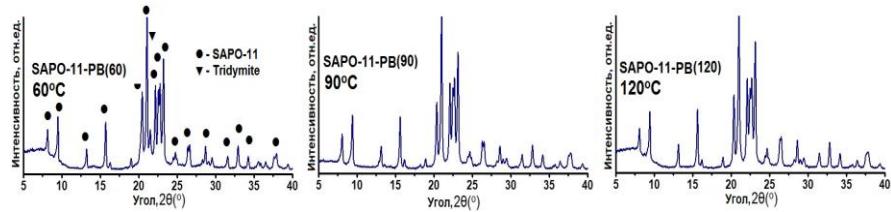


Рисунок 8 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации реакционных гелей, полученных с использованием бемита и различных температур старения

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.

Физико-химические характеристики промежуточных фаз, формирующиеся при кристаллизации гелей

В работе исследовано формирование промежуточных фаз в процессе старения реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{DPA}$.

$40\text{H}_2\text{O}$, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия и бемита, в интервале температур от 90 до 140 °C.

Как показали предварительные эксперименты, при выдержке в течение 24 ч в указанном температурном диапазоне образуются различные промежуточные фазы. Так, для гелей на основе изопропоксида алюминия при 90 °C формируется аморфная фаза, а при повышении температуры до 130 °C — слоистая структура. Гели, приготовленные с использованием бемита, образуют гидроалюмофосфат $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 90–120 °C и слоистую фазу — при 120–140 °C. Условные обозначения и параметры синтеза приведены в таблице 4.

Таблица 4 – 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 9 представлены рентгенограммы высушенных гелей и промежуточных продуктов. Гель SAPO-SB содержит смесь непрореагированного бемита (PDF №00-001-1283) и фосфата ди-*n*-пропиламина (PDF №00-039-1892). После старения при 90 °C происходит взаимодействие между компонентами с образованием $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF №00-015-0311). При увеличении температуры до 130 °C формируется слоистая фаза, характеризующаяся интенсивными сигналами при 6.2° и 8.0° (20), что соответствует межплоскостным расстояниям 14.0 Å и 11.0 Å. Эти значения близки к аналогичным параметрам структуры SAPO-11, что указывает на наличие общих структурных фрагментов.

Гель, полученный с использованием изопропоксида алюминия, представляет собой аморфную фазу. Старение при 90 °C не вызывает изменения фазового состава, тогда как при 130 °C формируется слоистая структура с более широкими дифракционными пиками, что связано с меньшими размерами частиц по сравнению с фазой, полученной из бемита.

Для оценки структурного сходства промежуточных фаз с SAPO-11 были получены их Рамановские спектры (Рисунок 10). В спектрах слоистых фаз наблюдаются полосы при 270, 315 и 400–500 cm^{-1} , соответствующие колебаниям в 10R-, 4R- и 6R-кольцах, характерным для структуры молекулярных сит. Аморфная фаза также демонстрирует полосы при 315 и 400–500 cm^{-1} , однако степень структурного сходства ниже, чем у слоистых фаз. Для фазы $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наиболее выраженные полосы зафиксированы при 360 и 500 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии октаэдрически координированного алюминия.

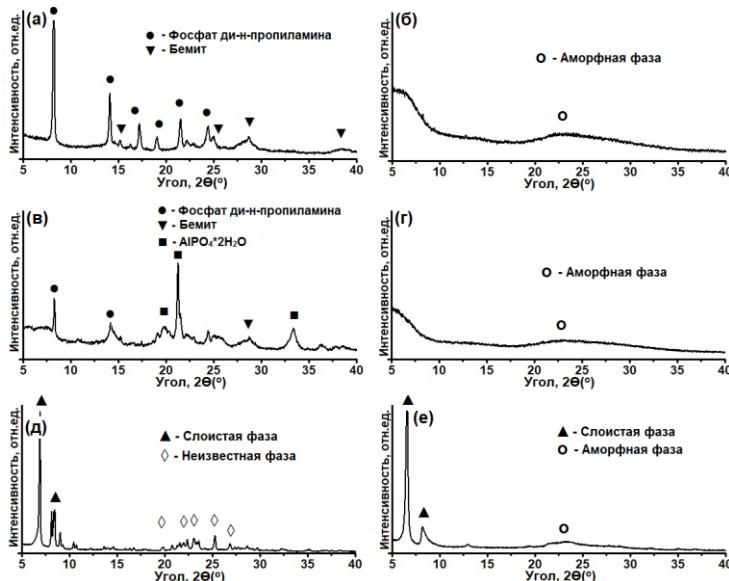


Рисунок 9 – Рентгенограммы исходных реакционных гелей и промежуточных фаз: (а) – Образец SAPO-iAl; (б) – Образец IF-iAl-90; (в) – Образец IF-iAl-130; (г) – Образец SAPO-SB; (д) – Образец IF-SB-90; (е) – Образец IF-SB-130

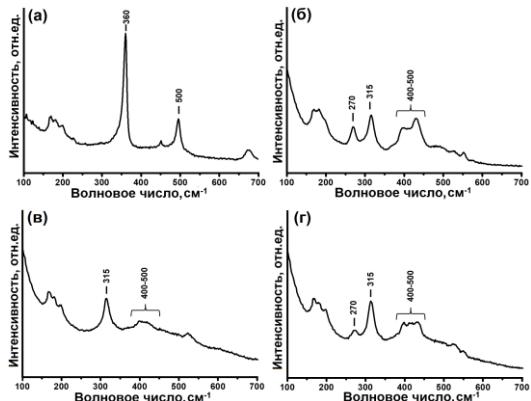


Рисунок 10 – Рамановские спектры промежуточных силикоалюмофосфатов:
 (а) – Образец IF-SB-90;
 (б) – Образец IF-SB-130;
 (в) – Образец IF-iAl-90;
 (г) – Образец IF-iAl-130

Таким образом, слоистые фазы обладают структурой, наиболее близкой к SAPO-11, что, вероятно, связано с более высокими температурами их формирования и большей упорядоченностью структурных элементов.

Кристаллизация SAPO-11 из всех типов промежуточных фаз осуществляется уже через 2 часа при 200 °C (Рисунки 11 и 12). Через 12 часов степень кристалличности превышает 90 %.

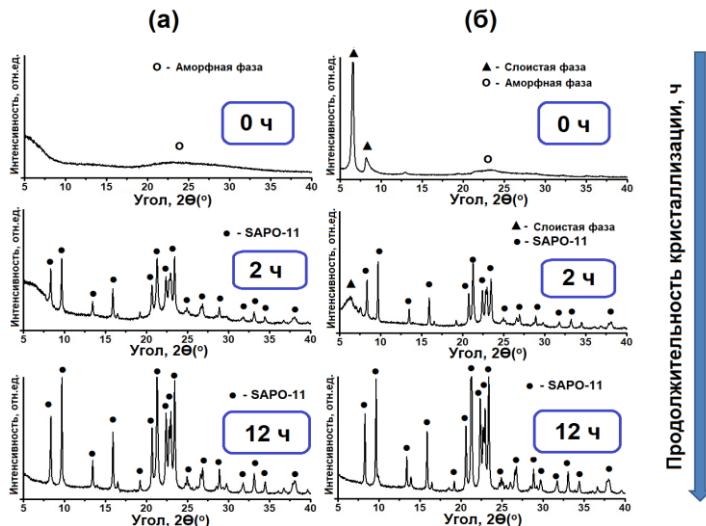


Рисунок 11 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации промежуточных фаз, полученных с использованием изопропоксида алюминия: (а) – кристаллизация промежуточной фазы IF-iAl-90; (б) – кристаллизация промежуточной фазы IF-iAl-130

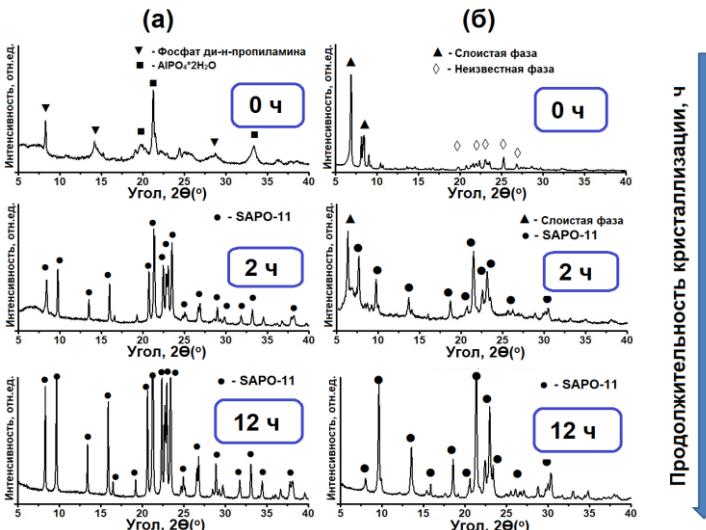


Рисунок 12 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации промежуточных фаз, полученных с использованием бемита: (а) – кристаллизация промежуточной фазы IF-SB-90; (б) – кристаллизация промежуточной фазы IF-SB-130

Важно отметить, что прямое превращение промежуточных фаз в SAPO-11 происходит без образования дополнительных переходных состояний, что подтверждает последовательность механизма кристаллизации.

Морфология и размеры кристаллов SAPO-11 зависят от типа исходной промежуточной фазы (Рисунок 13). Кристаллы SAPO-11-SB-90 имеют форму прямоугольных пластин (200–400 нм), тогда как SAPO-11-SB-130 состоит из тонких игл (40–60 нм × 500–1000 нм). Образцы SAPO-11-iAl-90 и SAPO-11-iAl-130 представляют собой агрегаты из наноразмерных кристаллов, различающиеся по форме: сростки из призматических частиц и «колёса» соответственно.

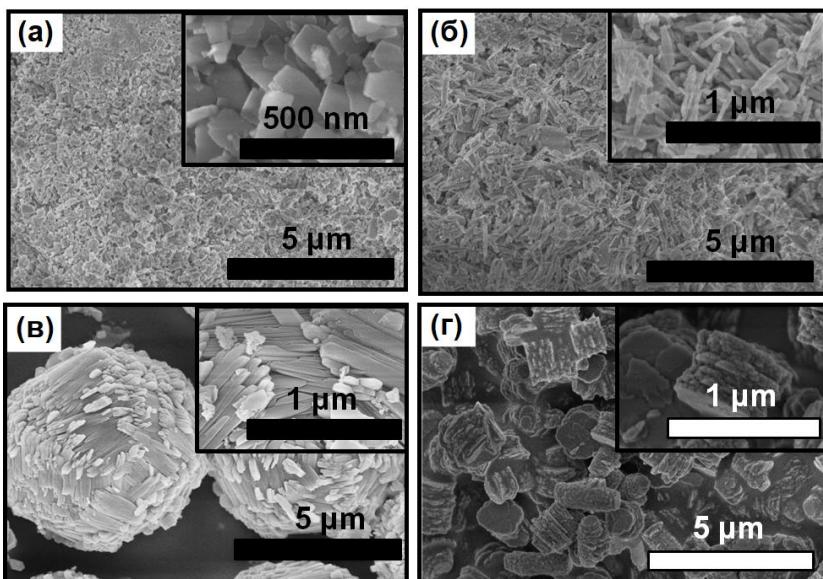


Рисунок 13 – Снимки СЭМ молекулярных сит SAPO-11: (а), (б), (в) и (г) – образцы SAPO-11-SB-90; SAPO-11-SB-130; SAPO-11-iAl-90 и SAPO-11-iAl-130, соответственно

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии с быстрым преобразованием Фурье (ПЭМ + БПФ) позволил определить ориентацию кристаллических плоскостей (Рисунок 14). Установлено, что каналы 10R расположены перпендикулярно к плоскостям (020) или (100), в зависимости от морфологии кристаллов, что влияет на доступ молекул реагентов к активным центрам.

Различия в морфологии и размерах кристаллов SAPO-11 оказывают существенное влияние на их пористую структуру, что подтверждается анализом адсорбционных характеристик (Рисунок 15, Таблица 4).

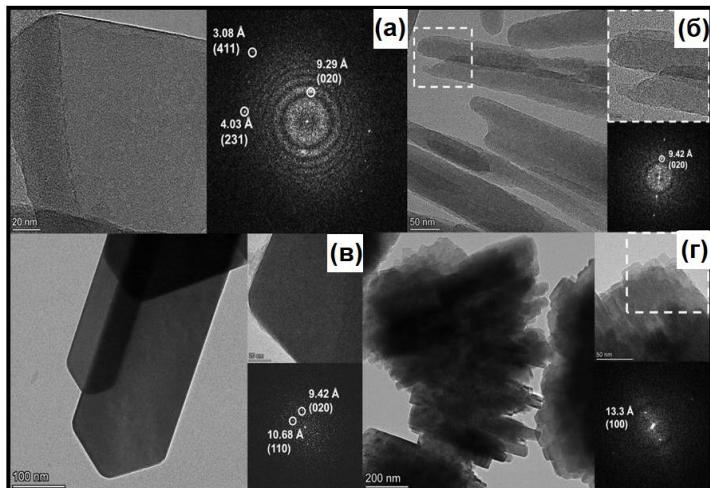


Рисунок 14 – Снимки ПЭМ и БПФ молекулярных сит SAPO-11: (а), (б), (в) и (г) - образцы SAPO-11-SB-90; SAPO-11-SB-130; SAPO-11-iAl-90; SAPO-11-iAl-130, соответственно

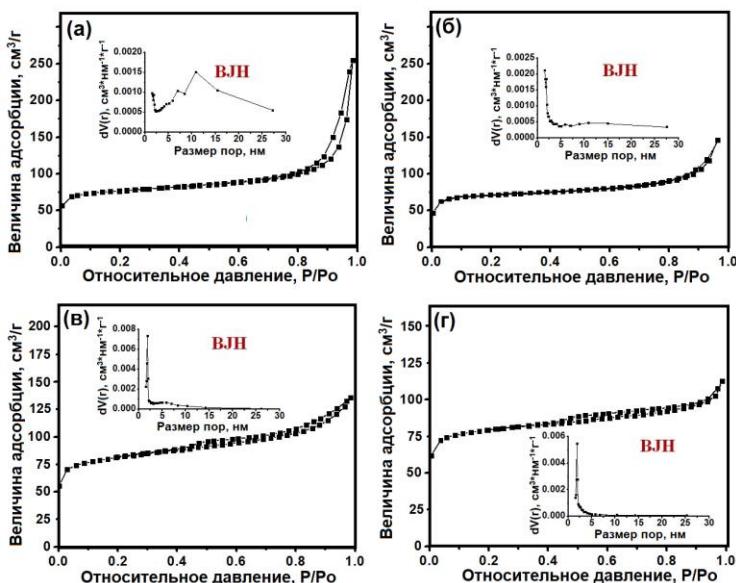


Рисунок 15 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру (BJН) молекулярных сит SAPO-11: (а) – Образец SAPO-11-SB-90; (б) – Образец SAPO-11-SB-130; (в) – Образец SAPO-11-iAl-90; (г) – Образец SAPO-11-iAl-130

Изотермы адсорбции азота показывают, что образец SAPO-11-SB-130 имеет микропористую структуру (тип I), тогда как остальные образцы относятся к микро-мезопористым материалам (тип IV).

Таблица 4 –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

Условное обозначение: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ; $S_{ВН}$ – внешняя удельная поверхность; $V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор

ИК-спектры адсорбции пиридина (Рисунок 16, Таблица 5) позволили оценить концентрацию Брэнстедовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров.

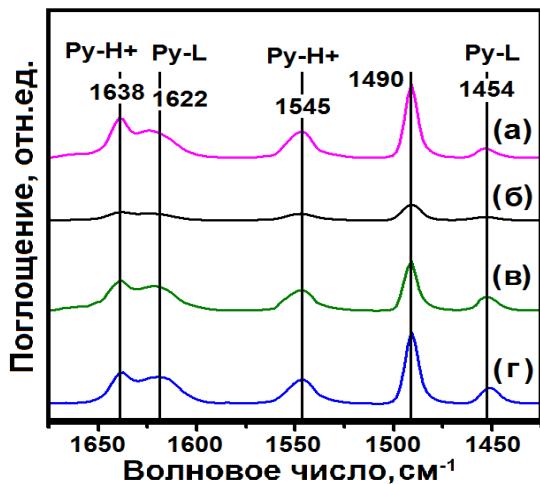


Рисунок 16 - ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-11:
(a) SAPO-11-SB-90,
(б) SAPO-11-SB-130,
(в) SAPO-11-iAl-90,
(г) SAPO-11-iAl-130.

Таблица 5 – Концентрация кислотных центров образцов SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Кислотность (мкмоль/г)	
	БКЦ	ЛКЦ
SAPO-11-SB-90	162	26
SAPO-11-SB-130	37	12
SAPO-11-iAl-90	137	46
SAPO-11-iAl-130	151	49

Максимальное количество кислотных центров зарегистрировано у образца SAPO-11-iAl-130, что объясняется его уникальной морфологией и развитой поверхностью. Напротив, у SAPO-11-SB-130 зафиксирована минимальная кислотность, несмотря на высокое содержание кремния, что связано с ограниченной доступностью активных центров.

Приведённые результаты позволяют выделить ключевые стадии кристаллизации силикоалюмофосфата SAPO-11 через предварительное формирование промежуточных фаз и предложить подходы к целенаправленному регулированию морфологии и размеров кристаллов (Рисунок 17). При использовании изопропоксида алюминия в реакционном геле происходит его взаимодействие с фосфорной кислотой с образованием аморфного силикоалюмофосфатного геля. В случае применения бемита формируется смесь фосфата ди-*n*-пропиламина, аморфного силикоалюмофосфата и непрореагировавшего бемита. Старение гелей при 90–140 °C позволяет получить четыре типа промежуточных фаз. Так, исходный гель на основе изопропоксида Al при старении при 90 °C образует аморфный силикоалюмофосфат, состоящий из частиц размером 5–10 нм. При повышении температуры до 140 °C формируется слоистая фаза, содержащая 10R-кольца и структурно близкая к SAPO-11. Эта фаза состоит из тонких слоёв (~500 нм), упорядоченных только в плоскости слоя.

Гель на основе бемита после старения при 90 °C формируется в гидроалюмофосфат $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой сферические агрегаты размером 5–10 мкм, составленные из тонких пластин. Старение при 130 °C приводит к формированию слоистой фазы, также структурно родственной SAPO-11, образованной пластинами ~1000 нм.

Выбор определённой промежуточной фазы для последующей кристаллизации позволяет получать SAPO-11 в виде: пластинчатых нанокристаллов (200–400 нм), игольчатых структур длиной 600–800 нм, сферических агрегатов из вытянутых призматических кристаллов (100–300 нм), либо «колесовидных» агрегатов из кубических нанокристаллов (50–200 нм). Кроме того, тип промежуточной фазы влияет на ориентацию и локализацию 10R-каналов в конечном материале.

Таким образом, использование различных источников алюминия и регулирование температуры старения реакционных гелей позволяет целенаправленно управлять фазовым составом промежуточных соединений, а также морфологией, размером кристаллов и структурой пор молекулярных сит SAPO-11. Это открывает возможности для получения материалов с заданными кислотными и текстурными свойствами.

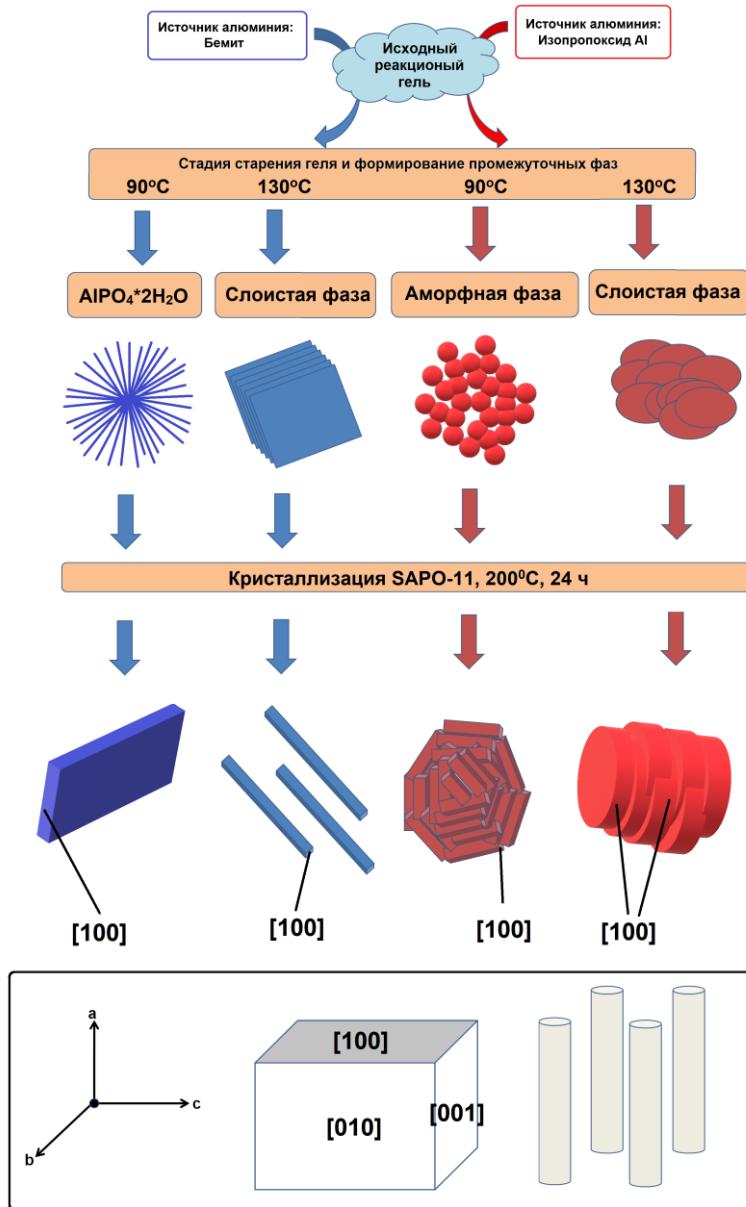


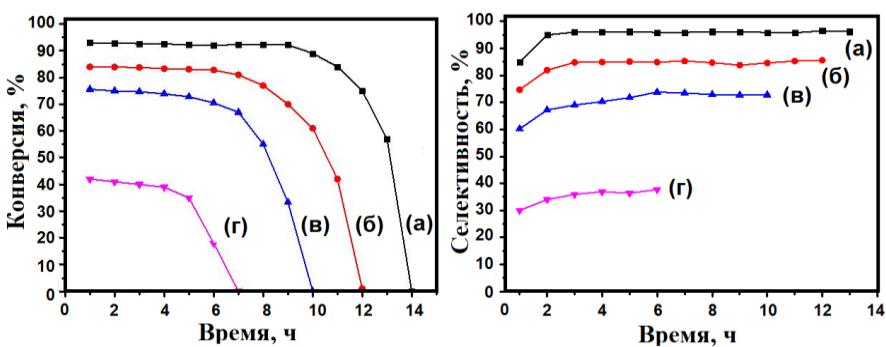
Рисунок 17 – Стадии кристаллизации молекулярных сит SAPO-11 с использованием промежуточных фаз

Каталитические свойства SAPO-11 в реакции изомеризации циклогексаноноксима

Молекулярные сита SAPO-11 проявляют высокую каталитическую активность в парофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактам. Эта реакция сопровождается образованием небольших количеств побочных продуктов: циклогексана, гексенитрила, циклогексенона, гексанитрила и анилина. Высокая селективность процесса обусловлена наличием умеренных по силе Брэнстедовских кислотных центров, что делает SAPO-11 перспективными катализаторами для данного процесса.

Сравнительный анализ каталитической активности различных образцов SAPO-11 (Рисунок 18) показал, что наибольшей активностью и селективностью (~95 %) характеризуется образец SAPO-11-iAl-130. Это связано с преобладанием 10R-каналов на поверхности наноразмерных кристаллов, обеспечивающих эффективный доступ реагентов к активным центрам, а также более короткое время пребывания продуктов реакции в порах, что снижает вероятность вторичных превращений.

Наименьшей активностью и селективностью обладает образец SAPO-11-SB-130, имеющий игольчатую морфологию и минимальное количество доступных пор. Несмотря на меньшие размеры кристаллов, SAPO-11-iAl-90 демонстрирует более низкую активность по сравнению с SAPO-11-SB-90 из-за меньшей концентрации кислотных центров.



Условия реакции: 330 °C, 1 атм, 0.15 ч⁻¹, оксим:ациetonитрил:азот = 1:52:17 мольн

Рисунок 17 – Изомеризация оксими 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

На начальных этапах реакции отмечено незначительное повышение селективности, что может быть связано с частичной дезактивацией наиболее сильных, но малоселективных кислотных центров. Постепенная потеря активности SAPO-11-SB-130 в ходе реакции объясняется блокировкой активных центров высокомолекулярными продуктами конденсации капролактама.

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 ~ 5 Å. Катализитические системы на основе молекулярного сита SAPO-11 являются одними из наиболее селективных для изомеризации циклогексаноноксима в капролактам, гидроизомеризации н-парафинов C₁₆₊ и изомеризации н-бутена в изобутилен.

В результате выполнения исследований с использованием методов РФА, ВМУ ЯМР ²⁷Al ³¹P, Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N₂ установлено влияние различных соединений алюминия (бемит, изопропоксид Al), температуры и продолжительности стадии старения на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры высушенных 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 ²⁷Al ³¹P, Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N₂ определены химический и фазовый составы, микроструктура силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием бемита или изопропоксида алюминия, золя SiO₂, водного раствора фосфорной кислоты и темплаты (ди-*n*-пропиламин – DPA) из реакционной смеси с мольным соотношением компонентов: 1.0Al₂O₃*1.0P₂O₅*0.2SiO₂*1.0DPA*40H₂O.

2 Установлено, что из-за низкой реакционной способности бемита приготовленные при комнатной температуре с его использованием гели, в основном, содержат фосфат ди-*n*-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-*n*-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 AlPO₄·2H₂O, 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. 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, B.I. Kutepov. – DOI 10.3390/crust13020227 // Crystals. – 2023. – V. 13. – P. 227.
2. 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, L.M. Khalilov, B.I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544123020044// Petroleum Chemistry. – 2023. – V. 63. – P. 149–157.
3. 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, E.S. Meshcheryakova, B.I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0023158422050019// Kinetics and Catalysis. – 2022. – V. 63. – P. 606–613.
4. 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, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0023158420040011// Kinetics and Catalysis. – 2020. – V. 61. – P. 654–662.