

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

На правах рукописи



Забиров Артур Радикович

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11 И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ВЫСШИХ
Н-ПАРАФИНОВ C₁₆₊**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Аглиуллин Марат Радикович

Уфа-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Алюмофосфатные и силикоалюмофосфатные молекулярные сита	11
1.2 Кристаллическая структура AEL	13
1.3 Способы управления кислотными свойствами алюмофосфатных сит и процессом внедрения атомов кремния в кристаллическую решетку	17
1.4 Управление размером кристаллов SAPO-11 и их морфологией	23
1.5 Создание иерархической пористой структуры в молекулярных ситах SAPO-11	28
1.5.1 Наноразмерные молекулярные сита	30
1.5.2 Метод «Bottom-up»	37
1.5.3 Метод «Top-down»	38
1.6 Каталитические свойства молекулярных сит SAPO-11 в гидроизомеризации н- парафинов C ₁₆₊	40
1.7 Заключение по литературному обзору	47
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	49
2.1 Методики приготовления молекулярных сит и катализаторов	49
2.1.1 Синтез молекулярных сит SAPO-11	49
2.1.2 Приготовление бифункциональных катализаторов Pt/SAPO-11	53
2.2 Методики исследования физико-химических свойств молекулярных сит SAPO-11	54
2.3 Каталитические испытания: гидроизомеризация н-гексадекана	57
2.4 Изодепарафинизация дизельного топлива	58
ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11	59
3.1 Влияние дисперсности источника кремния на морфологию, размер кристаллов и кислотные свойства SAPO-11	59
3.2 Синтез молекулярных сит SAPO-11 с использованием различных темплатов	71

3.3 Управление кислотными и структурными свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле	83
3.4 Синтез SAPO-11 из реакционных гелей при различном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	97
3.5 Регулирование морфологии, размера и кислотных свойств нанокристаллов SAPO-11 через соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле	120
ГЛАВА 4. ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ Н-ПАРАФИНОВ C_{16+}	138
4.1 Свойства бифункционального катализатора на основе SAPO-11	138
4.2 Гидроизомеризация н-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-11 с различной морфологией, размером кристаллов и кислотными свойствами	141
4.3 Изодепарафинизация дизельного топлива на Pt-содержащем наноразмерном SAPO-11	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
ВЫВОДЫ	157
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. При эксплуатации техники в условиях зимнего и арктического климата предъявляются жесткие требования к низкотемпературным характеристикам дизельных топлив. Ключевым фактором, ухудшающим эксплуатационные свойства последних при низких температурах, является высокое содержание линейных парафинов (н-алканов C_{16+}), склонных к кристаллизации при отрицательных температурах.

В современной нефтепереработке наиболее перспективной технологией получения зимних и арктических дизельных топлив с выходом выше 90 % и сохранением высокого цетанового числа является каталитическая изодепарафинизация н-алканов C_{16+} . Эффективная реализация данного процесса стала возможной, благодаря бифункциональным катализаторам на основе молекулярных сит с одномерной 10-членной кольцевой пористой структурой (1D-10R). Среди них особый интерес представляют силикоалюмофосфаты SAPO-11. Их кристаллическая структура с одномерными эллиптическими каналами в сочетании с умеренной силой кислотных центров Бренстеда обеспечивает высокую селективность превращения н-алканов в изомеры с минимальными скоростями нежелательных реакций их крекинга.

Несмотря на успешную промышленную реализацию каталитической изодепарафинизации дизельных топлив с использованием катализаторов на основе традиционного микрокристаллического молекулярного сита SAPO-11, их существенным недостатком является относительно большая длина одномерных каналов (800-1000 нм). В результате снижается доступность каталитически активных центров, расположенных, в основном, внутри каналов и увеличивается доля вторичных реакций гидрокрекинга парафинов. При этом снижается селективность по изомерам C_{16+} и их выход не превышает 80 %.

Эффективным решением указанной проблемы является разработка способов приготовления наноразмерных кристаллов молекулярного сита SAPO-11. Однако подавляющее большинство существующих методов синтеза наноразмерного

SAPO-11 базируется на использовании дорогостоящих органических модификаторов роста кристаллов (ПАВ, ионных жидкостей, полимеров), а также применении сложных синтезов, таких как сухая конверсия геля или использование сверхкритических сред. Это неизбежно приводит к повышению экологической нагрузки из-за необходимости утилизации органических отходов. Поэтому актуальны исследования, которые посвящены разработке более простых и экологически менее опасных способов синтеза нанокристаллических молекулярных сит SAPO-11, а также созданию на их основе более эффективных катализаторов гидроизомеризации n -парафинов C_{16+} с целью получения низкозастывающих дизельных топлив.

На различных этапах работу выполняли в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН FMRS-2024-0012 «Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкозастывающих дизельных топлив» (2023-2026); грантов РФФИ (№ 21-73-00013 «Иерархические молекулярные сита SAPO-41 с преимущественной локализацией кислотных центров в их каналах - путь к ресурсосберегающим технологиям получения низкозастывающих дизельных топлив»; № 18-73-00007 «Высокоселективная газофазная изомеризация циклогексаноноксима на иерархическом цеолите SAPO-11 с одиночным внедрением кремния - путь к экологически безопасной и ресурсосберегающей технологии производства капролактама»; № 23-73-10153 «Синтез наноразмерных и иерархических гранулированных молекулярных сит MeAPSO-11 и MeAPSO-41 (Me: Zn, Mg, Sn) с заданной силой кислотных центров - путь к ресурсосберегающим технологиям получения синтетических масел III и III+ группы»).

Степень разработанности темы. Проблема преодоления диффузионных ограничений в существующих катализаторах на основе молекулярного сита SAPO-11 решается за счет синтеза наноразмерных кристаллов. Их синтезу посвящено значительное количество работ, большинство из которых основано на использовании дорогостоящих органических модификаторов. В то же время в литературе отсутствует информация о гидротермальных способах синтеза

молекулярного сита SAPO-11 с размерами кристаллов менее 100 нм без применения модификаторов их роста и ПАВ, а также о создании на его основе высокоэффективных катализаторов гидроизомеризации н-парафинов C_{16+} , обеспечивающих выход изопарафинов более 80 %.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических 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 каталитических процессах» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Целью работы является разработка способов синтеза молекулярных сит SAPO-11 с размером кристаллов менее 100 нм без использования модификаторов роста и ПАВ и создание на их основе высокоэффективных бифункциональных катализаторов, обеспечивающих выход изопарафинов C_{16+} более 80 % в процессе гидроизомеризации н-парафинов C_{16+} .

Для достижения сформулированной цели решали следующие задачи:

- выяснение влияния природы и содержания источника кремния в реакционной смеси, типа используемого темплата, а также соотношений SiO_2/Al_2O_3 и H_2O/Al_2O_3 в реакционных гелях на фазовую чистоту, степень кристалличности, морфологию и дисперсность кристаллов, механизм внедрения кремния в кристаллическую решетку, текстурные характеристики, а также концентрацию, силу и локализацию кислотных центров молекулярного сита SAPO-11;

- разработка способа синтеза молекулярного сита SAPO-11 с размерами кристаллов менее 100 нм без применения органических модификаторов роста и ПАВ за счет управления параметрами гидротермальной кристаллизации;

- изучение каталитических свойств разработанных систем Pt/SAPO-11 в модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана и в изодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции (Taneco).

Научная новизна.

Впервые установлено влияние природы, дисперсности и содержания (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) источника кремния на механизм внедрения его атомов в кристаллическую решетку и кислотные свойства молекулярного сита SAPO-11.

Обнаружено, что с уменьшением размера частиц источника SiO_2 (с 200 нм до 4 нм) наблюдается рост суммарной концентрации кислотных центров и более равномерное внедрение кремния в кристаллический каркас молекулярного сита SAPO-11.

Впервые показано, что уменьшение размера частиц источника SiO_2 приводит к уменьшению размера кристаллов и изменению их морфологии. Полученные результаты объясняются высокой реакционной способностью высокодисперсного SiO_2 , которая обеспечивает повышенную концентрацию атомов кремния на начальном этапе кристаллизации и приводит к увеличению индукционного периода кристаллизации, способствуя формированию большего количества зародышей кристаллов.

Установлено, что использование темплата DIPA, наночастиц SiO_2 (~4 нм) и регулирование концентрации геля позволяют синтезировать наноразмерные (менее 100 нм) и иерархические кристаллы молекулярного сита SAPO-11 без применения ПАВ и модификаторов роста кристаллов.

Выявлено, что применение золя SiO_2 со средним размером частиц около 4 нм при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.2$ в реакционной смеси действует как «переключатель» морфологии, приводя к формированию 2D-нанопластин толщиной 10-20 нм с диффузионным путем для реагирующих молекул не более 15 нм. Синтезированные без ПАВ наноразмерные и иерархические образцы обладают развитой вторичной пористой структурой ($S_{\text{ВН}} = 66-71 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} = 0.18-0.25 \text{ см}^3/\text{г}$).

Показано, что бифункциональные катализаторы Pt/SAPO-11 на основе иерархического молекулярного сита SAPO-11, синтезированного с золом SiO₂ с размерами частиц 4 нм, обеспечивают в процессе гидроизомеризации н-гексадекана суммарный выход изомеров C₁₆ свыше 80 % мас., а 2D-нанопластины - 89 % мас.

Установлено, что в процессе изодепарафинизации промышленной дизельной фракции разработанный Pt-содержащий катализатор на основе гранулированного наноразмерного SAPO-11 с иерархической пористой структурой обеспечивает выход дизельного топлива около 98 % мас. со следующими целевыми показателями: ПТФ = -50 °С, температура помутнения = -42 °С, температура застывания = -61 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическую ценность представляют новые данные о механизме внедрения кремния в решетку AEL в зависимости от дисперсности источника SiO₂. Впервые показано, что высокая реакционная способность наноразмерных частиц SiO₂ (~4 нм) приводит к увеличению индукционного периода кристаллизации, что является ключевым фактором управления морфологией и дисперсностью кристаллов, включая формирование 2D-нанопластин.

Практическая значимость работы состоит в разработке новых, перспективных для практической реализации (не требующих применения ПАВ и дорогостоящих модификаторов) способов синтеза наноразмерных (<100 нм) и иерархических ($S_{\text{вн}} = 66-71 \text{ м}^2/\text{г}$) молекулярных сит SAPO-11.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований, выполняемых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу литературы в области приготовления, исследования и применения материалов на основе молекулярного сита SAPO-11, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов. Для всестороннего исследования материалов был применен комплекс современных физико-химических методов. Структурный и фазовый анализ проводили методами порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) и малоуглового

рассеяния (SAXS). Морфология и микроструктура изучены методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, STEM, TEM-SAED). Текстульные свойства (удельная поверхность, пористость) определяли по данным низкотемпературной адсорбции N_2 . Элементный состав, химическое состояние и координацию атомов (Si, Al) в каркасе и на поверхности исследовали методами РФА, РФЭС и ВМУ ЯМР (^{29}Si , ^{27}Al). Кислотные свойства (концентрация, сила, доступность центров) количественно охарактеризованы методами ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-диметилпиридина). Дисперсность платины определяли методом импульсной хемосорбции H_2 , ПЭМ и STEM-НАADF.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние содержания и дисперсности источника кремния, типа используемого темплата на механизм внедрения атомов Si в решетку AEL, процесс зародышеобразования кристаллов, а также на формирование кислотных свойств (концентрация, сила, локализация центров) и структурно-морфологических характеристик молекулярного сита SAPO-11.

2. Новые не требующие применения ПАВ и модификаторов роста способы синтеза молекулярных сит SAPO-11 с контролируемой наноразмерной (< 100 нм, включая 2D-нанопластины) и иерархической микро-мезопористой структурой.

3. Каталитические свойства новых бифункциональных катализаторов Pt/SAPO-11 в модельной реакции гидроизомеризации n-гексадекана и в процессе изодепарафинизации промышленной гидроочищенной дизельной фракции (C_{16+}).

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

достижения и перспективы» (г. Москва, 2024), 7th International scientific schoolconference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (г. Томск, 2024), XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2024), VII Российской конференции с международным участием «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕХИМИИ» (г. Пятигорск, 2025).

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, активном участии в оформлении публикаций и диссертационной работы.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, тезисы 11 докладов на международных и российских научно-практических конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, исследования каталитических свойств, заключение, выводы и список литературы (144 наименований). Текст содержит 60 рисунков, 34 таблицы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Алюмофосфатные и силикоалюмофосфатные молекулярные сита

Развитие современной каталитической химии и адсорбционных технологий неразрывно связано с поиском и созданием новых микропористых материалов с точно настраиваемыми свойствами. В ряду таких материалов особое место занимают алюмофосфатные ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) и силикоалюмофосфатные (SAPO-n) молекулярные сита, которые с момента их открытия в начале 1980-х годов сотрудниками компании Union Carbide стали объектом интенсивных исследований [1]. Данные соединения представляют собой класс цеолитоподобных материалов, которые, обладая топологическим сходством с классическими алюмосиликатными цеолитами, отличаются от них химическим составом кристаллической решетки и уникальными физико-химическими характеристиками [2].

Алюмофосфатные молекулярные сита ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) представляют собой кристаллические микропористые материалы, структура которых построена из чередующихся тетраэдров PO_4 и AlO_4 , связанных через общие атомы кислорода [3]. Важнейшей особенностью данных систем является строгое чередование атомов алюминия и фосфора в узлах решетки (Т-атомов), что обусловлено стремлением системы к минимизации электростатической энергии и соблюдением правила Левенштейна, адаптированного для алюмофосфатов: связи Al-O-Al и P-O-P энергетически невыгодны и практически не встречаются в стабильных структурах [4].

В отличие от алюмосиликатных цеолитов, где замещение четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий приводит к возникновению отрицательного заряда кристаллической решетки, требующего компенсации катионами, чистые алюмофосфаты характеризуются электронейтральностью решетки [5]. Данный факт обусловлен тем, что формальные заряды тетраэдров алюминия (-1) и фосфора (+1) взаимно

компенсируются. Электронейтральность определяет отсутствие у AlPO_4 -n значимых ионообменных свойств и Бренстедовской кислотности, что делает их идеальными цеолитами для адсорбции, но ограничивает их применение в качестве кислотных катализаторов. Однако наличие фосфора в решетке открывает широкие возможности для изоморфного замещения. Введение элементов различной валентности – кремния (SAPO-n), магния, кобальта, марганца, цинка (MeAPO-n) – позволяет изменять заряд кристаллической решетки и генерировать активные центры [5]. Так, внедрение кремния приводит к созданию силикоалюмофосфатов (SAPO-n), обладающих регулируемой кислотностью, что ставит их в один ряд с наиболее эффективными промышленными катализаторами [1].

Кристаллическая решетка алюмофосфатов характеризуется высокой степенью упорядоченности. Анализ длин связей в тетраэдрических узлах показывает существенные различия между координационными полиэдрами алюминия и фосфора. В типовых структурах средняя длина связи Al-O составляет около 1.74 Å, в то время как связь P-O заметно короче - порядка 1.52 Å. Данные геометрические параметры влияют на искажение тетраэдров, которое количественно оценивается мерой непрерывной симметрии (CSM). Тетраэдры $[\text{PO}_4]$ обычно более близки к идеальным ($\text{CSM} \approx 0.010$) чем тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ ($\text{CSM} \approx 0.040$). [4]

Углы связей в структуре AlPO_4 -n варьируются в широких пределах, обычно составляя около 150°, однако в некоторых топологиях и при определенных условиях (например, в прокаленном или гидратированном состоянии) могут достигать почти линейных значений 175°. Подобная гибкость кристаллической решетки обеспечивает стабильность алюмофосфатов при термических и механических воздействиях. [4]

Алюмофосфатные материалы обладают чрезвычайным разнообразием топологических типов. Согласно классификации Международной цеолитной ассоциации (IZA), каждому структурному типу присваивается трехбуквенный код [6]. Номенклатура Union Carbide использует цифровые обозначения (AlPO_4 -5,

AlPO₄-11, AlPO₄-34 и т.д.), где номер указывает на конкретную структуру, обнаруженную в ходе исследований, и не имеет прямой связи с размером пор или составом [1].

Разнообразие структур AlPO₄-n классифицируется по мерности системы каналов и размеру входных окон, образованных n-членными кольцами Т-атомов (Таблица 1.1) [1].

Таблица 1.1 – Характеристики пористой структуры алюмофосфатных молекулярных сит (типов AlPO и SAPO)

Структурный тип (код IZA)	Обозначение	Размер пор (Å)	Мерность каналов
AFI	AlPO ₄ -5	7.3 × 7.3	1D
AEL	AlPO ₄ -11	3.9 × 6.3	1D
CHA	SAPO-34	3.8 × 3.8	3D
AFO	AlPO ₄ -41	4.3 × 7.0	1D
AEI	AlPO ₄ -18	3.8 × 3.8	3D
VFI	VPI-5	12.7 × 12.7	1D

Важно отметить, что алюмофосфатные системы способны формировать структуры, не имеющие аналогов среди чисто силикатных или алюмосиликатных цеолитов, что расширяет границы применения молекулярных сит в области разделения газов и селективного катализа [7].

1.2 Кристаллическая структура AEL

Топология AEL (Aluminophosphate-eleven) является одной из наиболее востребованных в промышленном катализе благодаря своей уникальной геометрии пор [1]. Данный тип молекулярных сит относится к материалам со средним размером пор и обладает одномерной системой эллиптических каналов, образованных 10-членными тетраэдрическими кольцами [6].

Материалы AlPO₄-11 и SAPO-11 кристаллизуются в орторомбической (ромбической) сингонии. В зависимости от состояния образца (свежесинтезированный, прокаленный, гидратированный) данные о

пространственной группе могут варьироваться, что отражает чувствительность кристаллической решетки к адсорбированным молекулам [8]. Параметры элементарной ячейки (прокаленного образца) представлены в таблице 1.2.

В структуре AEL выделяют три типа кристаллографически неэквивалентных T-узлов, находящихся в соотношении 1:1:1 (или 4:4:4 на элементарную ячейку) [8]. Твердотельный ЯМР подтверждает данное распределение: в спектрах ^{27}Al и ^{31}P хорошо разрешаются соответствующие сигналы, однако при гидратации за счет координации молекул воды к атомам алюминия количество неэквивалентных узлов увеличивается до пяти (за счет перехода части атомов Al в пяти- или шестикоординационное состояние) [9].

Таблица 1.2 – Параметры элементарной ячейки $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Параметр	Значение
Пространственная группа	$\text{Ima}2$ (№ 46) / Imma (основные); $\text{P}3_121$ (кварцеподобные)
Параметры ячейки a, Å	13.53
Параметры ячейки b, Å	18.48
Параметры ячейки c, Å	8.37
Плотность каркаса (FD)	$19.1 \text{ T}/1000 \text{ Å}^3$
Сингония	Ромбическая (Орторомбическая)

Система каналов в структуре AEL ориентирована вдоль оси [001] (ось c). Каналы образованы десятичленными кольцами (10-MR) и имеют выраженную эллиптическую форму [1]. Геометрические характеристики пористой системы структуры AEL представлены в таблице 1.3.

Эллиптичность каналов AEL играет решающую роль в катализе. В отличие от круговых пор (как в $\text{AlPO}_4\text{-5}$), эллиптические поры SAPO-11 обеспечивают более жесткие стерические ограничения, что критично для процессов селективной изомеризации, где необходимо подавлять образование ди- и три-разветвленных изомеров в пользу моно-разветвленных. [10]

Таблица 1.3 – Геометрические характеристики пористой системы структуры AEL (SAPO-11 и AlPO₄-11)

Параметр	Характеристика
Тип кольца	10-членное эллиптическое
Размер апертуры (Å)	3.9 × 6.3
Мерность	1-мерная (1D), непересекающаяся
Направление каналов	Вдоль оси [001] (ось c)

Структура AEL обладает умеренной механической стабильностью. Пустой (прокаленный) цеолит начинает терять кристалличность при давлениях 2-3 ГПа и полностью аморфизуется при 6,6 ГПа [11]. Однако присутствие молекул темплата внутри каналов в синтезированном образце существенно стабилизирует структуру, сдвигая порог аморфизации до 13,7 ГПа, что свидетельствует о сильном взаимодействии «хозяин-гость», которое упрочняет решетку [11]. Термическая стабильность материалов AEL достаточно высока – они выдерживают прокалку при температурах до 600 °С, необходимую для удаления органического темплата, без разрушения пористой структуры [12].

Основной областью применения катализаторов на основе SAPO-11 является гидроизомеризация длинноцепочечных n-парафинов (C₁₆₊), получение масел с низким индексом застывания и облагораживание дизельных фракций [1]. Поскольку система каналов SAPO-11 одномерна, она крайне чувствительна к блокировке пор коксом и диффузионным затруднениям для крупных молекул. Скорость диффузии в 1D-каналах значительно ниже, чем в 3D-системах, что может приводить к увеличению времени пребывания продуктов в порах и их нежелательному вторичному крекингу [13].

Для решения данной проблемы активно развиваются методы синтеза наноразмерных и иерархических кристаллов SAPO-11:

1) Снижение размера кристаллов: уменьшение длины каналов до наноуровня (<100 нм) позволяет молекулам быстро достигать активных центров и покидать их [10].

2) Создание мезопор (иерархические SAPO-11) за счет использования вторичных темплатов, выщелачивания или специальных режимов кристаллизации [14].

3) Кристаллографическая ориентация: синтез пластинчатых кристаллов (platelets) с укороченной осью, параллельной направлению каналов, является наиболее эффективным способом повышения селективности в гидроизомеризации [10].

Исследования показывают, что морфология кристаллов SAPO-11 может систематически изменяться в зависимости от условий синтеза, в частности, от содержания кремния (Таблица 1.4) [10].

Таблица 1.4 – Влияние содержания кремния на морфологию кристаллов SAPO-11 и их каталитические свойства в процессе изомеризации n-гексадекана

Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Морфология кристаллов	Каталитический эффект (n-гексадекан)
0.1	Усеченные конусы	Средняя активность, умеренная селективность
0.2	Плоские призматические пластины	Максимальный выход изомеров (81 %), подавление крекинга
0.4	Сферические агрегаты / сростки	Низкая селективность из-за длинных путей диффузии

Установлено, что оптимизация морфологии для минимизации диффузионного пути является более важным фактором для достижения высокой селективности, чем простое увеличение концентрации кислотных центров [10].

Современные исследования в области AlPO_4 -11 и SAPO-11 сфокусированы на экологичности и экономической эффективности производства. Одним из ключевых направлений с 2024 года стал отказ от дорогостоящих и токсичных органических мезопорогенов в пользу использования природного сырья (каолина), которое само по себе задает иерархическую структуру в процессе превращения в молекулярное сито [14]. Также значительный интерес представляет управление

фазовыми переходами через регулирование отношения темплат/алюминий в реакционном геле, что позволяет получать наноразмерные кристаллы SAPO-11 с заданными параметрами вторичной пористости без дополнительных стадий пост-синтетической обработки [15].

Понимание взаимосвязи между химическим составом исходного геля, природой промежуточных фаз (таких как гидроалюмофосфаты) и конечной архитектурой структуры AEL открывает новые горизонты для направленного синтеза каталитических систем, способных работать в условиях реальных промышленных процессов с максимальной эффективностью и селективностью. [16]

1.3 Способы управления кислотными свойствами алюмофосфатных сит и процессом внедрения атомов кремния в кристаллическую решетку

Силикоалюмофосфаты (SAPO-n) образуются при замещении части атомов алюминия или фосфора в алюмофосфатной решетке $AlPO_4-11$ на атомы кремния [5]. Данный процесс является ключом к созданию каталитически активных материалов, так как именно кремний отвечает за появление отрицательного заряда и, как следствие, Бренстедовских кислотных центров.

Специфика получения силикоалюмофосфатов (SAPO-n) заключается в различных конфигурациях размещения кремния в алюмофосфатной решетке (Рисунок 1.1). Характер данного распределения определяется как концентрацией кремния, так и конкретным механизмом его интеграции в структуру [17–19].

В рамках первого типа замещения (SM2) происходит изоморфная замена фосфора кремнием. В результате такой перестройки кристаллическая решетка приобретает избыточный отрицательный заряд и происходит возникновение Бренстедовских кислотных центров вследствие «одионого» внедрения Si. На данном этапе формируются БКЦ умеренной силы, равномерно распределенные по всей кристаллической решетке.

Комбинированная схема (SM2 + SM3) описывает процесс формирования в структуре «силикатных островков» переменного размера. Доказано, что наличие в таком скоплении пяти и более атомов Si создает пространственные препятствия для образования связей Si-O-Al. В подобных атомных объединениях обычно наблюдается разделение функций: три атома интегрируются согласно механизму SM2, в то время как прочие встраиваются по типу SM3. При этом параметры данных островков определяются соотношением обоих типов замещения. Важно отметить, что формирование островковых структур не только меняет локализацию кислотных центров, но и приводит к снижению их общей концентрации при одновременном увеличении силы отдельных центров [20].

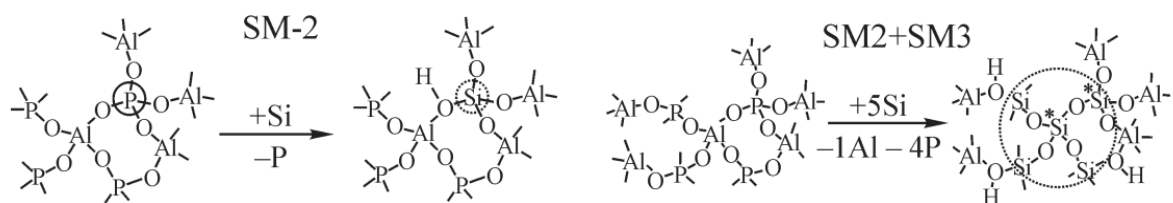


Рисунок 1.1 – Варианты замещения атомов P и Al атомами Si в кристаллической решетке алюмофосфата

Регулировать содержание кремния в решетке SAPO-11 и, следовательно, кислотные свойства можно путем выбора различных источников Si, таких как диоксид кремния («белая сажа»), аэросил, тетраэтоксисилан (ТЭОС) или золь SiO_2 [21, 22]. Для повышения концентрации кремния в решетке цеолита целесообразно использовать прекурсоры с высокой реакционной способностью. Размер формирующихся силикатных островков существенно влияет на итоговую концентрацию Бренstedовских кислотных центров в образцах. Природа источника кремния и его содержание в реакционной смеси являются определяющими факторами процесса.

В работе [23] показано, что увеличение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном геле способствует росту содержания кремния и общего количества

кислотных центров в образцах SAPO-11. Наивысшие показатели кислотности были отмечены у образца, синтезированного из смеси, где соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ превышала 0,5. Однако последующее наращивание содержания кремнезема в исходном геле не приводило к дальнейшему усилению кислотных свойств. Кроме того, была выявлена четкая корреляция между объемом элементарной ячейки молекулярного сита и интенсивностью замещения элементов Al или P атомами кремния в алюмофосфатной решетке кристаллов.

Дополнительным инструментом регулирования процесса внедрения Si в структуру SAPO-11 является варьирование природы и концентрации структурирующих агентов (темплатов), а также применение их смесей. Например, использование диэтиламина (DEA) в составе реакционного геля способствует формированию более крупных силикатных островков по сравнению с применением дипропиламина (DPA) [24]. В исследовании [25] было продемонстрировано, что применение дибутиламина (DBA) позволяет повысить концентрацию кремния и кислотных центров в структуре. В отличие от DPA, использование DBA способствует внедрению кремния с образованием силикатных островков меньшего размера.

Повышение содержания органического темплата (SDA) относительно оксида алюминия в исходных реакционных смесях способствует наращиванию общего числа кислотных центров в конечном продукте, а также увеличению доли атомов кремния, внедренных по механизму SM2 [26]. Оптимальные значения степени кристалличности и общей кислотности (по данным ТПД аммиака) были достигнуты для образца SAPO-11, синтезированного из геля состава $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:1,4\text{P}_2\text{O}_5:0,5\text{SiO}_2:2,6(\text{ДПА}+\text{ДИПА}):49\text{H}_2\text{O}$ при pH равной 5,4.

В работе [27] предложена стратегия использования комбинаций различных темплатов для оптимизации встраивания кремния. Результаты подтвердили, что сочетание метиламина и ди-н-пропиламина способствует преимущественному внедрению одиночных атомов кремния по механизму SM2. Использование исключительно ди-н-пропиламина способствует формированию кремниевых островков (реализация совмещенной схемы SM2 + SM3). Считается, что

присутствие метиламина тормозит интенсивную агрегацию кремниевых прекурсоров в начале процесса синтеза, что упрощает внедрение изолированных атомов Si и низкомолекулярных олигомеров в структуру алюмофосфата. Согласно источнику [28], эффективность темплатов в контексте усиления одиночного встраивания кремния снижается в последовательности: (диэтиламин + диизопропиламин) → ди-н-пропиламин → диизопропиламин → диэтиламин. Ослабление данной способности в ряду коррелирует с уменьшением общего количества кислотных центров. Данные ЯМР ВМУ подтверждают, что комбинирование структурообразователей увеличивает выход процесса по пути SM2 более чем на 61 % относительно систем с одиночными агентами.

На характер размещения кремния в объеме структуры решетки существенное воздействие оказывает наличие фторид-ионов в системе [29]. Их введение способствует росту концентрации Si, однако провоцирует пространственную неоднородность: атомы кремния в основном концентрируются во внешних слоях кристаллов. Существенное значение имеет и тип среды, в которой протекает кристаллизация. В частности, переход к сольвоотермальному (безводному) синтезу дает возможность синтезировать SAPO-11 с более развитой удельной поверхностью, чем при использовании классического гидротермального подхода [30]. В среде этиленгликоля механизмы SM2 и SM2 + SM3 реализуются более полно, способствуя созданию мелкодисперсных силикатных островков. Применение такого метода кристаллизации позволяет заметно повысить содержание кремния в образцах; если в классических водных средах данный показатель неизменно остается низким, то здесь можно достичь гораздо более высоких значений.

Согласно имеющимся данным [31], переход от водных сред к реакционным системам на основе многоатомных спиртов, таких как этиленгликоль или глицерин, существенно меняет динамику синтеза. Ключевым фактором здесь выступает снижение скорости диффузионного переноса кремнийсодержащих компонентов. Подобное «замедление» процесса вязкой средой способствует более упорядоченному и полному встраиванию атомов Si в кристаллическую решетку.

Параллельно с этим рассматривается эффективность использования двухфазных систем (вода–гексанол–ПАВ), которые также позволяют добиться более высокой степени замещения в структуре SAPO-11 [32]. Результаты, полученные методом ЯМР ВМУ, подтверждают глубокие структурные изменения: наблюдается не только рост концентрации Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров (ЛКЦ и БКЦ), но и качественное изменение распределения кремния. В таких образцах фиксируется повышенная доля изолированных атомов Si с окружением ($nAl, 4-nSi$) при $0 < n < 4$, что свидетельствует о уменьшении образования кремниевых островков.

В работе [33] представлен подход, основанный на кристаллизации в микроэмульсионных средах. Основная идея метода заключается в достижении максимально равномерного распределения кремния по всему объему кристаллической решетки, что реализуется исключительно за счет механизма одиночного внедрения атомов Si. Технологически процесс строится на постепенном, контролируемом переходе прекурсора (ТЭОС), предварительно растворенного в органической фазе (гексаноле или этаноле), в водную среду, где происходит непосредственный рост кристаллов. Стабильность такой системы и формирование эмульсии при этом обеспечиваются за счет введения гексадециламина в качестве поверхностно-активного вещества.

При гидротермальной кристаллизации режим нагрева реакционной смеси также является важным фактором управления структурой. Установлено, что программируемый подъем температуры при синтезе в водно-изопропанольной среде позволяет повысить концентрацию умеренных кислотных центров и долю кремния, внедренного в кристаллическую решетку [34]. Режим включал два этапа: нагрев со скоростью $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $120\text{ }^\circ\text{C}$, а затем $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Такой подход способствует уменьшению размера кристаллов за счет ускорения зародышеобразования, хотя детальный механизм влияния скорости нагрева на эффективность встраивания Si авторами не раскрыт.

Альтернативным способом реализации селективного встраивания изолированных атомов Si является методика двухэтапной кристаллизации с

участием диэтиламина [35]. Начальная стадия (15 часов при 200 °С) приводит к образованию аморфной алюмофосфатной фазы, обладающей, по результатам рентгенофазового анализа, структурой AlPO-11. Последующее введение золя и термообработка при 300 °С (2 часа) позволяют синтезировать материал с высокой плотностью кислотных центров и повышенной долей кремния. Параллельно в литературе [36] описан подход с использованием водно-изопропанольного раствора и ПАВ (DoTAB) для формирования развитой системы кислотных центров. В данном случае после 6-часовой изотермической выдержки (160 °С), когда фаза кристаллизуется на 37 %, в реакционную среду добавляют ПАВ, воду и тетрапропилоксисилан. Последующее старение при 60 °С и финальная кристаллизация при 185 °С (24 ч) приводят к формированию структуры, в которой атомы Si имеют окружение Si (nAl) ($0 < n < 4$). В отличие от одностадийного синтеза, данный метод позволяет получать образцы с преобладанием умеренных и сильных кислотных центров, при этом ПАВ DoTAB обеспечивает равномерное распределение кремния на поверхности кристаллов.

Существенное значение имеет и сам способ проведения процесса. Авторы работы [37] установили, что метод кристаллизации в слое сухого геля (SAC) обеспечивает более низкую скорость растворения источника Si по сравнению с гидротермальным синтезом и методом VRT (перенос паров реагента). Указанный кинетический фактор способствует более эффективному встраиванию кремния и формированию высокой концентрации кислотных центров. В исследовании [38] также подчеркивается преимущество метода SAC над VRT как по уровню встраивания кремния, так и по кислотным характеристикам SAPO-11. Для предотвращения перехода кремния в маточный раствор и обеспечения его преимущественного встраивания в структуру решетки предложен метод кристаллизации без растворителя (GSM), который позволяет получать образцы с более высоким содержанием Si, распределенного в виде мелких островков [39].

При использовании метода SAC важную роль играет температура приготовления реакционной смеси. Установлено, что при 30 °С pH смеси повышается, что ускоряет растворение кремния и может препятствовать

взаимодействию источников P и Al, замедляя формирование промежуточной фазы [40]. Повышение температуры на стадии подготовки геля ведет к образованию крупных силикатных островков, локализованных на внешней поверхности, что снижает общую кислотность. Напротив, низкотемпературное приготовление способствует формированию мелких островков и росту суммарной концентрации кислотных центров. Еще одним перспективным подходом является метод DGC (Dry-Gel Conversion) с введением кремния через паровую фазу в полукристаллический алюмофосфат [41]. В данной системе кремний (из ТЭОС) встраивается медленно, что позволяет достичь внедрения около 66 % атомов кремния с окружением Si (3Al). По данным ЯМР ВМУ ^{29}Si , химические сдвиги таких атомов составляют от - 90 до 110 м.д. с максимумом при - 95 м.д.

Таким образом, на сегодняшний день достигнут значительный прогресс в управлении кислотными свойствами SAPO-11 через контроль процессов встраивания кремния. Тем не менее, задача полной реализации механизма SM2 с формированием силикатных островков строго заданного размера в процессе прямого синтеза остается актуальной. Решение данной проблемы позволит создавать молекулярные сита с заданной кислотностью, что критически важно для повышения селективности SAPO-11 в процессах гидроизомеризации высших n-парафинов.

1.4 Управление размером кристаллов SAPO-11 и их морфологией

Адсорбционные и каталитические свойства молекулярных сит определяются преимущественно их размерными характеристиками и морфологией [42]. Особое значение форма кристаллов приобретает в каталитических системах, обладающих пористой структурой на основе одномерных каналов, поскольку устья данных пор локализованы преимущественно на противоположных концах кристалла.

Устья пор в кристаллической решетке молекулярных сит SAPO-11 располагаются на грани (100). Увеличение доли площади грани (100) по

отношению к общей поверхности кристаллов силикоалюмофосфата способствует пропорциональному сокращению длины пути внутрикристаллической диффузии молекул. Указанный структурный фактор приводит к уменьшению времени пребывания реагирующих молекул в пористом пространстве кристалла, что в конечном итоге минимизирует вклад вторичных побочных реакций.

Обзор публикаций показывает, что для кристаллов SAPO-11 наиболее типична морфология в виде псевдосферических агрегатов размером 5–10 мкм (Рисунок 1.2). Как отмечается в работах [21–41], данные образования представляют собой конгломераты более мелких первичных зерен. При этом варьирование условий синтеза позволяет получать широкую гамму кристаллографических форм: от кубических [43] и вытянутых призм [21, 44] до игольчатых [45] структур, тонкослойных пластин [46] и уникальных геликоидальных (винтообразных) образований [47]. Также описаны образцы в форме правильных многогранных призм [41] и сферических скоплений [48].

Исследование [25] подтверждает, что выбор органического структурообразующего агента является решающим фактором в формировании морфологии SAPO-11. Так, при использовании дибутиламина (ДБА) наблюдается рост сферических ассоциатов (3–5 мкм), состоящих из стержнеобразных первичных блоков. В то же время присутствие дипропиламина (ДПА) способствует кристаллизации эллипсоидных частиц размером 2–3 мкм. Отмечается, что применение ДПА позволяет получать материалы с более развитой удельной поверхностью, что обусловлено возросшей степенью дисперсности кристаллов.

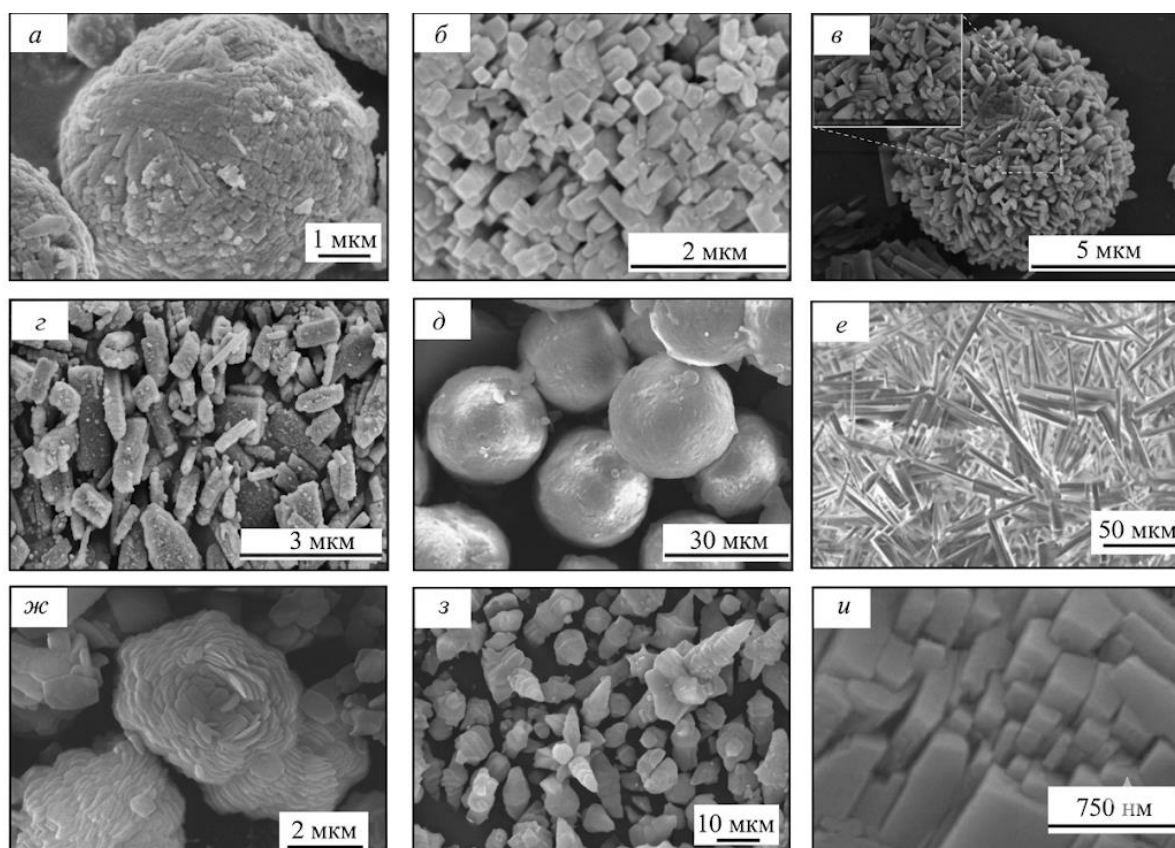


Рисунок 1.2 – Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для силикоалюмофосфатов с разнообразной морфологией: (а) – SAPO-11 с морфологией псевдосферы [25]; (б) – SAPO-11 с морфологией куба [42]; (в) – сrostок вытянутых призм в виде сферы [6]; (г) – SAPO-11 с морфологией вытянутых призм [43]; (д) – SAPO-11 с морфологией сферических агрегатов [48]; (е) – SAPO-11 с морфологией игл [45]; (ж) – SAPO-11 сrostки тонких пластин [46]; (з) – SAPO-11 винтообразные сrostки [47]; (и) – SAPO-11 сrostки призм [41]

В процессе исследования гидротермальной кристаллизации реакционных гелей на основе псевдобемита было установлено, что выбор между диэтиламином, ди-н-пропиламином или диизопропиламином сильно влияет на итоговую морфологию сита SAPO-11, что подчеркивает структурообразующую роль каждого из этих реагентов. Исходная реакционная смесь характеризовалась следующим мольным соотношением компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.5\text{SiO}_2:1.0\text{SDA}:49\text{H}_2\text{O}$, где SDA выступает в роли

структурообразующего агента. Использование диэтиламина обуславливает формирование кристаллов SAPO-11 с выраженной морфологической гетерогенностью, что авторы [28] связывают с вероятным присутствием примесей непористой фазы. Использование ди-н-пропиламина и диизопропиламина в качестве темплатов позволяет направленно формировать псевдосферические агрегаты SAPO-11, состоящие из плотно упакованных мелких кристаллов. Данная морфологическая особенность подтверждает высокую селективность темплатного эффекта данных соединений. Тем не менее, применение бинарных смесей указанных аминов приводит к нарушению контроля над процессом кристаллизации: образуются агрегаты неправильной геометрической формы. По-видимому, конкурентная адсорбция различных молекул темплата на поверхности растущего кристалла способствует нестабильности, что в конечном итоге обуславливает атипичную морфологию материала.

Переход от водной реакционной среды к этанольной кардинально трансформирует механизм кристаллизации SAPO-11. В таких условиях традиционные псевдосферические агрегаты уступают место уникальным винтообразным структурам [47]. Подобная морфологическая перестройка заслуживает особого внимания, поскольку именно она определяет развитие мезопористости и способствует значительному увеличению удельной площади внешней поверхности катализатора.

Сопоставление условий гидротермальной кристаллизации в двухфазной среде «гексанол – вода» выявило определяющую роль додециламина в регуляции морфологии кристаллов. Как показал сравнительный анализ, введение данного ПАВ выступает ключевым фактором, инициирующим агрегацию первичных частиц в псевдосферические сростки диаметром 10–25 мкм, в то время как отсутствие модификатора приводит к формированию принципиально иных морфологических структур. Структурный анализ показал, что данные агрегаты состоят из первичных кристаллов длиной от 0.1 до 0.2 мкм [49]. Для сравнения, в системах, не содержащих ПАВ, линейные размеры первичных кристаллов варьируются в более широком диапазоне — от 0.5 до 5 мкм.

Ранее проведенные авторами диссертационного исследования эксперименты [50–52] подтверждают, что управление дисперсностью и габитусом кристаллов $\text{AlPO}_4\text{-11}$ и SAPO-11 достижимо на этапе приготовления исходных смесей путем подбора алюмосодержащего сырья. Так, применение псевдобемита с умеренной реакционной способностью инициирует рост частиц правильной геометрии (около 1 мкм). Дальнейшее срастание этих единичных частиц приводит к появлению протяженных поликристаллических ассоциатов длиной до 8–10 мкм. В свою очередь, использование изопророксида алюминия обеспечивает формирование сфероподобных сростков (2–8 мкм), структура которых базируется на нанокристаллических блоках размером 100–300 нм.

В исследовании [29] показано, что наличие фторид-ионов в составе реакционной смеси выступает определяющим фактором для формирования габитуса SAPO-11 . Применение плавиковой кислоты (HF) способствует росту массивных кристаллов цилиндрической геометрии, которые отличаются отчетливо выраженными гранями и четкостью кристаллических плоскостей, что радикально отличается от сферических поликристаллических сростков, образующихся в безфторидных системах. Введение фтора существенно модифицирует кинетику синтеза: он выступает катализатором стадии быстрого зародышеобразования, формируя при этом ограниченное количество центров кристаллизации. В дальнейшем именно данное обстоятельство задает вектор развития процесса, делая доминирующим механизмом преимущественный линейный рост кристаллов.

В работе [43] предложен подход к целенаправленному формированию развитой поверхности (100) молекулярных сит SAPO-11 , основанный на управлении кинетикой роста кристаллов путем варьирования соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что поддержание данного параметра на уровне 50 активизирует преимущественный рост вдоль кристаллографической оси «а», что позволяет существенно сократить длину диффузионного пути внутри пористой структуры. При этом структурная целостность, химический состав и базовые физико-химические характеристики материала сохраняются, что подтверждает

высокую селективность и неинвазивность предложенного метода регуляции. Дополнительное варьирование концентрации темплата в реакционной массе позволило добиться существенного увеличения размера кристаллов вдоль указанной оси.

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что в современной литературе описан обширный арсенал методов, позволяющих контролировать морфологию и дисперсность кристаллической фазы SAPO-11. Тем не менее, фундаментальная и прикладная проблема направленного синтеза SAPO-11 с увеличением площади грани (100) в кристаллической структуре до настоящего времени остается недостаточно изученной и требует дальнейших системных исследований.

1.5 Создание иерархической пористой структуры в молекулярных ситах SAPO-11

Процессы гидроизомеризации n -алканов C_{7+} [53], диспропорционирования толуола для целевого получения пара-ксилола и бензола [54], а также синтеза низших олефинов из метанола [55] и ряд других каталитических превращений [56] осуществимы исключительно с использованием микропористых молекулярных сит различных структурных типов. Уникальность данных каталитических систем детерминируется их архитектурой. Критическое воздействие на каталитические характеристики молекулярных сит оказывают размерные параметры пор и степень их связности, определяющие доступность кислотных центров для реагирующих молекул. Согласно данным [57], скорости кнудсеновского и молекулярного переноса значительно превышают интенсивность внутрикристаллической диффузии, ограниченной микропористой структурой цеолита (Рисунок 1.3). Специфическая одномерная структура каналов SAPO-11 способствует увеличению времени нахождения алкенов в порах в ходе гидроизомеризации высших парафинов (C_{7+}). Подобное замедление выхода промежуточных олефинов из порового пространства лимитирует общую скорость

диффузии и создает предпосылки для их избыточного превращения в продукты побочных реакций крекинга.

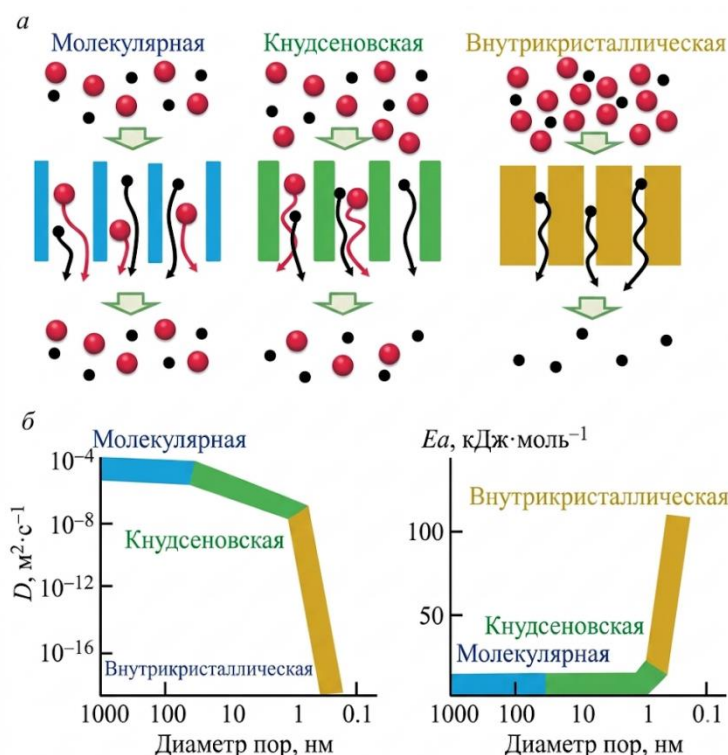


Рисунок 1.3 – Иллюстрация диффузии молекул различного размера в пористых материалах: (а) – диффузия маленьких (черные) и больших (красные) молекул внутри микропор (желтый), мезопор (зеленый) и макропор (синий); (б) – коэффициенты диффузии (D) и энергия активации (E_a) при различных диффузионных режимах [57]

Формирование иерархической пористой структуры в наноразмерных молекулярных ситах выступает эффективным инструментом уменьшения диффузионных ограничений для реагирующих молекул. Следствием оптимизации массопереноса является закономерное повышение каталитической активности, селективности, а также стабильности работы каталитической системы.

На рисунке 1.4 показаны фундаментальные подходы к синтезу подобных систем. Ключевая стратегия заключается в получении наноразмерных кристаллических материалов, характеризующихся уменьшенным габитусом

кристаллов и развитой вторичной мезо- и макропористой структурой. Реализация данного подхода достигается посредством частичного разрушения кристаллической решетки под действием кислот или оснований, либо за счет применения специфических темплатов, что в совокупности обеспечивает снижение диффузионного сопротивления [58–60]. В современной научной литературе описанные методы направленного синтеза классифицируются на стратегии «Bottom-Up» (снизу-вверх) и «Top-Down» (сверху-вниз) [61].

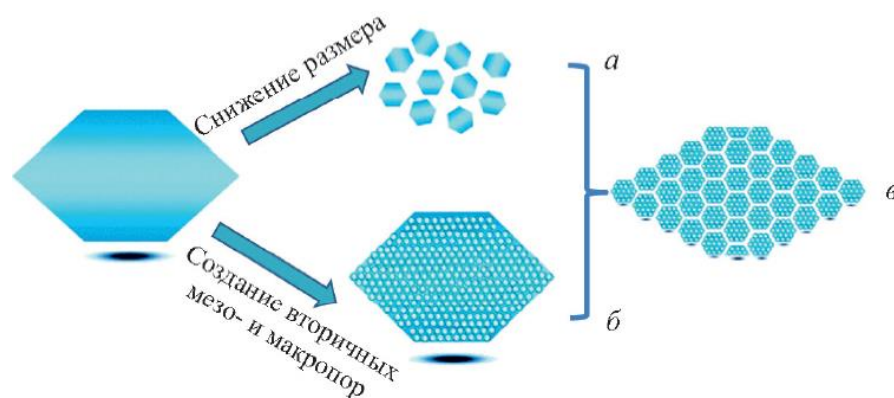


Рисунок 1.4 – Методы сокращения пути диффузии молекул и увеличения площади внешней поверхности: (а) – уменьшение размеров кристаллов; (б) – введение дополнительных пор; (в) – уменьшение размера и введение вспомогательных пор в наноразмерных кристаллах [60]

1.5.1 Наноразмерные молекулярные сита

В соответствии с существующей систематикой, к наноразмерным объектам относят молекулярные сита с величиной кристаллов менее 1000 нм [61]. Минимизация диффузионных ограничений успешно реализуется за счет уменьшения геометрических параметров кристаллической фазы, что зачастую способствует росту стабильности и каталитической эффективности материала, а также увеличению селективности в процессах гидроизомеризации [53, 63]. Для успешного синтеза наноразмерных молекулярных сит требуется одновременное

решение двух технологических задач: ингибирование скорости кристаллического роста и обеспечение доминирования процессов зародышеобразования (нуклеации) на стадии кристаллизации. Морфологическое разнообразие наноразмерных силикоалюмофосфатов, синтезированных в работах [22, 64–69], продемонстрировано на микрофотографиях СЭМ (Рисунок 1.5).

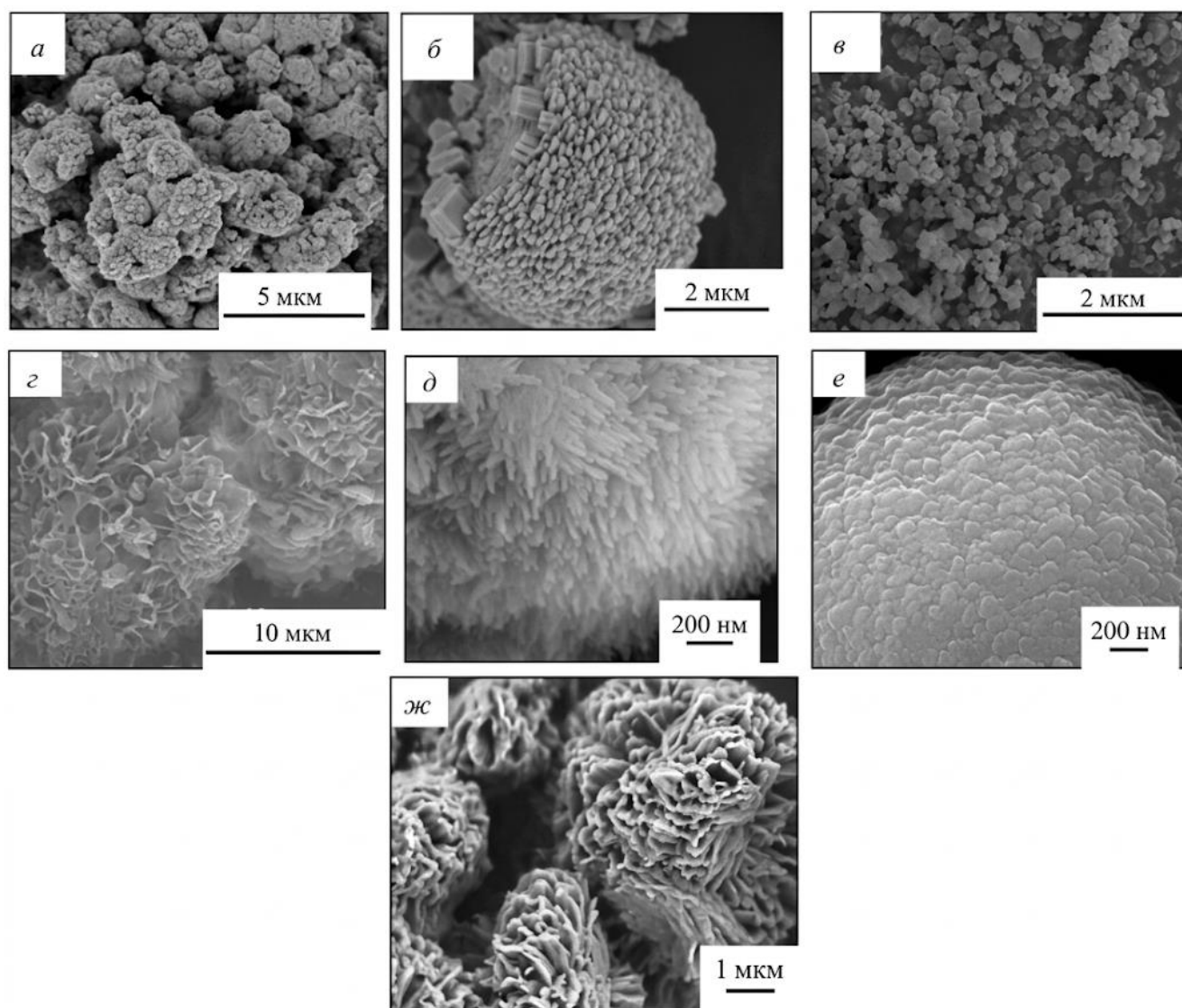


Рисунок 1.5 – Нанокристаллы SAPO-11 различной дисперсности и морфологии: (а) – SAPO-11 сферические сростки [70]; (б) – SAPO-11 сферические агрегаты [64]; (в) – SAPO-11 нанокристаллы [65]; (г) – SAPO-11 сростки пластин [66]; (д) – SAPO-11 агрегат игл [67]; (е) – SAPO-11 сферические агрегаты [21]; (ж) – SAPO-11 сростки пластин [69]

В целях предотвращения нежелательной агрегации кристаллических зародышей в литературе предложен двухстадийный метод синтеза. На первом этапе реализуется термическое старение реакционного геля в течение 2 часов при температуре 150 °С, после чего на второй стадии в систему вводится вода. Применение описанного подхода дает возможность синтезировать SAPO кубического габитуса с параметрами частиц от 400 до 500 нм . [71]

С помощью обновленной методики удалось синтезировать высокодисперсный SAPO-11 с размером кристаллов 200–300 нм. Данные образования представляют собой скопления первичных наноразмерных частиц величиной 20–30 нм. На начальном этапе синтетический гель выдерживали при температуре 160 °С, что позволило инициировать процесс нуклеации и формирование зародышей будущей фазы. Высушенный прекурсор впоследствии направлялся на стадию кристаллизации при 200 °С в парах этанола в течение 24 часов (модификация метода парофазной конверсии сухого геля – SAC) [72]. В данной конфигурации пары этанола, адсорбируясь на поверхности кристаллических зародышей, выполняют функцию ингибитора их последующего срастания и одновременно снижают скорость линейного роста. Описанный метод, базирующийся на комбинации парофазной конверсии SAC и применения химических модификаторов роста, авторы работы [72] классифицировали как «SIQSC» (in situ seed implanted quasi-solvo thermal assisted conversion).

Использование ПАВ (трис(гидроксиметил)аминометана или эфиров сахарозы) совместно с регуляторами роста, такими как PDDA и EMPB, позволяет синтезировать иерархические системы SAPO-11 с контролируемым габитусом. Добавление данных реагентов в жидкую фазу после стадии зарождения нанокристаллов (методы SAC/DGC) способствует формированию иерархической пористой структуры. В частности, комбинированное воздействие SFAE и THAM приводит к формированию двумерной структуры типа «карточный домик», где толщина структурных фрагментов составляет всего 20–30 нм [66, 67]. В свою очередь, использование PDDA и EMPB индуцирует рост трехмерной губчатой морфологии, образованной нанокристаллами аналогичного размерного диапазона.

Структурный анализ показал, что образцы SAPO-11, синтезированные в присутствии PDDA, отличаются наличием высокосвязной мезо- и макропористой системы, демонстрируя при этом максимальные значения удельной внутренней поверхности ($S_{\text{вн}} = 145 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема мезопор ($V_{\text{мезо}} = 0.37 \text{ см}^3/\text{г}$) (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Параметры силикоалюмофосфатных каталитических систем SAPO-11 с иерархической пористой структурой [71]

Способ синтеза	Структура	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{вн}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Ссылка
Bottom-Up	SAPO-11	-	-	47	0.060	0.100	[22]
Bottom-Up	SAPO-11	316	-	148	0.080	0.440	[64]
Bottom-Up	SAPO-11	281	-	122	0.080	0.280	[65]
Bottom-Up	SAPO-11	83	-	51	0.010	0.290	[66]
Bottom-Up	SAPO-11	200	-	82	0.056	0.125	[67]
Bottom-Up	SAPO-11	302	-	145	0.110	0.370	[70]
Bottom-Up	SAPO-11	217	117.1	101	-	0.240	[72]
Bottom-Up	SAPO-11	239	-	-	0.060	0.350	[73]
Bottom-Up	SAPO-11	330	-	261	0.050	0.510	[74]
Bottom-Up	SAPO-11	249	123.7	126	0.050	0.172	[76]
Bottom-Up	SAPO-11	191	83.0	108	0.040	0.350	[77]
Bottom-Up	SAPO-11	264	127.0	137	0.060	0.210	[78]
Bottom-Up	SAPO-11	362	-	79	0.073	0.380	[79]
Bottom-Up	SAPO-11	174	-	-	0.041	0.250	[80]
Bottom-Up	SAPO-11	346	-	199	0.023	0.417	[81]
Bottom-Up	SAPO-11	-	-	32-48	-	0.070- 0.100	[82]
Bottom-Up	SAPO-11	226	-	106	0.100	0.150	[83]
Bottom-Up	SAPO-11	358	165.0	192	0.070	0.280	[84]
Bottom-Up	SAPO-11	183	92.0	86	-	0.176	[85]
Top-down	SAPO-11	-	-	173	0.030	0.460	[87]
Top-down	SAPO-11	117	-	-	-	0.265	[88]
Top-down	SAPO-11	162	94.0	68	0.053	0.132	[89]
Bottom-Up	SAPO-11	126	-	93	-	0.326	[90]

Условные обозначения:

$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность БЭТ

$S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность микропор

$S_{\text{вн}}$ – внешняя удельная поверхность

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

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

Применение сверхкритического CO_2 в сочетании с этиленгликолем в качестве реакционной среды позволяет варьировать морфологию силикоалюмофосфата, приводя к образованию чешуйчатых структур. Типичный размер полученных кристаллов, обладающих выраженной микро-мезопористой структурой, составляет от 0,4 до 1 мкм (Таблица 1.5) [65]. При постепенном растворении сверхкритического CO_2 в этиленгликоле происходит объемное расширение жидкой фазы, что сопровождается снижением растворимости прекурсоров SAPO-11. Возникающее в результате гетерогенное пересыщение геля провоцирует резкое увеличение числа центров кристаллизации и повышение скорости нуклеации, что термодинамически способствует формированию нанокристаллической фазы.

Введение гидрохлорида полигексаметиленбигуанида (PHMB) в состав реакционного геля [66] выступает эффективным инструментом получения наноразмерных слоев SAPO-11 толщиной 10–20 нм с иерархической системой пор и частичным заполнением микропор. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) выявили, что входные окна пор в синтезированном материале локализованы на поверхности слоя. Из этого следует, что 10-членные микропористые каналы SAPO-11 располагаются под прямым углом к плоскости кристалла. Исследователи связывают появление тонких нанослоев с расклинивающим влиянием газов, интенсивно выделяющихся в процессе термической деструкции PHMB. Примечательно, что термическая стабильность полученных нанослойных структур SAPO-11 полностью сопоставима с показателями крупнокристаллических аналогов.

В работе [74] изучен процесс кристаллизации в бинарной среде «спирт – вода» с использованием ряда катионных ПАВ, включая бромиды тетрадецил-, гексадецил-, децил- и додецилтриметиламмония. Данная методика обеспечила получение нанодисперсного сита SAPO-11, частицы которого имеют размер 150–200 нм. Синтезированные материалы отличаются значительным объемом вторичных мезопор (Таблица 1.5). Обобщая полученные данные, авторы

заключают, что присутствие ПАВ ингибирует процессы срастания первичных кристаллов, что приводит к уменьшению размеров как самих кристаллитов, так и их агрегатов, закономерно увеличивая внешнюю удельную поверхность и суммарный объем мезопор.

Инновационный подход к синтезу описан в работе [67], где использование затравочных кристаллов в условиях парофазной конверсии сухого геля (SAC/DGC) позволило получить кристаллические сростки SAPO-11 морфологии «одуванчик». Данные иерархические агрегаты сформированы из тонких игольчатых кристаллов длиной 200–250 нм и толщиной 20–30 нм. Предложенный авторами метод, получивший аббревиатуру SISAC (steam-assisted in situ seed conversion), реализуется в две стадии: сначала при 160 °С в сухом слоистом геле зарождалась фаза AEL, а затем при 200 °С происходила окончательная кристаллизация путем SAC-процесса. Использование данной методики подтвердило возможность создания материалов с развитой иерархической системой пор, характеризующихся следующими текстурными параметрами: удельная поверхность по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) – 200 м²/г, внешняя поверхность ($S_{\text{вн}}$) – 82 м²/г и объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) – 0.125 см³/г.

Авторами диссертационного исследования разработан и запатентован метод формования гранул SAPO-11 из силикоалюмофосфатного порошка с применением специализированного связующего компонента [75]. В процессе последующей гидротермальной обработки связующий материал кристаллизуется в фазу SAPO-11, что обеспечивает получение композитных гранул, состоящих из химически и структурно однородной (чистой) фазы. Массовая доля исходного порошка SAPO-11 и силикоалюмофосфатного связующего в некристаллизованных гранулах составляла 70 и 30 % соответственно. Синтезированные гранулированные системы обладают высокими текстурными характеристиками: $S_{\text{БЭТ}}$ достигает 212 м²/г, объем микропор – 0.08 см³/г, а объемы мезо- и макропор составляют 0.11 и 0.55 см³/г соответственно. Мезо-макропористая структура материала создается за счет объединения исходных кристаллов SAPO-11 с нанокристаллами, генерируемыми в процессе вторичного

синтеза. Как показал анализ, именно данный механизм обеспечивает развитие пористой структуры. Ключевым технологическим преимуществом разработанного метода является применение экономически рентабельных и экологически безопасных прекурсоров.

Применение двухэтапной методики [76] позволило получить мезопористые наностержни SAPO-11 с характерными размерами: длина около 500 нм, диаметр – 100–200 нм. Начальная стадия синтеза заключалась в термообработке алюмофосфатного геля при 160 °С (24 ч), что привело к образованию гетерогенной системы. Данная смесь состояла из аморфного вещества, промежуточной слоистой фазы и активных центров кристаллизации (зародышей) структуры AEL. Второй цикл обработки заключался в обогащении промежуточного продукта составом на основе ПАВ (Pluronic F123 и СТАВ), после чего осуществляли кристаллизацию по методу DGC при 200 °С на протяжении 24 часов. Установлено, что реализация метода DGC без добавления катионного ПАВ (СТАВ) приводит к снижению суммарной кислотности целевого продукта, что обусловлено внедрением в алюмофосфатную решетку укрупненных кремниевых островков (SiO_2). Введение СТАВ способствует диспергированию внедряемых силикатных островков, что в свою очередь максимизирует плотность кислотных центров в решетке SAPO-11 [76]. Предполагается, что молекулы ПАВ, встраиваясь в межслоевое пространство синтезированного на первой стадии геля, инициируют вторичное зародышеобразование на границе раздела фаз. Таким образом, формирование наноразмерного SAPO-11 обеспечивается совместным эффектом замедления роста кристаллов и предотвращения слипания их зародышей.

Ультрадисперсные кристаллы стержневидной формы (толщиной менее 5 нм и длиной около 10 нм) образуются при введении в исходный реакционный гель порошкообразной затравки SAPO-11 в количестве от 2 до 10 %. [77]. Тем не менее, в процессе синтеза данные первичные наноразмерные кристаллы неизбежно агрегируют, формируя вторичные поликристаллические структуры псевдосферической морфологии с диаметром около 2 мкм (Таблица 1.5).

В целях направленного повышения кислотных характеристик силикоалюмофосфата SAPO-11 в работе [78] была реализована двухстадийная гидротермальная кристаллизация (Таблица 1.5). Целевой продукт формировался из прекурсора при температуре 185 °С в присутствии дополнительного источника кремния и бинарной смеси темплатов: неионогенного (Pluronic F127) и катионного (СТАВ) ПАВ. Аллюмофосфатный прекурсор, изоструктурный $AlPO_4-11$, предварительно синтезировался на первой стадии при 150 °С. Морфологически конечный продукт представляет собой вторичные агрегаты размером 1–1,5 мкм пуговицеобразной формы, сформированные из нанодисперсных кристаллов. В данной системе неионогенный ПАВ (F127) выполняет функцию пространственного ограничителя кристаллического роста, тогда как молекулы СТАВ выступают порообразователями, индуцируя формирование мезопор. Дополнительно показано, что присутствие СТАВ способствует увеличению концентрации сильных Бренстедовских кислотных центров за счет образования в решетке высокодисперсных силикатных островков конфигурации $Si(4-nAl)$, nSi , где $0 < n < 4$.

1.5.2 Метод «Bottom-up»

В рамках стратегии «Bottom-Up» (снизу-вверх) формирование мезо- и макропористой структуры в молекулярных ситах SAPO-11 осуществляется посредством удаления из кристаллической решетки темплатов, введенных на стадии синтеза. Применяемые темплаты классифицируются на мягкие и твердые. К категории твердых темплатов относятся инертные соединения, не вступающие в химическое взаимодействие с компонентами реакционной смеси. В эту группу входят: сажа (FW-200, Evonik) с размером частиц от 10 до 30 нм [79], органосиликатные поверхностно-активные вещества [80], сахароза [81], углерод марки Merck и его структурные модификации [82], полигексаметиленбигуанид (PHMB) [83], силикоалюмофосфаторганокремниевый композит (SOC) [84],

полистирольные микросферы [85], а также наноразмерные углеродные частицы марки «XC-72R, Cabot» [90].

Ко второй группе – мягким темплатам – относятся соединения, способные к химическому и физико-химическому взаимодействию с веществами реакционной среды. Данный класс включает амфифильные органосиланы, катионные ПАВ, плуроники (триблок-сополимеры полипропиленоксида и полиэтиленоксида) и ряд других органических модификаторов [58, 86].

1.5.3 Метод «Top-down»

Масштабирование вышеописанных методов синтеза молекулярных сит SAPO-11 с минимальным размером кристаллов и иерархической структурой пор в промышленных условиях сопряжено со значительными трудностями. Данный факт обусловлен высокой стоимостью, токсичностью и ограниченной доступностью применяемых специфических темплатов и химических модификаторов роста. Более рентабельным и технологически доступным для практической реализации выступает метод «Top-down» (сверху-вниз). Данный подход базируется на постсинтетической модификации полученных образцов путем частичного выщелачивания элементов кристаллической решетки с использованием растворов кислот или оснований.

В исследовании [87] изучен процесс формирования вторичной мезопористой структуры посредством постсинтетической обработки SAPO-11 различными кислотными и основными агентами. Установлено, что воздействие водного раствора NaOH приводит к существенной аморфизации структуры SAPO-11. Целенаправленное образование межкристаллического порового пространства было достигнуто авторами при использовании для щелочной обработки органического темплата – диэтиламина. В результате был синтезирован образец с объемом мезопор $V_{\text{мезо}} = 0.46 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью мезопористой поверхности $S_{\text{мезо}} = 179 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследователями показано, что применение более слабых органических оснований, таких как диэтиламин или гидроксид тетрапропиламмония, позволяет

предотвратить аморфизацию целевого продукта. Отмечено, что кислотная обработка, хотя и приводит к получению образцов SAPO-11 с относительно невысокими текстурными характеристиками ($S_{\text{мезо}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{мезо}} = 0.33 \text{ см}^3/\text{г}$), обеспечивает полное сохранение исходной степени кристалличности. Щелочная обработка, в свою очередь, не только индуцирует образование вторичных пор, но и инициирует изменение химического состава SAPO-11: увеличение доли кремния или алюминия в целевом материале обусловлено преимущественным удалением фосфора в ходе щелочной обработки. При этом интенсивность накопления данных элементов тесно связана с тем, как именно кремний распределен по кристаллической решетке. Щелочная деструкция сопровождается значительным возрастанием концентрации ЛКЦ, при этом количество БКЦ снижается незначительно, однако их плотность на наружной поверхности кристаллической решетки существенно возрастает. Для комплексной оценки кислотных характеристик синтезированных продуктов в работе применялись методы ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-трет-бутилпиридина или пиридина, а также термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3).

В работе [88] для генерации вторичной мезопористости применялась кислотная обработка SAPO-11 раствором лимонной кислоты. Формирование мезопор в данной системе протекает по механизму деалюминирования силикоалюмофосфатной решетки. Экспериментально подтверждено, что повышение температуры кислотной обработки свыше $40 \text{ }^\circ\text{C}$ провоцирует глубокую деструкцию кристаллической решетки; тем не менее, в диапазоне температур $23\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ зафиксирован линейный рост удельной площади поверхности и объема мезопор. Выявив оптимальный режим, исследователи ограничили температуру обработки значением $40 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволило получить образец SAPO-11 с величинами $V_{\text{мезо}} = 0.417 \text{ см}^3/\text{г}$ и $S_{\text{БЭТ}} = 117 \text{ м}^2/\text{г}$.

Аморфные фазы, генерируемые в результате деалюминирования кристаллической решетки SAPO-11 при воздействии соляной и лимонной кислот, не элиминируются из внутриканального пространства кристаллической решетки. Как следствие, с увеличением концентрации данных кислот наблюдается

закономерное снижение степени кристалличности силикоалюмофосфата [89]. Суть данного явления заключается в том, что алюминий, находящийся вне кристаллической решетки SAPO-11 и внутри ее, частично удаляется, и увеличивается отношение Si/Al. Образец с выраженной микро-мезопористой структурой и текстурными характеристиками $S_{\text{вн}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{БЭТ}} = 162 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{микро}} = 0,132 \text{ см}^3/\text{г}$ и $V = 0,053 \text{ см}^3/\text{г}$ был получен путем кипячения в растворе HCl (4 моль/г) в течение 30 минут. Выявлено, что внеклеточный оксид алюминия создает пространственные препятствия, блокируя микропористые каналы SAPO-11. При воздействии кислоты данные оксиды удаляются, что приводит к деблокированию структуры и росту числа доступных для реакции кислотных центров.

1.6 Каталитические свойства молекулярных сит SAPO-11 в гидроизомеризации н-парафинов C₁₆₊

Фундаментальные исследования в области каталитической гидроизомеризации высших н-парафинов послужили мощным стимулом для интенсивного развития технологий производства низкозастывающих дизельных топлив и базовых синтетических масел III группы на протяжении последних 25 лет. Синтез изопарафинов в рассматриваемой технологии происходит путем направленной гидроизомеризации нормальных алканов ряда C₁₆₊, содержащихся нефтяных фракциях (масла и дизель) [53, 91]. Кроме того, в качестве сырьевой базы для производства синтетических масел может применяться гидроизомеризация н-парафинов C₁₆₊, полученных из биодизеля или природного газа [92–94].

Внедрение этих технологических процессов обусловлено созданием бифункциональных среднепористых каталитических систем, включая алюмосиликаты (ZSM-48, ZSM-23) и силикоалюмофосфаты (SAPO-11). Особенностью данных материалов является наличие строго одномерных каналов. В рамках принятой структурной классификации рассматриваемые молекулярные

сита определяются как системы типа 10R-1D. Подобная топология подразумевает формирование одномерной структуры пор (1D), лимитированных десятичленными кольцами (10R).

Фундаментальный механизм превращения *n*-алканов (ряда C_{7+}) в изопарафины на бифункциональных каталитических системах подробно рассмотрен в работах [53, 95]. Типовая схема данного процесса, представленная на рисунке 1.6, демонстрирует синергизм взаимодействия металлической и кислотной фаз катализатора. Каталитический цикл инициируется на металлических центрах, обеспечивающих дегидрирование исходных *n*-парафинов до олефиновых интермедиатов. В дальнейшем эти молекулы направляются к БКЦ, локализованным внутри пор, где реализуются ключевые стадии протонирования и скелетной изомеризации углеродной цепи. Завершающий этап процесса, такой как отщепление протона и финальное гидрирование образовавшихся изоалкенов, также протекает на металлических центрах, замыкая цикл изомеризации.

Уникальная селективность молекулярных сит типа 10R-1D научно обосновывается двумя современными концепциями: теорией селективности формы «устье пор и ключ-замок» (Pore Mouth and Key-Lock Selectivity – PMKLS) и термодинамическим подходом «поверхности свободной энергии» (Free Energy Landscape – FEL). Согласно теории FEL, каналы данных молекулярных сит, внутри которых и происходят превращения *n*-алканов, обладают строгой геометрией, накладывающей стерические ограничения на реагенты (RSS), переходные состояния (TSS) и продукты реакции (PSS), что и определяет высокую селективность систем 10R-1D (Рисунок 1.6) [96]. В свою очередь, концепция PMKLS утверждает, что основной зоной протекания реакций гидроизомеризации *n*-парафинов выступает внешняя поверхность кристаллов, а именно устья пор (Рисунок 1.7). Модель «key-lock» (ключ-замок) описывает конфигурацию, при которой молекула *n*-парафина синхронно координируется в устьях двух смежных каналов, тогда как модель «poremouth» (устье поры) предполагает сорбцию молекулы в устье одного изолированного канала [97, 98]. Многочисленные исследования подтверждают, что при условии высокой

гидрирующей-дегидрирующей активности металлического компонента именно кислотная функция бифункционального катализатора выступает фактором, лимитирующим его каталитические свойства [53, 95].

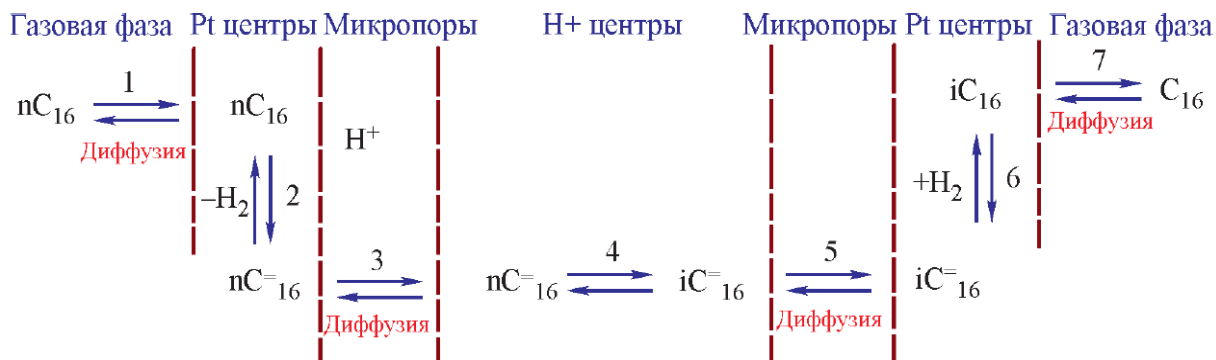


Рисунок 1.6 – Механизм гидроизомеризации н-парафинов C_{7+} на бифункциональных катализаторах [53, 93]

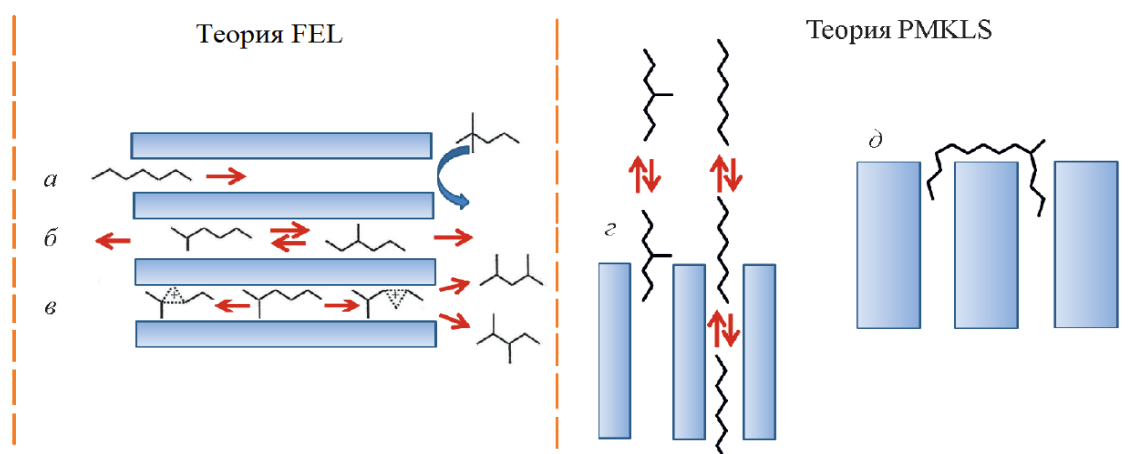


Рисунок 1.7 – Механизм гидроизомеризации н-парафинов C_{7+} на бифункциональных катализаторах [94, 96, 97]: (а) – селективность по реагентам (RSS); (б) – селективность по продуктам реакции (PSS); (в) – селективность по размерам переходного комплекса (TSS); (г) – сорбция н-алканов в устьях каналов «rore-mouth»; (д) – сорбция молекулы одновременно в двух устьях соседних каналов «key-lock»

Вероятность побочного крекинга *n*-парафинов в процессе гидроизомеризации фракции C_{16+} минимизируется при наличии в каталитической системе кислотных центров умеренной силы. Именно по этой причине среди молекулярных сит семейства 10R-1D наибольший научно-практический интерес вызывают структуры SAPO-11 и SAPO-41 благодаря наличию более слабых кислотных центров [92, 95].

Анализ результатов гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} (Таблица 1.6) свидетельствует, что максимальный выход целевых изопарафинов достигается в диапазоне давлений от 20 до 80 атм, при температурах 290–380 °С и объемной скорости подачи сырья от 0.8 до 3.7 ч⁻¹.

Таблица 1.6 – Свойства молекулярных сит SAPO-11 в гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} [71]

SAPO-п	Pt, % мас.	<i>n</i> -Парафин	Условия реакции	Максимальный выход, %	Литературный источник
SAPO-11	0.5	<i>n</i> -Гексадекан	8 МПа, 350°С, 1.0 ч ⁻¹ , H ₂ / <i>n</i> -C ₁₆ = 10	46	32
SAPO-11	0.7	Масло гидрокрекинга	4·10 ³ кПа, 350°С, H ₂ / <i>n</i> -C ₁₆ = 50	86	38
SAPO-11	0.5	<i>n</i> -Гексадекан	2 МПа, 320°С, 3.7 ч ⁻¹ , H ₂ / <i>n</i> -C ₁₆ = 8.72	79	99
SAPO-11	0.5	<i>n</i> -Гексадекан	15 атм, 380°С, 0.8 ч ⁻¹ , H ₂ /oil = 800 мл/г	63	100
SAPO-11	0.5	<i>n</i> -Гексадекан	7 МПа, 340°С, 3.1 ч ⁻¹ , H ₂ / <i>n</i> -C ₁₆ = 30	83.4	101
SAPO-11	0.5	<i>n</i> -Гексадекан	8 МПа, 380°С, 0.8 ч ⁻¹ , H ₂ / <i>n</i> -C ₁₆ = 10	80	102
SAPO-11	0.5	Нефтяной воск	2 МПа, 360°С, 1.0 ч ⁻¹ , H ₂ /сырье = 1000 мл/л	49.9	103

Следует подчеркнуть, что в современной литературе представлен весьма ограниченный массив данных относительно поведения каталитических систем типа SAPO-11 в процессах изомеризации высокомолекулярных n -парафинов C_{16+} , формирующих основу масляных и дизельных фракций. Подавляющее большинство опубликованных работ сфокусировано на конверсии низкомолекулярных n -алканов (C_7-C_{12}).

Эффективность гидроизомеризации n -алканов C_{7+} на катализаторах SAPO-11 (показатели активности и селективности) в критической степени зависит от доступности БКЦ, их пространственной локализации, концентрации и кислотной силы [95]. Настройка концентрации и силы кислотных центров реализуется посредством высокоточного контроля размеров силикатных островков, внедренных в алюмофосфатную решетку SAPO-11 [22, 26, 31, 32, 34]. При гидроизомеризации n -парафинов C_7-C_{12} максимальная активность фиксируется на образцах с повышенной концентрацией кислотных центров, что позволяет термодинамически обоснованно снизить температуру процесса при сохранении максимального выхода изомерных продуктов.

Экспериментально доказано, что пространственная локализация кислотных центров оказывает определяющее влияние на селективность в гидроизомеризации n -алканов на SAPO-11 [79]. Преимущественное расположение активных центров на внешней поверхности кристалла приводит к резкому падению селективности из-за интенсивной генерации триметилзамещенных изомеров, которые характеризуются высокой реакционной способностью и мгновенно подвергаются вторичному крекингу. Увеличение образования данных изомеров обусловлена отсутствием стерических ограничений на внешней поверхности катализатора. Напротив, наиболее высокая селективность достигается при строгой локализации кислотных центров во внутриканальном пространстве SAPO-11, поскольку геометрические параметры микропор препятствуют формированию объемных триметилзамещенных интермедиатов, подавляя тем самым протекание реакций крекинга.

Независимые исследования подтверждают, что снижение размера кристаллов SAPO-11 с параллельным формированием вторичной мезо- и макропористой структуры приводит к росту селективности катализатора по целевым продуктам изомеризации *n*-алканов C₇–C₁₂, сопровождаясь снижением доли реакций крекинга [22, 64–68, 71–74, 76–81, 84, 85, 87–89]. Уменьшение размеров кристаллов приводит к сокращению длины диффузионных путей, что радикально снижает время пребывания молекул в реакционном пространстве, что позволяет свести к минимуму риск протекания побочного крекинга. Кроме того, рост показателей конверсии в случае наноразмерных систем обусловлен высокой плотностью пор, приходящейся на единицу массы каталитической системы, что облегчает диффузию реагентов [100].

Процесс превращения *n*-гексадекана на катализаторах SAPO-11 характеризуется преимущественным выходом изомеров C₁₆ с одной метильной группой на начальном этапе [32, 99, 101]. Данный состав продуктов находит полное подтверждение в рамках концепции селективности переходного состояния. Структурный анализ показывает, что метильный радикал в получаемых изомерах локализуется преимущественно в центральной части углеводородной цепи, что полностью коррелирует с геометрической моделью «Key-Lock». Тем не менее, выход целевых изомеров в упомянутых исследованиях крайне редко превышает 80 %.

Критически важным параметром для бифункциональных систем выступает стехиометрический и пространственный баланс между кислотными и металлическими центрами, который строго определяет селективность гидроизомеризации C₁₆₊ [98]. Увеличение расстояния между гидрирующими-дегидрирующими и кислотными центрами термодинамически способствует протеканию крекинга разветвленных алкенов. Указанное расстояние возрастает при снижении дисперсности нанесенного палладия и снижении концентрации БКЦ, что ведет к ухудшению селективности системы. В исследовании [98] продемонстрировано, что максимальный выход изомеров C₁₆, равный 85 %, при конверсии 94 %, достигается при мольном отношении активных центров C_{Pd}/C_{H+} =

0,36. Дальнейшее увеличение данного показателя (до $C_{Pd}/C_{H^+} = 0.78$) провоцирует увеличение реакций крекинга вследствие избытка металлической фазы (Pd), при этом прирост выхода изомеров не фиксируется. Накопление крупных частиц Pd инициирует стерическое блокирование каналов алюмофосфатной решетки, что намного ухудшает диффузию объемных разветвленных изомеров. Установлено, что оптимальный баланс, гарантирующий максимальную селективность по целевым изомерам C_{16} , достигается при значениях соотношения C_{Pd}/C_{H^+} в интервале от 0.18 до 0.78.

Испытания каталитической системы Pt/SAPO-11 в процессе гидроизомеризации масляной фракции подтвердили, что доминирующим продуктом конверсии являются монометилзамещенные алканы [38]. Применение модифицированного катализатора позволило авторам радикально улучшить низкотемпературные свойства целевой фракции: температура застывания была снижена с 42 °C до -18 °C за счет эффективной изомеризации n-парафинов при сохранении высокого суммарного выхода продукта (более 86 %). Утверждается, что дальнейшая оптимизация низкотемпературных свойств и повышение выхода целевой фракции могут быть реализованы путем повышения общей кислотности SAPO-11 и обеспечения равномерного распределения атомов Si в кристаллической решетке.

Сравнительные испытания Pt-содержащих катализаторов на основе SAPO-11 и ZSM-23 были проведены в реакциях гидроизомеризации масла гидрокрекинга и тяжелого нефтяного воска [103]. Обе системы продемонстрировали высокую селективность превращения n-парафинов в изопарафины, что позволило синтезировать высокоиндексное базовое масло III группы. Показатели выхода целевого компонента для обеих систем сопоставимы и составляют около 80 %, однако каталитическая система Pt/SAPO-11 демонстрирует меньшую активность, что выражается в необходимости увеличения температуры реакции на $\Delta T \sim 40$ °C, что обусловлено умеренной кислотной силой брэнстедовских центров данного материала. Наличие кислотных центров умеренной силы в структуре Pt/SAPO-11 обеспечило существенное

преимущество в процессе конверсии нефтяного воска: выход целевого продукта (49.9 %) более чем вдвое превысил показатели катализатора Pt/ZSM-23 (21.2 %). Наблюдаемое явление обусловлено способностью кислотных центров средней силы сдерживать процессы повторного гидрокрекинга, что сохраняется даже при существенной конверсии исходных парафинов.

1.7 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных, представленных в настоящем обзоре, систематизирует результаты фундаментальных и прикладных исследований в области синтеза и применения SAPO-11 в гидроизомеризации высших n-парафинов C_{7+} за последние два десятилетия. В рассмотренных работах детально охарактеризованы механизмы изоморфного замещения и внедрения атомов кремния в кристаллическую алюмофосфатную решетку, изучены закономерности формирования вторичной иерархической пористости, исследованы аспекты управления размерами кристаллов и их морфологией. Кроме того, в литературе предложены методы тонкого регулирования кислотных характеристик и проведена комплексная оценка каталитической активности данных систем в процессах гидроизомеризации высокомолекулярных n-парафинов C_{16+} .

Обобщая результаты проанализированных работ, следует констатировать определенный прогресс в решении ключевых проблем направленного синтеза данных материалов. Тем не менее, фундаментальная задача целенаправленного формирования кислотных центров требуемой силы и концентрации SAPO-11, остается недостаточно проработанной. Параллельно с этим проведено недостаточно исследований, посвященных контролю морфологии и размеров кристаллов без применения модификаторов роста кристаллов и ПАВ.

Ожидается, что существенное повышение каталитической активности и селективности систем на основе SAPO-11 может быть достигнуто за счет разработки методов синтеза кристаллов с доминирующей площадью грани (100). Данный структурный фактор позволит минимизировать диффузионные

ограничения реагирующих молекул в условиях гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} .

К критическим недостаткам существующих методов синтеза наноразмерных и иерархических SAPO-11 относятся экологическая токсичность и высокая коммерческая стоимость применяемых порообразующих темплатов (ПАВ) и специфических модификаторов роста кристаллов. Кроме того, применение данных агентов зачастую приводит к снижению степени кристалличности конечного продукта. Указанные технологические и экономические недостатки являются главным фактором, ограничивающим внедрение разработанных методик в реальное промышленное производство. Для обеспечения стабильного выхода целевых изопарафинов (свыше 80 %) в процессе гидроизомеризации фракции C_{16+} на бифункциональных катализаторах SAPO-11 требуется новые подходы к их получению.

В связи с этим, целью настоящего диссертационного исследования является разработка способов синтеза молекулярных сит SAPO-11 с размером кристаллов менее 100 нм без использования модификаторов роста и ПАВ и создание на их основе высокоэффективных бифункциональных катализаторов, обеспечивающих выход изопарафинов C_{16+} более 80 % в процессе гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} .

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методики приготовления молекулярных сит и катализаторов

2.1.1 Синтез молекулярных сит SAPO-11

Для исследования влияния дисперсности источников кремния на морфологию, размер кристаллов и кислотные свойства молекулярного сита SAPO-11 готовили исходные гели 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 источника фосфора, алюминия, и темплата использовали ортофосфорную кислоту (85 %, H_3PO_4 , Реахим), псевдобемит (PB, 77 % Al_2O_3 , (PB, 77 % Al_2O_3 , Plural Sasol SB)) и ди-н-пропиламин (99 %, DPA, Acros Organics), соответственно. В качестве источника кремния использовали fumed silica SiO_2 (FS, SIGMA), золь SiO_2 Ludox AS-40 (SS, 40 % SiO_2 , SIGMA) и полученный золь-гель методом золь SiO_2 (SG) с размерами частиц 200-300, 22 и 4 нм, соответственно.

Золь SiO_2 (SG), готовили следующим способом: к 5 г изопропилового спирта (99 %, Acros Organics) добавляли 0.9 дистиллированной воды и 0.2 г ортофосфорной кислоты (85 %, H_3PO_4 , Реахим) в качестве кислотного катализатора гидролиза. В полученный раствор при интенсивном перемешивании добавляли 2.7 г тетраэтилортосиликата (TEOS, 99 %, Acros Organics). После добавления всех компонентов полученный раствор выдерживали в термостате при 60 °С в течение 2-3 ч. Предварительные эксперименты показали, что полученный золь SiO_2 стабилен при 25 °С в течение 12 ч.

Синтез SAPO-11 осуществляли следующим образом: к 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 27 г дистиллированной воды, в полученный раствор добавляли 5.5 г псевдобемита (PB) и интенсивно перемешивали в течение 1 ч, затем в образовавшийся гель приливали 4.4 г ди-н-пропиламина, после добавления темплата в полученный гель медленно вводили расчетное количество источника SiO_2 . После добавления всех компонентов полученный гель

интенсивно перемешивали в течение 1 ч. Приготовленные силикоалюмофосфатные гели выдерживали в термостате при 90 °С в течение 24 часов. Предварительные эксперименты показали, что старение гелей позволяет исключить образование непористого тридимита. Затем гели подвергали кристаллизации при 200 °С в течение 24 часов в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым вкладышем (Рисунок 2.1). Предварительные эксперименты показали, что указанное время необходимо для достижения максимальной кристалличности и предотвращения перекристаллизации SAPO-11 в непористый кристаболлит. После кристаллизации образцы SAPO-11 промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 100 °С в течение 48 ч. $AlPO_4-11$ был синтезирован аналогично SAPO-11 без стадии введения источника кремния.



Рисунок 2.1 – Стальные автоклавы со специальным фторопластовым вкладышем

Для изучения кинетики кристаллизации SAPO-11 из различных источников кремния отсчет времени проводили с момента начала нагрева автоклавов, автоклавы по отдельности извлекались из печи каждый час до достижения времени 8 ч, затем через 4 ч до достижения общей продолжительности

кристаллизации 12 ч, затем последние автоклавы были извлечены через 24 ч с момента начала кристаллизации.

Образцы реакционных силикоалюмофосфатных гелей обозначены как SAPO(FS), SAPO(SS), SAPO(SG), где FS (fumed silica), SS (Ludox AS-40) и SG (Sol-Gel SiO₂) – источники кремния. Образцы SAPO-11, полученные из соответствующих гелей, обозначены как SAPO-11(FS), SAPO-11(SS) и SAPO-11(SG), соответственно.

При исследовании влияния природы темплата на физико-химические характеристики силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 использовали реакционные гели следующего мольного состава: 1.0Al₂O₃·1.0P₂O₅·0.3SiO₂·1.0SDA·40H₂O, где SDA (структурообразующий агент) является темплатом. Для приготовления в качестве источников алюминия и фосфора использовали соответственно бёмит (PB, AlO(OH), 78 % Al₂O₃, Sasol SB, Гамбург, Германия) и ортофосфорную кислоту (85 %, H₃PO₄, Реахим, Москва, Россия). В качестве темплатов также применяли диэтиламин (DEA, 99 %, Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия), дипропиламин (DPA, 99 %, Acros Organics, Шверте, Германия), диизопропиламин (DIPA, 99 %, Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) и дибутиламин (DBA, 99 %, Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия). В качестве источника кремния использовали золь SiO₂, полученный золь-гель методом, описанным выше.

При синтезе SAPO-11 по методике, описанной выше, были добавлены следующие количества соответствующих соединений: DEA (3,2 г), DPA (4,4 г), DIPA (4,4 г) или DBA (5,6 г). Гели, приготовленные с использованием различных темплатов, а именно DEA, DPA, DIPA и DBA, обозначены как Gel-DEA, Gel-DPA, Gel-DIPA и Gel-DBA соответственно. Образцы SAPO-11, полученные с использованием DEA, DPA, DIPA и DBA, обозначены как SAPO-11 (DEA), SAPO-11 (DPA), SAPO-11 (DIPA) и SAPO-11 (DBA) соответственно.

При исследовании влияния соотношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционном геле на структурные, кислотные и каталитические свойства SAPO-11 готовили гели мольного состава: 1.0Al₂O₃·1.0P₂O₅·xSiO₂·1.0DPA·40H₂O, где x = 0.1, 0.2, 0.3

или 0.4. В качестве исходных реагентов использовали ортофосфорную кислоту (H_3PO_4 , 85 %, Реахим), бемит (AlOOH , 77 %, Plural Sasol SB) и золь SiO_2 . В качестве структурообразующего агента (темплата) применяли ди-н-пропиламин (DPA, 99 %, Acros Organics), в качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Золь SiO_2 готовили следующим способом: к 5 г изопропилового спирта (99 %, Acros Organics) добавляли 0.9 дистиллированной воды и 0.2 г ортофосфорной кислоты (85 %, H_3PO_4 , Реахим) в качестве кислотного катализатора гидролиза. В полученный раствор при интенсивном перемешивании добавляли 0.9 г, 1.8 г, 2.7 г или 3.6 г тетраэтилортосиликата (TEOS, 99 %, Acros Organics). После добавления всех компонентов полученный раствор выдерживали в термостате при 60 °С в течение 2-3 ч. Образцы SAPO-11 с использованием гелей с различным соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили по методике, описанной выше.

При исследовании влияния соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле на структурные, кислотные и каталитические свойства SAPO-11 готовили гели следующего мольного состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.1\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DIPA} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 20, 30$ или 40 (соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$). В качестве реагентов использовали: ортофосфорную кислоту (85 %, H_3PO_4 , Реахим), псевдобемит (PB, 77% Al_2O_3 , Plural Sasol SB), ди-изопропиламин (>99 %, DIPA, Acros Organics), золь SiO_2 (~ 4 нм), полученный золь-гель методом, по методике, описанной выше, и Nanosil-20 (40 % SiO_2 , ~22 нм, Prom Steklo). Образцы SAPO-11 с использованием гелей с различным соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществляли по методике, описанной выше. Синтезированные образцы SAPO-11 были обозначены как SAPO-11-(4 нм)-x (с использованием золя кремнезема с частицами $\text{SiO}_2 \sim 4$ нм) или SAPO-11-(22 нм)-x (с использованием золя кремнезема с частицами $\text{SiO}_2 \sim 22$ нм), где x обозначает мольное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (20, 30 или 40).

Для изучения кинетики кристаллизации и динамики распределения кремния между твердой и жидкой фазами отдельные автоклавы извлекали из печи через заданные промежутки времени: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13 и 24 часа после начала нагрева. После охлаждения полученную твердую фазу отделяли от маточного

раствора путем центрифугирования. Затем в обеих фазах (твердой и жидкой) проводили количественный анализ содержания элементного кремния.

При разработке метода регулирования морфологии, размера и кислотных свойств наноразмерных кристаллов силикоалюмофосфата SAPO-11 за счет изменения соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси использовали синтетические гели следующего мольного состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DIPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, где n соответствует мольному отношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 0.1, 0.2, 0.3$ или 0.4). Использовали следующие прекурсоры: ортофосфорная кислота (H_3PO_4 , 85 %, Реахим), псевдобемит (Al_2O_3 77 %, Sasol SB), золь SiO_2 , полученный золь-гель методом, или кремнезоль Ludox AS-40 (~22 нм, 40 % SiO_2), а также диизопропиламин (DIPA, > 99 %, Acros Organics).

Приготовление золя SiO_2 и синтез молекулярных сит SAPO-11 осуществляли по методикам, описанным выше. Синтезированные образцы были обозначены как SAPO-11-(4 нм)- n или SAPO-11-(22 нм)- n , где (4 нм) и (22 нм) указывают на средний размер частиц в исходном золе SiO_2 , а n – мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2 Приготовление бифункциональных катализаторов Pt/SAPO-11

Бифункциональные катализаторы на основе SAPO-11 с целевым содержанием 0.5 % мас. платины готовили методом пропитки по влагеомкости (incipient wetness impregnation). В качестве носителя использовали синтезированный порошок SAPO-11, который предварительно прокаливали в муфельной печи при 600 °C в течение 6 часов для удаления темплата. Подготовленный носитель пропитывали водным раствором гексахлороплатиновой кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в объеме, равном его влагеомкости. После пропитки образцы выдерживали 12 часов при комнатной температуре, сушили при 100 °C (24 ч) и прокаливали в потоке сухого воздуха при 550 °C (5 ч) для разложения прекурсора платины. Финальную активацию

катализатора проводили *in situ* в реакторе путем восстановления в потоке водорода (30 мл/мин) при 400 °С в течение 5 часов.

2.2 Методики исследования физико-химических свойств молекулярных сит SAPO-11

Распределение частиц золя SiO₂ по размерам оценивали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). Измерения проводили на дифрактометре S3-MICRO (Hecus, Австрия) с использованием излучения Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и точечной коллимации. Данные регистрировали в диапазоне векторов рассеяния q от 0.01 до 0.6 \AA^{-1} . Обработку данных осуществляли с помощью программного пакета ATSAS. Распределение по размерам частиц SiO₂ (размером более 5 нм), а также кристаллов SAPO-11 в полученных суспензиях анализировали методом фотонной кросс-корреляционной спектроскопии (PCCS). Измерения проводили на анализаторе частиц Nanophox (Sympatec GmbH, Германия), работающем по принципу динамического рассеяния света (ДРС).

Элементный состав исходных силикоалюмофосфатных гелей, конечных кристаллических продуктов и маточных растворов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Измерения проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-7000 (Япония). Количественный элементный анализ выполняли методом фундаментальных параметров (ФП), который позволяет рассчитывать концентрации без использования стандартных образцов состава.

Фазовый состав высушенных гелей и продуктов кристаллизации анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD). Измерения проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с использованием излучения CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 5 до 40° при скорости сканирования 1 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Shimadzu PCXRD и базы данных ICDD PDF-2. Степень кристалличности (%) образцов рассчитывали как отношение суммарной

площади наиболее интенсивных рефлексов фазы SAPO-11 к общей площади рассеяния, включая аморфное гало в диапазоне 2θ от 20 до 30°.

Морфологию и размер кристаллов SAPO-11 изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Общая кислотность и распределение кислотных центров по силе оценивались методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Анализ проводили на установке Altamira AMI-400TPx. Десорбцию NH_3 регистрировали в диапазоне 100–600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина (ДМП) использовалась для идентификации и количественного определения Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров, а также для оценки их доступности. Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70V. Концентрации БКЦ и ЛКЦ рассчитывали путем интегрирования полос поглощения при 1545 cm^{-1} и 1454 cm^{-1} , соответственно, с использованием известных молярных коэффициентов экстинкции [104]. Доступность центров оценивали аналогично, используя адсорбцию ДМП.

Микроструктуру образцов SAPO-11 исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Изображения были получены в светлом поле при ускоряющем напряжении 100 кВ. **Детальный структурный анализ** конечных молекулярных сит проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМ ВР) Themis Z (Thermo Fisher Scientific, США). Анализ проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ; разрешение прибора по кристаллической решетке достигало 0.07 нм. Изображения регистрировали с помощью CMOS-камеры Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США).

Для подготовки образцов суспензию материала подвергали ультразвуковому диспергированию в этаноле, после чего полученную дисперсию наносили на медные сетки, покрытые перфорированной углеродной пленкой. Для

определения межплоскостных расстояний проводили анализ изображений ПЭМ ВР методом быстрого преобразования Фурье (БПФ) с использованием пакета программ Digital Micrograph (Gatan, США).

Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si синтезированных образцов SAPO-11 регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400, работающем на частотах 400.13 МГц (^1H) и 79.49 МГц (^{29}Si), оснащенный 4-мм датчиком Н/Х. Кросс-поляризацию проводили с использованием импульсной последовательности RAMP (амплитуда на протонах 70–100%) при времени контакта 3 мс. Развязку от протонов осуществляли по схеме SW-TPPM ($\tau = 8$ мкс, $\varphi = 15^\circ$). Использовали 90° импульс на протонах длительностью 2.5 мкс и задержку релаксации 10 с. Каждый спектр был получен в результате накопления 8000–13000 сканирований при скорости вращения образца 8 кГц. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана (0 м.д.). Деконволюцию спектров выполняли с помощью программы Dmfit.

Для анализа химического состояния и элементного состава поверхности SAPO-11 использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Анализ проводился на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником Al K α (1486.6 эВ). Шкалу энергий калибровали по Au4f7/2 (84.0 эВ) и Cu2p3/2 (932.7 эВ). Давление в камере: $<8 \times 10^{-9}$ мбар. Образцы фиксировали на медный скотч. Регистрировали спектры линий: Al2p, Si2p, P2p, C1s, O1s. Шкалу энергий калибровали по пику адвентивного углерода C1s (284.8 эВ).

Локальное окружение атомов алюминия и фосфора исследовали с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{27}Al и ^{31}P . Спектры были получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 Bruker (Bruker Corporation, Биллерика, МА, США) в режиме одноимпульсного эксперимента с вращением образца под магическим углом (~ 7 кГц) в роторах из диоксида циркония (диаметром 4 мм). Ларморова частота составляла 104 МГц (^{27}Al) и 162 МГц (^{31}P); длительность $\pi/2$ -импульса составляла 2 мкс (^{31}P) и 2,5 мкс (^{27}Al).

Термогравиметрические исследования образцов молекулярных сит проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F5 (Netzsch, Зельб, Германия) при следующих условиях: масса навески от 20 до 30 мг, использовался корундовый тигель. Температура варьировалась в диапазоне от 50 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. В качестве инертной среды использовали гелий; скорость потока газа составляла 60 см³/мин.

Дисперсность платины и средний размер частиц определяли методом импульсной хемосорбции водорода на приборе Altamira АМІ-400ТРх (Altamira Instruments Co., Пекин, Китай). Перед началом анализа образцы восстанавливали *in situ* в потоке Н₂ (50 мл/мин) при температуре 400 °С в течение 2 ч. Измерения проводили при 40 °С. При расчетах принимали стехиометрию хемосорбции Н:Pt = 1.

2.3 Каталитические испытания: гидроизомеризация н-гексадекана

Каталитическую активность бифункциональных катализаторов на основе SAPO-11 оценивали в модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана (n-C₁₆H₃₄). Эксперименты проводили в проточной установке высокого давления с неподвижным слоем катализатора. Навеску катализатора (0.5 г, фракция 0.18 – 0.25 мм), смешанную с инертным кварцем (SiO₂), загружали в трубчатый реактор из нержавеющей стали. После активации катализатора *in situ*, испытания проводили при температуре 280–350 °С, давлении 3.0 МПа, мольном соотношении Н₂/н-С₁₆ равном 10, и весовой часовой скорости подачи сырья (WHSV) 2.0 ч⁻¹.

Анализ продуктов реакции осуществляли в проточном режиме с помощью газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000», оснащенным пламенно-ионизационным детектором (ПВД) и капиллярной колонкой (50 м × 0.2 мм) с неподвижной фазой на основе диметилполисилоксана, с последующей компьютерной обработкой полученных результатов.

2.4 Изодепарафинизация дизельного топлива

Каталитическую изодепарафинизацию дизельного топлива проводили в проточном реакторе высокого давления со стационарным слоем катализатора. Образец катализатора (10 см³, фракция 0.18–0.25 мм) разбавляли 15 см³ кварца и загружали в трубчатый реактор из нержавеющей стали (внутренний диаметр 16 мм). Эксперименты проводились при давлении 3.0 МПа в температурном диапазоне 280–350 °С, при объемной скорости подачи сырья (VHSV) 2.0 ч⁻¹ и отношении водород/сырье 800 м³/м³. Продолжительность испытаний варьировалась от 14 до 1000 ч для оценки стабильности катализатора. Состав газообразных продуктов контролировали ежечасно с помощью потокового газового хроматографа, а жидкий продукт изодепарафинизации собирали для последующего анализа. Компонентный состав определяли методами, аналогичными описанными для продуктов гидроизомеризации n-гексадекана.

Основные эксплуатационные свойства полученных дизельных фракций определяли стандартными методами: температуру помутнения (ТП, ASTM D2500) и температуру застывания (ТЗ, ASTM D97/D5949) измеряли на анализаторе «Линтел Кристалл-21»; предельную температуру фильтруемости (ПТФ, ASTM D6371) определяли на аппарате «Линтел ПТФ-20»; температуру вспышки (в открытом тигле Кливленда, ASTM D92) измеряли на приборе «Линтел АТО-20»; цетановое число (ASTM D613) оценивали на установке с двигателем CFR. Окислительную стабильность дизельного топлива измеряли на установке «СС-242В-ST1» в соответствии с методом ASTM D2274.

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11

3.1 Влияние дисперсности источника кремния на морфологию, размер кристаллов и кислотные свойства SAPO-11

Как было показано в Главе 1 регулировать процессом внедрения атомов кремния в кристаллическую решётку SAPO-11 и как следствие кислотными свойствами предлагается за счет изменения содержания источника Si [21, 23], природы и количества темплата [24-28], режима кристаллизации [34, 36], использования органического растворителя [30, 31], кристаллизации в двухфазных системах [12, 101] или по способу DGC [37, 38, 41].

Из анализа литературных данных также следует [19, 20, 23], что кремний лишь ограниченно внедряется в алюмофосфатную кристаллическую решетку. Кроме того, в литературе практически отсутствуют сведения о связи механизма внедрения кремния с морфологией, дисперсностью формирующихся кристаллов SAPO-11 и их кислотными свойствами.

В подавляющем большинстве работ по синтезу SAPO-11 в качестве источника кремния используется золь SiO_2 (Ludox SiO_2) или аэросил типа (Cabosil) с размером частиц 10–40 нм или 100–300 нм соответственно) [105]. Скорость деполимеризации источника SiO_2 в процессе кристаллизации SAPO-11 зависит от размера частиц. Поэтому мы предположили, что золь SiO_2 с существенно меньшим размером частиц может значительно изменить процесс деполимеризации и повысить эффективность внедрения атомов кремния в алюмофосфатную решетку, что может оказать сильное влияние на конечную морфологию, размер кристаллов и кислотность.

В данном разделе исследована кристаллизация реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ приготовленных с использованием описанных выше источников кремния, которые различаются размером частиц.

Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ограничено величиной 0.3, как будет показано в разделе 3.3, дальнейшее повышение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не приводит к дополнительному внедрению кремния в решетку и росту концентрации кислотных центров. В качестве источника кремния были рассмотрены коммерческий золь SiO_2 Ludox AS-40, аэросил марки Cabosil M5 и золь SiO_2 полученный золь-гель методом в кислой среде, по методике, описанной в Главе 2. В качестве источника алюминия использовался бемит Sasol SB. Кристаллизацию гелей проводили при 200 °С в течение 24 ч со стадией предварительного старения (90 °С, 24 ч).

На рисунке 3.1 приведено распределение частиц по размерам для золя SiO_2 , приготовленного золь-гель методом в кислой среде, и коммерческих источников SiO_2 (коллоидного кремнезема и аэросила) на основе данных SAXS (малоугловое рентгеновское рассеяние) и PCCS (фотонная кросс-корреляционная спектроскопия). Размер частиц золя SiO_2 полученного золь-гель методом составляет около ~4 нм, в то время как коллоидный кремнезем (AS-40) характеризуется частицами ~22 нм, а аэросил ~200 нм.

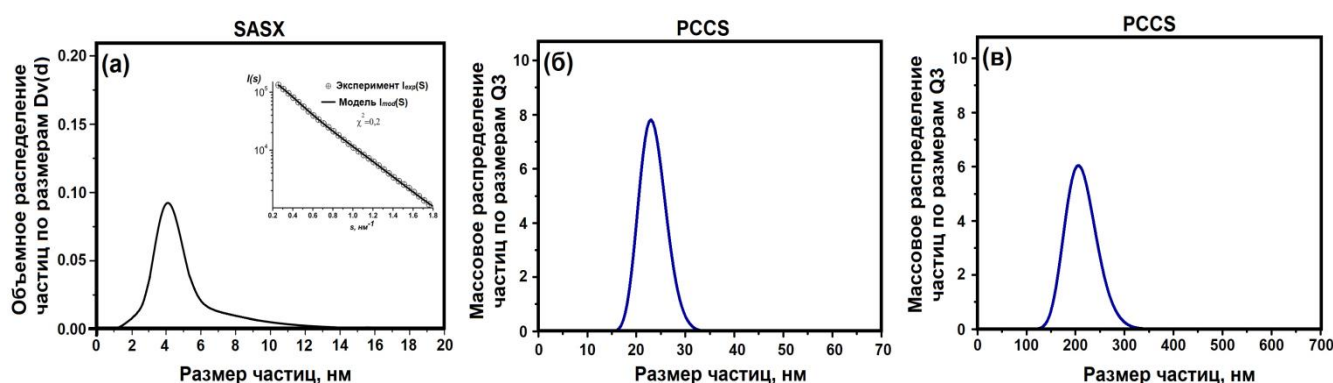


Рисунок 3.1 – Распределение частиц по размерам, определенное методами SAXS и PCCS: (а) – золь диоксида кремния, полученного золь-гель методом; (б) – коллоидный золь диоксида кремния марки AS-40; (в) – пирогенный кремнезем

Эти три источника кремния были использованы для синтеза SAPO-11; рентгенограммы порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) полученных

образцов представлены на рисунке 3.2. Для сравнения был также синтезирован алюмофосфат $AlPO_4-11$, не содержащий кремния. Все образцы характеризуются высокой фазовой чистотой, а их рентгенограммы соответствуют топологии каркаса AEL с высокой степенью кристалличности (более 92%, Таблица 3.1). Таким образом, все источники кремния, примененные в данном исследовании, позволили получить материалы SAPO-11 с высокой степенью кристалличности. Более детальное сравнение рентгенограмм образцов SAPO-11 выявляет различия в соотношении интенсивностей пиков (020), (200) и (002). Ранее Ли и др. [43] объясняли данное явление различной морфологией кристаллов SAPO-11.

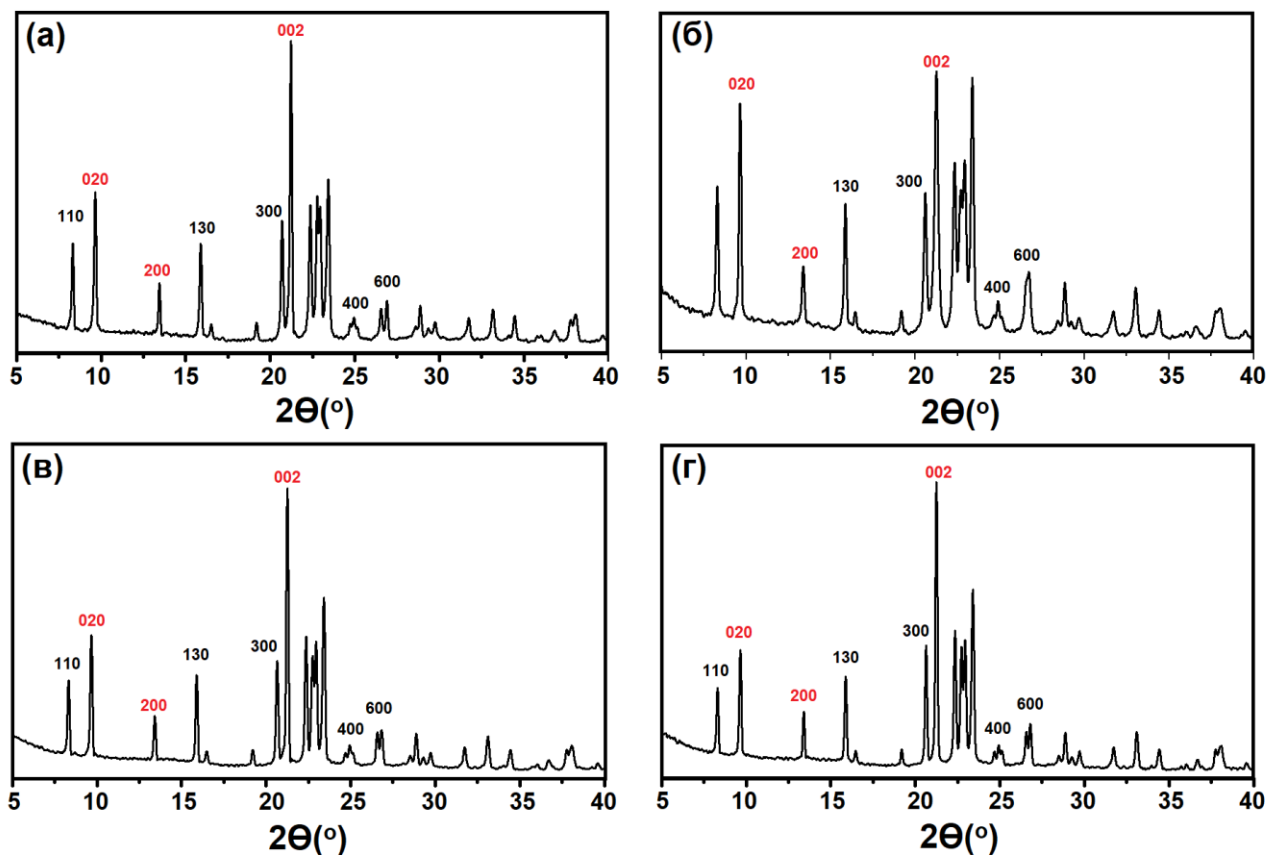


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов: (а) – образец $AlPO_4-11$; (б) – образец SAPO-11(SG); (в) – образец SAPO-11(SS); (г) – образец SAPO-11(FS)

Как сообщалось ранее, кислотные свойства получаемого материала сильно зависят от содержания кремния в каркасе молекулярных сит SAPO-*n*. Элементный состав исходных силикоалюмофосфатных гелей и кристаллических SAPO-11,

приготовленных с использованием различных источников SiO_2 , приведен в таблице 3.1. Содержание кремния в исходных гелях выше, чем в образцах SAPO-11. Эти результаты объясняются тем, что кремний характеризуется ограниченной способностью к внедрению в алюмофосфатную решетку, и часть его остается в маточном растворе после кристаллизации. Следует отметить, что содержание кремния в SAPO-11 увеличивается при уменьшении размера частиц SiO_2 исходного прекурсора. Данный результат может быть связан с повышенной скоростью деполимеризации частиц SiO_2 и более эффективным внедрением кремния в алюмофосфатную решетку типа AEL.

Таблица 3.1 – Влияние размера частиц SiO_2 на химический состав и кристалличность SAPO-11

Образец	Размер SiO_2 , нм	Исходный гель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	После кристаллизации $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	СК, %
AlPO_4 -11	-	1.00:0.99	1.00:0.98	95
SAPO-11(SG)	4	1.00:0.98:0.29	1.00:0.92:0.23	92
SAPO-11(SS)	22	1.00:0.98:0.30	1.00:0.93:0.19	94
SAPO-11(FS)	202	1.00:0.97:0.29	1.00:0.96:0.17	94

Условные обозначения: СК – степень кристалличности

Размер частиц SiO_2 сильно влияет на морфологию и размер кристаллов SAPO-11. СЭМ-изображения образцов SAPO-11, полученных с использованием различных источников кремния, представлены на рисунке 3.3. Видно, что уменьшение размера частиц SiO_2 приводит к значительному изменению морфологии и уменьшению размера кристаллов. Действительно, образец SAPO-11, приготовленный с использованием аэросила (с самыми крупными частицами SiO_2), характеризуется кристаллами размером 1–2 мкм и морфологией в виде удлиненных призм. Использование коллоидного кремнезема с размером частиц 22 нм привело к образованию кристаллов SAPO-11 размером 0.5–1 мкм аналогичной морфологии. Использование золя SiO_2 с размером частиц ~4 нм привело к образованию сросшихся кристаллов SAPO-11 размером 100–300 нм в форме

кубов и призм. Результаты показывают, что прекурсоры кремния существенно влияют не только на размер, но и на морфологию кристаллов SAPO-11.

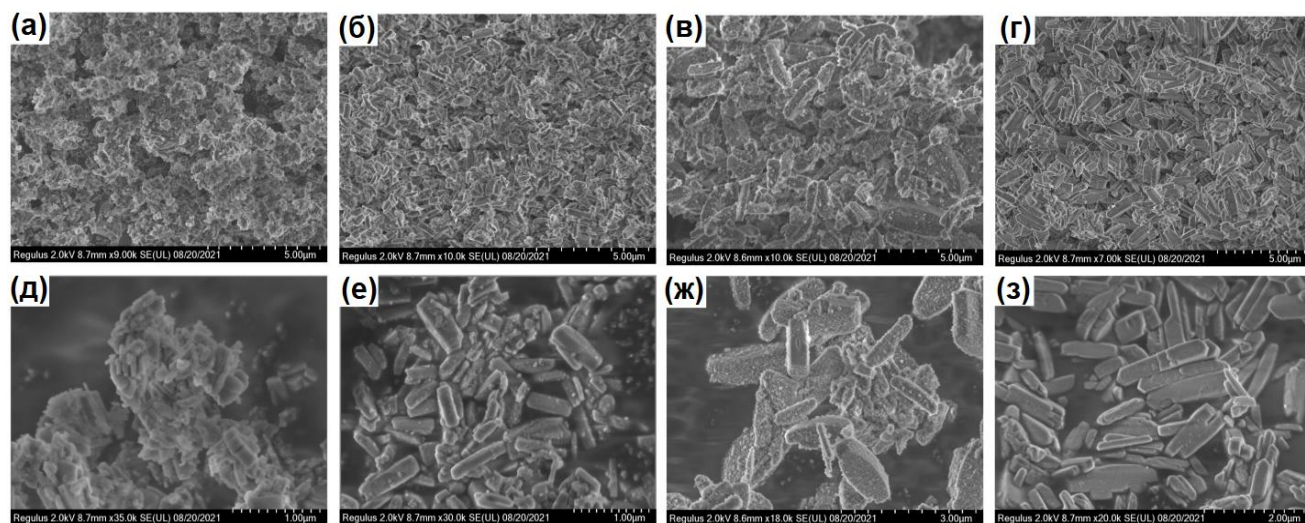


Рисунок 3.3 – Снимки СЭМ образцов SAPO-11 и AlPO₄-11: (а) – образец SAPO-11(SG) (увеличение x9.00); (б) – образец SAPO-11(SS) (увеличение x10.00); (в) – образец SAPO-11(FS) (увеличение x10.00) ; (г) – образец AlPO₄-11 (увеличение x7.00); (д) – образец SAPO-11(SG) (увеличение x35.00); (е) – образец SAPO-11(SS) (увеличение x30.00); (ж) – образец SAPO-11(FS) (увеличение x18.00); (з) – образец AlPO₄-11 (увеличение x20.00)

Пористая структура полученных образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота. Изотермы адсорбции-десорбции азота и анализ распределения пор по размеру для образцов SAPO-11 представлены на рисунке 3.4, свойства пористой структуры полученные в результате измерений, суммированы в таблице 3.2.

Для образцов SAPO-11(FS) и AlPO₄-11 наблюдаются изотермы, близкие к I типу, со слабой петлей гистерезиса при высоком давлении. Данный тип изотермы типичен для микропористых материалов. Для образцов SAPO-11(SG) и SAPO-11(SS) наблюдается изотерма, близкая к IV типу, характерная для микро-мезопористых материалов.

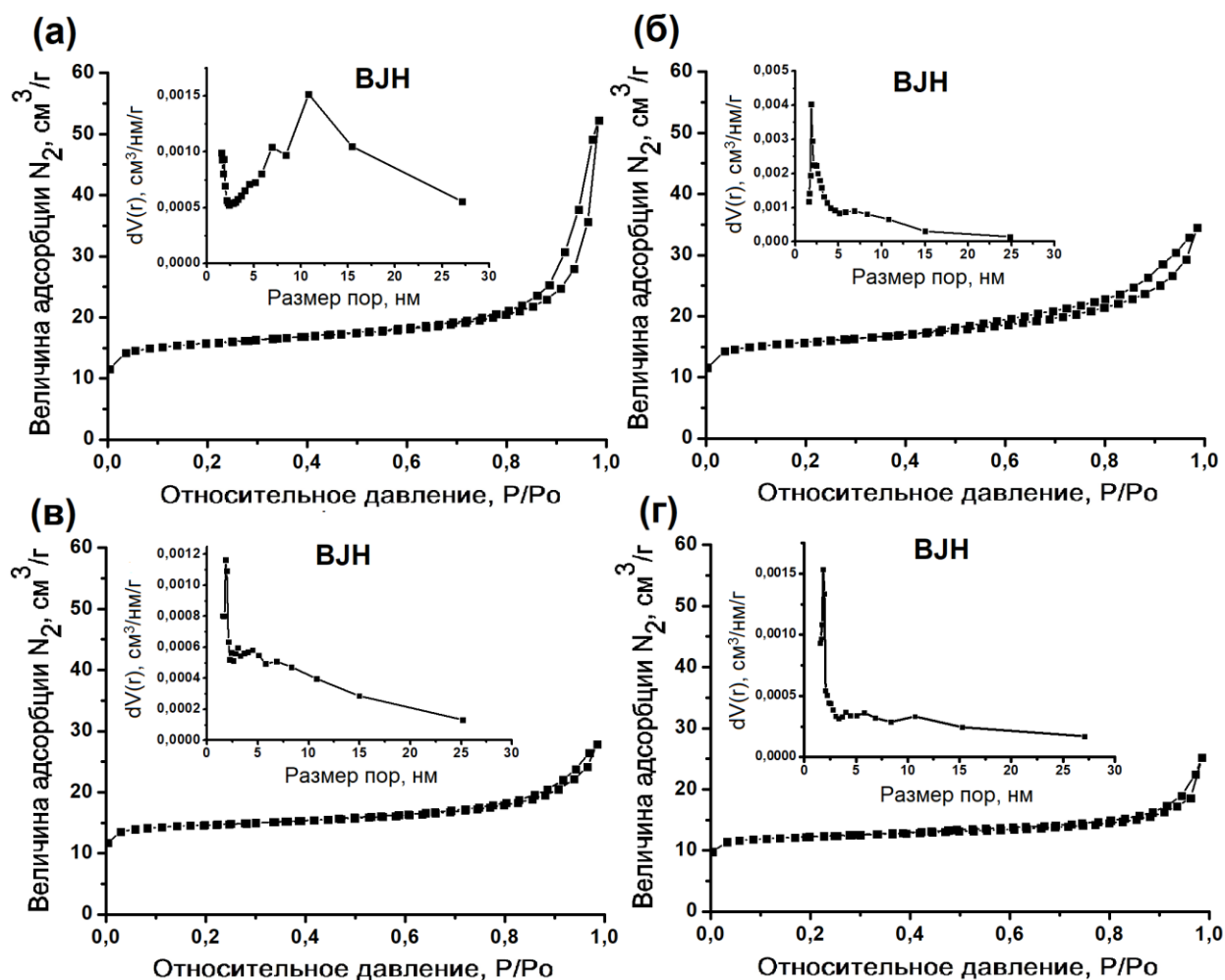


Рисунок 3.4 – Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределение пор по размеру для SAPO-11 и $AlPO_4$ -11: (а) – образец SAPO-11(SG); (б) – образец SAPO-11(SS); (в) – образец SAPO-11(FS); (г) – образец $AlPO_4$ -11

Таблица 3.2 – Характеристики пористой структуры для SAPO-11 и $AlPO_4$ -11

Образец	$S_{БЭТ}$, $M^2/Г$	$S_{вн}$, $M^2/Г$	$V_{микро}$, $CM^3/Г$	$V_{мезо}$, $CM^3/Г$
$AlPO_4$ -11	190	65	0.065	0.09
SAPO-11(SG)	283	118	0.067	0.14
SAPO-11(SS)	235	112	0.066	0.09
SAPO-11(FS)	204	70	0.070	0.06

Условные обозначения:

$S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера

$S_{вн}$ – внешняя удельная поверхность

$V_{микро}$ – удельный объем микропор

$V_{мезо}$ – удельный объем мезопор

Все образцы демонстрируют широкое распределение мезопор в диапазоне от 2 до 30 нм, при этом у образца SAPO-11(SG) наблюдается максимум в области 20 нм. Уменьшение размера частиц SiO₂ в источнике кремния приводит к увеличению удельной площади поверхности и объема мезопор конечных кристаллических образцов SAPO-11. Эти результаты объясняются уменьшением размера кристаллов SAPO-11. Образец SAPO-11(SG) обладает наибольшей удельной площадью поверхности и объемом мезопор (Таблица 3.2). Данные СЭМ показывают, что мезопоры в образце SAPO-11(SG) сформированы в межкристаллическом пространстве частично сросшихся кристаллов размером от 100 до 500 нм. На основании свойств пористой структуры мы рассчитали фактор иерархичности (HF) согласно [106], который составил 0.1. Результаты исследования позволяют отнести образец SAPO-11(SG) к иерархическим материалам.

Источники кремния с различным размером частиц SiO₂ позволяют контролировать размер, морфологию и пористость кристаллических материалов SAPO-11. Данный эффект обусловлен тем, что размер частиц SiO₂ на начальных стадиях кристаллизации оказывает существенное влияние на скорость зародышеобразования и последующего роста. Мы предположили, что высокодисперсный SiO₂ на стадии зародышеобразования может приводить к более высокой концентрации кремниевых мономеров и олигомеров, что способствует повышенному содержанию кремния в каркасе SAPO-11 и дальнейшему замедлению роста кристаллов. Для подтверждения данной гипотезы мы изучили кинетику кристаллизации SAPO-11 с различными источниками SiO₂ (Рисунок 3.5). Видно, что продолжительность индукционного периода для образца SAPO-11(SG) в два раза больше, чем для образцов SAPO-11(SS) и SAPO-11(FS), что указывает на замедление скорости роста кристаллов SAPO-11 при уменьшении размера частиц SiO₂. Самый короткий индукционный период зафиксирован для образца, синтезированного с аэросилом (100–300 нм). Как показано ниже, более мелкие частицы SiO₂ способствуют образованию более мелких силикатных островков в SAPO-11. По всей видимости, внедрение

большого количества кремния в кристаллическую решетку, преимущественно в виде мелких силикатных островков $\text{Si}(4-n\text{Si}, n\text{Al})$ ($n \geq 1$), замедляет рост кристаллов, так как силикатные островки фактически являются дефектами структуры. Кроме того, процесс встраивания островков $\text{Si}(4-n\text{Si}, n\text{Al})$ ($n \geq 1$) требует больших энергетических затрат для компенсации растущего отрицательного заряда решетки по сравнению с более крупными островками. В результате скорость роста кристаллов должна замедляться, особенно в начальный период их формирования, а их размеры – уменьшаться. В то же время более крупные частицы SiO_2 , такие как аэросил (100–300 нм), внедряются в решетку лишь частично. Таким образом, индукционный период сокращается, и наблюдаются более высокие скорости роста кристаллов SAPO-11, что приводит к образованию более крупных кристаллов.

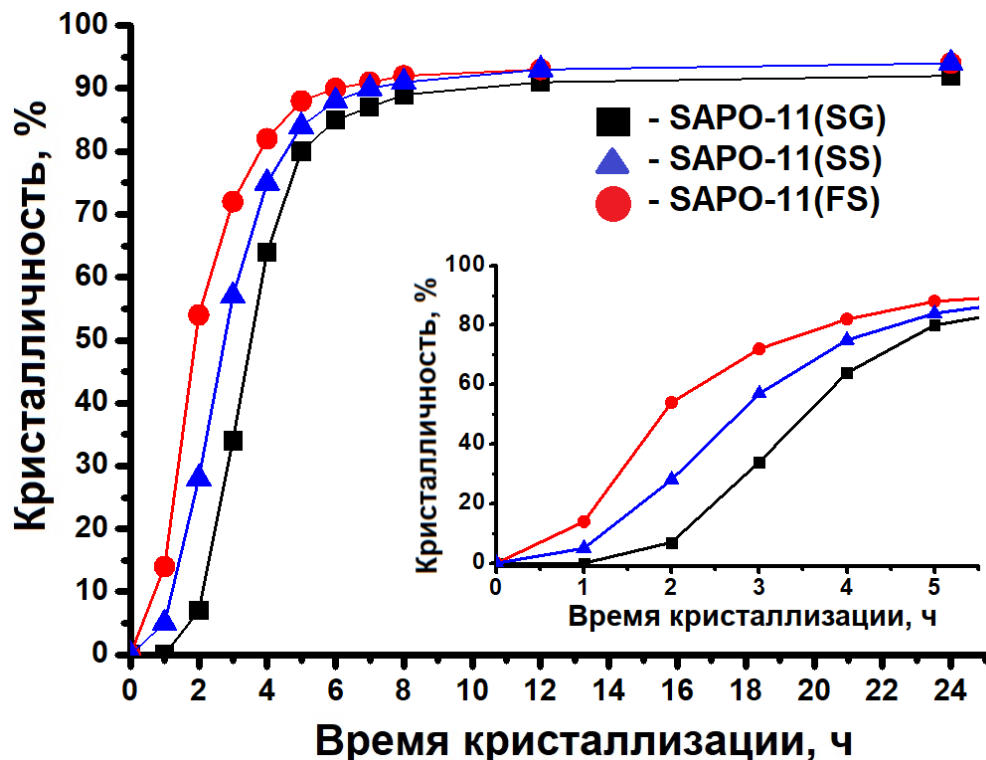


Рисунок 3.5 – Кинетика кристаллизации SAPO-11 с использованием различных источников кремния

Согласно литературным данным, сила и концентрация Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в молекулярных ситах SAPO-n сильно зависят от механизма внедрения кремния в алюмофосфатный каркас [107]. Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si образцов SAPO-11, синтезированных с различными источниками кремния, представлены на рисунке 3.6, результаты деконволюции спектров приведены в таблице 3.3. Во всех образцах наблюдаются широкие сигналы от -85 до -112 м.д. Полученные спектры были разложены на 6 сигналов на основе гауссовых компонентов. Пики при -91 , -97 , -102 , -107 и -112 м.д. отнесены к атомам кремния в окружении $\text{Si}(0\text{Si}, 4\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ и $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$ соответственно [28, 72, 108]. Результаты указывают на то, что уменьшение размера частиц источника кремния приводит к увеличению размера силикатных островков. Образец SAPO-11(FS) демонстрирует самую высокую интенсивность сигнала при -112 м.д., что указывает на наличие более крупных силикатных островков. Для образца SAPO-11(SG) самая высокая суммарная интенсивность сигнала наблюдается в диапазоне от -97 до -107 м.д., что свидетельствует о преобладании более мелких силикатных островков, чем в образцах SAPO-11(SS) и SAPO-11(FS). Эти результаты объясняются тем, что более мелкие частицы SiO_2 деполимеризуются быстрее, и кремний эффективнее встраивается в алюмофосфатный каркас, образуя более мелкие островки. Важно отметить, что для всех образцов SAPO-11, полученных с использованием различных источников кремния, доля атомов кремния, внедренных по механизму SM2 (сигнал при -91 м.д.), близка и составляет около $\sim 28\%$. Очевидно, данная фракция связана с ограниченными возможностями внедрения атомов кремния в решетку SAPO-11 по механизму SM2.

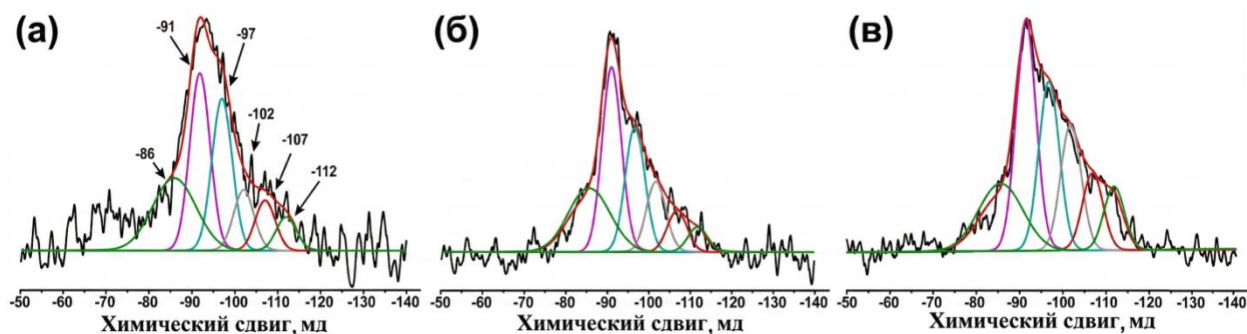


Рисунок 3.6 – Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si для SAPO-11 полученных с использованием частиц SiO_2 различного размера: (а) – образец SAPO-11(SG); (б) – образец SAPO-11(SS); (в) – образец SAPO-11(FS)

Таблица 3.3 – Результаты деконволюции (%) спектров ЯМР ВМУ ^{29}Si образцов SAPO-11

Образец	Si(OH) или Si(OH) ₂ , -85 м.д.	Si (0Si, 4Al), -91 м.д.	Si (1Si, 3Al), -97 м.д.	Si (2Si, 2Al), -102 м.д.	Si (3Si, 1Al), -107 м.д.	Si (4Si, 0Al), -112 м.д.
SAPO-11(SG)	25	28	24	10	8	5
SAPO-11(SS)	25	30	19	12	7	7
SAPO-11(FS)	18	28	20	16	10	8

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 характеризуются умеренными по силе БКЦ. Кислотные свойства синтезированных SAPO-11 были исследованы методами температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃) и ИК-спектроскопией адсорбированного пиридина. Спектры образцов SAPO-11 представлены на рисунках 3.7 и 3.8. Концентрации БКЦ и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), а также данные измерений ТПД-NH₃ приведены в таблицах 3.4 и 3.5 соответственно. Во всех ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие пиридину, адсорбированному на БКЦ (1545 см⁻¹) и ЛКЦ (1454 см⁻¹). Оба типа центров вносят вклад в появление полосы поглощения при 1490 см⁻¹. Наблюдается увеличение концентрации обоих типов кислотных центров при уменьшении размера частиц используемого источника кремния. Использование частиц SiO_2 размером ~4 нм практически удваивает концентрацию

обоих типов кислотных центров и утраивает концентрацию сильных кислотных центров согласно данным ТПД-NH₃. Указанный эффект объясняется более эффективным внедрением Si в алюмофосфатный каркас. Результаты ТПД-NH₃ и ИК-спектры адсорбированного пиридина хорошо согласуются с данными ЯМР ВМУ ²⁹Si, указывая на то, что мельчайшие частицы источника кремния способствуют уменьшению размера силикатных островков и увеличению концентрации кислотных центров в материалах SAPO-11.

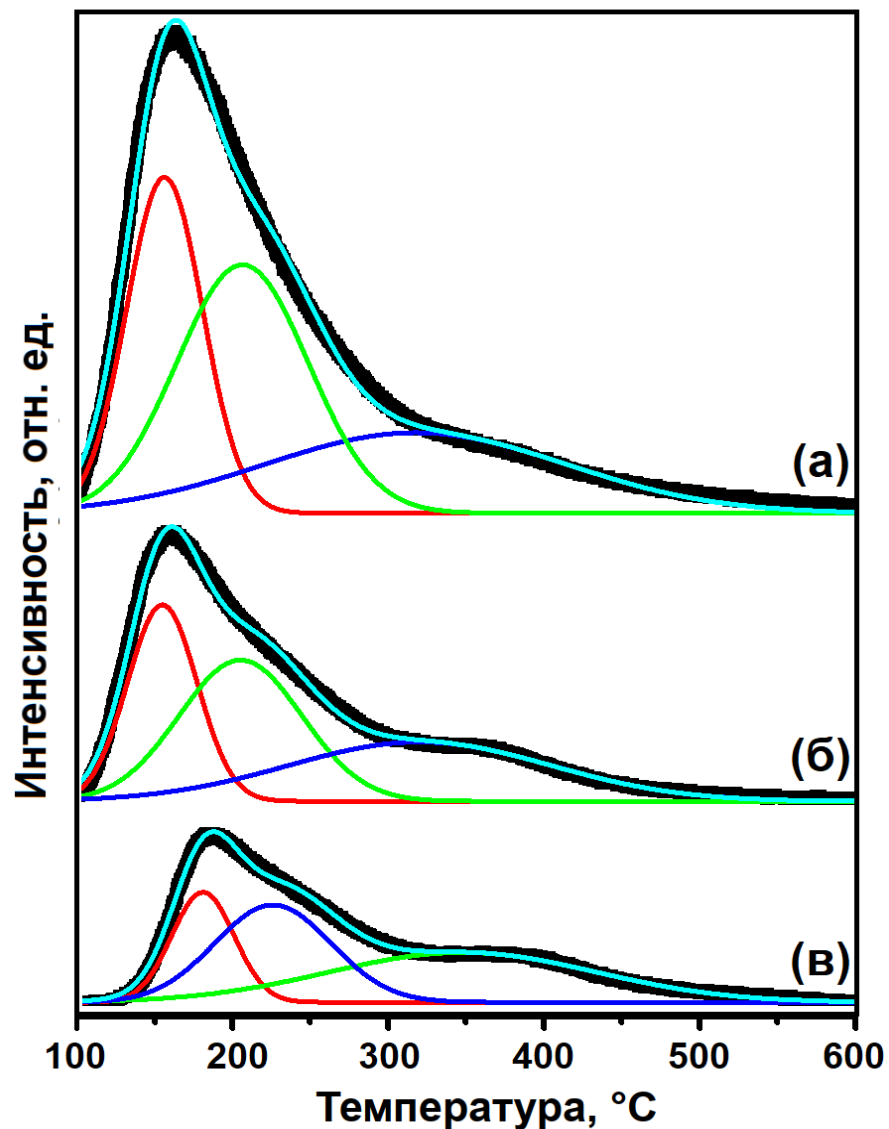


Рисунок 3.7 – Кривые ТПД-NH₃ образцов SAPO-11: (а) – образец SAPO-11(SG); (б) – образец SAPO-11(SS); (в) – образец SAPO-11(FS)

Таблица 3.4 – Кислотные свойства образцов SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация БКЦ (мкмоль/г)			Концентрация ЛКЦ (мкмоль/г)		
	150 °С	250°С	350°С	150 °С	250°С	350°С
SAPO-11(SG)	147	103	26	39	16	14
SAPO-11(SS)	98	77	18	13	9	4
SAPO-11(FS)	74	62	12	10	6	3

Таблица 3.5 – Кислотные свойства образцов SAPO-11 по данным ТПД-NH₃

Образец	Концентрация кислотных центров (мкмоль/г)		
	Слабые	Средние	Сильные
SAPO-11(SG)	249	201	30
SAPO-11(SS)	128	163	15
SAPO-11(FS)	64	125	9

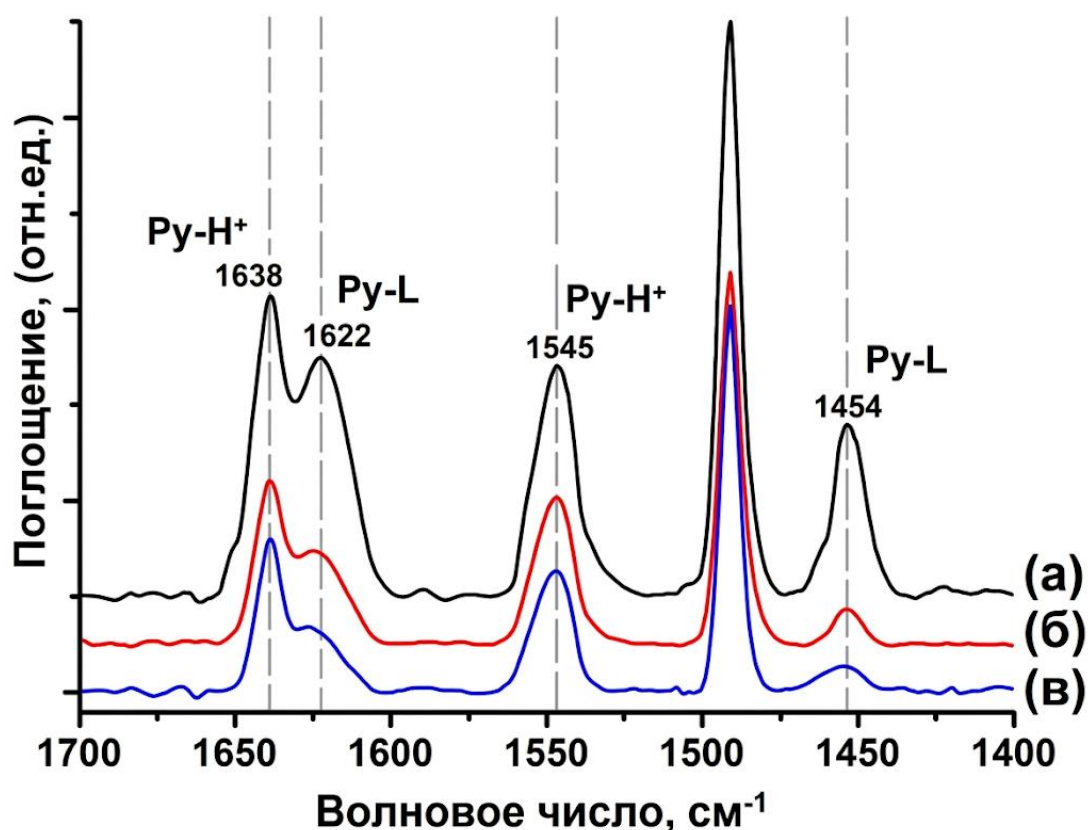


Рисунок 3.8 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на прокаленных образцах SAPO-11: (а) – образец SAPO-11(SG); (б) – образец SAPO-11(SS); (в) – образец SAPO-11(FS)

3.2 Синтез молекулярных сит SAPO-11 с использованием различных темплатов

Приведенные ниже результаты описаны в [109].

Анализ литературных данных показал, что при изучении кристаллизации силикоалюмофосфата SAPO-11 в присутствии различных аминов (диэтиламина, ди-*n*-пропиламина, диизобутиламина, ди-*n*-бутиламина, *n*-бутиламина), для успешного синтеза целевой структуры необходим вторичный амин [24, 25, 28]. Такой темплат должен обладать специфическим электронным эффектом и размером молекулы, сопоставимым с параметрами элементарной ячейки молекулярного сита. Несмотря на наличие сведений о влиянии природы темплата на фазовую чистоту AlPO₄-11 и SAPO-11, в литературе практически не освещены вопросы его влияния на свойства формирующихся реакционных гелей, морфологию, размер кристаллов и, что особенно важно, на локализацию 1D-10R каналов в структуре SAPO-11. Как отмечалось ранее, именно эти параметры во многом определяют эффективность катализаторов на основе SAPO-11 в процессе гидроизомеризации высших *n*-парафинов C₁₆₊.

В настоящем разделе исследовано влияние ряда наиболее доступных вторичных аминов (темплатов, SDA) с различной длиной и строением углеводородного радикала - диэтиламина (DEA), ди-*n*-пропиламина (DPA), диизопропиламина (DIPA) и ди-*n*-бутиламина (DBA) - на физико-химические свойства реакционных гелей, особенности их кристаллизации, а также на текстурные характеристики синтезированных молекулярных сит SAPO-11.

Синтез проводили из реакционных гелей мольного состава: 1.0Al₂O₃•1.0P₂O₅•0.3SiO₂•1.0SDA•40H₂O, приготовленных с использованием бемита (Pural SB). Соотношение SiO₂/Al₂O₃ ограничено величиной 0.3, как будет показано в разделе 3.3 дальнейшее повышение SiO₂/Al₂O₃ не приводит к дополнительному внедрению кремния в решетку и росту концентрации кислотных центров. Гели подвергали старению при 90 °С во избежание образования побочной фазы тридимита, после чего проводили гидротермальную

кристаллизацию при 200 °С в течение 24 часов. В качестве источника кремния использовали золь SiO₂ с размером частиц ~ 4 нм, что позволяет получать SAPO-11 с наименьшим размером кристаллов и более высокой концентрацией кислотных центров по сравнению с коммерческими источника SiO₂.

На рисунке 3.8 представлены рентгенограммы для реакционных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов (вторичных аминов). Образец геля, приготовленный с диэтиламином, представляет собой смесь гидроалюмофосфата AlPO₄·2H₂O (PDF № 01-070-1391) и непрореагировавшего бёмита (PDF № 01-073-9093). При использовании диизопропиламина или дипропиламина в составе гелей наблюдались три фазы: AlPO₄·2H₂O, непрореагировавший бёмит и фазы фосфата дипропиламина (PDF № 00-046-0651). Гель, приготовленный с дибутиламином, содержит фазы гидроалюмофосфата (AlPO₄·2H₂O) и непрореагировавшего бёмита, а также фазу фосфата дибутиламина (идентифицированную по аналогии с фазой фосфата дипропиламина). Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что приготовленные гели представляют собой многофазные коллоидные системы, состав которых может зависеть от темплата, использованного для их приготовления.

Для лучшего понимания влияния вторичного амина на взаимодействие между источником алюминия и фосфора, были получены спектры ЯМР ВМУ на ядрах ²⁷Al и ³¹P для сформированных реакционных гелей, которые представлены на рисунке 3.9. Все спектры ²⁷Al демонстрируют три основных сигнала при 7, -14 и 42 миллионных долях (м.д.). Сигнал при 7 м.д. обычно относят к атомам алюминия в октаэдрическом кислородном окружении [AlO₆], что характерно для бёмита [1, 110].

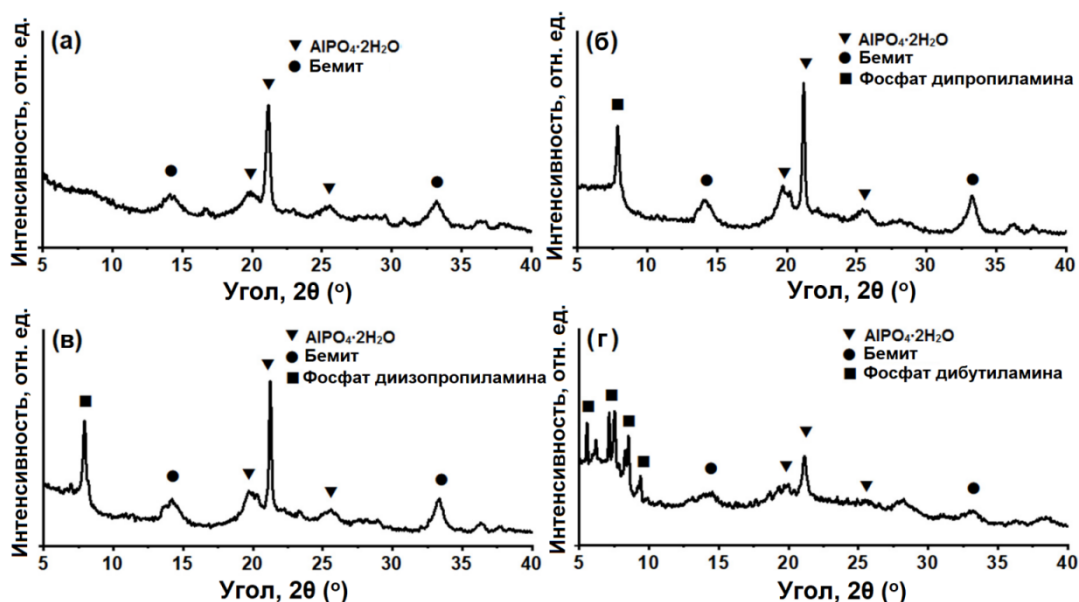


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец Gel-DEA; (б) – образец Gel-DPA; (в) – образец Gel-DIPA; (г) – образец Gel-DBA

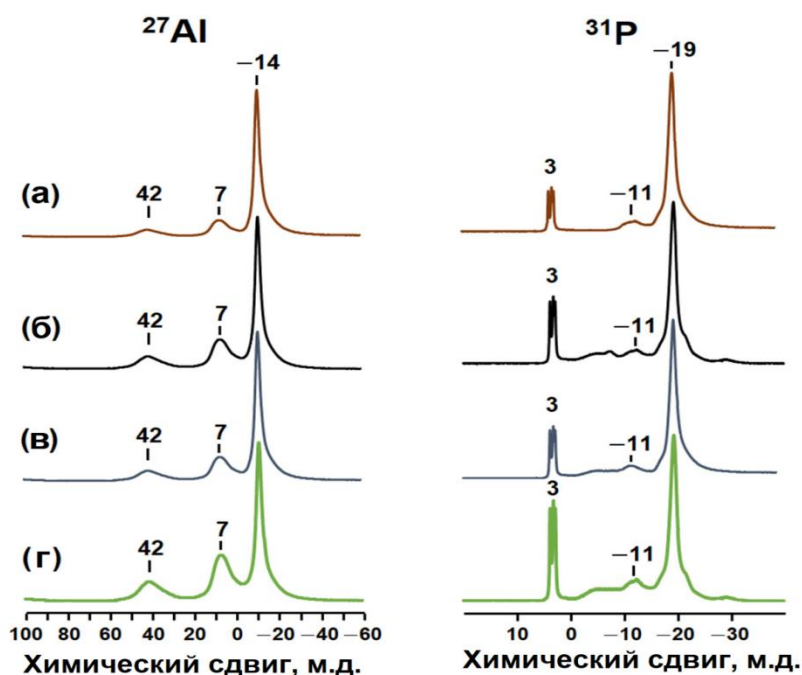


Рисунок 3.9 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al и ^{31}P силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец Gel-DEA; (б) – образец Gel-DPA; (в) – образец Gel-DIPA; (г) – образец Gel-DBA

Сильный сигнал при -14 м.д. относится к атомам алюминия в кислородном окружении $[\text{AlO}_6]$ в составе кристаллических алюмофосфатов, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Также присутствует более слабый сигнал при 42 м.д., обусловленный атомами алюминия в тетраэдрическом окружении $[\text{AlO}_4]$ в аморфных алюмофосфатах [1, 110, 111]. Сравнивая спектры реакционных гелей, можно заметить увеличение интенсивности сигнала при 7 м.д. в спектре с дибутиламином по сравнению со спектром с диэтиламином. Данный факт указывает на более высокую долю непрореагировавшего бёмита в составе геля при использовании дибутиламина.

Из этих результатов можно сделать вывод, что по мере увеличения молекулярной массы темплата взаимодействие между источниками алюминия и фосфора в гелях ослабевает.

В спектрах ЯМР ^{31}P всех гелей присутствует интенсивный сигнал при -19 м.д., который обычно связывают с атомами фосфора в тетраэдрическом кислородном окружении $[\text{PO}_4]$, как в кристаллических алюмофосфатах. В данном случае он представлен в виде $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1, 110, 111]. Также наблюдаются слабые сигналы при -11 и 3 м.д. Сигнал при -11 м.д. приписывается атомам фосфора в алюмофосфатах типа $\text{P}(\text{OAl})_n\text{OH}$ (где n варьируется от 1 до 4), а сигнал при 3 м.д. – атомам фосфора в аминофосфатах [1, 110, 111].

Сравнение двух спектров показывает, что в спектре геля, приготовленного с использованием диэтиламина, сигнал при -19 м.д. несколько более интенсивен, а сигнал при 3 м.д. уменьшен по сравнению со спектром геля, полученного с использованием дибутиламина.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что степень взаимодействия между источниками алюминия и фосфора снижается по мере увеличения молекулярной массы темплата, что хорошо согласуется со значениями pH реакционных смесей. Можно заметить, что при переходе от диэтиламина к дибутиламину происходит небольшое снижение значения pH, что указывает на уменьшение количества алюмофосфата в реакционных гелях.

На рисунке 3.10 представлены изображения СЭМ образцов гелей, приготовленных с использованием различных темплатов. Как видно, высушенные

образцы геля представляют собой сферические агрегаты различных размеров, состоящие из тонких пластин. На основании данных PXRD можно сделать вывод, что эти агрегаты являются кристаллическими гидроалюмофосфатами $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы амина размер сферических агрегатов также увеличивается. Таким образом, представляется, что природа вторичного темплата играет значительную роль в определении глубины реакции между источниками алюминия и фосфора в смеси геля, а также влияет на фазовый состав, морфологию и размер кристаллов, присутствующих в конечном продукте.

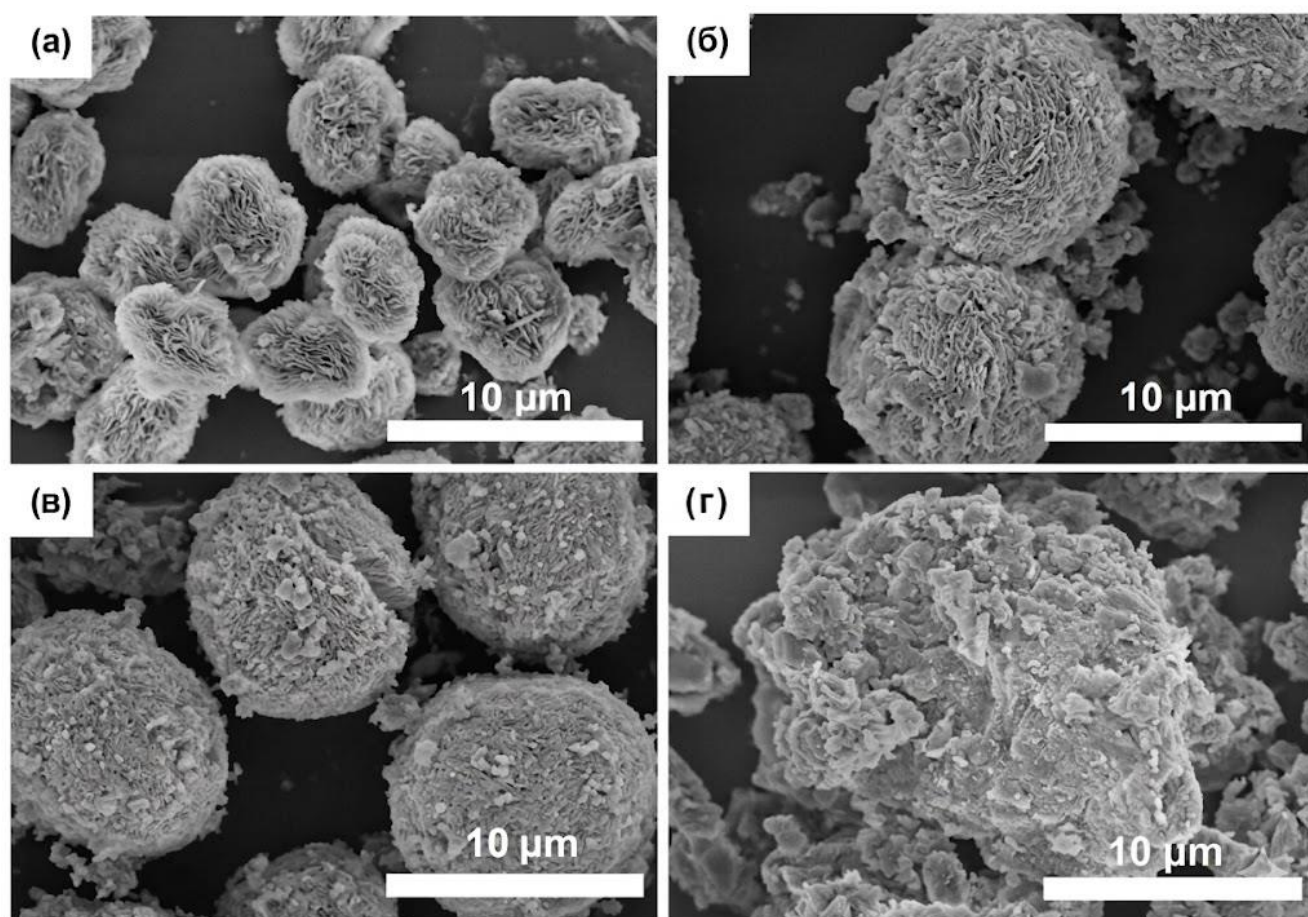


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображения силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец Gel-DEA; (б) – образец Gel-DPA; (в) – образец Gel-DIPA; (г) – образец Gel-DBA

Известно, что с увеличением молекулярной массы углеводородного заместителя во вторичных аминах их основность также возрастает. Вероятно, это связано с более сильным взаимодействием между высокоосновными аминами и фосфорной кислотой, что приводит к образованию фосфатов аминов, которые менее реакционноспособны в последующих взаимодействиях с источниками алюминия. Ранее в работе [1] было показано, что для синтеза алюмофосфатных молекулярных сит крайне важно обеспечить более сильное взаимодействие между источниками алюминия и фосфора, приводящее к образованию связей $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{P}\equiv$ и формированию алюмофосфата.

Рентгенограммы продуктов кристаллизации силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов, представлены на рисунке 3.11. В таблице 3.6 приведена информация об их фазовом составе и кристалличности. Как можно видеть, независимо от используемого темплата, основным кристаллическим продуктом во всех гелях является SAPO-11 (PDF № 00-041-0023). Образцы SAPO-11, приготовленные с диэтиламином, дипропиламином и диизопропиламином, характеризуются более высокой степенью кристалличности по сравнению с образцом, приготовленным с дибутиламином.

Полученные результаты противоречат данным работы [112], в которой предполагалось, что для успешного синтеза молекулярных сит со структурой AEL необходим вторичный амин. Размер этих молекул должен соответствовать расстоянию вдоль оси с элементарной ячейки молекулярного сита, которое равно примерно 8.4 Å. Этим требованиям удовлетворяют только дипропиламин и диизопропиламин. Наши же результаты указывают на то, что синтез молекулярных сит SAPO-11 возможен со всеми изученными вторичными аминами. По-видимому, фазовая чистота молекулярных сит со структурой AEL зависит не только от природы темплата, но и от источника кремния, его концентрации и условий созревания геля в ходе реакции.

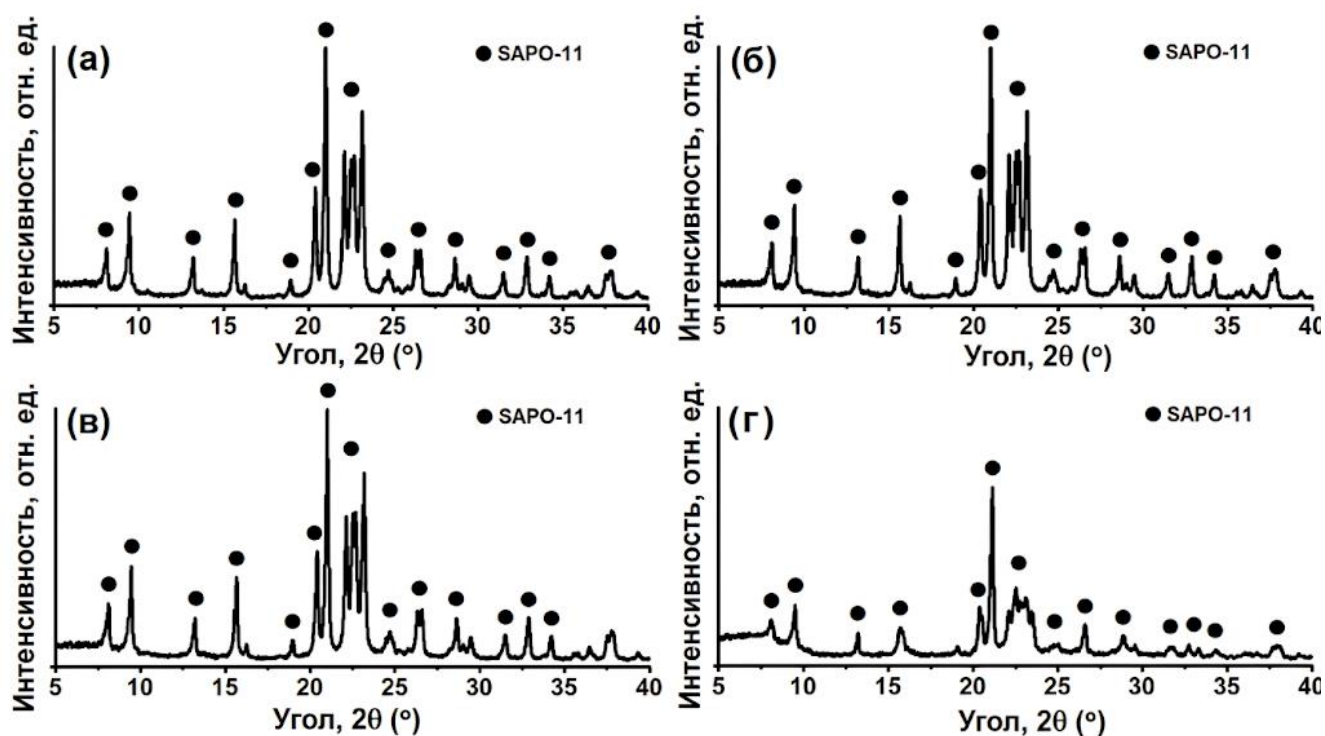


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец SAPO-11(DEA); (б) – образец SAPO-11(DPA); (в) – образец SAPO-11(DIPA); (г) – образец SAPO-11(DBA)

Таблица 3.6 – Химический состав и содержание темплат в молекулярных ситах SAPO-11

Образец	Гель	SAPO-11	Темплат/Эл. яч.
SAPO-11(DEA)	$Al_{1.00}P_{0.99}Si_{0.15}$	$Al_{1.00}P_{0.92}Si_{0.13}$	3.59
SAPO-11(DPA)	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.15}$	$Al_{1.00}P_{0.93}Si_{0.12}$	2.47
SAPO-11(DIPA)	$Al_{1.00}P_{0.99}Si_{0.15}$	$Al_{1.00}P_{0.91}Si_{0.14}$	2.64
SAPO-11(DBA)	$Al_{1.00}P_{0.97}Si_{0.15}$	$Al_{1.00}P_{0.96}Si_{0.06}$	1.70

Условные обозначения: Эл. яч. – элементарная ячейка

Для определения содержания различных темплатов в образцах молекулярных сит и установления температуры термической обработки SAPO-11, при которой амин полностью удаляется, использовался метод термогравиметрии. На рисунке 3.12 представлены результаты термогравиметрического анализа

(ТГ/ДТГ/ДТА), а в таблице 3.6 – рассчитанное количество молекул темплата на элементарную ячейку.

Как видно из кривых ТГ и ДТГ, на дифференциальной кривой для всех образцов SAPO-11 наблюдаются три пика потери массы. Первый пик в температурном диапазоне от 50 до 100 °С связан с десорбцией воды содержащейся в микропористых каналах, второй пик в диапазоне от 150 до 300 °С связан с десорбцией физически адсорбированных вторичных аминов, а третий пик в диапазоне от 300 до 400 °С обусловлен разложением вторичных аминов на Бренстедовских кислотных центрах (разложение по Гофману).

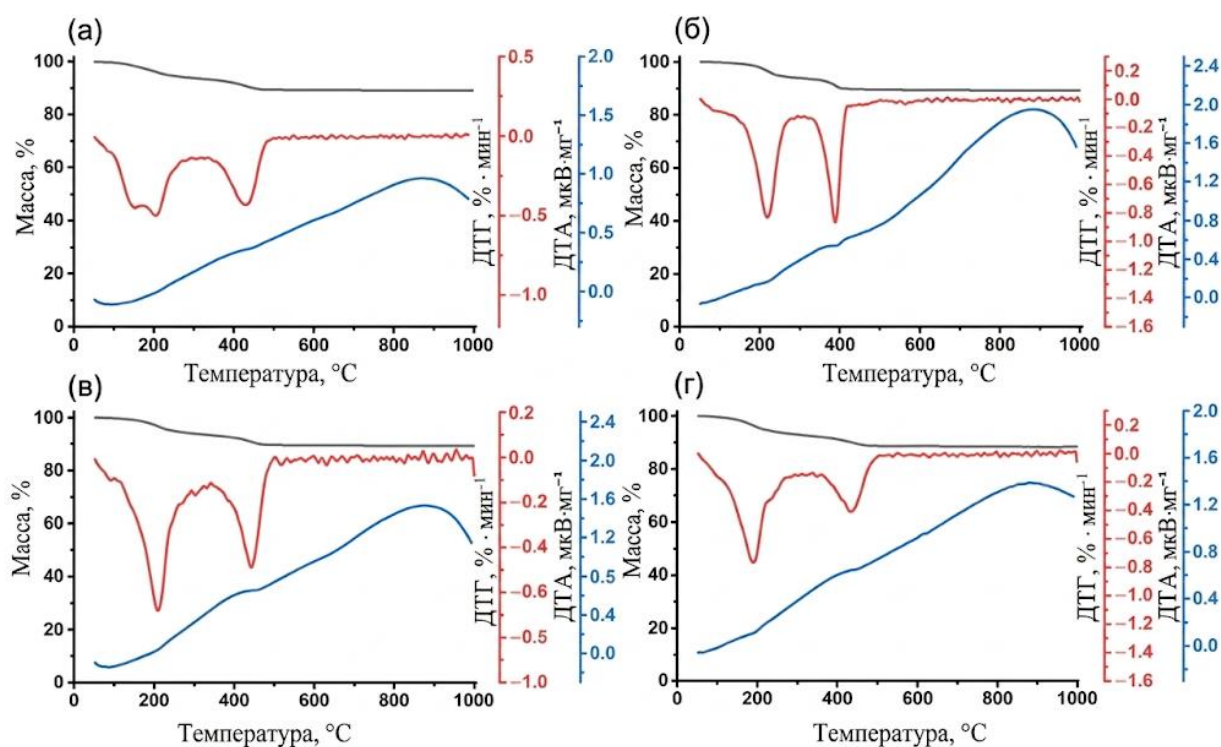


Рисунок 3.12 – Кривые ТГ/ДТГ/ДТА непрокаленных молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец SAPO-11 (DEA); (б) – образец SAPO-11 (DPA); (в) – образец SAPO-11 (DIPA); (г) – образец SAPO-11 (DBA)

На кривых ДТА для всех образцов наблюдались два эндотермических пика. Первый пик, в интервале от 150 до 300 °С, связан с десорбцией физически

адсорбированных темплатов. Второй пик, между 300 и 400 °С, соответствует разложению темплатов на БКЦ.

Как видно, по мере увеличения молекулярной массы амина отношение темплат/элементарная ячейка в молекулярном сите SAPO-11 уменьшается. Самое высокое значение темплат/эл. ячейка было обнаружено в образце SAPO-11 (DEA). Отношение темплат/эл. ячейка для образца SAPO-11 (DIPA) немного ниже, чем для образца SAPO-11 (DPA). Самое низкое значение темплат/эл. ячейка характерно для образца SAPO-11 (DBA).

Известно, что активность и селективность каталитических систем на основе молекулярных сит сильно зависят от их морфологии и размера кристаллов [53]. Изображения, полученные с помощью СЭМ, для молекулярных сит, синтезированных с использованием различных темплатов, представлены на рисунке 3.13.

Как видно, природа темплата влияет на морфологию и размер кристаллов молекулярных сит SAPO-11. Образец SAPO-11 (DEA) имеет конусообразные кристаллы размером около 1000 нм (Рисунок 3.13 а). Образец SAPO-11 (DPA) имеет наноразмерные кристаллы в форме усеченных конусов с размером в диапазоне от 150 до 250 нм (Рисунок 3.13 б).

Использование диизопропиламина в качестве темплата позволяет получать кристаллы SAPO-11 (DIPA) еще меньшего размера от 100 до 200 нм (Рисунок 3.13 в) и с кубической морфологией. Напротив, использование дибутиламина в качестве темплата приводит к образованию SAPO-11 (DBA) (Рисунок 3.13 г), который имеет форму тонких пластин с размерами от 500 до 1000 нм в длину и от 100 до 200 нм в толщину.

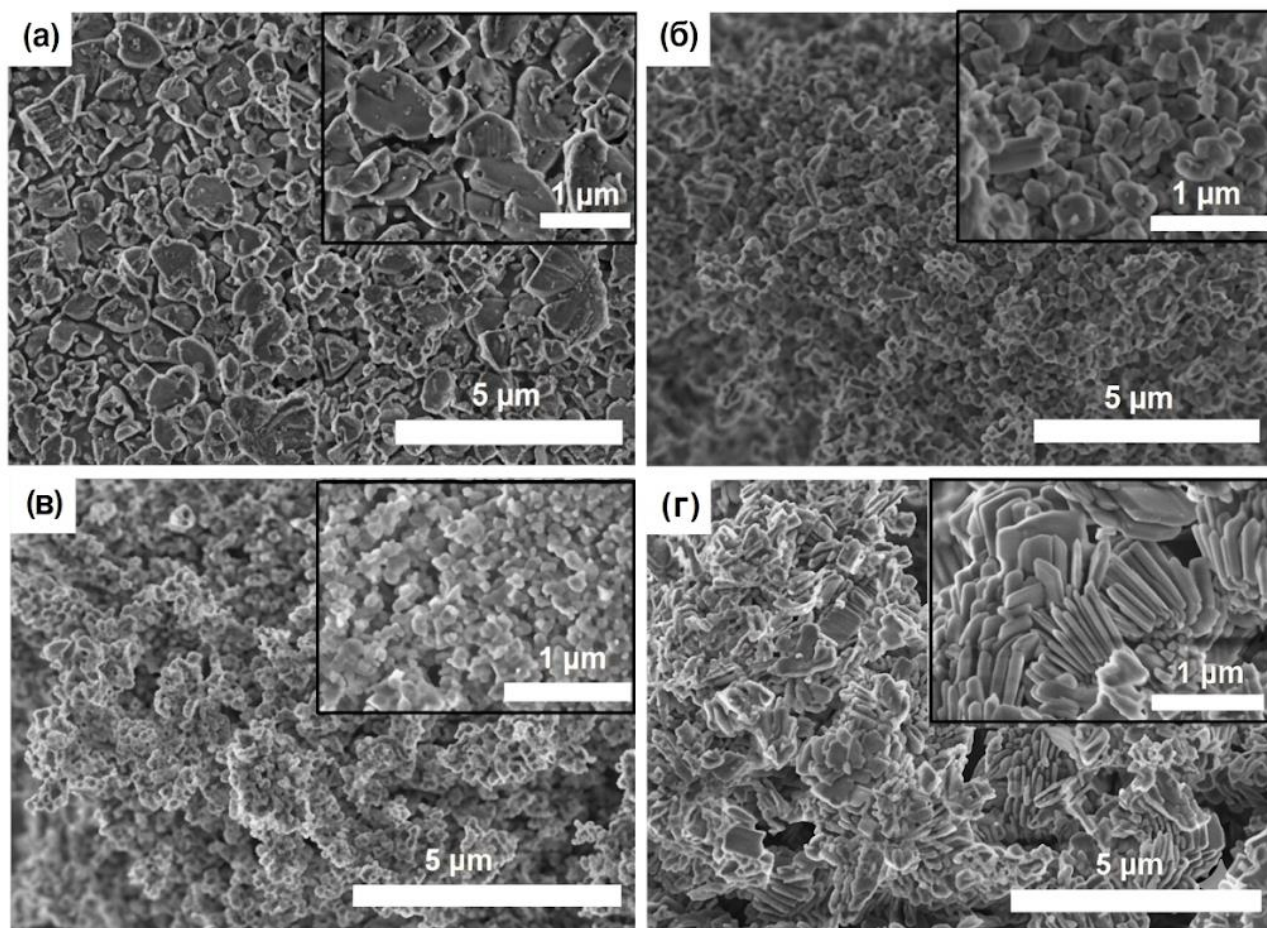


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец SAPO-11 (DEA); (б) – образец SAPO-11 (DPA); (в) – образец SAPO-11 (DIPA); (г) – образец SAPO-11 (DBA)

На рисунке 3.14 представлены изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам, а в таблице 3.7 приведены характеристики пористой структуры молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных темплатов.

Образец SAPO-11 (DEA) имеет изотерму I типа, как показано на рисунке 3.14 а. Данный тип изотермы типичен для микропористых материалов, которые почти не имеют вторичных мезо- или макропор. Образцы SAPO-11 (DPA) (рисунок 3.14 б), SAPO-11 (DIPA) (Рисунок 3.14 в) и SAPO-11 (DBA) (Рисунок 3.14 г) демонстрируют изотермы, близкие к IV типу, с резким подъемом в области

низких давлений и петель гистерезиса типа НЗ в области более высоких давлений. Такой тип изотермы характерен для микро-мезопористых материалов.

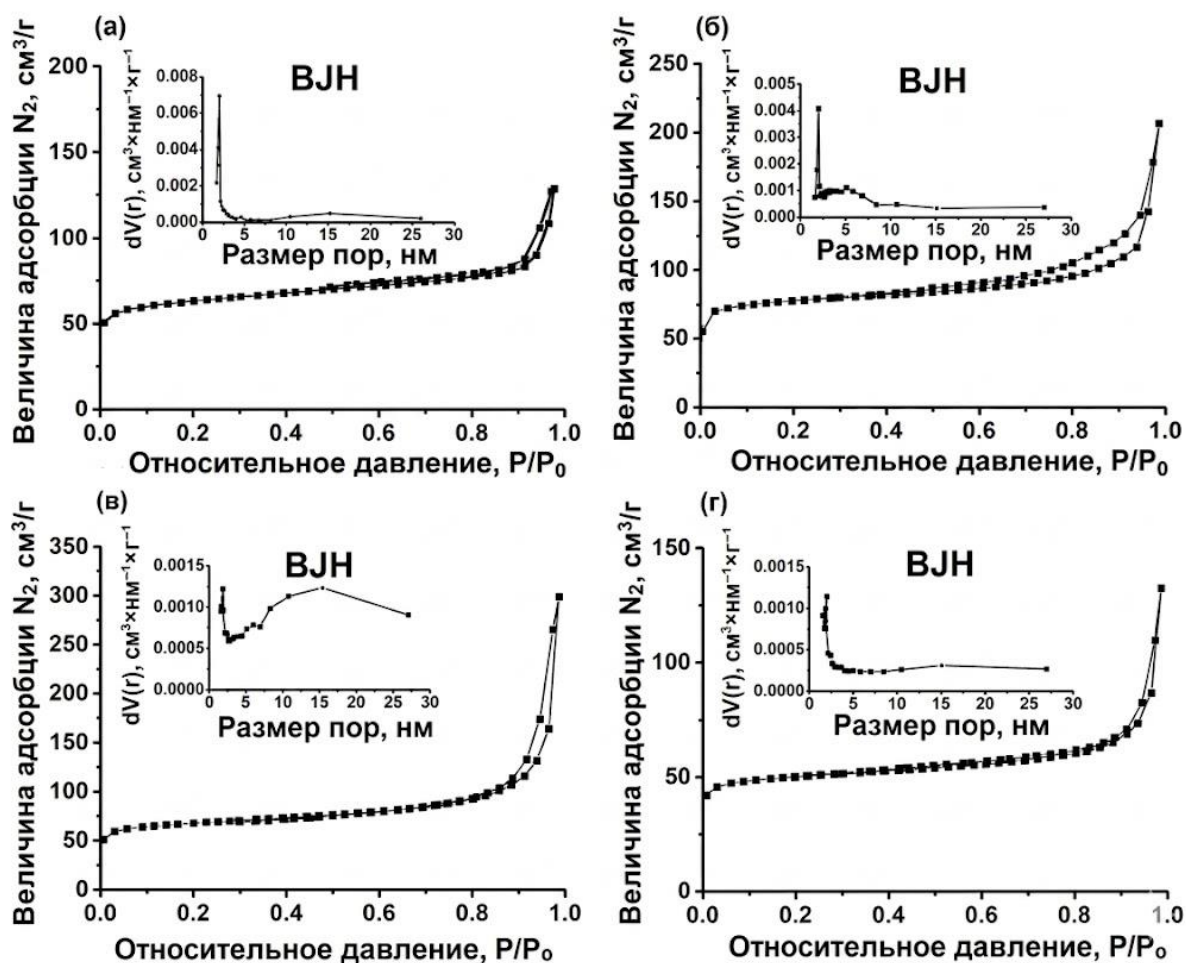


Рисунок 3.14 – Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец SAPO-11 (DEA); (б) – образец SAPO-11 (DPA); (в) – образец SAPO-11 (DIPA); (г) – образец SAPO-11 (DBA)

Образование мезопор в этих образцах обусловлено неполным срастанием наноразмерных кристаллов, что можно видеть на СЭМ-изображениях на рисунке 3.13. Мезопоры в SAPO-11 (DBA) образуются в результате срастания тонких пластин. Образцы SAPO-11 (DPA) и SAPO-11 (DIPA) обладают наибольшим объемом мезопор, что позволяет классифицировать данные молекулярные сита как иерархические пористые материалы.

Таблица 3.7 – Характеристики пористой структуры молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
SAPO-11(DEA)	203	0,06	0.11
SAPO-11(DPA)	283	0.07	0.14
SAPO-11(DIPA)	251	0.07	0.18
SAPO-11(DBA)	159	0.05	0.10

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ; $V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор

Наивысшая удельная площадь поверхности и наибольший объем мезопор в образцах SAPO-11 (DPA) и SAPO-11(DIPA) обусловлены формированием вторичной пористой структуры за счет мелких кристаллов.

Для исследования кислотных свойств синтезированных образцов была применена ИК-спектроскопия с адсорбцией молекулы зонда пиридина (Рисунок 3.15). В ИК-спектрах наблюдалось несколько полос поглощения, полоса при 1638 см^{-1} и 1546 см^{-1} связаны с пиридином, адсорбированным на БКЦ; полосы 1622 см^{-1} и 1454 см^{-1} соответствуют пиридину, адсорбированному на ЛКЦ; а полоса 1491 см^{-1} связана с суммарным вкладом БКЦ и ЛКЦ.

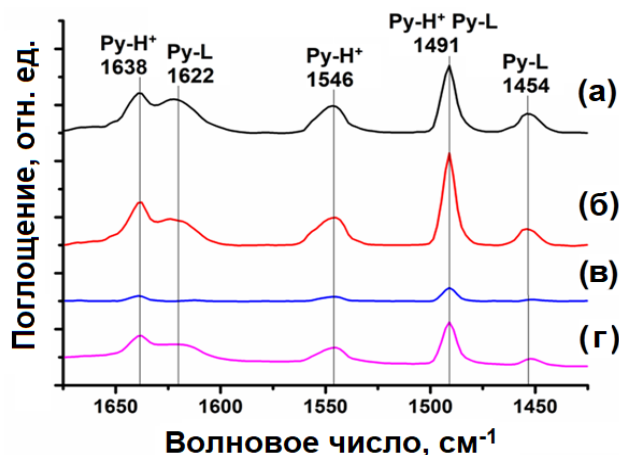


Рисунок 3.15 – ИК-спектры адсорбированного пиридина для SAPO-11 после десорбции при $150 \text{ }^\circ\text{C}$: (а) – образец SAPO-11 (DIPA); (б) – образец SAPO-11 (DPA); (в) – образец SAPO-11 (DBA); (г) – образец SAPO-11 (DEA)

Нанокристаллические образцы SAPO-11 (DIPA) и SAPO-11 (DPA) характеризуются наиболее высокими концентрациями БКЦ и ЛКЦ (Таблица 3.8).

Использование DEA в качестве темплата привело к образованию более крупных кристаллов SAPO-11 в процессе синтеза, которые обладали менее доступными кислотными центрами, что привело к более низкой концентрации этих центров при адсорбции пиридина по сравнению с образцами, полученными с использованием DIPA и DPA. SAPO-11, синтезированный с использованием DBA, характеризуется низкой концентрацией кислотных центров, что объясняется низким содержанием кремния и наличием крупных кристаллов, которые делают часть кислотных центров недоступными для молекулы-зонда пиридина (Таблица 3.6).

Таблица 3.8 – Концентрации кислотных центров SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Кислотность, мкмоль/г					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
SAPO-11 (DIPA)	136	112	34	40	19	11
SAPO-11 (DPA)	147	103	26	39	16	14
SAPO-11 (DBA)	15	13	2	4	1	1
SAPO-11 (DEA)	74	38	14	14	7	3

Полученные результаты показывают, что для синтеза нанокристаллических SAPO-11 лучшими темплатами являются ди-н-пропиламин и диизопропиламин, они позволяют не только получать кристаллы с наименьшим размером, но и материалы с наиболее высокой концентрацией кислотных центров.

3.3 Управление кислотными и структурными свойствами молекулярного сита SAPO-11 изменением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле

Приведенные ниже результаты описаны в [113]

В предыдущих разделах показано, что для получения SAPO-11 с наименьшим размером кристаллов и высокой концентрацией кислотных центров в качестве источника кремния необходимо использовать золь SiO_2 с размером

частиц ~ 4 нм, а в качестве темплатов ди-н-пропиламин (DPA) и ди-изопропиламин (DIPA). В тоже время содержание кремния в реакционном геле и решетке SAPO-n является ключевым фактором, определяющим их кислотные и, как следствие, каталитические свойства [114,115]. В связи с этим, было исследовано, как состав исходного реакционного геля влияет на конечное содержание кремния в кристаллических продуктах (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Фазовый и химический молекулярных сит SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Химический состав, гель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	Химический состав, AEL $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	Фазовый состав	СК, %
SAPO-11-0.1	1.00 : 1.00 : 0.10	1.00 : 0.98 : 0.06	AEL	94
SAPO-11-0.2	1.00 : 1.00 : 0.20	1.00 : 0.95 : 0.12	AEL	93
SAPO-11-0.3	1.00 : 1.00 : 0.30	1.00 : 0.92 : 0.20	AEL	90
SAPO-11-0.4	1.00 : 1.00 : 0.40	1.00 : 0.91 : 0.22	AEL	81

Условные обозначения: СК – степень кристалличности

В связи с этим, в данном разделе проведено исследование кристаллизации реакционных гелей со следующим мольным составом: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, где x варьировался в диапазоне 0.1–0.4 (соответственно, мольные соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляли 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4).

В таблице 3.9 приведены данные по элементному анализу в исходных реакционных гелях и продуктах кристаллизации. Установлено, что содержание кремния в конечных продуктах во всех случаях оказывается ниже, чем в исходных гелях, что указывает на неполное встраивание Si в процессе кристаллизации независимо от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Примечательно, что при достижении мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле выше 0.3, дальнейшего увеличения содержания кремния в кристаллической решетке SAPO-11 не наблюдается. Данный эффект, по-видимому, связан с достижением предела внедрения (incorporation limit) кремния в алюмофосфатную структуру AEL.

Избыточный кремний, вероятно, остается в маточном растворе или формирует отдельную аморфную фазу.

Далее, методом PXRD была оценена фазовая чистота и кристалличность полученных материалов (Рисунок 3.16).

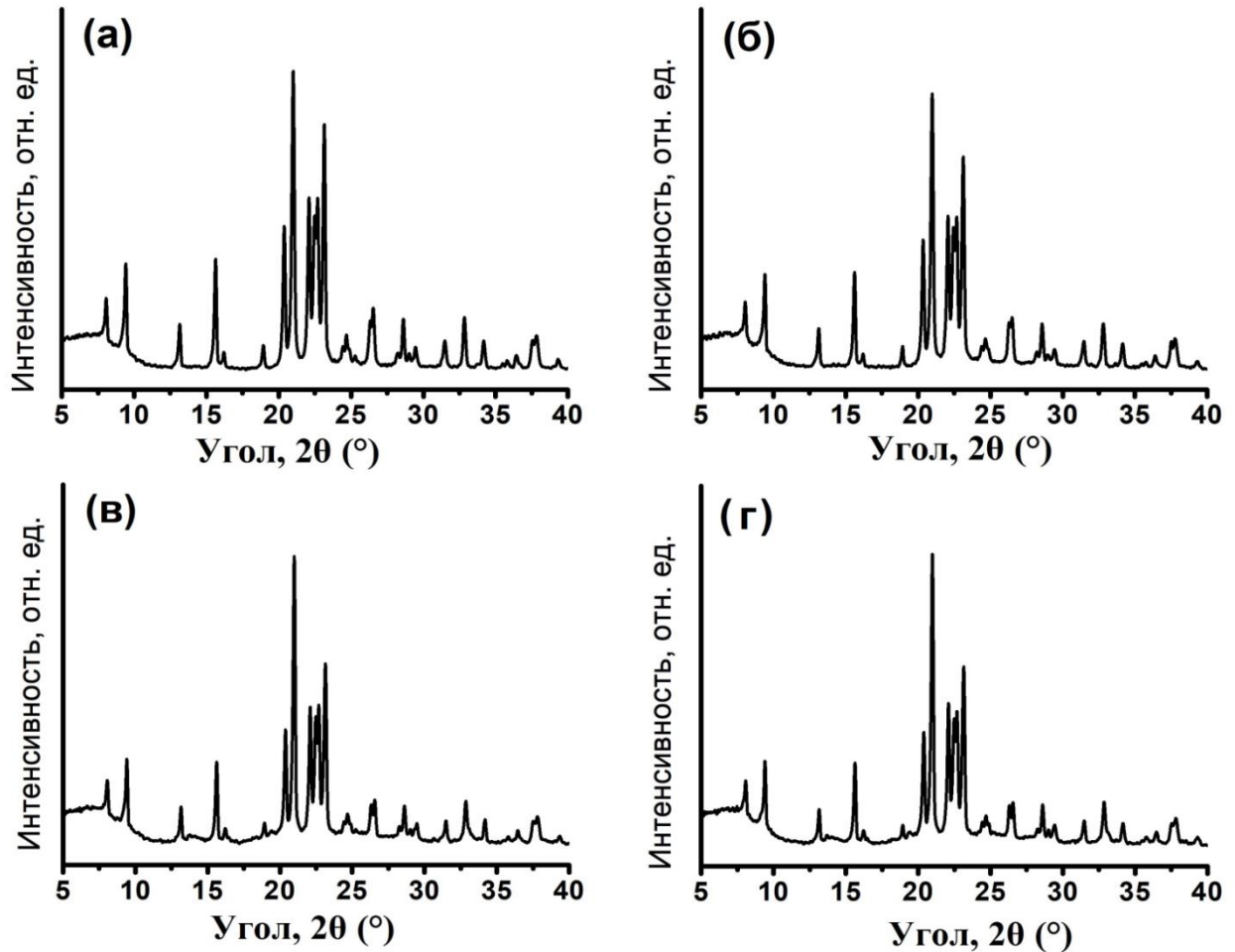


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы кристаллических силикоалюмофосфатов синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-0.1; (б) – образец SAPO-11-0.2; (в) – образец SAPO-11-0.3; (г) – образец SAPO-11-0.4

Все синтезированные образцы демонстрируют дифрактограммы, характерные для структурного типа AEL, и обладают высокой фазовой чистотой. Однако наблюдается четкая тенденция к снижению относительной степени

кристалличности с увеличением содержания кремния в исходном геле. В частности, при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3$, степень кристалличности образцов не превышает 81 %. Данное снижение, вероятно, обусловлено двумя факторами. Во-первых, избыточный кремний, не встроившийся в решетку, может присутствовать в виде рентгеноаморфной фазы SiO_2 . Во-вторых, для SAPO-11 известно [116], что кремний может внедряться не только путем изоморфного замещения P на Si(4Al), но и образовывать так называемые «силикатные островки» (Si-O-Si) [107]. Такие образования нарушают регулярность алюмофосфатного каркаса, приводя к формированию структурных дефектов и, как следствие, к снижению общей кристалличности.

Помимо влияния на состав и степень кристалличности, содержание кремния в геле оказывает сильное воздействие на морфологию и размер кристаллов. Данный аспект является критическим, поскольку морфология и размер кристаллов определяют как величину внешней удельной поверхности, так и длину пути диффузии к активным центрам. Для изучения данной зависимости использовалась СЭМ (SEM) и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия STEM (Рисунок 3.17). Полученные данные СЭМ выявили связь между содержанием кремния (Si) и морфологией и размером: SAPO-11(0.1) (при отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$) состоит из однородных кристаллов в форме усеченных конусов со средним размером 200–300 нм. Увеличение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.2 (SAPO-11(0.2)) приводит к изменению морфологии: формируются плоские призмы (пластинки) длиной 200–400 нм и толщиной около 80 нм. При переходе к образцу SAPO-11(0.3), где модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ достигает 0,3, наблюдается изменение морфологии в сторону формирования полиморфных сростаний. По всей видимости, данные образования представляют собой сростки кристаллов с различным габитусом – от призматических и конусообразных до кубических частиц, чей размер варьируется в диапазоне 100–300 нм. Совершенно иная картина характерна для состава SAPO-11(0.4).

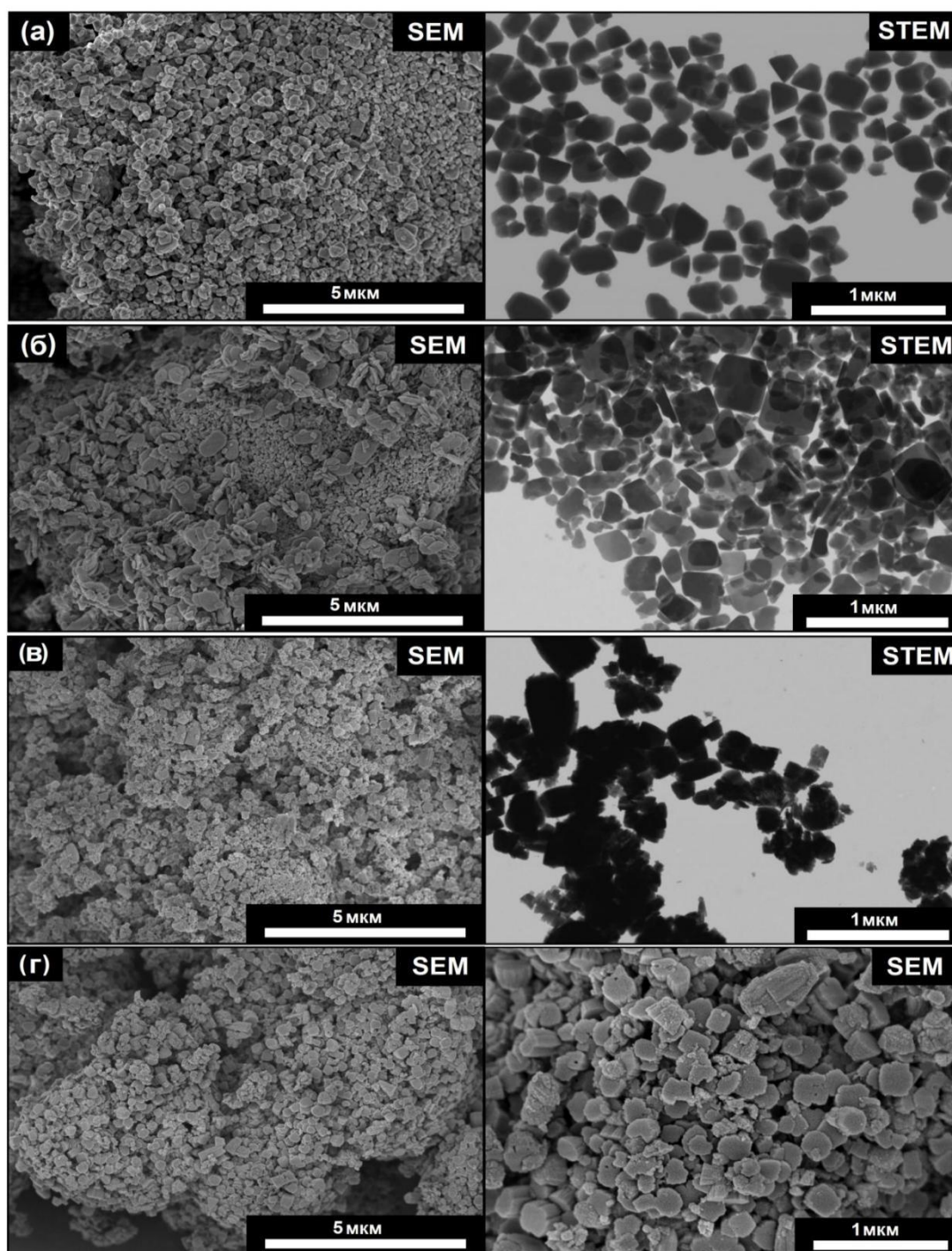


Рисунок 3.17 – Снимки СЭМ (SEM) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии STEM образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-0.1; (б) – образец SAPO-11-0.2; (в) – образец SAPO-11-0.3; (г) – образец SAPO-11-0.4

Дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к формированию крупных сферических агрегатов иерархической структуры диаметром порядка 3–

5 мкм. Детальное рассмотрение этих сфер показывает, что они сформированы плотно упакованными наноконусами (200–400 нм), которые ориентированы вершинами к геометрическому центру структуры. Полученные методом СЭМ результаты позволяют заключить, что варьирование отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном реакционном геле выступает эффективным методом управления морфологией SAPO-11. Данный метод дает возможность направленно переходить от отдельных нанокристаллов к сложноорганизованным иерархическим наноразмерным структурам.

Различная морфология кристаллов неизбежно предполагает разную ориентацию и длину внутренних 1D-10R каналов, что напрямую влияет на диффузионные свойства молекулярного сита. Для выяснения ориентации 1D-10R каналов в образцах с различной морфологией были применены методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и анализа картин быстрого преобразования Фурье (БПФ) (Рисунок 3.18). Для образца SAPO-11(0.1) (усеченные конусы) анализ БПФ показал дифракционную картину, типичную для монокристалла. Определенное межплоскостное расстояние $d=1.32$ нм соответствует плоскости (100) (теоретическое $d=1.34$ нм). Данный факт указывает на то, что одномерные каналы ориентированы вдоль оси конуса. Изображения ПЭМ (Рисунок 3.18) подтверждают это, демонстрируя входные отверстия каналов (устья каналов) на основании конуса. Следовательно, длина диффузионного пути в данном образце эквивалентна длине конуса и составляет ~ 200 нм. Аналогичный анализ для SAPO-11(0.2) (плоские призмы) также выявил доминирование грани (100) на основной (наиболее развитой) поверхности кристалла. Это означает, что 1D-10R каналы в этих кристаллах направлены вдоль самой тонкой оси призмы. Таким образом, длина каналов (диффузионный путь) в данном образце минимальна и составляет менее 100 нм (соответствует толщине пластины). В отличие от них, анализ кристалла кубического габитуса из иерархического образца SAPO-11(0.3) показал иную ориентацию. Межплоскостное расстояние $d=0.942$ нм на боковых гранях соответствует плоскости (010) ($d=0.935$ нм).

Данное кристаллографическое направление является классической ориентацией для SAPO-11, где каналы проходят вдоль длинной оси призмы (~300 нм).

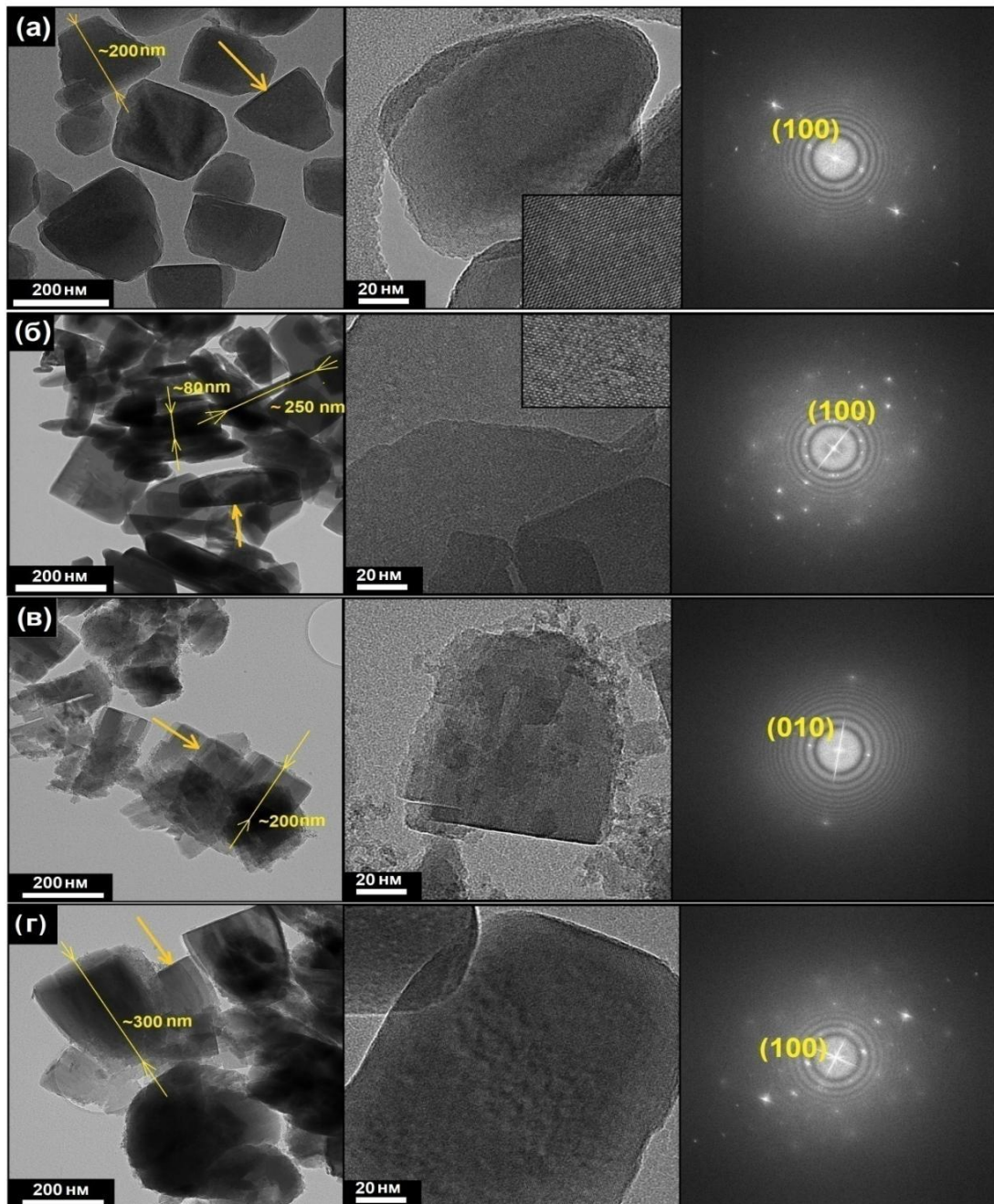


Рисунок 3.18 – ПЭМ-изображения и соответствующие дифракционные картины электронов (SAED) образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-0.1; (б) – образец SAPO-11-0.2; (в) – образец SAPO-11-0.3; (г) – образец SAPO-11-0.4

Иерархическая структура образца SAPO-11(0.4) сформирована из сросшихся конусообразных кристаллов. Для данного образца зафиксирована та же кристаллографическая ориентация, что и для образца SAPO-11(0.1): межплоскостное расстояние составило $d = 1,32$ нм (соответствует плоскости (100)). Данный факт служит прямым доказательством того, что система микропор сохраняет свою направленность вдоль продольных осей индивидуальных конусов, выступающих структурными единицами макроагрегата.

Таким образом, по полученным результатам (схематически обобщенным на рисунке 3.19) можно сделать вывод, что изменение количества кремния в исходном геле – это рабочий и довольно эффективный способ реализации принципов «инженерии кристаллов» применительно к SAPO-11. Такой подход дает возможность управлять не только морфологией кристаллов (переходя от 3D-призм и 2D-пластин к сложным иерархическим структурам), но и, что принципиально важно, контролировать длину диффузионного пути в одномерных каналах. В конечном итоге, указанный фактор позволяет напрямую влиять на диффузионные свойства синтезируемых материалов.

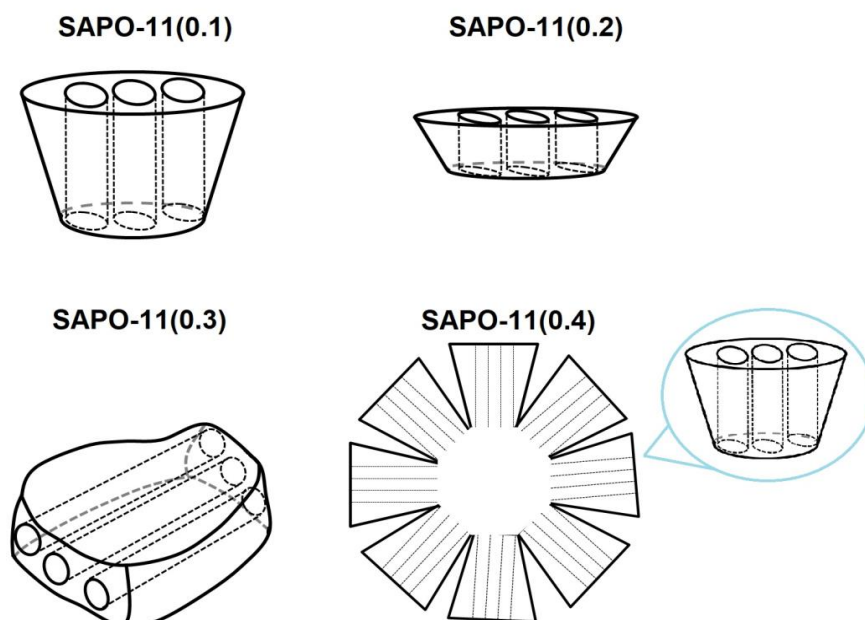


Рисунок 3.19 – Схема расположения внутрикристаллических каналов в образцах SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Анализ, проведенный методами ПЭМ и дифракции электронов в выбранной области (SAED), позволил охарактеризовать геометрию поровых каналов 1D-10R в синтезированных образцах и выявил существенные различия в их протяженности. Установлено, что длина каналов напрямую зависит от типа кристаллической морфологии: от ~100 нм в конусообразных частицах SAPO-11(0.1) до ~300 нм в призматических кристаллах SAPO-11(0.3), при этом плоские призмы SAPO-11(0.2) занимают промежуточное положение (~200 нм). Для иерархических агрегатов SAPO-11(0.4) характерна принципиально иная структура: входные устья каналов распределены по всей внешней поверхности сфер. Такая топология существенно повышает доступность активных центров, уменьшая диффузионные ограничения. Возможность управлять формой кристаллов на нано- и мезоуровне позволяет эффективнее настраивать свойства катализаторов, особенно для тех процессов, где скорость реакции зависит от скорости диффузии реагентов внутрь пор.

Пористую структуру синтезированных образцов SAPO-11 исследовали методом адсорбции-десорбции азота. Данные об изотермах и распределении пор приведены на рисунке 3.20, а основные параметры пористости сведены в таблицу 3.10. Изотермы для всех полученных материалов относятся к IV типу и имеют петлю гистерезиса, что подтверждает наличие иерархической микро-мезопористой структуры. Для всех образцов характерно распределение пор по размерам в диапазоне от 2 до 50 нм. Стоит учесть, что пик в области ~2 нм, видимый на графиках, является не реальной особенностью материала, а погрешностью, вызванной эффектом «растяжения» азота при низких давлениях, что также отмечается в работе [117].

Текстурные показатели нелинейно зависят от содержания кремния в исходном реакционном геле. Рост отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.3 увеличивает удельную ($S_{\text{БЭТ}}$) и внешнюю ($S_{\text{ВН}}$) поверхность, что связано с уменьшением размера первичных кристаллов. Однако при дальнейшем повышении отношения до 0.4 значения $S_{\text{БЭТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ заметно снижаются, что объясняется двумя причинами: 1) снижением кристалличности, которое ведет к формированию аморфной

силикоалюмофосфатной фазы и уменьшению объема микропор; 2) изменением морфологии и образованием более крупных кристаллических сростков, что снижает доступную внешнюю поверхность. Наибольший объем мезопор, наблюдаемый у образца SAPO-11(0.4), связан с формированием его специфической вторичной пористой структуры в виде иерархических агрегатов, состоящих из сростков конических кристаллов (200-400 нм).

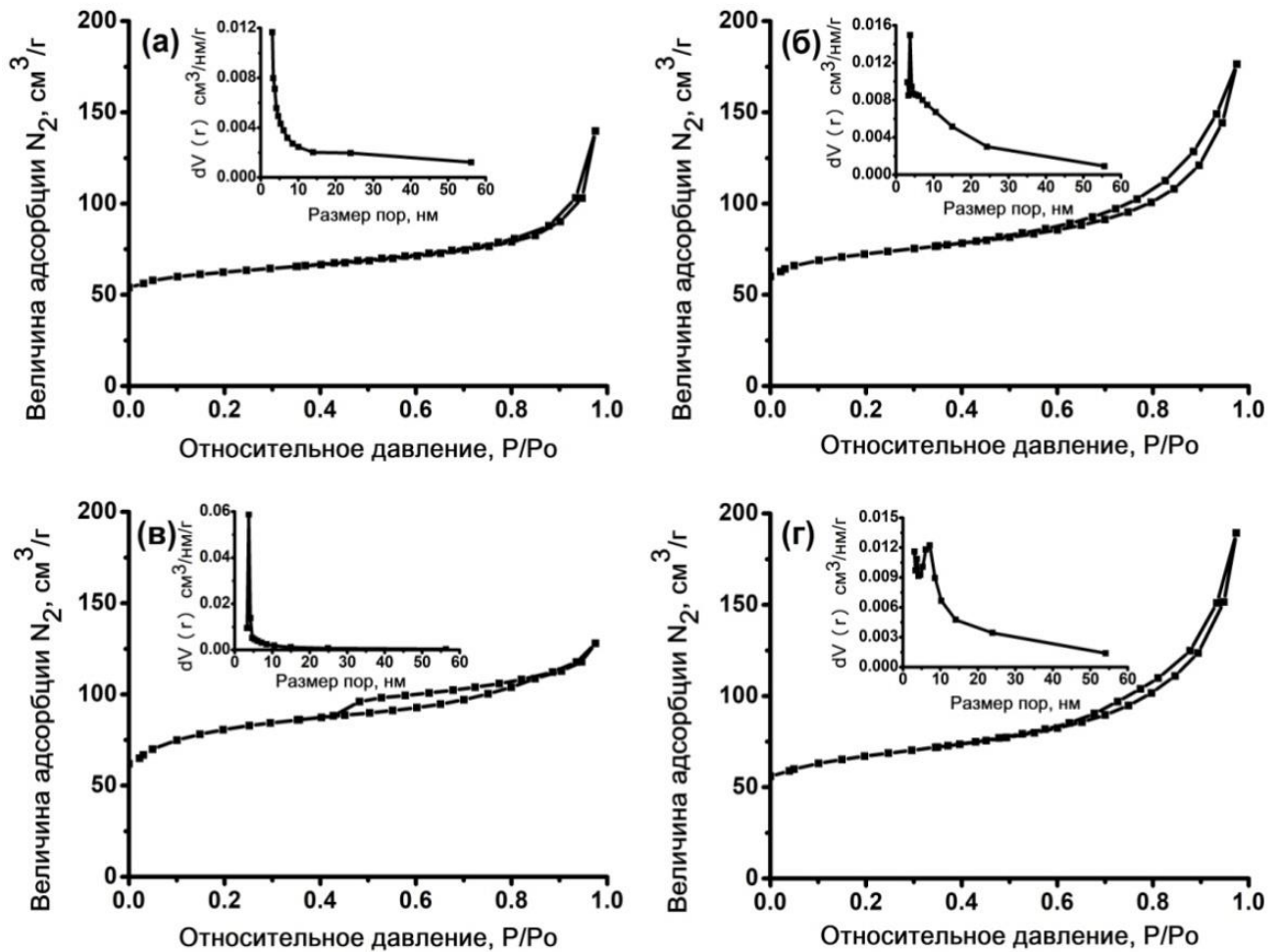


Рисунок 3.20 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру образцов SAPO-11 синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-0.1; (б) – образец SAPO-11-0.2; (в) – образец SAPO-11-0.3; (г) – образец SAPO-11-0.4

Таблица 3.10 – Характеристики пористой структуры SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВН}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{м}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{м}^3/\text{г}$
SAPO-11(0.1)	223	43	0.10	0.12
SAPO-11(0.2)	225	67	0.08	0.19
SAPO-11(0.3)	283	118	0.06	0.14
SAPO-11(0.4)	232	87	0.05	0.24

Условные обозначения:

$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера

$S_{\text{ВН}}$ – внешняя удельная поверхность

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

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

Хорошо известно, что каталитические свойства материалов SAPO-n, в частности сила и концентрация БКЦ, определяются механизмом внедрения кремния (Si) в алюмофосфатный каркас [107]. Установленными механизмами являются SM2 и SM2+SM3. Механизм SM2 приводит к образованию «изолированных» атомов кремния в окружении $\text{Si}(0\text{Si}, 4\text{Al})$, что создает максимальное количество БКЦ. Напротив, сочетание механизмов SM2+SM3 приводит к формированию «кремниевых островков», где атомы Si в ядре (с окружением $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$) не создают кислотности, а БКЦ образуются только на границах этих островков (в таких окружениях, как $\text{Si}(4-n\text{Si}, n\text{Al})$, где $n \geq 1$) [20, 107].

Для исследования локального окружения атомов кремния был применен метод ЯМР ВМУ ^{29}Si (Рисунок 3.21, Таблица 3.11). Все образцы демонстрируют широкий резонанс в диапазоне от -85 до -112 м.д., указывая на гетерогенное распределение окружений Si. Спектры были деконволюированы на шесть гауссовых сигналов. Сигналы при -91, -97, -102, -106 и -112 м.д. отнесены к атомам кремния в окружениях $\text{Si}(0\text{Si}, 4\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ и $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$ соответственно [28, 72]. Дополнительный сигнал при -85 м.д. обычно приписывают атомам кремния в аморфных алюмосиликатных фрагментах [28, 72].

Анализ интенсивностей (Таблица 3.11) выявил прямую корреляцию между составом геля и механизмом внедрения Si. При низком содержании Si (SAPO-11(0.1)) наблюдается наибольшая суммарная интенсивность сигналов в диапазоне

от -85 до -106 м.д. Данный факт указывает на доминирование механизма SM2 (пик при -91 м.д.) и формирование преимущественно мелких силикатных островков. Вероятно, при низкой концентрации исходные частицы SiO_2 эффективно деполимеризуются и внедряются в решетку в виде изолированных атомов. С ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается смещение распределения в сторону более экранированных сигналов (от -102 до -112 м.д.). При SAPO-11(0.4) доминируют сигналы, соответствующие крупным силикатным островкам ($\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al}) - \text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$), что однозначно свидетельствует о преобладании механизма внедрения SM2+SM3 [118].

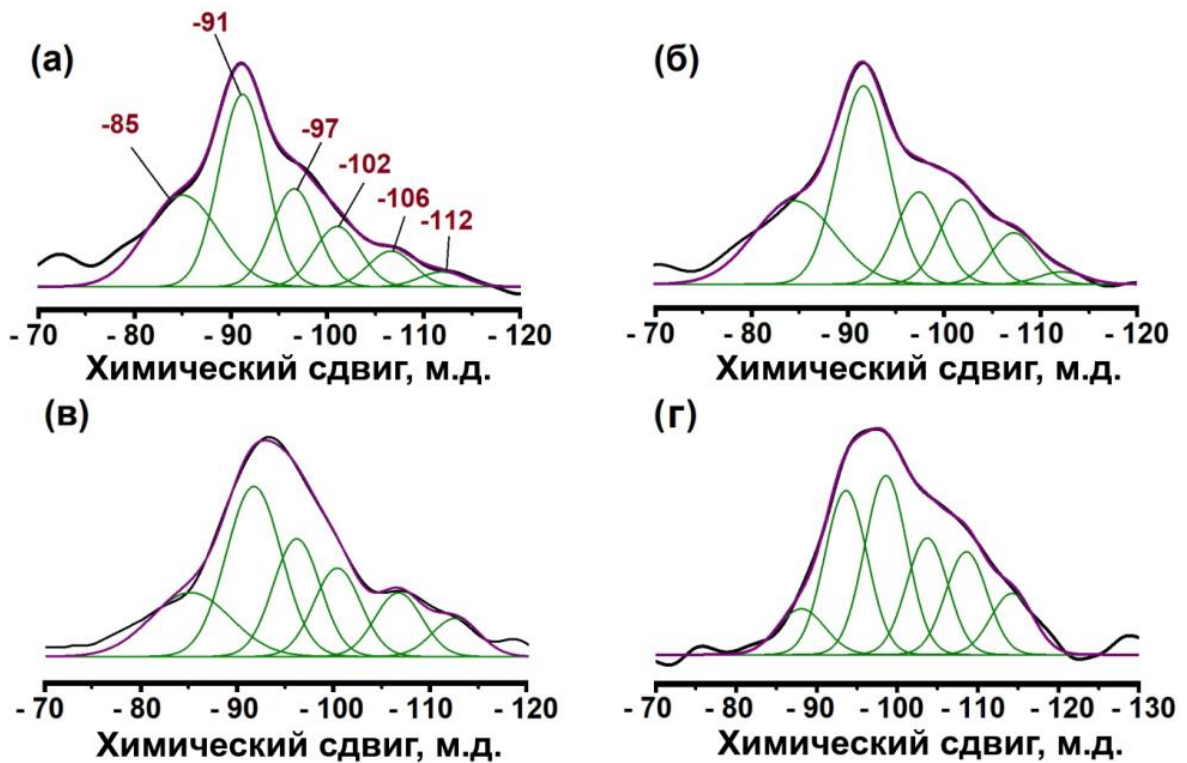


Рисунок 3.21 – Спектры ВМУ ЯМР ^{29}Si для образцов SAPO-11 синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11(0.1); (б) – образец SAPO-11(0.2); (в) – образец SAPO-11(0.3); (г) – образец SAPO-11(0.4)

Таблица 3.11 – Результаты разложения спектров ЯМР ВМУ ^{29}Si для SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Разложение (%)					
	-85 м.д.	Si (0Si, 4Al) - 91 м.д.	Si (1Si, 3Al) -97 м.д.	Si (2Si, 2Al) -102 м.д.	Si (3Si, 1Al), -107 м.д.	Si (4Si, 0Al), -112 м.д.
SAPO-11(0.1)	26	37	19	10	6	2
SAPO-11(0.2)	24	36	15	13	9	3
SAPO-11(0.3)	17	32	19	14	11	7
SAPO-11(0.4)	7	24	26	17	16	10

Кислотные свойства синтезированных образцов, были исследованы методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) (Рисунок 3.22, таблица 3.12). ИК-спектры адсорбированного пиридина демонстрируют характерные полосы поглощения (п.п.) при 1545 см^{-1} (пиридиный-ион на БКЦ) и 1455 см^{-1} (координационно-связанный пиридин на ЛКЦ). Полоса при 1490 см^{-1} обусловлена вкладом обоих типов центров [119].

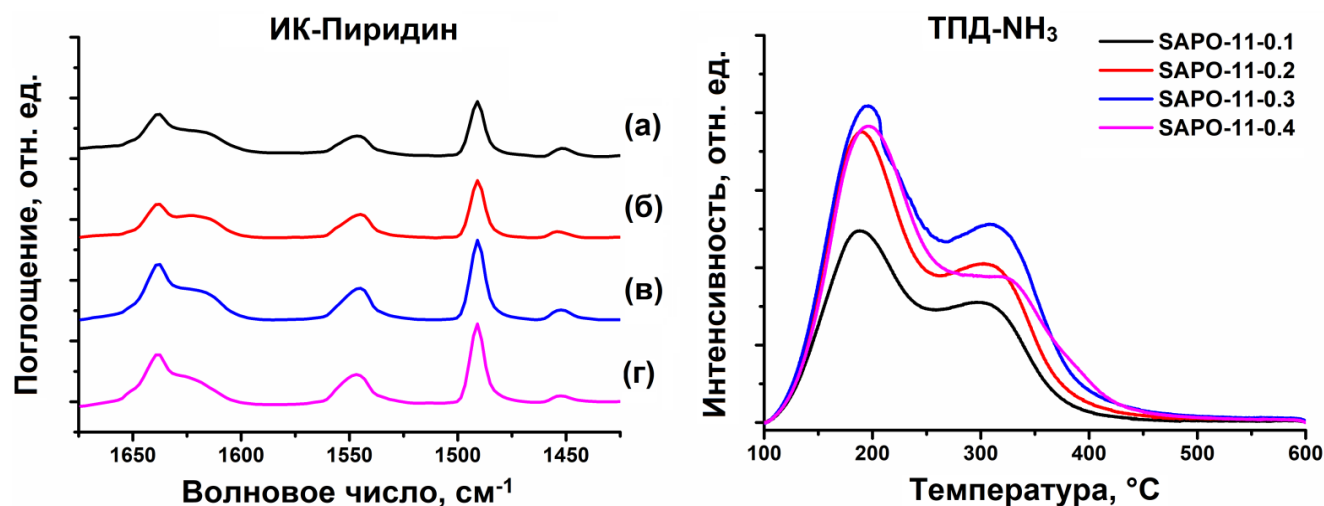


Рисунок 3.22 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-11 после десорбции при $150\text{ }^\circ\text{C}$ и профили ТПД- NH_3 : (а) – образец SAPO-11(0.1); (б) – образец SAPO-11(0.2); (в) – образец SAPO-11(0.3); (г) – образец SAPO-11(0.4)

Таблица 3.12 – Кислотные свойства носителей SAPO-11 (ТПД-NH₃, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина)

Образец	Концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH ₃ , мкмоль/г			Концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, мкмоль/г	
	Слабые ^а	Умеренные ^б	Сильные ^в	БКЦ	ЛКЦ
SAPO-11(0.1)	131	128	7	85	17
SAPO-11(0.2)	219	176	18	104	11
SAPO-11(0.3)	249	201	30	147	18
SAPO-11(0.4)	234	180	33	144	13

Условные обозначения:

а – 100–250 °С: количество десорбированного аммиака на слабых кислотных центрах

б – 250–400 °С: количество десорбированного аммиака на умеренных кислотных центрах

в – 400–600 °С: количество десорбированного аммиака на сильных кислотных центрах

Количественный анализ (Таблица 3.12) показывает зависимость кислотности от содержания кремния. Концентрация БКЦ и ЛКЦ возрастает с увеличением соотношения SiO₂/Al₂O₃, достигая максимума при значении 0.3. Дальнейшее повышение содержания Si (до 0.4) приводит к снижению концентрации кислотных центров. Эти результаты полностью согласуются с данными ЯМР ВМУ ²⁹Si и РФА. Первоначальный рост кислотности (до 0.3) обусловлен увеличением числа изолированных атомов Si (механизм SM2). Последующее снижение (при 0.4) объясняется двумя факторами, упомянутыми ранее: (1) преобладанием механизма SM2+SM3 (формирование «силикатных островков», где лишь малая часть Si генерирует кислотность) и (2) снижением кристалличности образца (формирование аморфной фазы, лишенной кислотных центров).

Результаты ТПД-NH₃ (Таблица 3.12) хорошо коррелируют с данными ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, также подтверждая, что максимальная общая кислотность достигается при соотношении SiO₂/Al₂O₃ = 0.3. Таким образом, увеличение содержания кремния в реакционных гелях свыше 0.3 неэффективно для дальнейшего повышения концентрации кислотных центров в структуре SAPO-11.

3.4 Синтез SAPO-11 из реакционных гелей при различном соотношении H_2O/Al_2O_3

Приведенные ниже результаты описаны в [120].

Известно, что соотношение H_2O/Al_2O_3 в реакционных гелях является ключевым параметром, определяющим концентрацию системы и, как следствие, от которого сильно зависит кинетика кристаллизации и конечный размер кристаллов микропористых материалов семейства SAPO-n [121, 122]. Анализ литературы показывает, что синтез $AlPO_4$ -11 и SAPO-11 (топология AEL) обычно проводится при значениях H_2O/Al_2O_3 в диапазоне 40–50. Однако существуют сообщения о успешной кристаллизации этих фаз при значительно более низких значениях H_2O/Al_2O_3 , включая такие методы, как «превращение сухого геля» (dry gel conversion, DGC), которые минимизируют содержание воды [123, 124]. Основываясь на фундаментальной зависимости между концентрацией реакционной смеси, скоростью зародышеобразования и ростом кристаллов [125], мы предполагаем, что намеренное снижение отношения H_2O/Al_2O_3 (т. е. повышение концентрации) в сочетании с использованием источников кремния с размером частиц ~ 4 нм может служить эффективной и технологически простой стратегией регулирования размера кристаллов SAPO-11.

В связи с этим, в рамках данного раздела было проведено исследование кристаллизации реакционных гелей следующего мольного состава: $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 0.1SiO_2 \cdot 1.0DIPA \cdot xH_2O$, где значение x варьировалось в диапазоне от 20 до 40. Таким образом, исследуемые мольные соотношения H_2O/Al_2O_3 составляли 40, 30 и 20. Снижение соотношения H_2O/Al_2O_3 ниже 20 не рассматривалось, поскольку при этом образуются высоковязкие гели, для которых крайне сложно обеспечить гомогенность состава и эффективность перемешивания. Низкая гомогенность плотных гелей может создать существенные технологические трудности при последующем масштабировании процесса синтеза. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 было зафиксировано на уровне 0.1, так как, согласно полученным ранее данным, при этом значении не происходит

формирования сростков, что позволяет более точно изучить изменение размера кристаллов и их морфологии в зависимости от степени разбавления системы ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

На рисунке 3.23 приведены рентгенограммы синтезированных образцов SAPO-11 при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Видно, все полученные образцы демонстрируют высокую фазовую чистоту и соответствуют структуре AEL. Рассчитанная кристалличность для всех образцов превышает 91 % (Таблица 3.13), что подтверждает успешное формирование целевой структуры SAPO-11 в широком диапазоне соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

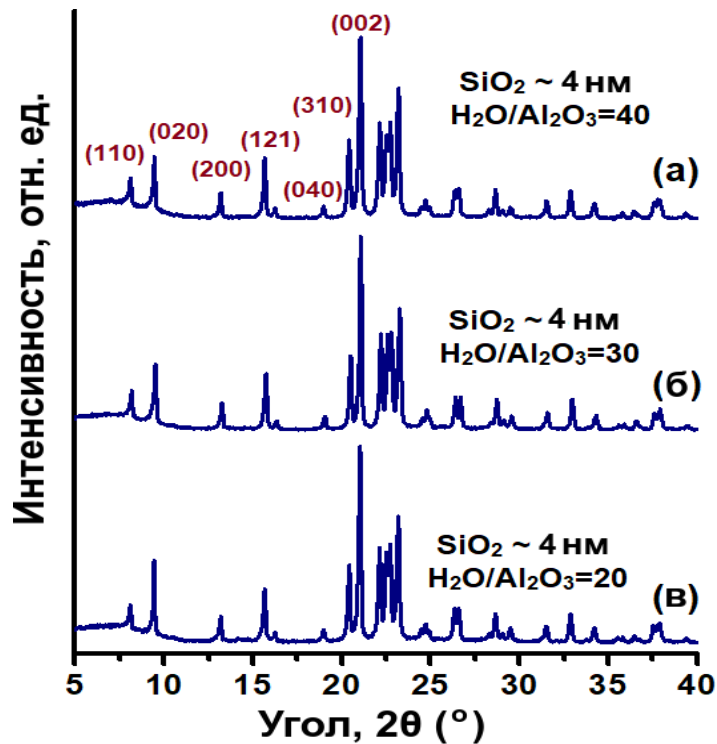


Рисунок 3.23 – Рентгенограммы молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

(а) – SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – SAPO-11-(4 нм)-20

На рисунке 3.24 представлена морфология и размер кристаллов синтезированных образцов SAPO-11, полученные с помощью СЭМ, а на рисунке

3.25 приведены изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

Таблица 3.13 – Фазовый и химический состав молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных соотношений H_2O/Al_2O_3 .

Образец	Химический состав $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$	Фазовый состав	СК, %
SAPO-11-(4 нм)-40	1.00•0.95•0.07	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-30	1.00•0.96•0.07	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-20	1.00•0.95•0.08	AEL	91

Условные обозначения: СК – степень кристалличности

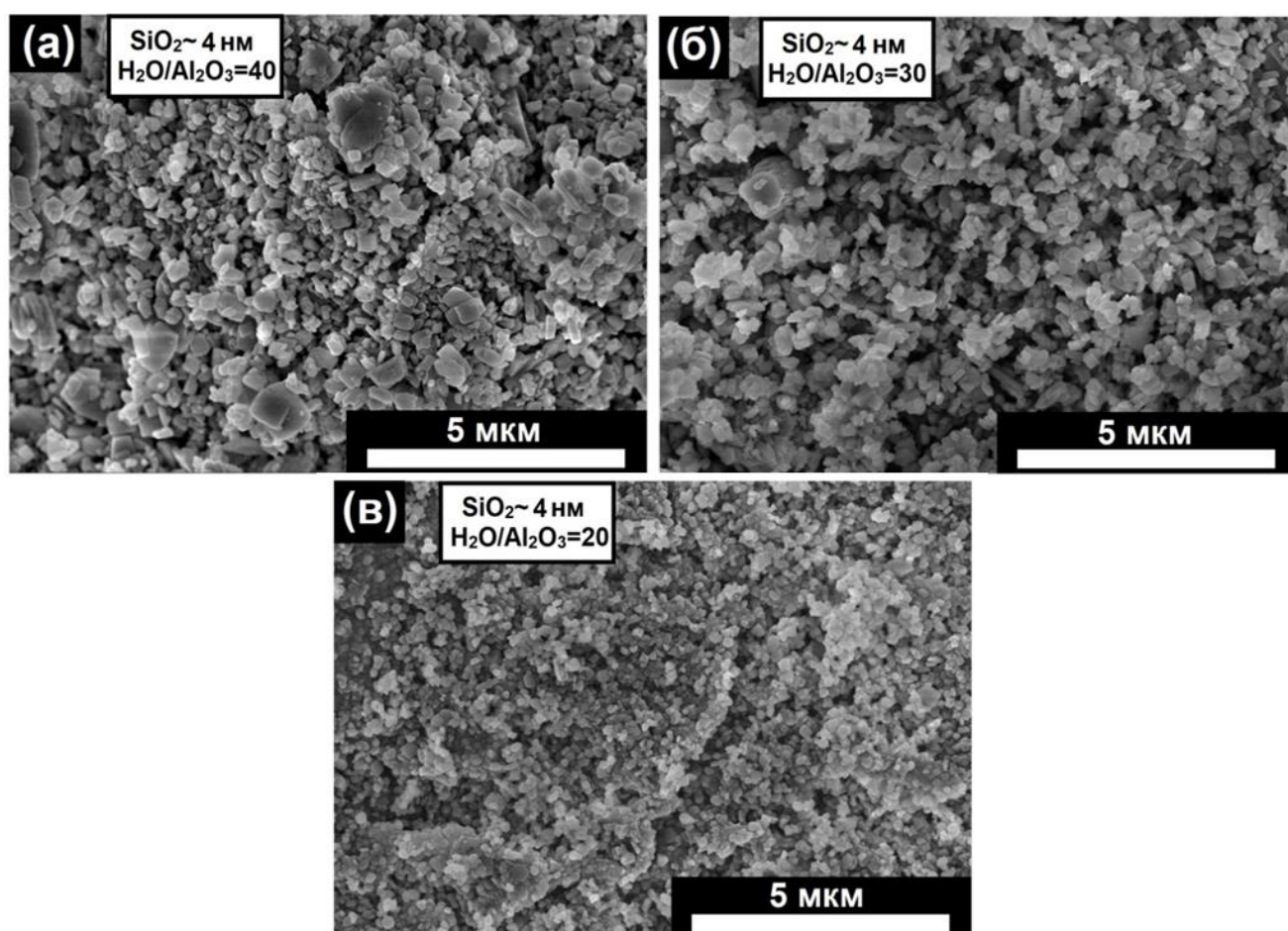


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных соотношений H_2O/Al_2O_3 :

(а) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-20

Образец SAPO-11-(4 нм)-40 характеризуется кристаллами в виде усеченных конусов размером 200–300 нм. Для образца SAPO-11-(4 нм)-30 наблюдаются кристаллы размером от 100–200 нм, дальнейшее уменьшение соотношения H_2O/Al_2O_3 до 20 приводит к формированию кристаллов размером менее 100 нм. Важно отметить, что независимо от концентрации реакционного геля все образцы характеризуются кристаллами в виде усеченных конусов.

Уменьшение размера кристаллов объясняется повышением концентрации реакционного геля. Согласно современным представлениям о кинетике кристаллизации микропористых материалов [126], более высокая концентрация геля способствует более высокой скорости зародышеобразования (формирования ядер) относительно скорости роста существующих кристаллов, что в конечном итоге приводит к образованию большего количества более мелких кристаллов.

Данные ПЭМ ВР (Рисунок 3.25) подтверждают эту тенденцию и дают детальное представление о морфологии кристаллов. Видно, что снижение отношения H_2O/Al_2O_3 с 40 до 20 (Рисунок 3.25 а-в) приводит к уменьшению среднего размера кристаллов с 300 нм до ~100 нм, при этом морфология усеченного конуса также сохраняется. Примечательно, что такая специфическая морфология ранее не описывалась для SAPO-11.

Для более комплексной количественной оценки влияния отношения H_2O/Al_2O_3 на распределение кристаллов по размерам был использован метод динамического рассеяния света (DLS). Полученные распределения частиц SAPO-11 по размерам (Рисунок 3.26) хорошо согласуются с данными СЭМ и ПЭМ ВР. Снижение отношения H_2O/Al_2O_3 закономерно приводит к уменьшению среднего гидродинамического диаметра кристаллов. В частности, для образца SAPO-11-(4 нм)-20, полученного из мелкодисперсного прекурсора ($H_2O/Al_2O_3=20$), распределение частиц по размерам лежит в диапазоне 50–150 нм с максимумом около 80 нм.

Полученные результаты подтверждают, что кристаллы SAPO-11 размером ≤ 100 нм можно получить также за счет варьирования отношения H_2O/Al_2O_3 , а не только за счет подбора источников кремния или темплатов. Этот подход

позволяет отказаться от применения дорогостоящих модификаторов роста и затравочных материалов. Предложенный метод синтеза отличается простотой, экономичностью и экологичностью, что открывает возможность получения активных каталитических материалов SAPO-11 с заданными свойствами.

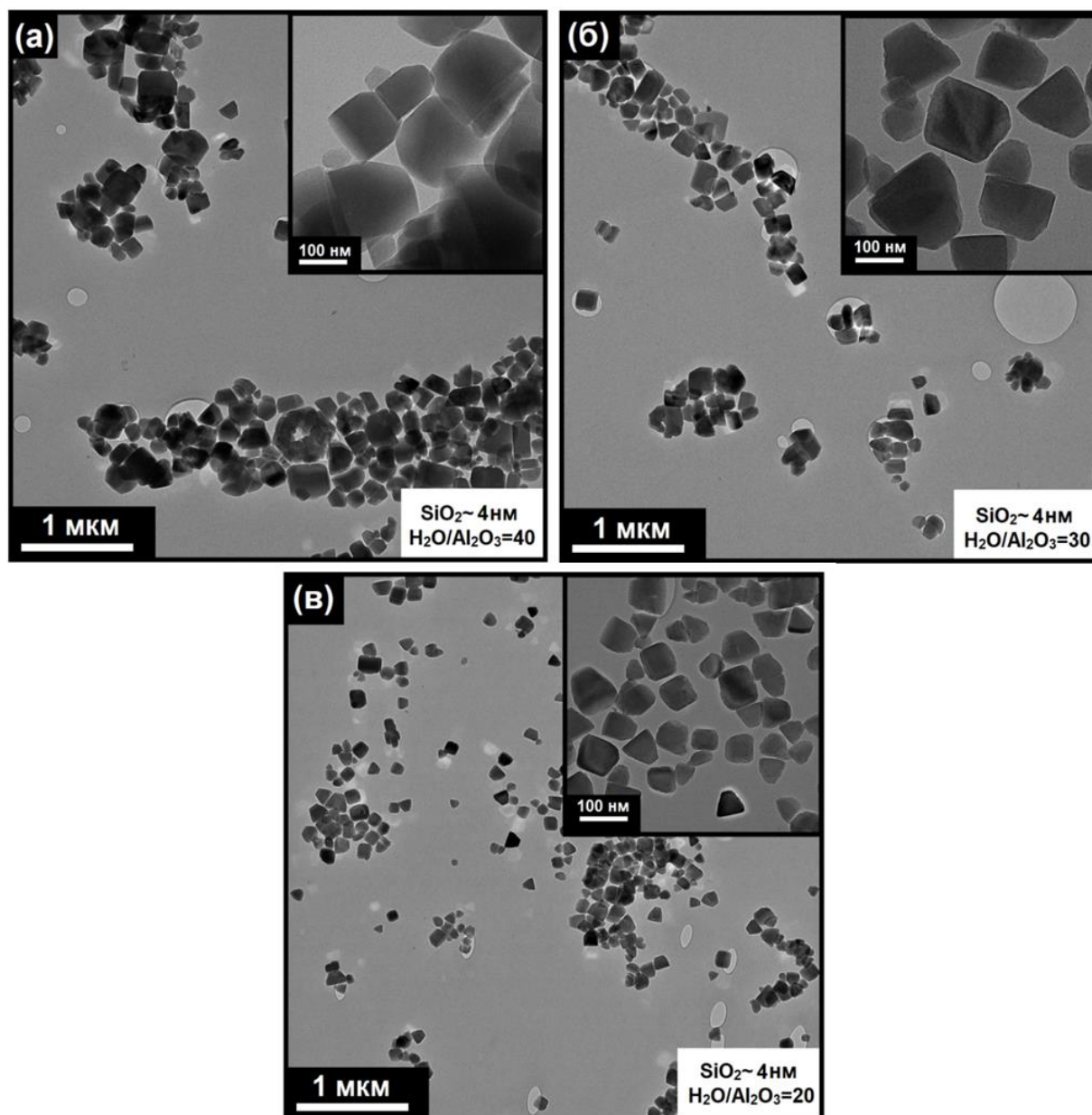


Рисунок 3.25 – Снимки ПЭМ ВР молекулярных сит SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-20

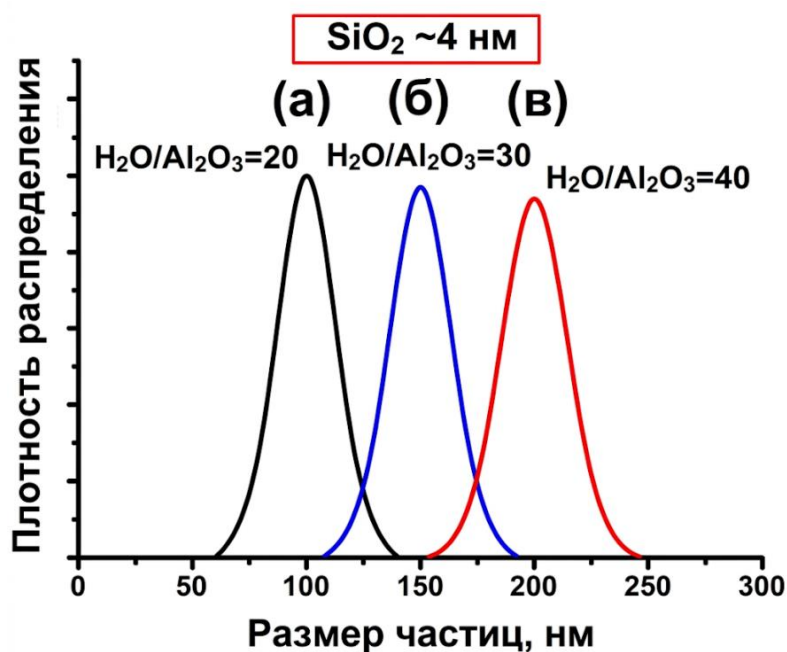


Рисунок 3.26 – Распределение частиц SAPO-11 по размерам для образцов, синтезированных при различных соотношениях H_2O/Al_2O_3 : (а) – SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – SAPO-11-(4 нм)-20

Молекулярное сито SAPO-11 обладает одномерной системой каналов, сформированной 10-членными кольцами (1D-10R). Доступ к этим узким каналам возможен только через кристаллографическую грань (100) [127]. Такое пространственное расположение пористой структуры само по себе делает каталитические и адсорбционные свойства таких материалов сильно зависимыми от морфологии кристаллов. В частности, при использовании кристаллов с высоким аспектным отношением (т. е. отношением длины кристалла к его эффективному диаметру) могут возникать дополнительные диффузионные ограничения. Это может привести к увеличению времени пребывания реакционноспособных промежуточных соединений внутри каналов 10R, что способствует протеканию вторичных реакций гидрокрекинга и, как следствие, снижает селективность по отношению к целевым продуктам изомеризации.

На рисунке 3.27 представлены изображения ПЭМ и результаты БПФ различных образцов SAPO-11 с разным размером кристаллов.

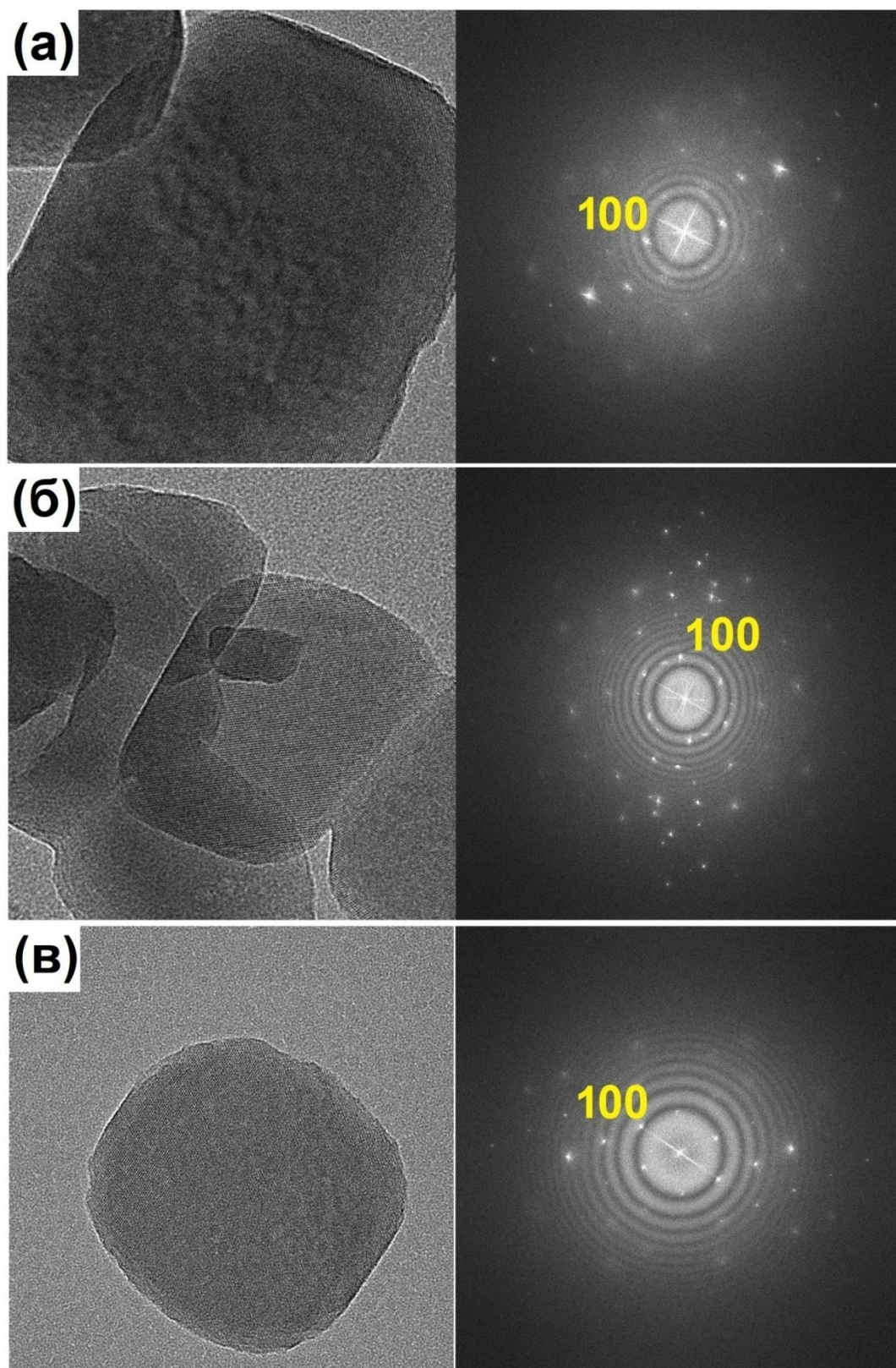


Рисунок 3.27 – ПЭМ-изображения и результаты БПФ для образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-20

БПФ-анализ показывает, что наноразмерный образец SAPO-11-(4 нм)-20, имеющий морфологию усеченного конуса, демонстрирует дифракционную картину, характерную для монокристаллической структуры. Измеренное межплоскостное расстояние $d = 1.32$ нм близко к теоретическому значению для плоскости (100) ($d = 1.33$ нм) это, предполагает, что одномерные каналы 10R ориентированы вдоль оси усеченного конуса. Изображения ПЭМ (Рисунок 3.27) дополнительно показывают входные отверстия канальных пор, локализованные у основания конуса. Аналогичные результаты БПФ были получены для образца SAPO-11-(4 нм)-30 и SAPO-11-(4 нм)-40, обладающего схожей морфологией кристаллов.

На рисунке 3.28 представлены упрощенные схематические изображения морфологии кристаллов SAPO-11 с различной пространственной ориентацией поровых каналов относительно объема кристаллической решетки, основанные на анализе данных ПЭМ с дифракцией электронов в выбранной области (SAED).

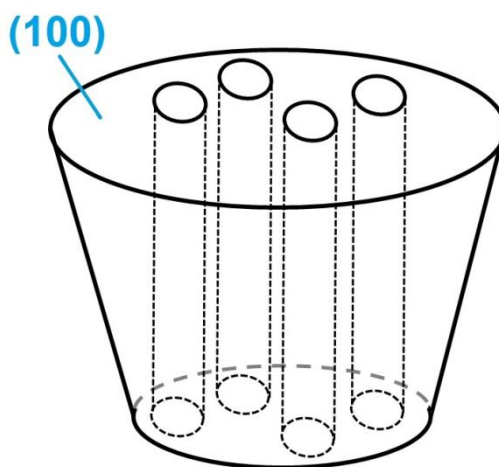


Рисунок 3.28 – Схематическая иллюстрация локализации пор внутри объема кристалла SAPO-11, для образцов серии SAPO-11-(4 нм)-х

Как уже отмечалось ранее, кислотные свойства молекулярных сит типа SAPO-n сильно зависят от механизма внедрения кремния в алюмофосфатный каркас, так называемыми механизмами (SM) [107]. На рисунке 3.29 представлены

спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si и ^{27}Al синтезированных образцов SAPO-11, полученных при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты деконволюции спектров на отдельные составляющие обобщены в таблице 3.14. Для всех образцов в диапазоне от -85 до -150 м.д. наблюдается широкий резонансный сигнал, соответствующий различным координационным окружениям кремния в каркасе. Спектры были разложены на шесть компонентов с использованием аппроксимации линиями Гаусса [128].

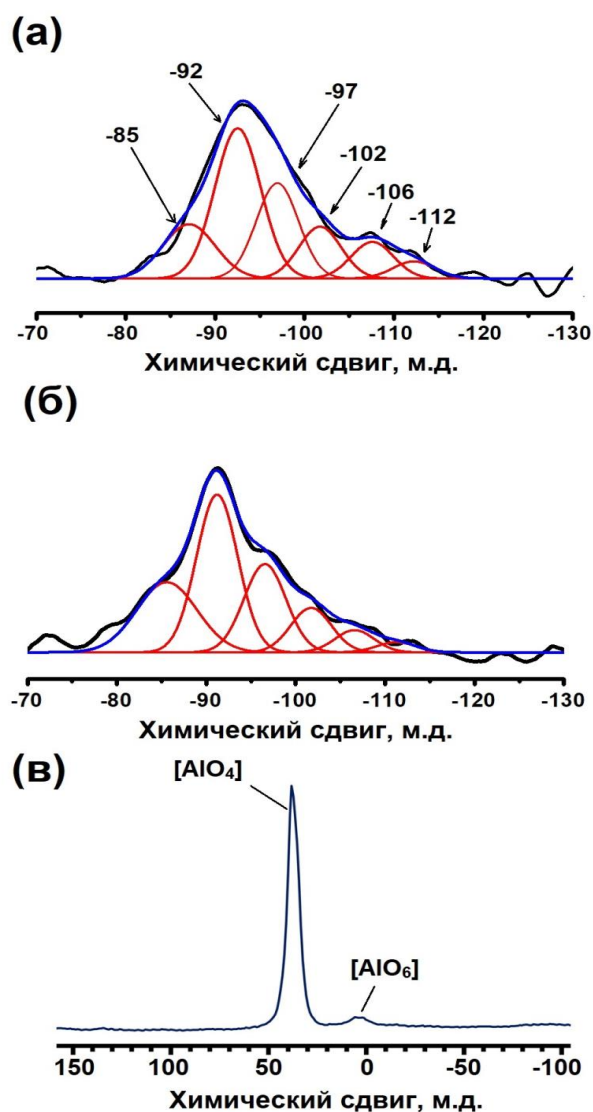


Рисунок 3.29 – Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si и ^{27}Al образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениями $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – спектр ЯМР ВМУ ^{29}Si для SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – спектр ЯМР ВМУ ^{29}Si для SAPO-11-(4 нм)-20; (в) – спектр ЯМР ВМУ ^{27}Al для SAPO-11-(4 нм)-40

Отдельные пики наблюдались при следующих значениях химических сдвигов, которые могут быть отнесены к различным координационным окружениям кремния $\text{Si}(4-n\text{Si}, n\text{Al})$: – 92 м.д. – $\text{Si}(0\text{Si}, 4\text{Al})$, – 97 м.д. – $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Al})$, – 102 м.д. – $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{Al})$, – 106 м.д. – $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ и – 112 м.д. – $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$. Сигнал при – 85 м.д. было отнесено к алюмосиликатоподобным островкам [72, 107, 108, 127, 128].

Таблица 3.14 – Результаты деконволюции ЯМР ВМУ спектров ^{29}Si для SAPO-11, синтезированных с использованием различных соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Деконволюция (%)					
	-86 м.д.	Si (0Si, 4Al) - 91 м.д.	Si (1Si, 3Al) -97 м.д.	Si (2Si, 2Al) -102 м.д.	Si (3Si, 1Al), -107 м.д.	Si (4Si, 0Al), -112 м.д.
SAPO-11- (4 нм)-40	15	38	23	12	8	4
SAPO-11- (4 нм)-30	27	34	19	12	6	2
SAPO-11- (4 нм)-20	24	37	22	10	5	2

Спектральный анализ показал, что повышение концентрации реакционного геля приводит к незначительному снижению размера силикатных островков в структуре SAPO-11. О данном факте свидетельствует увеличение относительной интенсивности сигналов, соответствующих переходным окружениям $\text{Si}(4-n\text{Si}, n\text{Al})$ (где $n \geq 1$). Образец SAPO-11-(4 нм)-20 демонстрирует самую высокую интенсивность сигналов в диапазоне от –91 до –106 м.д.

Эти результаты можно объяснить повышенным содержанием источника кремния в более концентрированных реакционных гелях, что способствует более эффективному его внедрению в алюмофосфатный каркас.

Следует отметить, что твердотельная спектроскопия ЯМР высокого разрешения (ЯМР ВМУ ^{29}Si) имеет ограниченную чувствительность при исследовании локального окружения кремния в SAPO-11 из-за обычно низкого содержания кремния в каркасе (как правило, $\leq 7\%$) и низкой природной

распространенности изотопа ^{29}Si (~4,7 %). Поэтому для получения более детального представления о механизме внедрения кремния (SM) в каркас SAPO-11 были дополнительно проведены измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

На рисунке 3.30 представлены РФЭС-спектры Si 2p и Al 2p, записанные для образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Анализ спектров Si 2p выявил два различных химических состояния кремния, соответствующих разным координационным окружениям в каркасе. Пик при энергии связи 102.6 ± 0.1 эВ отнесен к атомам кремния в силикатных островках ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), который внедрен по механизму SM2+SM3. Второе состояние, характеризующееся пиком при 101.4 ± 0.1 эВ, соответствует кремнию в алюмосиликатоподобных окружениях ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$), внедренному по механизму SM2 [129, 130].

Анализ интенсивностей пиков показал, что образцы SAPO-11-(4 нм)-20 и SAPO-11-(4 нм)-40 характеризуются близким содержанием кремния в форме $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, что указывает на преимущественное изолированное внедрение кремния по механизму SM2 на поверхности SAPO-11.

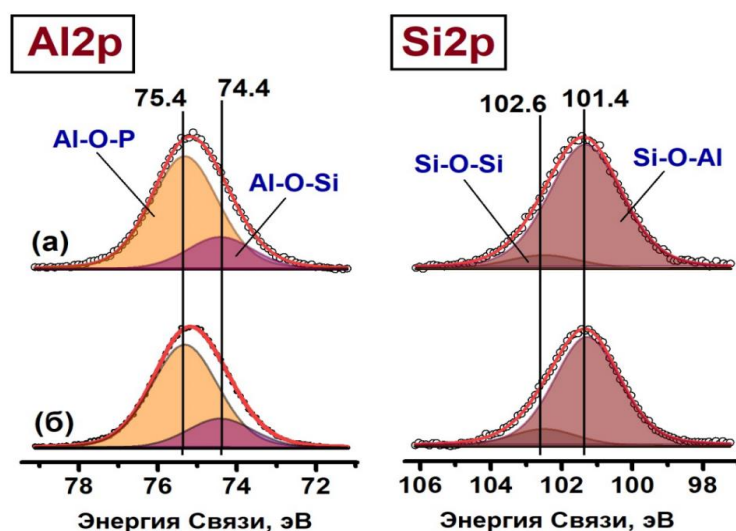


Рисунок 3.30 – РФЭС-спектры Al 2p и Si 2p для SAPO-11, синтезированного при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-20

Спектры Al 2p (Рисунок 3.30) были проанализированы аналогичным образом. Наблюдались два основных пика при энергиях связи 75.4 ± 0.1 эВ и 74.4 ± 0.1 эВ. Первый сигнал, соответствующий более высокой энергии связи, был отнесен к алюминию в алюмофосфатном окружении (Al–O–P) [129, 131, 132], тогда как второй к алюминию в алюмосиликатной области (Al–O–Si и Al–OH–Si) [129, 131, 132]. Относительная доля этих двух состояний варьируется в зависимости от механизма внедрения кремния. Для образцов SAPO-11-(4 нм)-20 и SAPO-11-(4 нм)-40, видно, что доля алюминия связанная с алюмосиликатными фрагментами сопоставимы.

Анализ спектров P 2p высокого разрешения показал, что фосфор присутствует в одном химическом состоянии во всех синтезированных образцах SAPO-11. В качестве примера на рисунке 3.31 представлен спектр P 2p для образца SAPO-11-(4 нм)-20. Деконволюция спектра выявила характерный дублет, состоящий из компонентов P 2p_{3/2} и P 2p_{1/2}, аппроксимированный с фиксированным спин-орбитальным расщеплением 0.84 эВ и теоретическим отношением площадей 2:1. Энергия связи основного пика P 2p_{3/2} составила 134.4 ± 0.1 эВ. Данное значение относится к фосфору в степени окисления +5 (P⁵⁺) в тетраэдрическом кислородном окружении (PO₄) в составе алюмофосфатного каркаса [129, 130]. Отсутствие каких-либо других сигналов фосфора подтверждает его полное и гомогенное вхождение в решетку SAPO-11 без образования примесных фаз фосфатов.

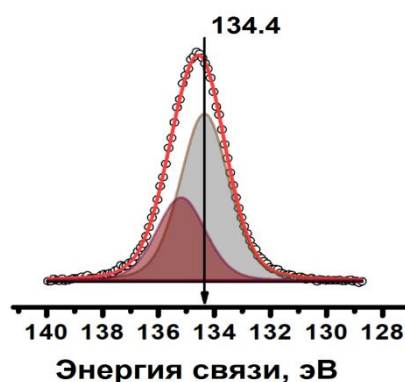


Рисунок 3.31 – РФЭС-спектр P 2p образца SAPO-11-(4 нм)-20

В таблице 3.15 представлены результаты элементного анализа, выполненного методами РФЭС и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Метод РФЭС предоставляет информацию об элементном составе приповерхностного слоя, соответствующего глубине примерно в 10 атомных слоев [133], тогда как РФА отражает объемное (общее) содержание элементов во всем объеме кристалла.

Для сравнения приведены результаты элементного анализа образцов SAPO-11 синтезированных с использованием в качестве источника кремния коммерческого золя SiO₂ Ludox AS-40 с размером частиц ~ 22 нм. Далее данные образцы обозначены как SAPO-11-(22 нм)-x, где x – H₂O/Al₂O₃ принимает значения 40, 30 и 20.

Для образцов SAPO-11-(4 нм)-x содержание кремния в объеме и на поверхности близко. Напротив, для образцов SAPO-11-(22 нм)-x концентрация поверхностного кремния в 2–3 раза превышает его объемное содержание. Это, как было показано ранее, связано с менее эффективным вхождением кремния в каркас при использовании более крупных частиц прекурсора SiO₂.

Таблица 3.15 – Химический состав SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния, определенный методами РФЭС и РФА

Образец	РФА Al ₂ O ₃ •P ₂ O ₅ •SiO ₂	РФЭС Al ₂ O ₃ •P ₂ O ₅ •SiO ₂
SAPO-11-(4 нм)-40	1.00•0.95•0.07	1.00•0.98•0.10
SAPO-11-(4 нм)-30	1.00•0.96•0.07	1.00•0.97•0.11
SAPO-11-(4 нм)-20	1.00•0.95•0.08	1.00•0.97•0.11
SAPO-11-(22 нм)-40	1.00•0.97•0.05	1.00•1.05•0.15
SAPO-11-(22 нм)-30	1.00•0.96•0.05	1.00•1.07•0.16
SAPO-11-(22 нм)-20	1.00•0.98•0.06	1.00•1.06•0.17

Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект обусловлен влиянием размера частиц SiO₂ и концентрации геля на соотношение скоростей зародышеобразования и роста кристаллов. Наша гипотеза состоит в том, что наноразмерные источники кремния (~4 нм) обладают более высокой скоростью

растворения на начальных стадиях кристаллизации. Это приводит к повышенной концентрации растворимых силикатных анионов ($[\text{SiO}_x(\text{OH})_y]_n^-$), что интенсифицирует вхождение кремния в каркас SAPO-11 и одновременно замедляет рост кристаллов. Такое замедление происходит потому, что кремний, являясь гетероатомом в алюмофосфатной решетке, при вхождении нарушает ее структуру. Вследствие этого отношение скорости зародышеобразования к скорости роста увеличивается, что приводит к формированию большего числа более мелких кристаллов. Этот эффект дополнительно усиливается при более высокой концентрации геля. Таким образом, источник кремния функционирует не только как гетероатом, но и как модификатор роста кристаллов.

Данная разница в кинетике растворения SiO_2 также проясняет соответствующий вклад механизмов SM2 и SM2+SM3 в процесс внедрения кремния. В случае высокодисперсного SiO_2 (~ 4 нм) быстрое и гомогенное растворение обеспечивает постоянный и равномерный приток силикатных мономеров в геле с самого начала синтеза. Это способствует их внедрению в виде изолированных атомов по механизму SM2. Напротив, более медленное растворение крупных частиц SiO_2 (~22 нм) приводит к высвобождению основной массы кремния на более поздних стадиях кристаллизации, когда значительная часть алюмофосфатного каркаса уже сформирована. Это вызывает локальное пересыщение геля силикатами вблизи поверхностей растущих кристаллов, способствуя формированию «силикатных островков» по смешанному механизму SM2+SM3 и осаждению SiO_2 на поверхности.

Для проверки этой гипотезы была изучена кинетика кристаллизации SAPO-11 в гелях, содержащих источники кремния различной дисперсности, а также прослежено изменение концентрации кремния как в твердой, так и в жидкой фазах на протяжении всего синтеза. На рисунке 3.32 представлены результаты кинетики кристаллизации. Анализ показывает, что для образцов SAPO-11-(4 нм)-х продолжительность индукционного периода почти в два раза больше, чем для образцов SAPO-11-(22 нм)-х. Это указывает на то, что уменьшение размера частиц SiO_2 действительно связано с более медленной стадией роста кристаллов

на начальном этапе формирования, что приводит к увеличению индукционного периода, в течение которого образуются зародыши кристаллов. Аналогичная тенденция наблюдалась для образцов SAPO-11, синтезированных при более высоких отношениях H_2O/Al_2O_3 .

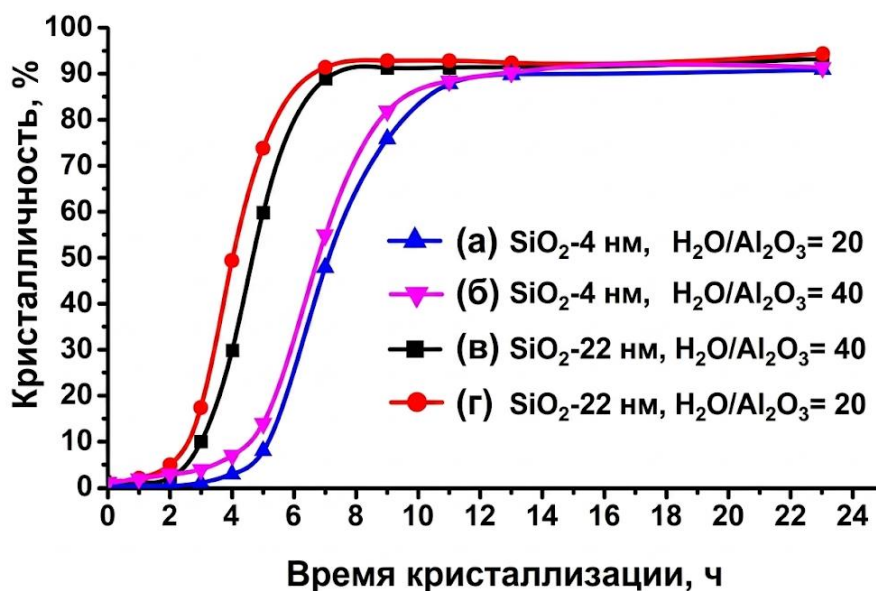


Рисунок 3.32 – Кинетика кристаллизации молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений H_2O/Al_2O_3 : (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-20; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (в) – образец SAPO-11-(22 нм)-20; (г) – образец SAPO-11-(22 нм)-40

На рисунке 3.33 показано изменение содержания SiO₂ в жидкой и твердой фазах в процессе кристаллизации SAPO-11, синтезированного с использованием различных источников кремния при отношении H_2O/Al_2O_3 равном 20. Анализ данных показывает, что при использовании источника кремния с размером частиц ~4 нм концентрация SiO₂ в жидкой фазе на начальной стадии кристаллизации была в четыре раза выше, чем при использовании 22-нм источника кремния. Таким образом, дисперсность источника кремния оказывает значительное влияние на динамику концентрации кремния в системе на стадии

зародышеобразования, что, в свою очередь, определяет морфологию и размер конечных кристаллов SAPO-11.

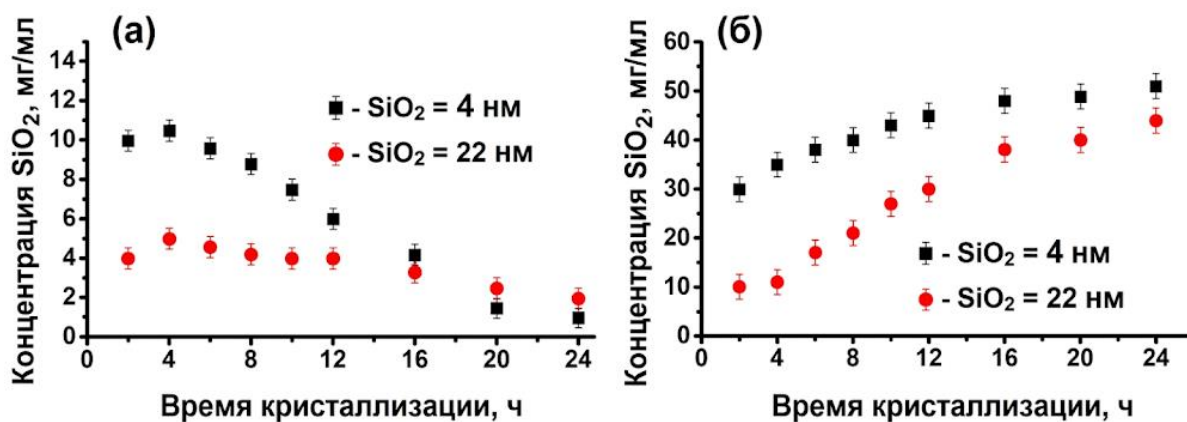


Рисунок 3.33 – Изменение содержания SiO₂ в жидкой и твердой фазах в процессе кристаллизации молекулярных сит SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния при соотношении H₂O/Al₂O₃ равном 20: (а) – изменение содержания SiO₂ в жидкой фазе; (б) – изменение содержания SiO₂ в твердой фазе

Следовательно, полученные экспериментальные данные полностью согласуются с предложенной гипотезой: более высокая дисперсность источника кремния способствует более высокой степени пересыщения по отношению к зародышам кристаллизации, что подавляет рост уже сформировавшихся кристаллов и благоприятствует образованию большего количества мелких зародышей. В результате формируются более мелкие кристаллы с контролируемым распределением кремния по всему объему кристалла.

На рисунке 3.34 представлены изотермы адсорбции – десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния и отношений H₂O/Al₂O₃. По полученным данным видны значительные различия в текстурных свойствах материалов.

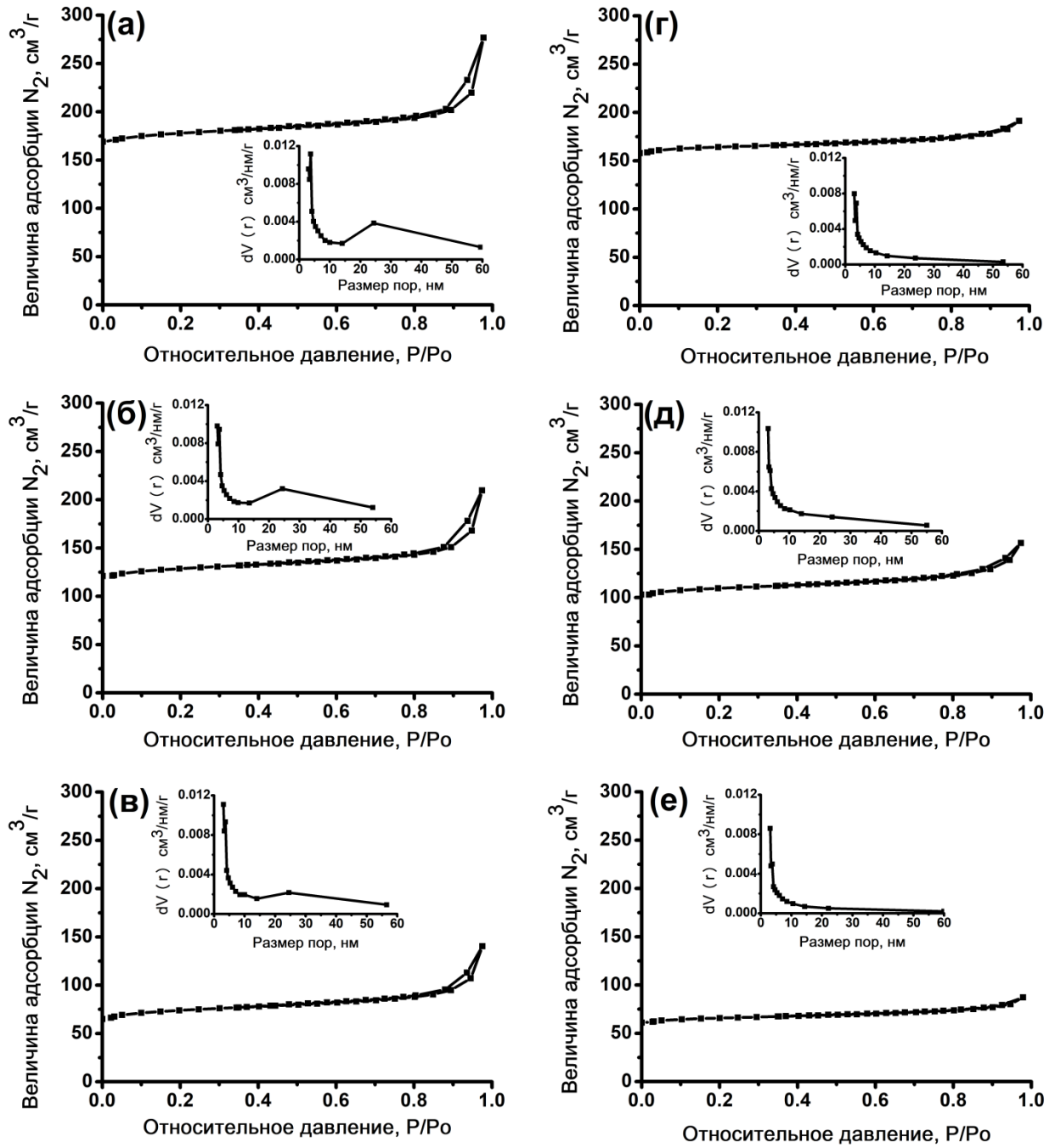


Рисунок 3.34 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов SAPO-11: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-20; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-40; (г) – образец SAPO-11-(22 нм)-20; (д) – образец SAPO-11-(22 нм)-30; (е) – образец SAPO-11-(22 нм)-40

Для микронных образцов SAPO-11-(22 нм)-х изотермы адсорбции близки к I типу со слабовыраженной петлей гистерезиса в области высоких относительных давлений, что типично для микропористых материалов и сохраняется независимо от исходного соотношения H_2O/Al_2O_3 . Незначительное увеличение внешней удельной поверхности при снижении этого соотношения обусловлено некоторым уменьшением размера кристаллов.

В отличие от микронных образцов, наноразмерные образцы SAPO-11-(4 нм)-х характеризуются изотермами IV типа с отчетливо выраженной петлей гистерезиса H3. Это прямо указывает на формирование микро- и мезопор в кристаллической решетке. Подтверждением служит распределение пор по размерам в диапазоне 2–30 нм с максимумом около 20 нм, что свидетельствует о иерархической структуре цеолита. Наблюдаемый рост внешней удельной поверхности и объема мезопор по мере уменьшения размеров кристаллов объясняется увеличением доли пространства между кристаллами, характерного для высокодисперсных систем.

Образец SAPO-11-(4 нм)-20 характеризуется наибольшими величинами $S_{БЭТ}$, $S_{ВН}$ и $V_{мезо}$ (Таблица 3.16). Высокие показатели связаны с развитием вторичной пористости при срастании наноразмерных кристаллов размером 50–100 нм. Подобная структурная организации цеолита относится к классу иерархических молекулярных сит, обладающих сочетанием микропор и мезопор в структуре его кристаллической решетки.

Полученные данные показывают, что текстура образцов SAPO-11 напрямую зависит от размера частиц источника кремния и соотношения H_2O/Al_2O_3 в исходной реакционной смеси. Эти параметры определяют не только размер и форму кристаллов, но и позволяют управлять вторичной пористостью и формировать системы межкристаллитных мезопор.

Исследование кислотных свойств синтезированных силикоалюмофосфатов (SAPO-11) показало значительное влияние размера первичных частиц золя SiO_2 (4 нм и 22 нм) и отношения H_2O/Al_2O_3 (40, 30, 20) на распределение и концентрацию кислотных центров.

Таблица 3.16 – Текстуальные характеристики образцов SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений H_2O/Al_2O_3

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{ВН}, м^2/г$	$V_{микро}, см^3/г$	$V_{мезо}, см^3/г$
SAPO-11-(4 нм)-40	223	43	0.10	0.12
SAPO-11-(4 нм)-30	227	45	0.10	0.15
SAPO-11-(4 нм)-20	277	66	0.08	0.22
SAPO-11-(22 нм)-40	195	24	0.09	0.04
SAPO-11-(22 нм)-30	179	37	0.07	0.09
SAPO-11-(22 нм)-20	228	36	0.08	0.06

Условные обозначения:

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ

$S_{ВН}$ – удельная площадь внешней поверхности

$V_{микро}$ – удельный объем микропор

$V_{мезо}$ – удельный объем мезопор

V_{Σ} – общий объем пор

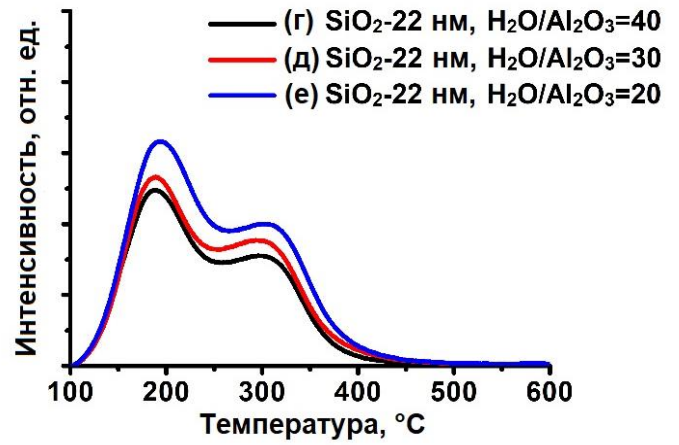
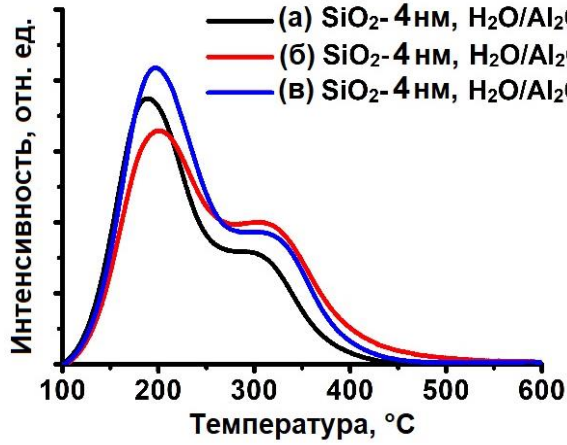
Для оценки общей кислотности и распределения кислотных центров по силе (слабые, средние и сильные) был использован метод ТПД- NH_3 . Как показано на рисунке 3.35, самая высокая общая кислотность наблюдается для образцов SAPO-11, синтезированных с использованием коллоидного золя SiO_2 с размером частиц ~4 нм (серия SAPO-11-(4 нм)-х). Максимальная общая кислотность достигается для образца SAPO-11-(4 нм)-20. Напротив, при использовании золя SiO_2 с размером частиц ~22 нм (серия SAPO-11-(22 нм)-х) общая кислотность снижается, достигая минимума для образца с мольным отношением H_2O/Al_2O_3 , равным 40.

Анализ распределения кислотных центров по силе (Таблица 3.17) выявляет интересную тенденцию: сильные кислотные центры преобладают в SAPO-11-(4 нм)-30 и SAPO-11-(4 нм)-20, в то время как центры средней силы наиболее выражены в серии SAPO-11-(22 нм)-х, особенно при отношениях H_2O/Al_2O_3 , равных 30 и 20. Данные различия коррелируют с механизмом внедрения кремния в алюмофосфатный каркас, как было показано ранее. В случае золя SiO_2 ~4 нм доминирует механизм SM2, при котором кремний изоморфно замещает фосфор в каркасе, образуя изолированные связи Si–O–Al. Это приводит к высокой концентрации БКЦ. Напротив, при использовании более крупных частиц SiO_2 ~22 нм возрастает вклад механизма SM2+SM3, что ведет к формированию

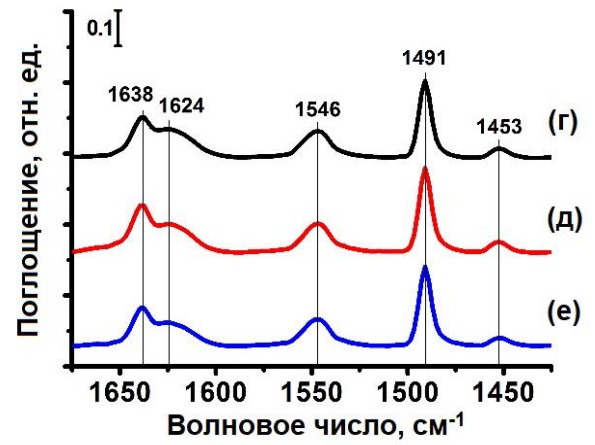
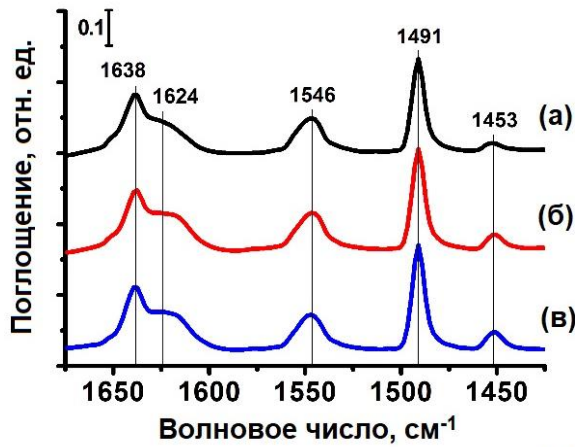
кремнеземных островков (Si–O–Si), снижает эффективность изоморфного замещения и, как следствие, уменьшает общую концентрацию БКЦ.

Следует отметить, что, согласно литературе, механизм SM3, связанный с формированием кремниевых островков, может способствовать возникновению БКЦ повышенной силы на границах данных островков [20, 134]. Хотя механизм SM2 остается основным источником Бренстедовской кислотности в материалах типа SAPO, относительно высокая доля сильных кислотных центров, наблюдаемая в образцах SAPO-11-(4 нм)-30 и SAPO-11-(4 нм)-20, вероятно, отражает оптимальный баланс: доминирующий вклад SM2, обеспечивающий высокую плотность кислотных центров, в сочетании с умеренным, но достаточным присутствием структурных мотивов, связанных с SM3, которые могут дополнительно увеличивать силу кислотности.

Для определения природы кислотных центров был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рисунок 3.35, таблица 3.17). Анализ полос поглощения позволил идентифицировать БКЦ по характерным полосам при 1546 см^{-1} и 1638 см^{-1} , а ЛКЦ – по полосам при 1453 см^{-1} и 1624 см^{-1} . Самая высокая Бренстедовская кислотность наблюдалась для образцов, синтезированных с использованием золя SiO_2 ~4 нм, что согласуется с результатами ТПД- NH_3 . Напротив, образцы SAPO-11, полученные с использованием золя SiO_2 ~22 нм, демонстрируют значительно более низкую концентрацию БКЦ, что подтверждает менее эффективное вхождение кремния в каркас. Льюисовская кислотность также наиболее выражена в образцах SAPO-11-(4 нм)-30 и SAPO-11-(4 нм)-20, что может быть обусловлено структурными дефектами, такими как внекаркасные формы алюминия.

ТПД NH₃

ИК-Пи



ИК-ДМПИ

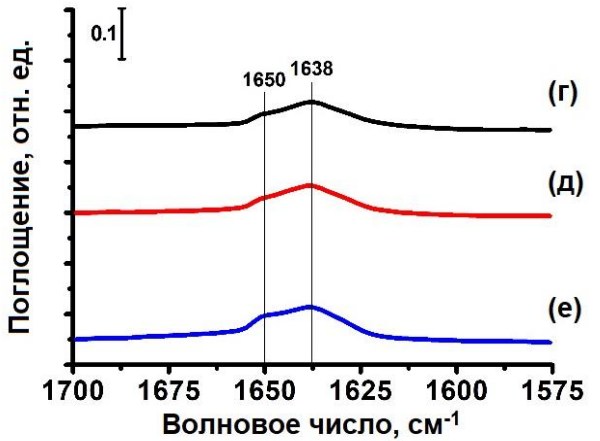
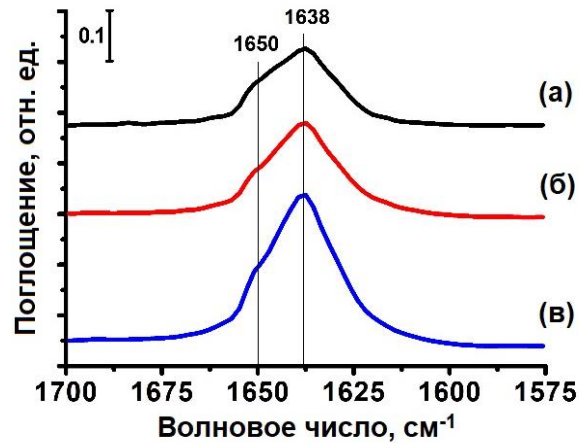


Рисунок 3.35 – ТПД-NH₃, ИК-спектры адсорбированного пиридина (ИК-Пи) и 2,6-диметилпиридина (ИК-ДМПИ) после десорбции при 150 °С для SAPO-11: (а) – SAPO-11-(4 нм)-40; (б) – SAPO-11-(4 нм)-30; (в) – SAPO-11-(4 нм)-20; (г) – SAPO-11-(22 нм)-40; (д) – SAPO-11-(22 нм)-30; (е) – SAPO-11-(22 нм)-20

Таблица 3.17 – Кислотные свойства носителей SAPO-11 (ТПД-NH₃, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина) и дисперсность платины в катализаторах Pt/SAPO-11 (хемосорбция водорода)

Образец	Кислотность по ТПД NH ₃ , мкмоль/г				Дисперсность Pt ⁴ , %	Размер частиц платины ⁴ , нм
	Слабые ¹	Средние ²	Сильные ³	Σ		
SAPO-11-(4 нм)-40	215	107	24	346	29	3.4
SAPO-11-(4 нм)-30	214	141	39	394	32	3.1
SAPO-11-(4 нм)-20	260	133	29	422	35	2.8
SAPO-11-(22 нм)-40	131	128	7	266	14	6.9
SAPO-11-(22 нм)-30	148	165	11	324	17	5.5
SAPO-11-(22 нм)-20	179	159	19	357	19	5.1
Образец	Кислотность по ИК-пиридину, мкмоль/г		Кислотность по ИК-ДМПи, мкмоль/г	Доступность ⁵ , %	Pt/H ⁺	
	БКЦ	ЛКЦ				
SAPO-11-(4 нм)-40	144	13	55	38	0.052	
SAPO-11-(4 нм)-30	149	25	64	43	0.055	
SAPO-11-(4 нм)-20	152	28	104	69	0.060	
SAPO-11-(22 нм)-40	104	17	19	18	0.035	
SAPO-11-(22 нм)-30	108	18	22	20	0.043	
SAPO-11-(22 нм)-20	110	16	26	24	0.045	

Примечания:

Pt/H⁺ - отношение количества металлических центров Pt (определенных методом импульсной хемосорбции) к концентрации БКЦ.

1 - количество аммиака, десорбированного в диапазоне 100–250 °С (слабые центры)

2 - количество аммиака, десорбированного в диапазоне 250–400 °С (средние центры)

3 - количество аммиака, десорбированного в диапазоне 400–600 °С (сильные центры)

4 - дисперсность и размер частиц платины, определенные методом импульсной хемосорбции

5 - отношение количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина к адсорбированному пиридину на Бренстедовских центрах (показатель доступности центров)

Для выяснения природы ЛКЦ и подтверждения их связи со структурными дефектами был использован метод твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{27}Al . На рисунке 3.30 представлены спектры образца (SAPO-11-(4 нм)-20). В спектре доминирует интенсивный сигнал в области 40–50 м.д., который отнесен к тетраэдрически координированному алюминию (AlO_4), включенному в кристаллическую решетку SAPO-11. Наряду с этим присутствует незначительный сигнал в районе 0–10 м.д., характерный для октаэдрически координированного алюминия (AlO_6). Данные формы Al(VI) представляют собой внекаркасный алюминий, который, как известно, ответственен за формирование Льюисовской кислотности. Принципиально важно, что относительная интенсивность сигнала Al(VI) выше для образца SAPO-11-(4 нм)-20, что напрямую коррелирует с его более высокой концентрацией ЛКЦ. Таким образом, данные ЯМР ^{27}Al предоставляют убедительные доказательства того, что ЛКЦ в нанокристаллических образцах SAPO-11 возникают вследствие образования дефектов в виде внекаркасных октаэдрических форм алюминия.

Для оценки доступности БКЦ на внешней поверхности и у входов в поры в качестве молекулы-зонда использовали 2,6-диметилпиридин (Рисунок 3.35, таблица 3.17). Из-за значительных стерических затруднений он может адсорбироваться только на доступных БКЦ, расположенных на внешней поверхности или в устьях пор, но не может проникать в узкие каналы молекулярного сита. Наивысшая доступность БКЦ наблюдается в серии SAPO-11-(4 нм)-х, что объясняется как меньшим размером кристаллов (приводящим к более высокой внешней удельной поверхности), так и более эффективным вхождением кремния по механизму SM2, способствующим равномерному распределению кислотных центров. Напротив, крупнокристаллические образцы SAPO-11-(22 нм)-х (размер кристаллов ~500–1000 нм), содержащие более крупные силикатные островки, сформированные по комбинированному механизму SM2+SM3, демонстрируют значительно более низкую доступность кислотных центров. Это может ограничивать их эффективность в реакциях, требующих доступа к внутриканальным активным центрам.

Следует отметить, что снижение мольного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 40 до 20 в обеих сериях (независимо от размера частиц золя SiO_2) приводит к увеличению доли доступных кислотных центров на поверхности. Это указывает на то, что кристаллизация из более концентрированных синтез-гелей позволяет формировать более мелкие кристаллы с улучшенной доступностью кислотных центров.

3.5 Регулирование морфологии, размера и кислотных свойств нанокристаллов SAPO-11 через соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле

Приведенные ниже результаты описаны в [135].

Как было показано в разделах 3.3 и 3.4, мольные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, определяет структурно-морфологические и кислотные характеристики SAPO-11, а проведение синтеза в концентрированных гелях ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) с использованием диизопропиламина (DIPA) приводит к формированию нанокристаллов размером менее 100 нм. На основе этих данных выдвинута гипотеза: комбинирование высокодисперсного золя SiO_2 (~4 нм), темплата DIPA и концентрированной реакционной среды при варьировании соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволит направленно регулировать морфологию, дисперсность, локализацию пор и кислотность материала. Для проверки данной гипотезы в настоящем разделе исследована кристаллизация реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DIPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ $x = (0.1, 0.2, 0.3 \text{ и } 0.4)$. Основным источником кремния служил золь SiO_2 полученный золь-гель методом (~4 нм). Источником алюминия выступал псевдобемит (Sasol SB). Гидротермальному синтезу (200 °С, 24 ч) предшествовало старение геля (90 °С, 24 ч), необходимое для гомогенизации системы и инициирования образования первичных строительных блоков.

Для оценки фазового состава и степени кристалличности полученных образцов применялась PXRD. Полученные экспериментальные данные в виде

рентгенограмм для серии образцов SAPO-11, где варьировалось мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, представлены на рисунке 3.36.

Результаты PXRD однозначно указывают на образование высококристаллических фаз, соответствующих топологии AEL, для всей серии образцов. Сравнение со справочными данными (PDF № 00-041-0023) подтверждает подлинность структуры SAPO-11 вне зависимости от содержания кремния. Чистота продуктов подтверждается отсутствием примесных фаз на дифрактограммах, кроме того, высокая степень кристалличности подтверждается расчетными данными: показатель кристалличности для всех образцов превышает 90 %.

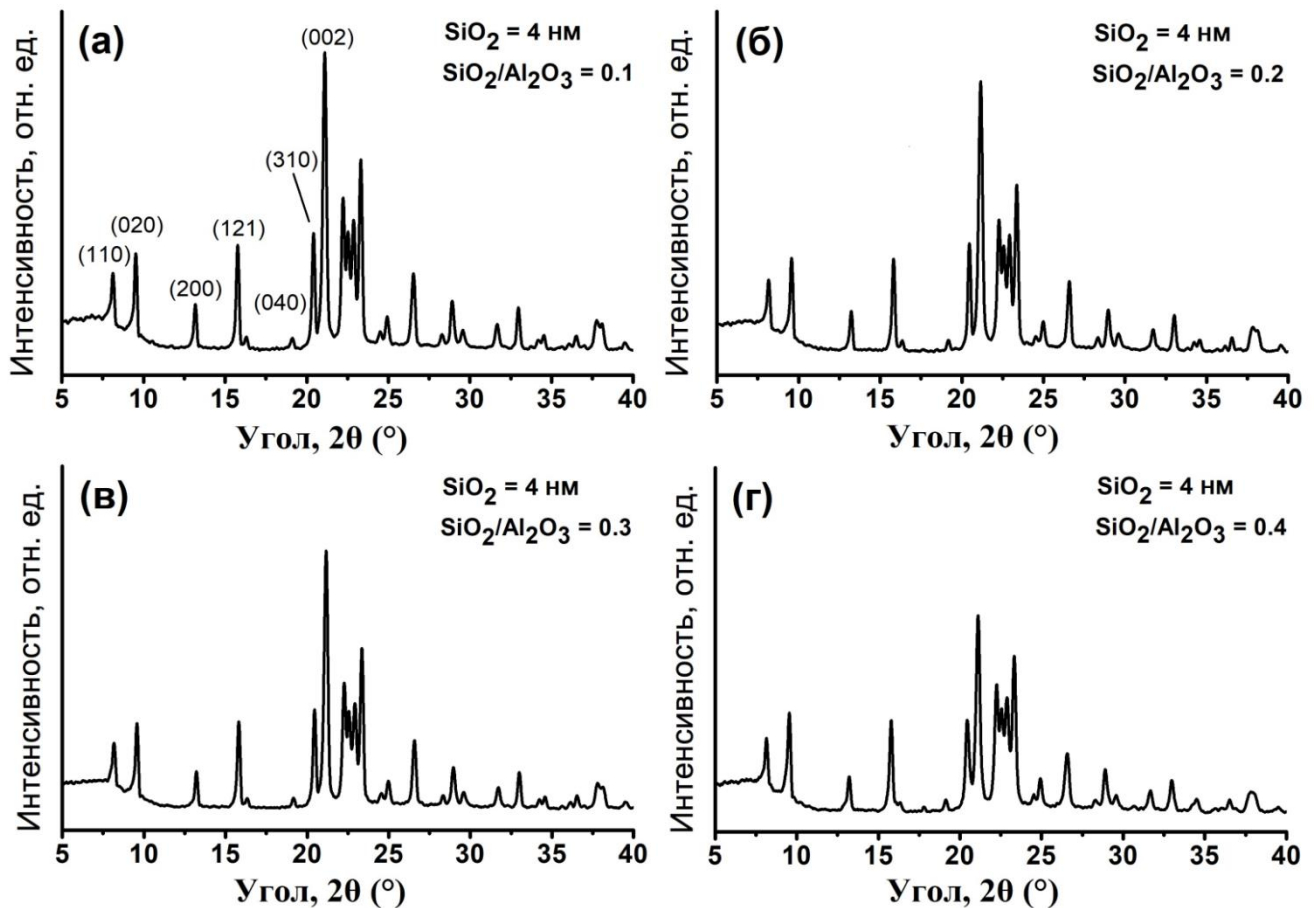


Рисунок 3.36 – Рентгенограммы образцов SAPO-11, полученных при разных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Рост содержания кремния в исходном геле приводит к постепенному снижению кристалличности синтезированных образцов. Например, когда мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ превышает 0.4, кристалличность падает ниже 91 %, в то время как для образца SAPO-11-(22 нм)-0.3 она остается практически неизменной. Важно отметить, что превышение этого отношения не приводит к дальнейшему росту содержания кремния в кристаллической решетке SAPO-11 (Таблица 3.18). Как будет показано далее, такое поведение объясняется тем, что процесс изоморфного замещения фосфора на кремний в алюмофосфатной решетке (механизм SM2), по-видимому, имеет стехиометрический предел. Превышение этого предела, вероятно, приводит к образованию структурных дефектов или аморфных доменов Si-O-Si на поверхности и в объеме кристалла, что в конечном итоге нарушает дальний структурный порядок.

Таблица 3.18 – Химический состав и кристалличность молекулярных сит SAPO-11 синтезированных с различными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле

Образец	Химический состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	Фазовый состав	СК, %
SAPO-11-(4 нм)-0.1	1.00·0.94·0.08	AEL	93
SAPO-11-(4 нм)-0.2	1.00·0.93·0.13	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-0.3	1.00·0.93·0.22	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-0.4	1.00·0.90·0.23	AEL	91

Условные обозначения: СК – степень кристалличности

Таким образом, результаты PXRD позволяют сделать вывод: мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 0.3, является оптимальным для синтеза высококристаллических SAPO-11. Это отношение обеспечивает максимальное внедрение кремния в каркас AEL без снижения кристалличности или образования побочных продуктов.

Снимки СЭМ на рисунке 3.37 показывают, как сильно содержание кремния меняет морфологию и размеры кристаллов SAPO-11. Если кремния мало ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$), образуются мелкие частицы (~80 нм) в форме усеченного

конуса, но стоит немного поднять это отношение до 0.2, и форма резко меняется: вместо конусов формируются плоские диски шириной 200-300 нм. При увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.3 и 0.4 образуются совсем тонкие пластины (нанопластины). В последнем случае (при значении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.4$) нанопластины формируют плотные сферы диаметром до 5 мкм.

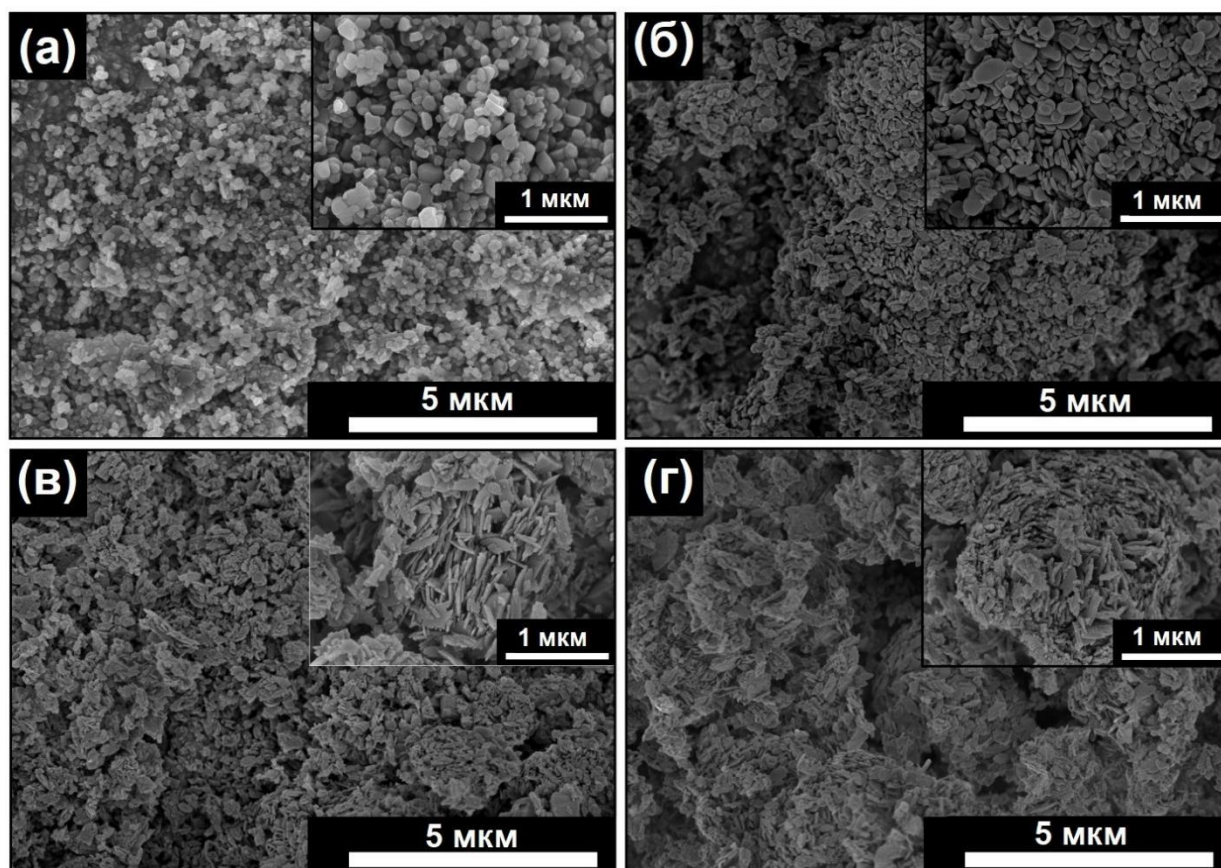


Рисунок 3.37 – Снимки СЭМ молекулярных сит SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Снимки, полученные с помощью ПЭМ (рисунок 3.38), полностью согласуются со сделанными ранее выводами и дают возможность подробнее изучить строение частиц. Для образцов серии SAPO-11-(4 нм)-n данные ПЭМ наглядно показывают, как меняется их форма: от мелких конусов (длиной около

80 нм и основанием 50 нм) при низком содержании кремния до нанопластин толщиной всего 10–20 нм при высоких значениях (0.3 и 0.4). Благодаря такой малой толщине данные материалы можно отнести к двумерным (2D) кристаллам.

Таким образом, результаты исследования подтверждают, что изменение доли кремния в исходном геле позволяет целенаправленно регулировать форму и размеры кристаллов SAPO-11.

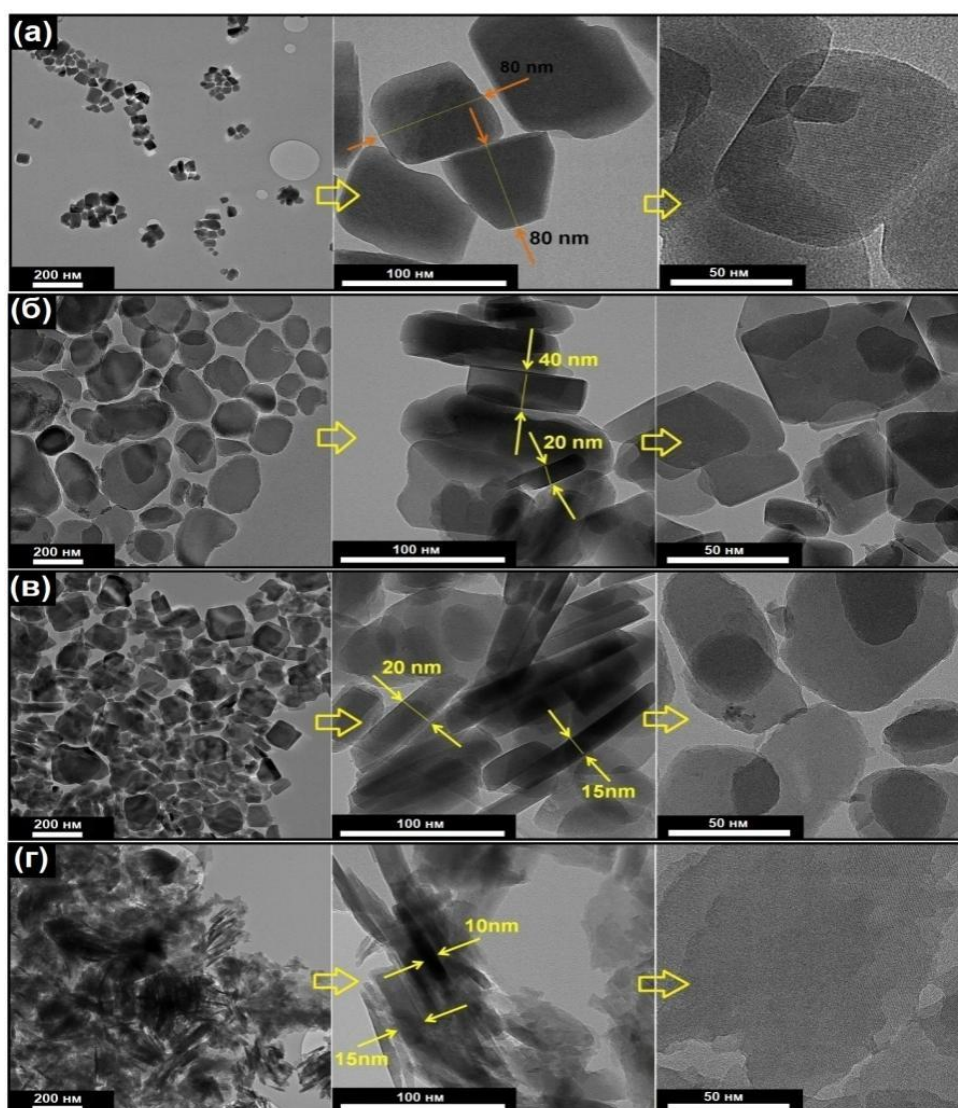


Рисунок 3.38 – Снимки ПЭМ молекулярных сит SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Как указывалось ранее, кристаллическая решетка SAPO-11 отличается специфическим строением: она обладает системой одномерных десятичленных каналов (1D-10R), при этом входы в данные каналы располагаются в основном на одной кристаллографической грани (100). Данная выраженная структура системы пор делает каталитические свойства SAPO-11 достаточно чувствительными не только к размеру кристаллов, но и к их морфологии (габитусу кристаллов). В частности, в кристаллах с высоким аспектным отношением (длина/ширина) длина диффузионного пути для молекул реагентов увеличивается, что может привести к усилению побочных реакций, таких как гидрокрекинг, и снижению селективности по отношению к целевым продуктам изомеризации.

Для определения ориентации каналов в синтезированных кристаллах использовалась дифракция электронов на выбранной области (SAED) в сочетании с анализом изображений ПЭМ ВР (Рисунок 3.39). Анализ методом БПФ нанокристалла SAPO-11-(4 нм)-0.1 (морфология усеченного конуса) подтвердил монокристаллическую природу частиц. Измеренное межплоскостное расстояние $d = 1.32$ нм превосходно согласуется с теоретическим значением для плоскости (100) ($d = 1.34$ нм). Это, в сочетании с визуализацией входов в поры в основании конуса, позволяет сделать вывод, что каналы 1D-10R ориентированы вдоль оси конуса. Для всех образцов с пластинчатой морфологией (SAPO-11-(4 нм)-0.2, -0.3 и -0.4) был получен аналогичный результат: доминирующая поверхность кристаллов соответствует грани (100). Однако, в отличие от конических кристаллов, ПЭМ-изображения краев пластин четко показывают, что каналы направлены перпендикулярно основной базисной плоскости, то есть вдоль наименьшего измерения кристалла. Это означает, что входы в поры равномерно распределены по обширной базисной поверхности нанопластин, а длина каналов соответствует их минимальной толщине (~10–40 нм).

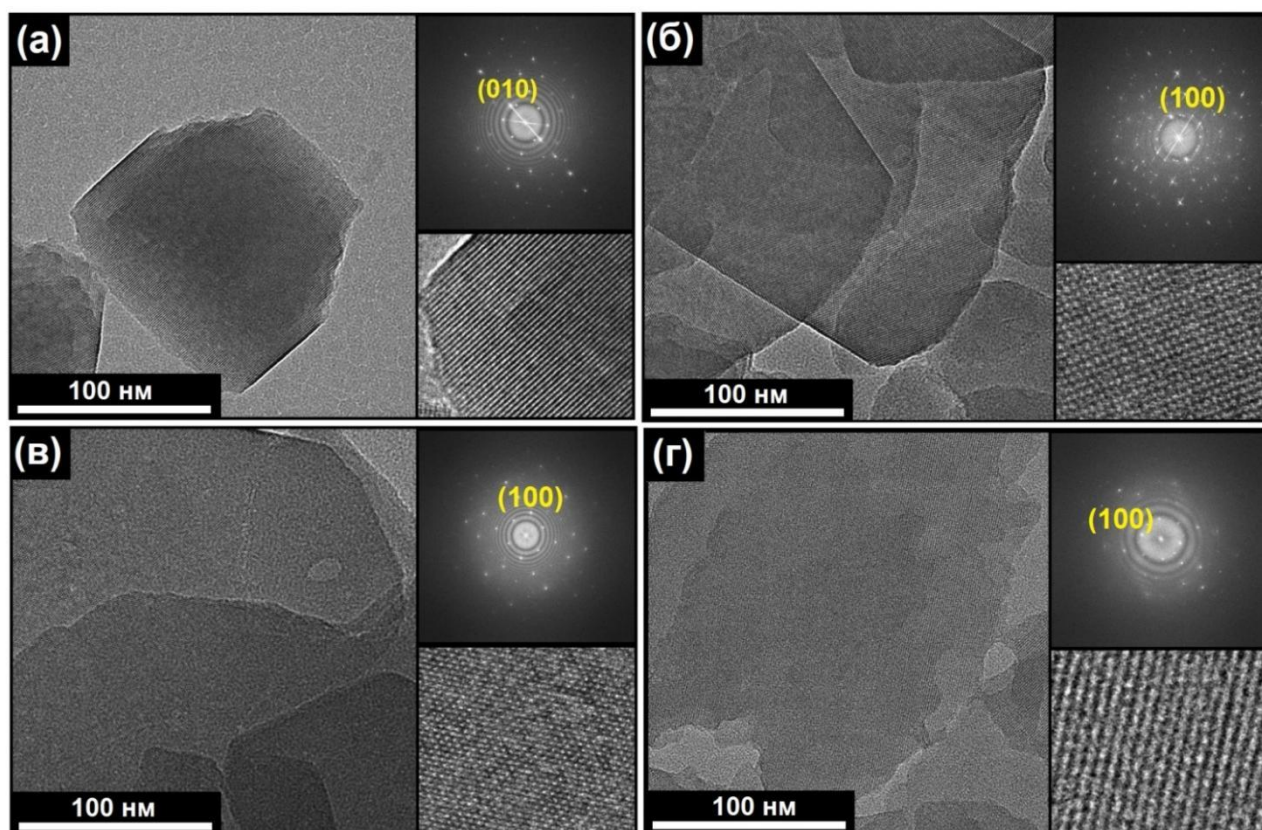


Рисунок 3.39 – Снимки ПЭМ ВР и результаты БПФ для образцов SAPO-11 синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Схематическая иллюстрация различий в ориентации каналов и длине диффузионного пути для различных морфологий представлена на рисунке 3.40. Сравнение показывает, что длина каналов 1D-10R в 2D-нанопластинах SAPO-11-(4 нм)-0.3 (~20–30 нм) примерно в 4 раза короче, чем в наноконусах SAPO-11-(4 нм)-0.1 (~80 нм)

Таким образом, варьирование источника кремния и его концентрации в геле обеспечивает возможность точного наноинжиниринга кристаллов SAPO-11, позволяя настраивать их морфологию от 3D (призмы) до квази-2D (нанопластины) и, что самое важное, радикально сокращать длину диффузионного пути.

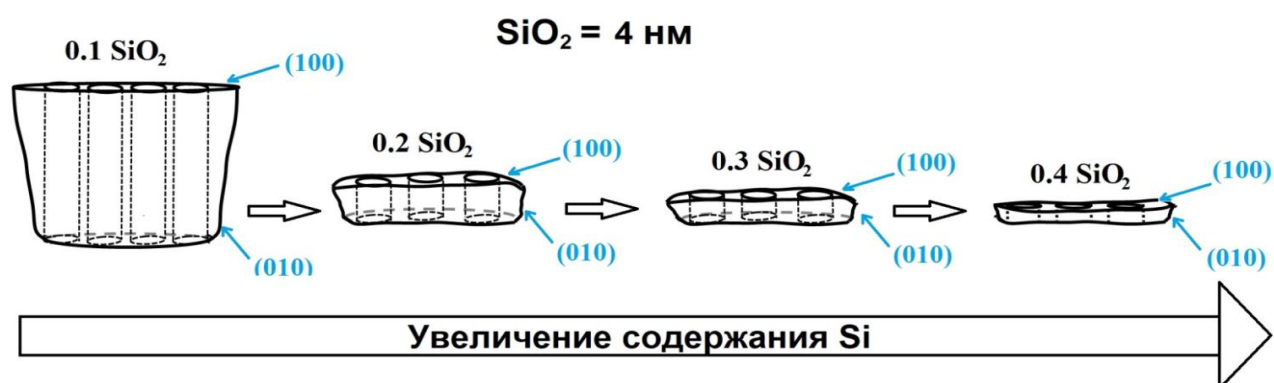


Рисунок 3.40 – Схематическое изображение локализации каналов в объеме кристаллов SAPO-11 синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для детального изучения локального окружения атомов кремния и выяснения преобладающих механизмов их внедрения в структуру использовались методы ЯМР ВМУ ^{29}Si и РФЭС (Al 2p, Si 2p).

Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si синтезированных образцов SAPO-11 (Рисунок 3.41) демонстрируют широкий сложный сигнал в диапазоне химических сдвигов от -85 до -115 м.д., что указывает на существование нескольких различных типов окружения кремния. Деконволюция спектров (Таблица 3.19) позволила идентифицировать сигналы, соответствующие стандартным окружениям для SAPO-11: Si(4Al) при -91 м.д., Si(3Al, 1Si) при -97 м.д., Si(2Al, 2Si) при -102 м.д., Si(1Al, 3Si) при -106 м.д. и Si(0Al, 4Si) в центре кремниевых доменов при -112 м.д. Сигнал при ~ -85 м.д. может быть отнесен к алюмосиликатным доменам.

Ключевое различие наблюдается при сравнении образцов, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для образца SAPO-11-(4 нм)-0.1 доминируют сигналы при -85 и -91 м.д., что указывает на преобладание изолированных атомов кремния (механизм SM2). Для образца с наибольшим содержанием кремния SAPO-11-(4 нм)-0.4 распределение интенсивностей смещается в область от -97 до -112 м.д., что служит прямым доказательством формирования более крупных кремниевых доменов (механизм SM3). Это указывает на прогрессирующий рост «силикатных островков» при увеличении

содержания кремния в каркасе молекулярного сита и предполагает наличие лимита на внедрение кремния.

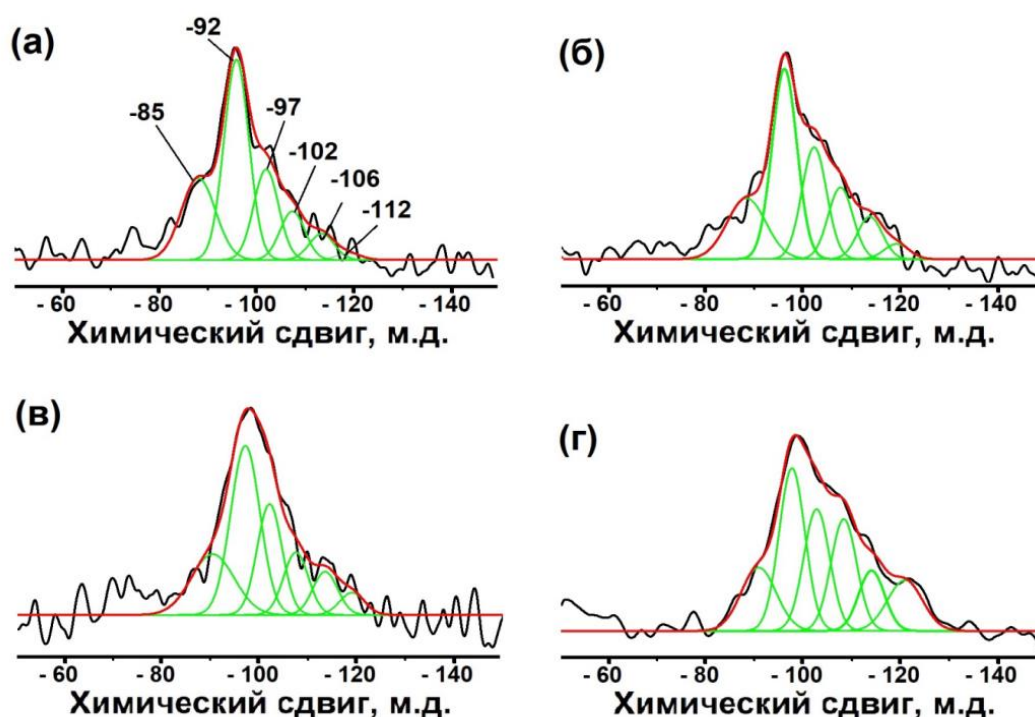


Рисунок 3.41 – Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si для SAPO-11 синтезированных с использованием различных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Таблица 3.19 – Результаты разложения спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ для SAPO-11 синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Деконволюция (%)					
	-86 м.д.	Si (0Si, 4Al) - 91 м.д.	Si (1Si, 3Al) -97 м.д.	Si (2Si,2Al) -102 м.д.	Si (3Si, 1Al), -107 м.д.	Si (4Si, 0Al), -112 м.д.
SAPO-11-(4 нм)-0.1	23	41	19	10	6	1
SAPO-11-(4 нм)-0.2	18	36	22	13	8	3
SAPO-11-(4 нм)-0.3	19	37	20	12	8	4
SAPO-11-(4 нм)-0.4	13	27	21	18	10	11

Для более детального изучения химического состояния атомов кремния и алюминия в приповерхностных слоях, синтезированных образцов SAPO-11 были дополнительно записаны и проанализированы спектры РФЭС высокого разрешения в областях Si 2p и Al 2p (Рисунок 3.42).

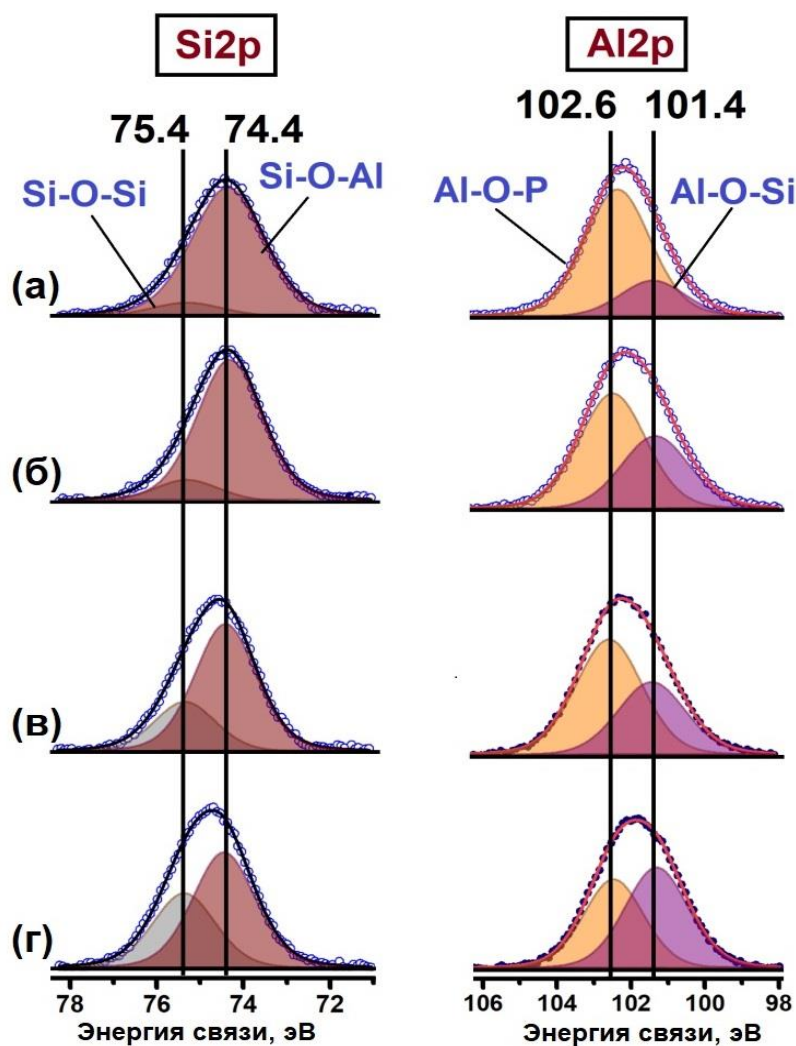


Рисунок 3.42 – РФЭС спектры Si 2p и Al 2p для SAPO-11 синтезированных с использованием различных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Деконволюция спектров Si 2p выявила наличие двух основных химических состояний кремния. Первый компонент с энергией связи 102.6 ± 0.1 эВ отнесен к

атомам кремния внутри кремний-кислородных доменов (Si-O-Si), формирование которых происходит преимущественно по комбинированным механизмам замещения SM2+SM3. Второй, низкоэнергетический компонент при 101.4 ± 0.1 эВ соответствует изолированным атомам кремния, внедренным в алюмофосфатный каркас по механизму SM2 (Si-O-Al), которые являются предшественниками БКЦ.

С увеличением общего содержания кремния (более высокое отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) наблюдается закономерный рост доли сигнала при 102.6 эВ. Это также свидетельствует о существовании предела внедрения атомов Si в каркас по механизму SM2 и последующем формировании «силикатных островков», что полностью согласуется с данными ЯМР ВМУ ^{29}Si .

Важной особенностью является неоднородное распределение кремния между поверхностью и объемом кристаллитов. Сравнение элементного состава, полученного методами РФЭС (анализ поверхности на глубину ~5–10 нм) и РФА (анализ объема) (Таблица 3.20), выявило, что серия SAPO-11-(22 нм)-п демонстрирует значительное обогащение поверхности кремнием. В то же время в серии SAPO-11-(4 нм)-п кремний распределен гораздо более равномерно, что предполагает более гомогенное распределение будущих кислотных центров по всему объему кристалла.

Таблица 3.20 – Химический состав SAPO-11 синтезированных с использованием различных источников кремния по данным РФА и РФЭС

Образец	РФА $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	РФЭС $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$
SAPO-11-(4 нм)-0.1	1.00·0.94·0.08	1.00·0.97·0.11
SAPO-11-(4 нм)-0.2	1.00·0.93·0.13	1.00·0.97·0.19
SAPO-11-(4 нм)-0.3	1.00·0.93·0.22	1.00·0.93·0.30
SAPO-11-(4 нм)-0.4	1.00·0.90·0.23	1.00·0.93·0.33

Анализ спектров Al 2p дает дополнительную информацию и подтверждает выводы, сделанные на основе спектров Si 2p. В спектрах Al 2p также идентифицированы два состояния: пик с энергией связи 75.4 ± 0.1 эВ отнесен к

атомам алюминия в тетраэдрической координации с фосфором (Al-O-P) в основном каркасе. Пик при 74.4 ± 0.1 эВ соответствует атомам алюминия, связанным с кремнием (образующим фрагменты Al-O-Si или Al-OH-Si), то есть тем атомам, которые непосредственно участвуют в формировании кислотных центров.

Как и ожидалось, увеличение содержание кремния в реакционном геле приводит к усилению вклада низкоэнергетического компонента (74.4 эВ), что говорит об увеличении доли кремния в виде силикатных островков.

Анализ текстурных свойств, синтезированных нанокристаллических SAPO-11 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показал, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле являются ключевыми факторами, определяющими их пористую структуру (Рисунок 3.43). Наноразмерные образцы серии SAPO-11-(4 нм)-n демонстрируют изотермы близкие к IV-му типу и имеют отчетливую петлю гистерезиса типа H3. Такая петля является отличительной чертой агрегатов пластинчатых частиц, образующих щелевидные мезопоры. Расчеты распределения пор по размерам (по методу ВДН) подтверждают наличие развитой вторичной пористости с полимодальным распределением и доминирующим пиком в диапазоне 20–30 нм. Формирование этой системы мезопор является результатом агломерации первичных нанокристаллов. Таким образом, сосуществование микропор внутри кристаллического каркаса и межкристаллитных мезопор позволяет классифицировать данные материалы как иерархические молекулярные сита.

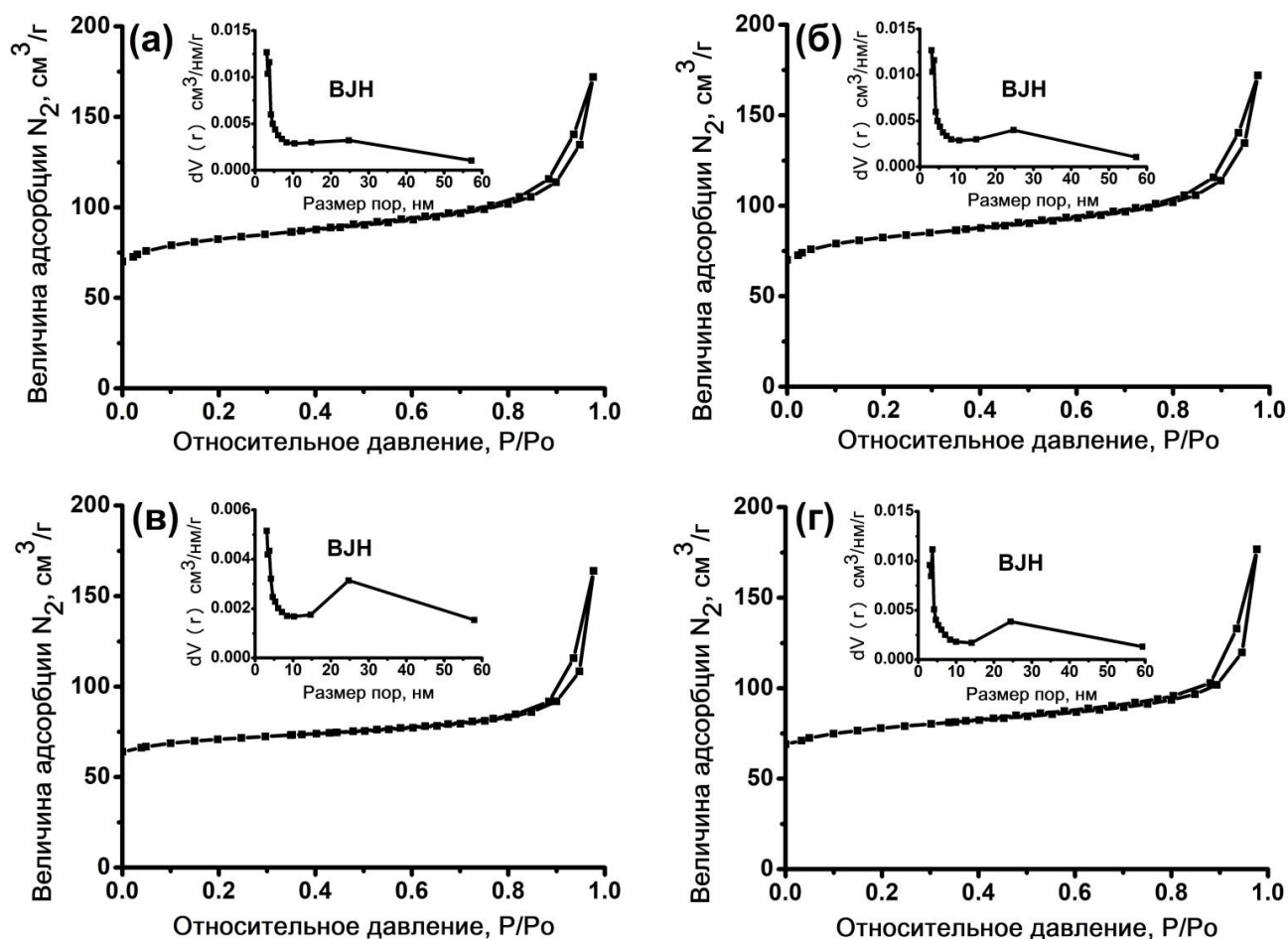


Рисунок 3.43 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов SAPO-11: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Образец SAPO-11-(4 нм)-0.3 характеризуется оптимальным сочетанием параметров пористой структуры, развитая система которой обеспечивает наилучшие условия для формирования и пространственной доступности активных центров (Таблица 3.21). Это обусловлено образованием агрегатов из тонких пластин толщиной около 15 нм. Полученные данные показывают, что точное регулирование размеров первичных нанокристаллов позволяет создавать иерархическую пористость в материалах на основе SAPO-11.

Таблица 3.21 – Свойства пористой структуры SAPO-11 синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{ВН}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
SAPO-11-(22 нм)-0.1	195	24	0.07	0.04
SAPO-11-(22 нм)-0.2	228	32	0.07	0.06
SAPO-11-(22 нм)-0.3	258	36	0.08	0.07
SAPO-11-(22 нм)-0.4	261	40	0.07	0.09
SAPO-11-(4 нм)-0.1	284	70	0.08	0.22
SAPO-11-(4 нм)-0.2	272	67	0.08	0.18
SAPO-11-(4 нм)-0.3	279	66	0.08	0.21
SAPO-11-(4 нм)-0.4	268	71	0.07	0.25

Условные обозначения:

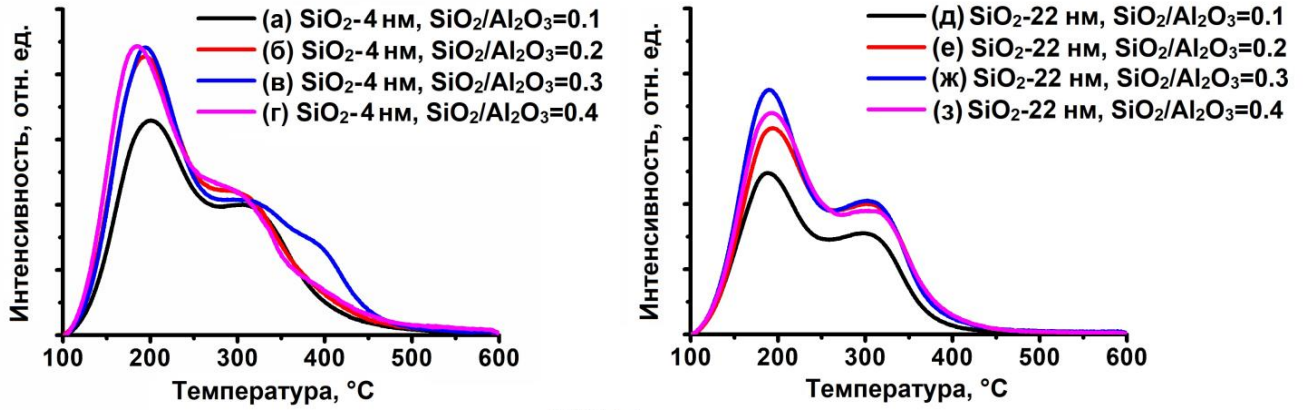
$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности по методу БЭТ (общая поверхность)

$S_{\text{внеш}}$ – внешняя удельная площадь поверхности (поверхность мезопор и внешних границ)

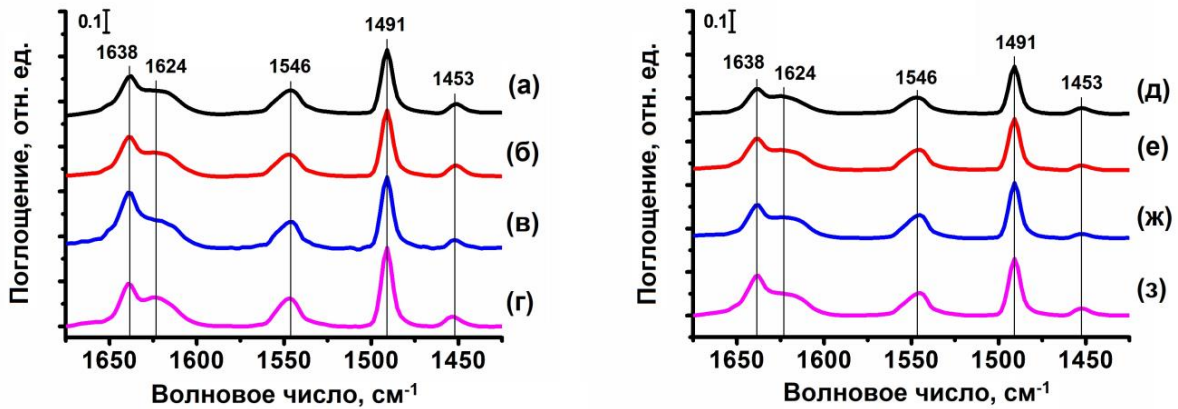
$V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор (поры диаметром менее 2 нм)

$V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор (поры диаметром от 2 до 50 нм)

Для количественной оценки общей кислотности и распределения активных центров по силе использовался метод ТПД- NH_3 . Как следует из полученных данных (Рисунок 3.44 и таблица 3.22), образцы серии SAPO-11-(4 нм)-п, синтезированные с использованием наноразмерного кремнезема (~4 нм), обладают значительно более высокой общей кислотностью по сравнению с серией образцов SAPO-11 синтезированных с использованием коммерческого золя SiO_2 Ludox AS-40 с более крупными частицами ~ 22 нм. Этот эффект объясняется преобладанием механизма изоморфного замещения SM2. Данный тип замещения эффективно формирует БКЦ. Максимальная концентрация кислотных центров была достигнута в образце SAPO-11-(4 нм)-0.3. Дальнейшее повышение содержания кремния в исходной реакционной смеси не привело к пропорциональному росту кислотности, что указывает на достижение предела замещения по механизму SM2. При более высоких концентрациях кремния начинает доминировать смешанный механизм (SM2+SM3), что ведет к образованию «силикатных островков» (Si-O-Si) и, как следствие, ограничивает рост числа активных центров.

ТПД NH₃

ИК-Пи



ИК-ДМПИ

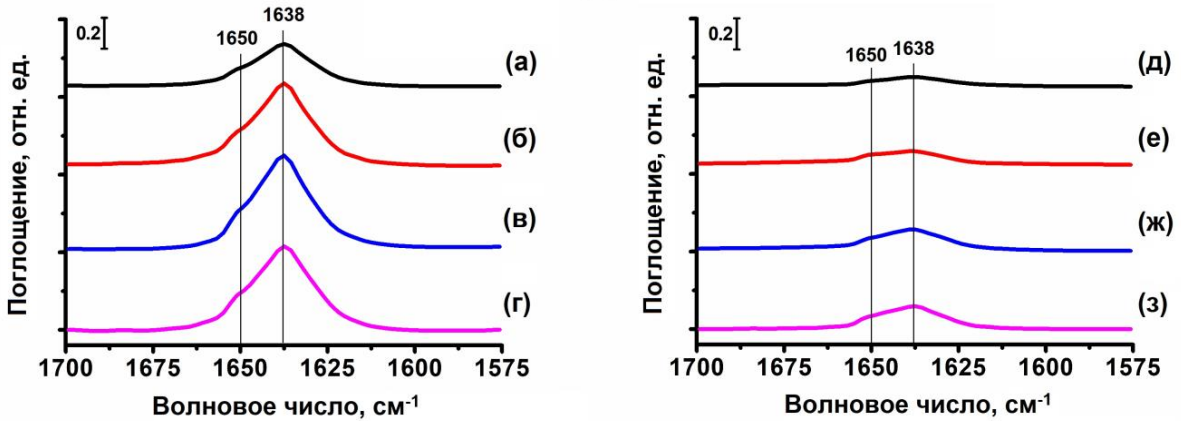


Рисунок 3.44 – ТПД-NH₃, ИК-спектры адсорбированного пиридина (ИК-Пи) и 2,6-диметилпиридина (ИК-ДМПИ) после десорбции при 150 °С для SAPO-11: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4; (д) – образец SAPO-11-(22 нм)-0.1; (е) – образец SAPO-11-(22 нм)-0.2; (ж) – образец SAPO-11-(22 нм)-0.3; (з) – образец SAPO-11-(22 нм)-0.4

Таблица 3.22 – Кислотные свойства SAPO-11 по данным ТПД-NH₃, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина и дисперсность платины в катализаторах Pt/SAPO-11 (хемосорбция H₂)

Образец	Концентрация к.ц., мкмоль NH ₃ /г				Дисперсность Pt, %	Размер частиц Pt, нм
	Слабые	Средние	Сильные	∑		
SAPO-11-(4 нм)-0.1	214	141	39	394	29	3.4
SAPO-11-(4 нм)-0.2	275	169	59	503	31	3.2
SAPO-11-(4 нм)-0.3	285	156	106	547	34	2.9
SAPO-11-(4 нм)-0.4	248	193	82	523	35	2.8
SAPO-11-(22 нм)-0.1	131	128	7	266	19	5.2
SAPO-11-(22 нм)-0.2	179	159	19	357	22	4.5
SAPO-11-(22 нм)-0.3	219	176	18	413	26	3.8
SAPO-11-(22 нм)-0.4	231	153	20	405	26	3.7
Образец	Концентрация к.ц., мкмоль пиридина/г		Концентрация к.ц., мкмоль ДМПи/г	Доступность, %	Pt/H ⁺	
	БКЦ	ЛКЦ				
SAPO-11-(4 нм)-0.1	147	24	63	43	0.051	
SAPO-11-(4 нм)-0.2	154	26	117	76	0.051	
SAPO-11-(4 нм)-0.3	169	29	137	81	0.052	
SAPO-11-(4 нм)-0.4	163	28	130	80	0.056	
SAPO-11-(22 нм)-0.1	101	16	17	17	0.048	
SAPO-11-(22 нм)-0.2	124	15	24	19	0.045	
SAPO-11-(22 нм)-0.3	139	13	36	26	0.048	
SAPO-11-(22 нм)-0.4	145	22	38	26	0.047	

Условные обозначения:

БКЦ – Бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры

Слабые – количество десорбированного аммиака в диапазоне 100-250 °С

Средние – количество десорбированного аммиака в диапазоне 250-400 °С

Сильные – количество десорбированного аммиака в диапазоне 400-600 °С

Доступность – соотношение количества 2,6-диметилпиридина к пиридину, адсорбированному на БКЦ

Напротив, образцы серии SAPO-11-(22 нм)-n, синтезированные с использованием золя SiO_2 с размером частиц ~ 22 нм, характеризуются значительно более низкой общей кислотностью. Это однозначно указывает на то, что более крупные частицы источника кремния способствуют его внедрению преимущественно в виде «силикатных островков» (механизм SM2+SM3), что снижает эффективность формирования структурных кислотных центров Si-O-Al. Примечательно, что для этой серии наблюдалась немонотонная зависимость общей кислотности от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с минимумом при значении 0.3. Такое поведение может быть обусловлено сложным балансом между степенью внедрения кремния и сохранением целостности цеолитного каркаса.

Анализ распределения кислотных центров по силе (Таблица 3.22) показал, что в серии SAPO-11-(4 нм)-n доминируют сильные кислотные центры. Этот результат полностью согласуется с предположением о формировании изолированных БКЦ по механизму SM2. Между тем, в серии SAPO-11-(22 нм)-n преобладают центры средней силы, что является результатом менее эффективного замещения фосфора и наличия силикатных островков.

Для более глубокого понимания природы кислотных центров применялась инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина, позволяющая идентифицировать БКЦ (полосы поглощения при 1546 см^{-1} и 1638 см^{-1}) и ЛКЦ (полосы при 1453 см^{-1} и 1624 см^{-1}) (Рисунок 3.44). Согласно полученным данным, наибольшее количество БКЦ зафиксировано в образцах серии SAPO-11-(4 нм)-n, что согласуется с результатами ТПД- NH_3 . Содержание ЛКЦ росло по мере увеличения доли кремния в обеих сериях. Подобная зависимость может быть вызвана появлением внекаркасного алюминия или дефектов структуры, возникающих при глубоком изоморфном замещении.

Для оценки доступности кислотных центров, находящихся на внешней поверхности и в устьях микропор, был применен метод адсорбции 2,6-диметилпиридина – молекулы-зонда с большим объемом, использование которой позволило выявить наибольшую долю доступных БКЦ в образцах серии SAPO-

11-(4 нм)-п. Подобный результат объясняется сочетанием двух ключевых причин: существенным ростом удельной внешней поверхности за счет уменьшения размеров кристаллов и более равномерным распределением активных центров, которое обеспечивается механизмом синтеза SM2. При этом максимальные показатели доступности, зафиксированные для материалов с индексами 0.3 и 0.4, находятся в полном соответствии с их пластинчатой формой, при которой длина одномерных (1D) каналов сокращается до минимальных значений в 10–20 нм.

Напротив, образцы серии SAPO-11-(22 нм)-п с размером частиц в диапазоне 500–1000 нм характеризуются значительно меньшей доступностью кислотных центров, что обусловлено существенным увеличением пути диффузии внутри крупных кристаллов. Значительная длина их каналов (>500 нм) создает существенные диффузионные ограничения, что является критически важным фактором для каталитических процессов.

ГЛАВА 4. ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ Н-ПАРАФИНОВ C₁₆₊

4.1 Свойства бифункционального катализатора на основе SAPO-11

Приведенные ниже результаты описаны в [135].

В главе 1 было показано, что процесс гидроизомеризации углеводородов C₁₆₊ является одним из ключевых методов получения высококачественных смазочных масел и экологически чистых топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами. Традиционно для данных целей применяются бифункциональные катализаторы, объединяющие в себе гидрирующе-дегидрирующую функцию благородного металла и кислотную функцию пористого носителя на основе 1D-10R молекулярных сит. Особый интерес в данном контексте представляют каталитические системы на основе платины, нанесенной на молекулярные сита SAPO-11, чья одномерная микропористая структура с размером каналов ~5Å обеспечивает высокую селективность по отношению к моно- и диметилизомерам.

Согласно классическому бифункциональному механизму, реакция протекает через стадии дегидрирования алканов на металлических центрах с последующей скелетной изомеризацией образовавшихся олефинов (через промежуточные карбениевые ионы) на кислотных центрах носителя и окончательным гидрированием на металле.

Исследования показывают, что при содержании платины более 0.5 % мас. достигается равновесие реакций гидрирования-дегидрирования, в результате чего лимитирующей стадией всего процесса становятся кислотные превращения на молекулярных ситах [119]. Вследствие этого каталитические свойства платиновых бифункциональных катализаторов в данном режиме во многом определяются именно характеристиками кислотного носителя – морфология, размер кристаллов, концентрация, сила и распределением кислотных центров.

Тем не менее, несмотря на то, что при содержании платины свыше 0.5 % мас. общая активность катализатора в первую очередь определяется свойствами

кислотного носителя, характеристики каталитической системы в целом не сводятся исключительно к кислотности. Свойства катализатора, включая его стабильность и селективность, по-прежнему сильно зависят от размера частиц нанесенной платины, а также от оптимального соотношения и пространственной близости металлических и кислотных центров. Бифункциональные катализаторы (0.5 % мас. Pt) были приготовлены методом пропитки носителей SAPO-11 раствором H_2PtCl_6 .

На рисунке 4.1 приведены снимки Pt-содержащих катализаторов на основе SAPO-11 с различными текстурными и кислотными свойствами. Анализ методом ПЭМ и методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, основанной на регистрации электронов, рассеянных на большие углы (STEM-NAADF) выявили зависимость характеристик металлической фазы от морфологии носителя (Рисунок 4.1). На наноразмерных пластинчатых кристаллах серии SAPO-11-(4 нм)-n формируются высокодисперсные, ультрамалые наночастицы Pt размером ~2.9 нм. Напротив, на микронных кристаллах серии SAPO-11-(22 нм)-n наблюдаются более крупные частицы платины (4–5 нм).

Данные визуальные наблюдения полностью подтверждаются количественными данными, полученными методом хемосорбции водорода (Таблица 3.22). Катализаторы на основе нанокристаллических носителей SAPO-11-(4 нм)-n демонстрируют высокую дисперсность платины (средний размер частиц 3 нм) и высокое отношение поверхностных атомов платины к кислотным центрам ($Pt/H^+ = 0.051–0.056$). В свою очередь, образцы серии SAPO-11-(22 нм)-n показывают более низкую дисперсность (3.7–5.2 нм) и пониженное отношение Pt/H^+ (0.045–0.048).

Данная разница в дисперсности Pt коррелирует не только с различным размером кристаллов и удельной внешней поверхностью, но и с заметно более высокой концентрацией БКЦ в серии (4 нм)-n.

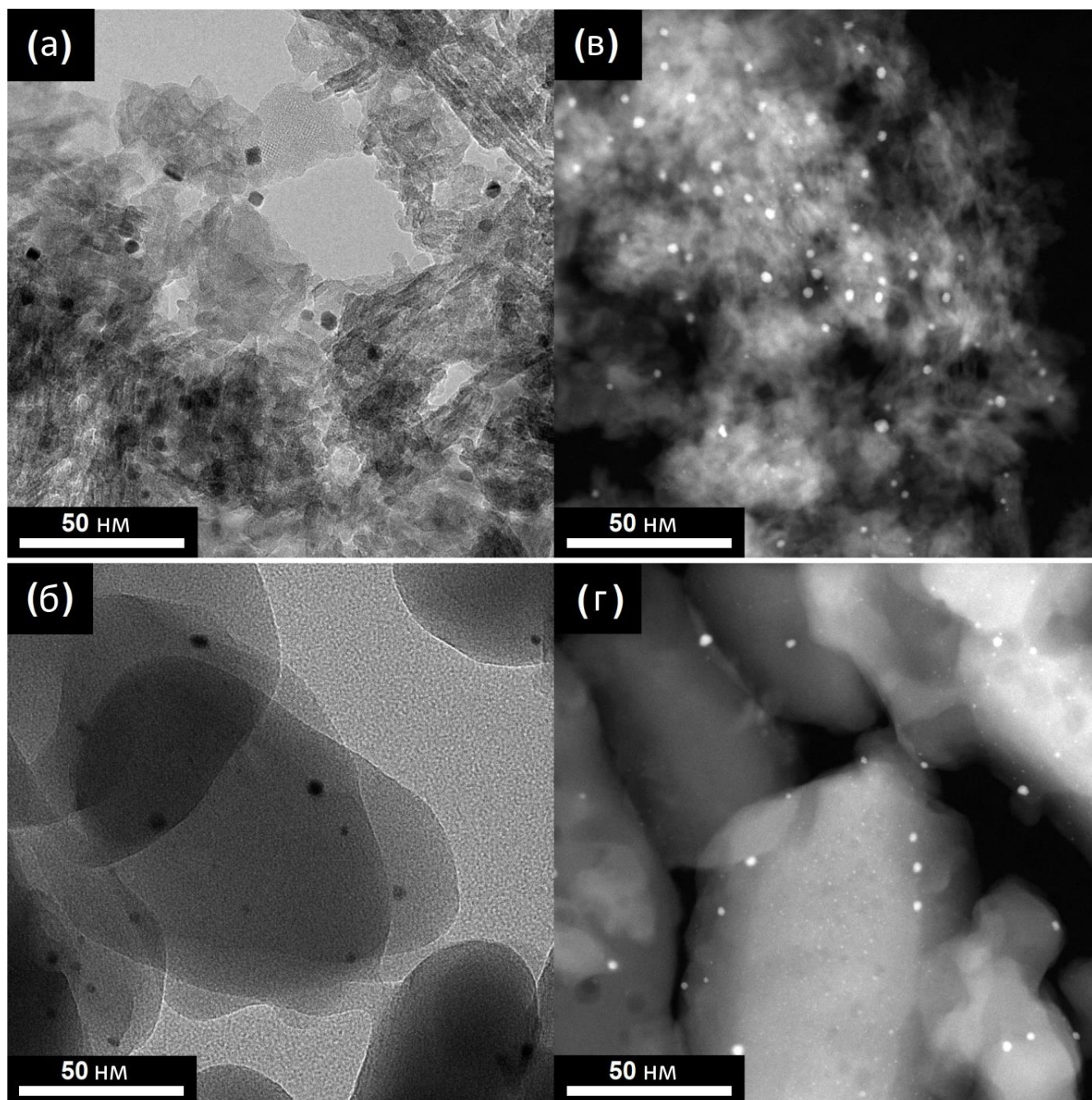


Рисунок 4.1 – Снимки ПЭМ и STEM-НАADF восстановленных бифункциональных Pt-содержащих катализаторов на основе SAPO-11:

(а) – снимок ПЭМ образца Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3; (б) – снимок ПЭМ образца Pt/SAPO-11-(22 нм)-0.4; (в) – снимок STEM-НАADF образца Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – снимок STEM-НАADF образца Pt/SAPO-11-(22 нм)-0.4

4.2 Гидроизомеризация n-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-11 с различной морфологией, размером кристаллов и кислотными свойствами

Описанные ниже результаты приведены в [109, 113, 120, 135].

В качестве модельной реакции в настоящей работе была исследована гидроизомеризация n-гексадекана. Выбор данного углеводорода обоснован тем, что по своей молекулярной массе и физико-химическим свойствам (в частности, по характеру влияния молекулярной структуры на низкотемпературные характеристики) он является наиболее подходящим модельным соединением, структурно близким к компонентам дизельной фракции. Кроме того, использование индивидуального алкана, в отличие от реального многокомпонентного нефтяного сырья, исключает влияние неучтенных побочных процессов. Данный подход позволяет более глубоко и достоверно изучить закономерности реакций гидроизомеризации и гидрокрекинга, а также выявить фундаментальную связь между физико-химическими характеристиками бифункционального катализатора и его каталитическими свойствами.

Результаты испытаний Pt-содержащих катализаторов на основе SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния, представлены на рисунке 4.2 и в таблице 4.1.

Обнаружено, что основными продуктами реакции выступают моно- и диметилзамещенные изомеры C_{16} . Среди моно-метилизомеров преобладающую долю составляли 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- и 8-метилпентадеканы (Таблица 4.1). Специфическое распределение продуктов обусловлено выраженным молекулярно-ситовым эффектом микропористой канальной системы цеолитоподобного материала SAPO-11. Образование 2-, 3- и 4-монометилизомеров C_{16} хорошо согласуется с механизмом FEL (Free-Energy Landscape), в то время как формирование 5-, 6-, 7- и 8-монометилизомеров C_{16} описывается механизмом PMKLS (Pore Mouth and Key-Lock Selectivity). Данные теоретические модели предполагают, что гидроизомеризация протекает непосредственно внутри одномерных 1D-10R каналов или преимущественно у их

устьев (pore mouth), локализованных на внешней поверхности кристаллов молекулярного сита [91, 136].

Среди диметилзамещенных изомеров C_{16} в качестве основных продуктов реакции были идентифицированы 2,6-, 2,8- и 2,12-диметилтетрадеканы (Таблица 4.1). Кроме того, наблюдалось образование незначительных количеств моноэтилзамещенных изомеров C_{16} .

Таблица 4.1 – Состав продуктов гидроизомеризации *n*-гексадекана на образце Pt/SAPO-11(4 нм)-40 при различных температурах (3.0 МПа, WHSV 2.0 ч⁻¹, $H_2/n-C_{16}=10$)

Температура (°С)	280	300	320	340
Конверсия (% мас.)	48.89	84.12	95.97	98.95
S_{Σ} (% мас.)	93.09	91.42	68.23	27.79
$S_{\text{моно}}$ (% мас.)	76.44	53.51	17.71	2.89
$S_{\text{мульти}}$ (% мас.)	16.65	37.90	50.52	24.90
3- mC_{15} (% мас.)	12.98	8.87	3.59	1.31
2- mC_{15} (% мас.)	15.20	8.11	3.67	1.48
4- mC_{15} (% мас.)	9.92	8.20	3.78	1.52
5- mC_{15} (% мас.)	12.22	8.36	3.60	1.54
Σ 6-8- mC_{15} (% мас.)	31.79	24.99	11.33	4.56
мульти- C_{16} (% мас.)	17.89	41.46	74.04	89.59
Соотношение моно/мульти	4.59	1.41	0.35	0.12

Условные обозначения:

S_{Σ} – селективность образования суммы изомеров $C_{16}H_{34}$

$S_{\text{моно}}$ – селективность образования моноразветвленных изомеров $C_{16}H_{34}$

$S_{\text{мульти}}$ – селективность образования полиразветвленных изомеров $C_{16}H_{34}$

мульти- C_{16} – мультиразветвленные изомеры $i-C_{16}$

Анализ температурных зависимостей показывает, что с ростом температуры реакции для всех исследуемых образцов закономерно увеличивалась конверсия *n*-гексадекана. При этом наблюдается снижение селективности по монометилизомерам и рост селективности по диметилизомерам. Однако общая селективность по целевым изомерам (изо- C_{16}) с повышением температуры неизбежно снижается из-за нежелательных побочных реакций гидрокрекинга (Рисунок 4.2). Установлено, что для всех образцов кривая суммарного выхода изомеров C_{16} проходит через максимум в температурном интервале 320-340 °С.

Продукты гидрокрекинга при низких степенях конверсии преимущественно состояли из углеводородов C_7 - C_{13} , тогда как при достижении высоких конверсий преобладало образование легких углеводородов C_3 - C_4 .

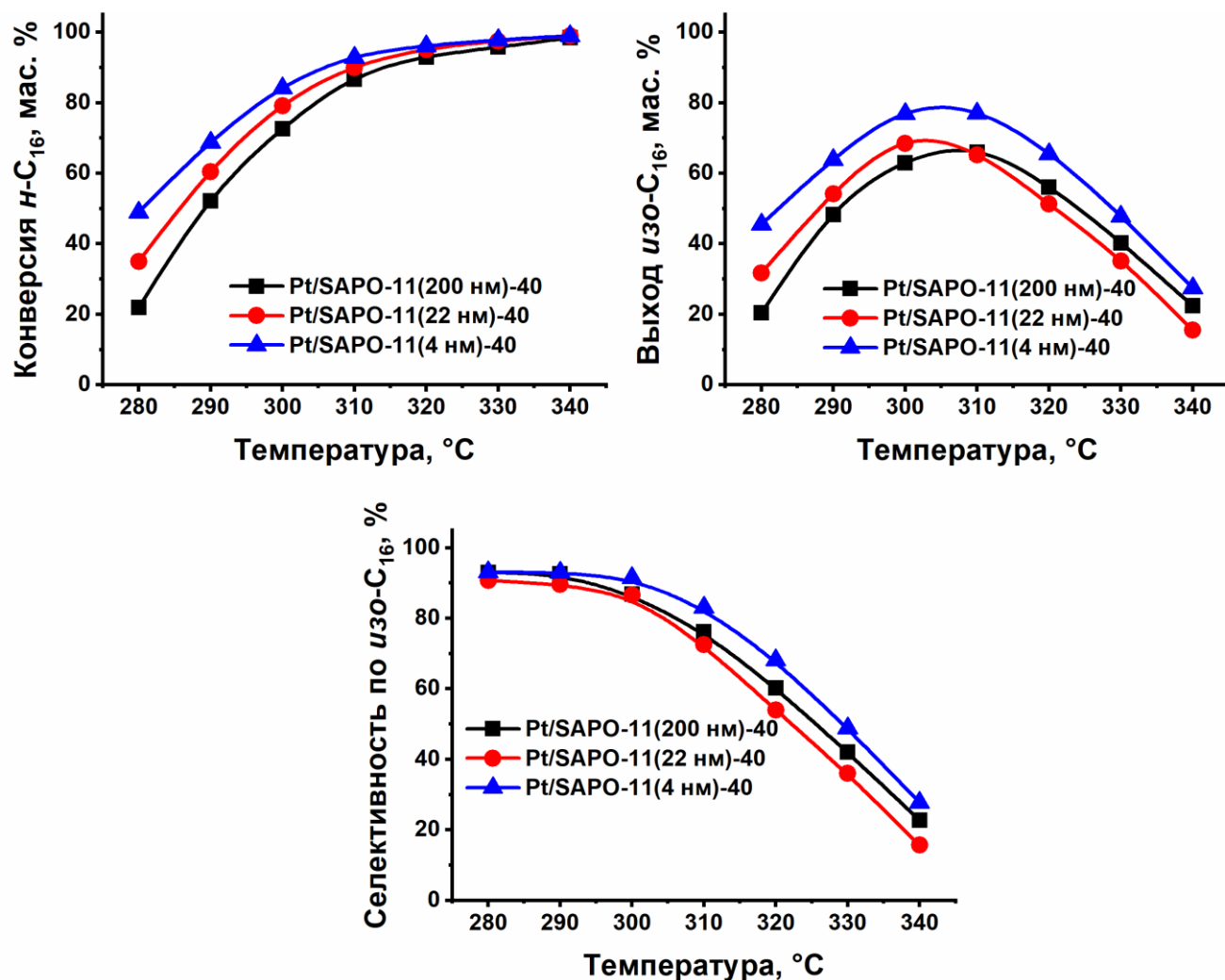


Рисунок 4.2 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана с использованием Pt-содержащих образцов SAPO-11, полученных с использованием источников кремния с различным размером частиц SiO₂

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что наибольшей каталитической активностью и селективностью характеризуется образец Pt/SAPO-11(4 нм)-40. Высокая эффективность данного катализатора обусловлена тем, что он характеризуется максимальной концентрацией БКЦ и наименьшим размером кристаллов. Повышенная концентрация БКЦ позволяет достичь более

высокой конверсию сырья, в то время как малый размер кристаллов (200-300 нм) обеспечивает лучшую доступность данных центров для молекул реагента. Уменьшение размера кристаллов приводит к сокращению длины 1D-10R каналов, что существенно нивелирует диффузионные ограничения. Это, в свою очередь, повышает селективность по изомерам C_{16} за счет минимизации времени пребывания интермедиатов в пористой системе и снижения вероятности протекания вторичных реакций гидрокрекинга.

Для образцов Pt/SAPO-11(22 нм)-40 и Pt/SAPO-11(200 нм)-40 наблюдаются значительно более низкие показатели активности и селективности. Указанные катализаторы отличаются пониженной концентрацией БКЦ, что ограничивает конверсию гексадекана. Кроме того, они сформированы более крупными кристаллами SAPO-11 (размером от 0.5 до 2 мкм) с протяженными микропористыми каналами, внутри которых резко возрастает вероятность вторичного крекинга. Дополнительные исследования методами РФЭС и РФА показали, что на поверхности кристаллов данных образцов локализовано избыточное количество кремния. Вследствие этого БКЦ концентрируются преимущественно на внешней поверхности кристаллов. Такое распределение активных центров ослабляет влияние молекулярно-ситового эффекта и способствует протеканию реакций неселективного гидрокрекинга.

На рисунке 4.3 приведены результаты гидроизомеризации n-гексадекана для образцов SAPO-11, синтезированных золь-гель методом с использованием источника кремния с размером частиц ~ 4 нм и различным содержанием кремния. Как было подробно показано в разделе 3.3, данные образцы различаются не только кислотными характеристиками, но и морфологией, размером кристаллов, а также локализации 1D-10R каналов в объеме кристаллов.

Из представленных графиков видно, что каталитическая активность образцов серии Pt/SAPO-11(4 нм)-n хорошо коррелирует с концентрацией их кислотных центров (Таблица 3.12). Каталитическая активность последовательно возрастает в ряду Pt/SAPO-11(4 нм)-0.1 < Pt/SAPO-11(4 нм)-0.2 \approx Pt/SAPO-11(4 нм)-0.3, при этом практически полное выравнивание значений конверсии при

переходе от Pt/SAPO-11(4 нм)-0.2 к Pt/SAPO-11(4 нм)-0.3 подтверждает достижение предела по концентрации доступных БКЦ. В то же время основные различия между исследуемыми материалами наблюдаются в их селективности: так, катализатор Pt/SAPO-11(4 нм)-0.2, несмотря на сопоставимую с аналогами активность, обеспечивает получение наиболее высокого выхода изомеров C_{16} (свыше 80 % мас.), превосходя по данному показателю все остальные образцы в изученной серии.

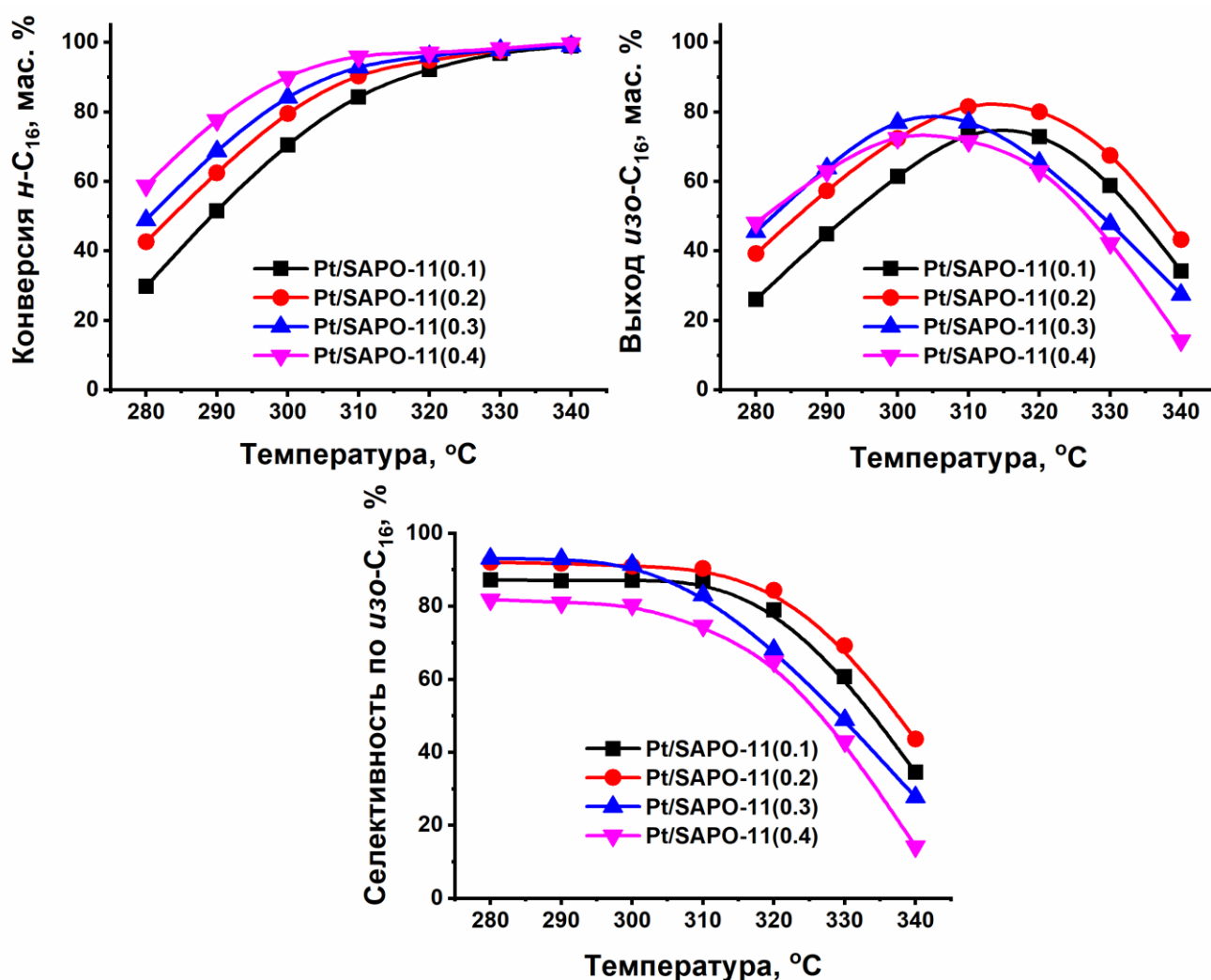


Рисунок 4.3 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана с использованием Pt-содержащих образцов SAPO-11, полученных из реакционных гелей с различным содержанием кремния

Высокие показатели катализатора Pt/SAPO-11(4 нм)-0.2 обусловлены специфической морфологией его носителя: кристаллизация материала в форме плоских призм обеспечивает сокращение длины 1D-10R каналов до значений порядка 100 нм. Такая геометрия кристаллов позволяет сократить время пребывания интермедиатов внутри пористой структуры, что ведет к эффективному подавлению вторичных превращений (последовательного крекинга) и, как следствие, к закономерному росту селективности по целевым моноразветвленным изомерам.

Напротив, катализатор Pt/SAPO-11(4 нм)-0.4, несмотря на сопоставимую с Pt/SAPO-11(4 нм)-0.2 концентрацию активных центров, характеризуется существенным снижением селективности. Это обусловлено особенностями его пространственной организации: формирование более крупных кристаллических агрегатов накладывает значительные внутридиффузионные ограничения, в результате чего увеличившееся время контакта молекул углеводородов с активными центрами в протяженных порах провоцирует протекание глубокого гидрокрекинга, неизбежно снижающего общий выход целевых изомеров.

На рисунке 4.4 приведены результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-11, полученных с использованием различных органических темплатов и источника кремния SiO₂ с размером частиц ~ 4 нм.

Анализ каталитических свойств показал, что образцы Pt/SAPO-11(DIPA) и Pt/SAPO-11(DPA), синтезированные с применением диизопропиламина и ди-*n*-пропиламина, значительно превосходят образцы на основе диэтиламина и ди-*n*-бутиламина как по активности, так и по селективности в отношении изомеров C₁₆. Преимущество данных систем обусловлено способностью темплатов DIPA и DPA инициировать формирование мелких кристаллов с низким аспектным отношением, что является важным фактором для облегчения доступа молекул реагента к активным центрам. Наиболее эффективным в исследуемой группе оказался катализатор Pt/SAPO-11(DIPA): благодаря минимальному размеру кристаллов и сокращению времени диффузии интермедиатов в пористой структуре, данный образец обеспечил выход целевых продуктов равный 81 % мас.

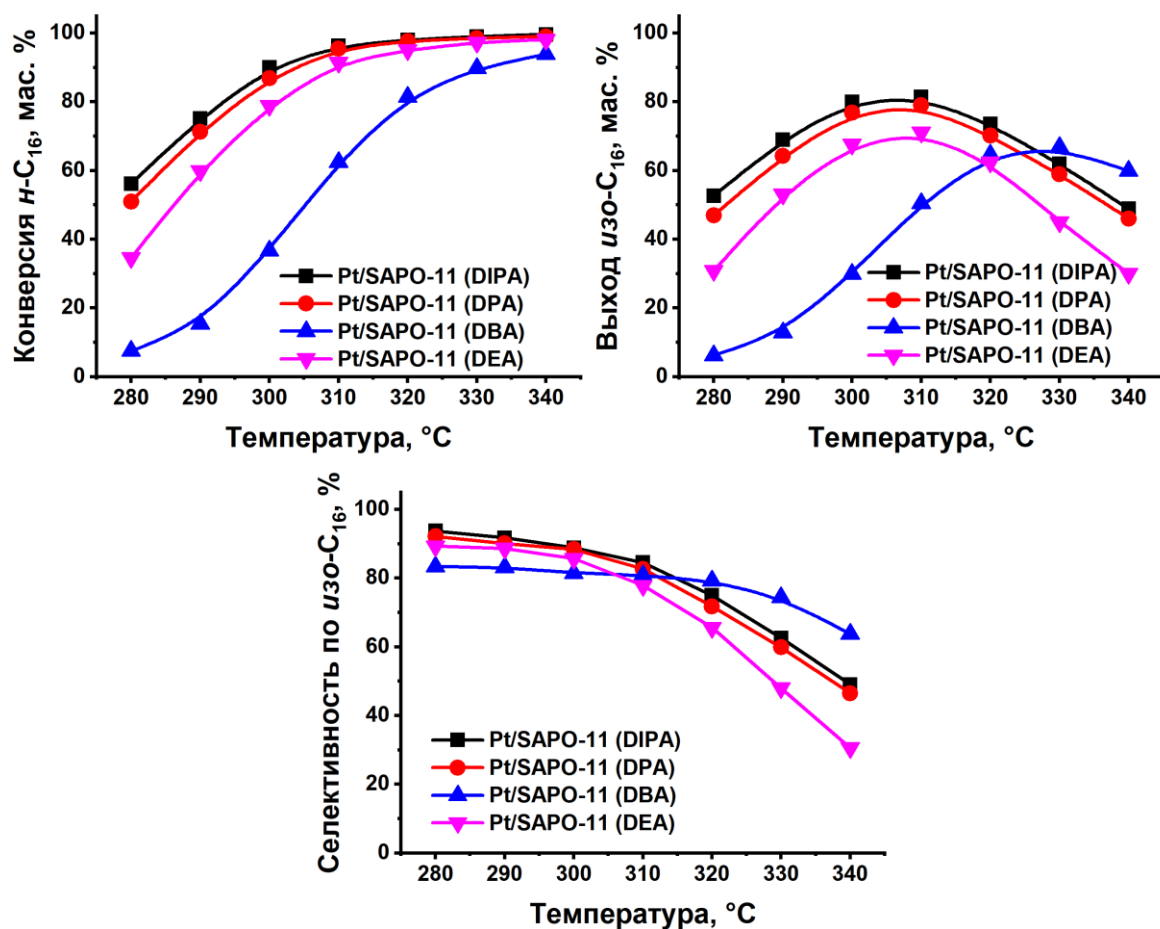


Рисунок 4.4 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана с использованием Pt-содержащих образцов SAPO-11, полученных с использованием различных темплатов

На рисунке 4.5 приведены каталитические свойства серии образцов Pt/SAPO-11(4 нм)-х, полученных из гелей различной концентрации (с изменением молярного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) при молярном отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$.

Как было установлено в предыдущих разделах, данные материалы представляют собой наноразмерные кристаллы SAPO-11 со средними размерами ~100, ~200 и ~300 нм, обладающие морфологией усеченной призмы и низким аспектным отношением. В частности, образец Pt/SAPO-11(4 нм)-20, размер кристаллов которого составляет менее 100 нм, в соответствии с классификацией IUPAC [137], относится к классу нанокристаллических материалов. Подобные

структурные особенности радикально сокращают длину диффузионного пути реагентов. Укороченное время нахождения первичных продуктов изомеризации в каналах молекулярного сита сводит к минимуму вероятность протекания нежелательного гидрокрекинга.

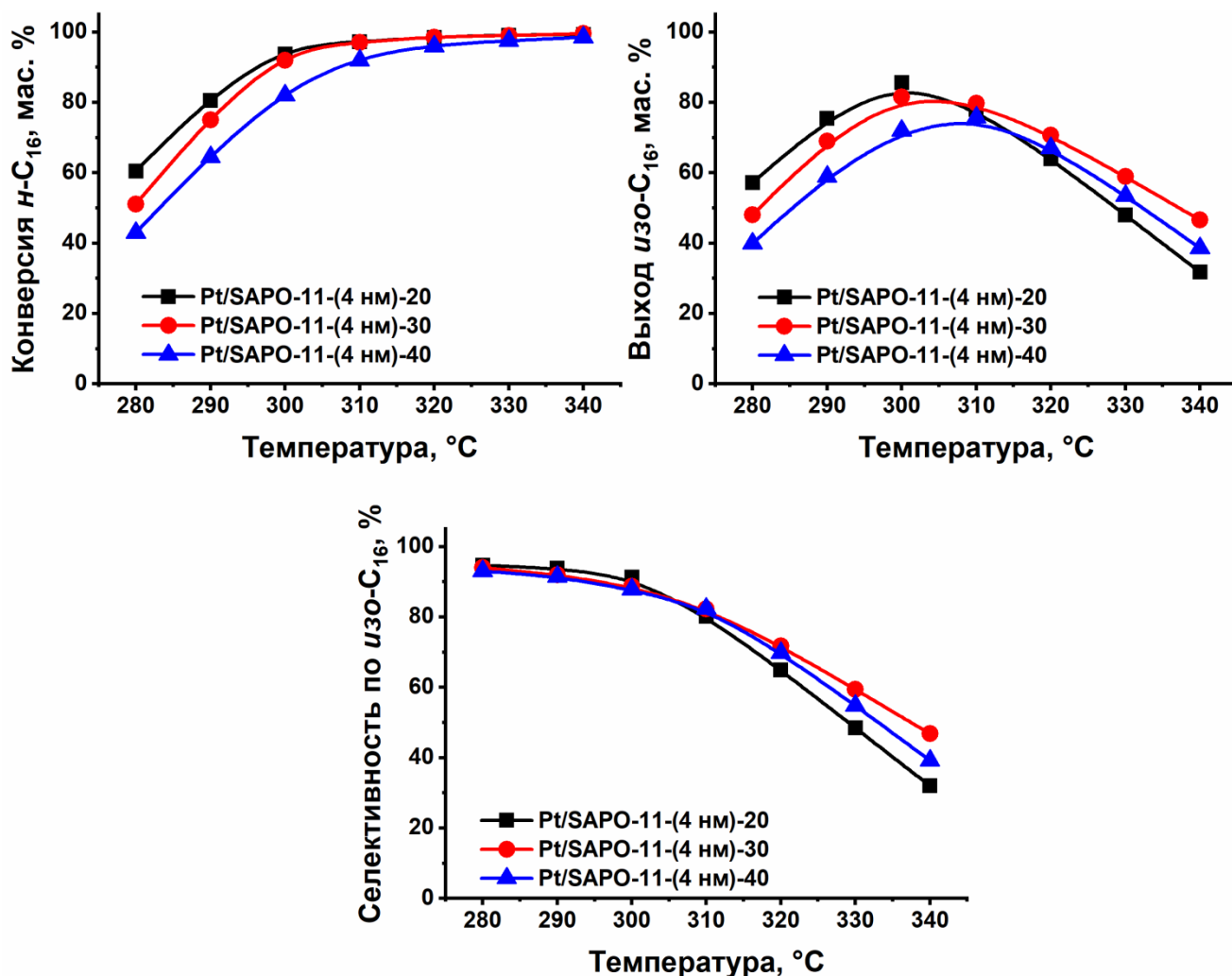


Рисунок 4.5 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана с использованием Pt-содержащих образцов SAPO-11, полученных при различных соотношениях H₂O/ Al₂O₃

Согласно результатам ТПД-NH₃ и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, рассматриваемые образцы характеризуются близкими значениями общей концентрации кислотных центров. Данное обстоятельство позволяет изолированно оценить влияние внутрипористой диффузии на протекание реакции.

Экспериментально подтверждено, что различия в размере кристаллов напрямую определяют степень доступности активных центров, что выражается в заметной вариативности активности и селективности. Образец Pt/SAPO-11(4 нм)-20, характеризующийся наименьшим размером кристаллов и максимальной доступностью БКЦ, проявил наивысшую эффективность, обеспечив суммарный выход изо-С₁₆ свыше 80 % мас. Анализ полученных данных доказывает, что переход от микрокристаллических систем к наноразмерным кристаллам SAPO-11 позволяет увеличить выход целевых изомеров С₁₆ в среднем на 10 % мас.

На рисунке 4.6 приведены данные гидроизомеризации н-гексадекана, полученные с использованием Pt-содержащих наноразмерных катализаторов SAPO-11. Данные образцы были синтезированы из концентрированных реакционных гелей ($H_2O/Al_2O_3 = 20$) с применением золя диоксида кремния (частицы ~4 нм) и диизопропиламина в качестве темплата при изменении количества источника кремния (SiO_2/Al_2O_3).

Согласно данным рисунка 4.6, образцы серии Pt/SAPO-11-(4 нм)-х превосходят все изученные системы по показателям активности и селективности. Высокая эффективность данных катализаторов обусловлена морфологией носителя (усеченные наноконусы или нанопластины), которая обеспечивает сокращение длины одномерных каналов до 15–80 нм. Уменьшение длины диффузионных путей препятствует задержке первичных продуктов изомеризации в пористом пространстве, что позволяет эффективно подавлять реакции вторичного крекинга и сохранять высокую селективность процесса.

В данной серии образцов прослеживается выраженная взаимосвязь между морфологическими параметрами, дисперсностью кристаллов и распределением кислотных центров. Рост содержания кремния (SiO_2/Al_2O_3) в интервале 0.1–0.3 приводит к увеличению активности и селективности катализаторов, что объясняется сочетанием высокой концентрации доступных БКЦ и сокращением диффузионного пути. Наилучшими каталитическими характеристиками обладает образец Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3: за счет формирования структуры из нанопластин с

длиной каналов 15–20 нм и развитой системы активных центров, выход изомеров $n\text{-C}_{16}$ на данном образце достиг 89 % мас.

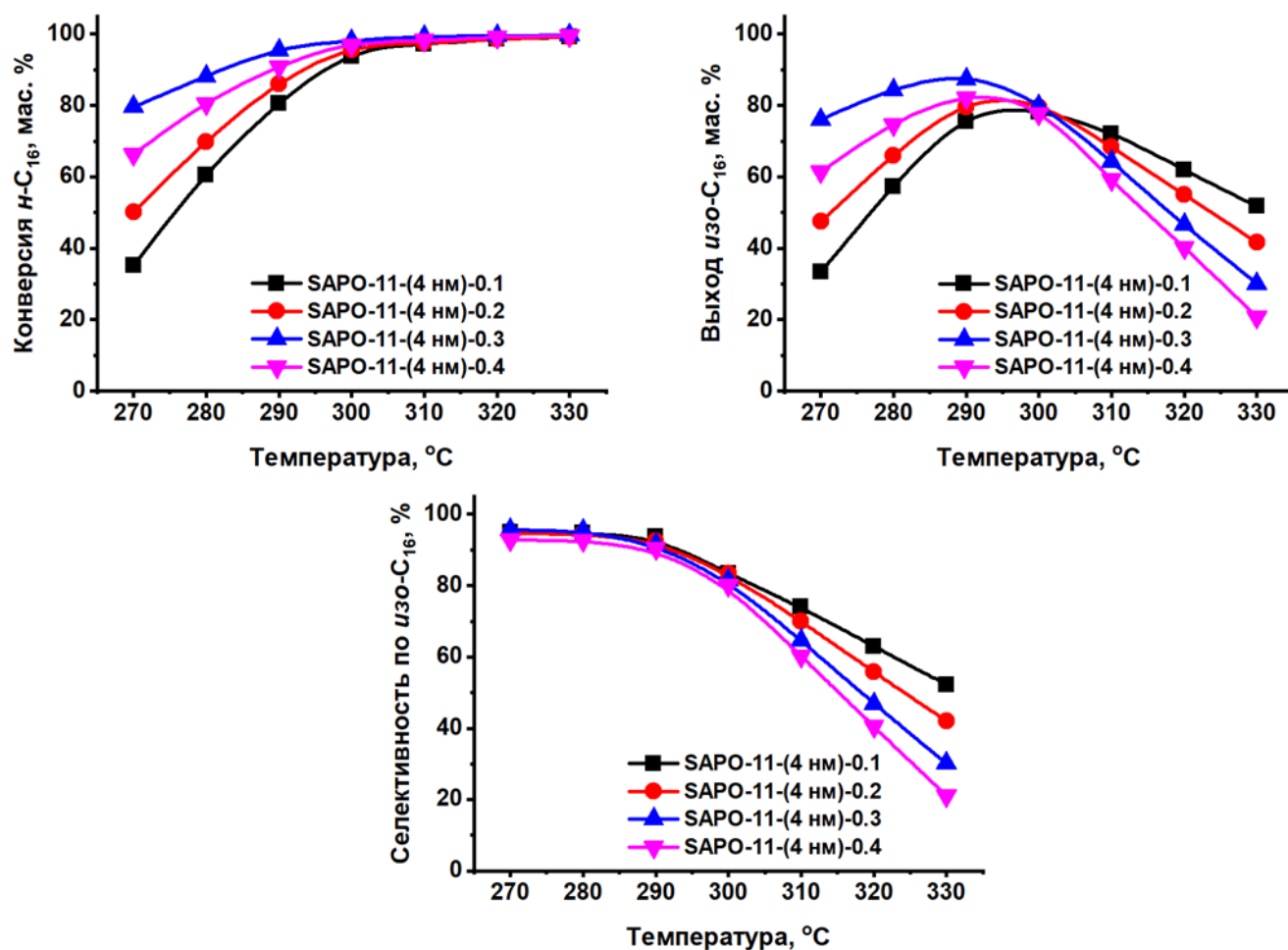


Рисунок 4.6 – Результаты гидроизомеризации n -гексадекана с использованием Pt-содержащих наноразмерных образцов SAPO-11

Однако при дальнейшем увеличении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.4 (образец Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.4) селективность снижается, хотя длина каналов (10–15 нм) и кислотность практически не меняются по сравнению с образцом 0.3. Причина в снижении степени кристалличности: избыток кремния приводит к появлению аморфных фаз. В таких некристаллических структурах молекулярно-ситовой эффект перестает работать, что открывает путь для неконтролируемой изомеризации и, как следствие, усиливает крекинг углеродной цепи.

4.3 Изодепарафинизация дизельного топлива на Pt-содержащем наноразмерном SAPO-11

Приведенные ниже результаты описаны в [120].

подавляющее большинство исследований по синтезу и применению 1D-10R молекулярных сит в гидроизомеризации высших n-парафинов (C_{7+}) [92, 95, 136, 138-140] оценивают каталитическую эффективность, используя индивидуальные алканы в качестве модельного сырья. Однако поведение наноразмерных катализаторов при переработке реального многокомпонентного сырья, такого как дизельные фракции, остается открытым вопросом. Чтобы восполнить этот пробел, наноразмерный Pt-содержащий образец SAPO-11-(4 нм)-0.1 был протестирован в процессе изодепарафинизации промышленного дизельного топлива.

Катализатор оценивался в процессе изодепарафинизации дизельной фракции в диапазоне температур 280–350 °С, при давлении 3 МПа и объемной скорости подачи сырья (VHSV) 2 ч⁻¹, при общей продолжительности испытаний более 1000 ч. Данные условия близки к промышленным процессам изодепарафинизации, таким как технологии Chevron [141, 142] и ExxonMobil [143, 144].

В качестве сырья использовали промышленную дизельную фракцию (Танесо) с температурой кипения в диапазоне 180–360 °С, содержащую менее 20 м.д. серы и 3 м.д. азота. Исходная дизельная фракция включала 24 % мас. n-парафиновых углеводородов, из которых 8 % мас. составляли углеводороды с длиной цепи более 19 атомов углерода (Таблица 4.2). В состав сырья, помимо n-алканов, входят нафтеновые (30 % мас.) и ароматические (20 % мас.) углеводороды с длинными алкильными цепями. Данные компоненты заметно влияют на низкотемпературные характеристики топлива. Исследуемый образец застывает при –10 °С, что делает его применение в условиях холодного климата нецелесообразным (Таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Углеводородный состав промышленной дизельной фракции 180–360 °С (Taneco)

Продукты	Групповой углеводородный состав, % мас.			Всего	Отношение изо/н - парафинов
	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊		
н-Алканы	1.9	14.1	8.0	24.0	1.0
изо-Алканы	0.8	15.3	7.5	23.6	
Алкены	0.1	0.0	0.0	0.1	-
Алкилбензолы	2.0	17.5	0.5	20.0	-
Нафтены	1.9	17.6	10.5	30.0	-
Другие	2.3	-	-	2.3	-
Σ		-		100	-

В таблице 4.3 приведены выходы целевой дизельной фракции (180–360 °С) и показатели её низкотемпературных свойств при варьировании температуры процесса. Для исследованного катализатора рост температуры в диапазоне 280–350 °С приводит к снижению выхода фракции 180–360 °С. Это объясняется увеличением количества реакций гидрокрекинга, что сопровождается увеличением выхода легких углеводородов (C₁–C₅) и бензиновой фракции (< 180 °С). Например, повышение температуры с 280 до 350 °С увеличивает выход C₁–C₅ с 0.1 до 0.42 % мас., а бензиновой фракции – с 0.09 до 3.42 % мас.

Таблица 4.3 – Выход целевой фракции (180–360 °С) и её низкотемпературные свойства в зависимости от температуры процесса на наноразмерном катализаторе Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1

T, °С	Выход, % мас.			Низкотемпературные свойства, °С		
	C ₁ -C ₅	<180 °С	180-360 °С	ТП, °С	ПТФ, °С	ТЗ, °С
25	0.0	0.01	99.9	0	-5	-10
280	0.1	0.09	99.8	-17	-23	-26
300	0.11	1.07	98.8	-22	-27	-32
320	0.22	1.32	98.4	-30	-35	-40
340	0.28	1.44	98.3	-42	-50	-61
350	0.42	3.42	96.2	-44	-51	-63

Повышение температуры процесса значительно улучшает низкотемпературные свойства дизельного топлива. Для катализатора Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 повышение температуры с 280 до 350 °С снижает температуру помутнения (ТП) с –17 до –44 °С, а предельную температуру фильтруемости (ПТФ) с –23 до –51 °С и температуру застывания (ТЗ) с –10 до –63 °С.

В таблице 4.4 приведено сравнение эксплуатационных свойств топлива, полученного на наноразмерном катализаторе Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 при 340 °С.

Таблица 4.4 – Эксплуатационные свойства дизельного топлива после изодепарафинизации на наноразмерном катализаторе Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 при температуре 340 °С

Характеристика	Метод определения	Дизельная фракция 180–360 °С (сырье)	Продукт изодепарафинизации
Цетановое число	ASTM D613	53	51
Кинематическая вязкость, мм ² /с	ENISO 3104	2.728	2.570
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D92	56	54
Плотность при 15 °С, кг/м ³	ASTM D4052	835	829
Предельная температура фильтруемости, °С	ASTM D6371	-5	-50
Температура помутнения, °С	ASTM D2386	0	-42
Окислительная стабильность, мг/100 мл	ASTM D2274	1.0	0.8

Очевидно, что изодепарафинизация дизельного топлива не приводит к значительным изменениям ключевых эксплуатационных свойств, таких как цетановое число, по сравнению с исходным сырьем. В то же время низкотемпературные характеристики существенно улучшаются. Незначительное снижение цетанового числа и плотности можно объяснить изомеризацией линейных алканов в разветвленные изопарафины, которые эффективно подавляют

кристаллизацию парафинов при низких температурах. Полученный продукт гидроизодепарафинизации полностью соответствует спецификациям на дизельные топлива арктических марок, сохраняя при этом приемлемые эксплуатационные характеристики.

Результаты изодепарафинизации промышленного дизельного топлива показывают, что переход к наноразмерным кристаллам SAPO-11 является эффективной стратегией разработки высокопроизводительных катализаторов. Катализатор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 на основе наноразмерного SAPO-11 обеспечивает получение арктического дизельного топлива с высоким выходом и улучшенными низкотемпературными свойствами. Данное преимущество обусловлено подавлением диффузионных ограничений, что повышает селективность по отношению к целевой реакции гидроизомеризации и минимизирует нежелательные побочные реакции гидрокрекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена актуальная научно-практическая задача разработки технологичных способов синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11 без применения органических модификаторов роста, а также создания на их основе высокоселективных бифункциональных катализаторов гидроизомеризации для получения низкозастывающих дизельных топлив.

В ходе исследований раскрыт механизм влияния дисперсности источника кремния на кристаллизацию SAPO-11. Впервые установлено, что использование высокодисперсного золя SiO_2 (с размером частиц 4 нм) обеспечивает более высокую концентрацию кремния на начальном этапе кристаллизации и увеличивает ее индукционный период, способствуя формированию кристаллов SAPO-11 существенно меньших размеров. Выявлено, что высокодисперсный золь действует как «переключатель» морфологии, позволяя формировать 2D-нанопластины толщиной 10–20 нм с ультракоротким диффузионным путем (~15 нм). Доказано, что применение диизопропиламина (DIPA) в качестве темплата в сочетании с наночастицами SiO_2 и контролем концентрации геля (снижение отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 20) позволяет успешно синтезировать нанокристаллы SAPO-11 размером менее 100 нм с высокой степенью кристаллическости без применения поверхностно-активных веществ и модификаторов роста кристаллов. Формирование нанокристаллов способствует образованию развитой иерархической микро-мезопористой структуры.

Показано, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ в исходном реакционном геле является пределом для максимального внедрения кремния в структуру кристаллической решетки преимущественно по механизму SM2. Это обеспечивает формирование максимальной концентрации БКЦ и их наивысшую доступность (до 81 %), в то время как дальнейшее увеличение доли кремния приводит к снижению кислотности из-за роста аморфной фазы и крупных силикатных островков. Кроме того, установлена прямая зависимость

дисперсности нанесенной платины от морфологии используемого кислотного носителя. Использование наноразмерных 2D-пластин SAPO-11 обеспечивает формирование ультрамалых частиц Pt (2.9 нм) и высокое отношение поверхностных атомов металла к кислотным центрам.

Разработанные системы продемонстрировали высокие показатели селективности. В модельной реакции гидроизомеризации n-гексадекана показано, что бифункциональный катализатор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3 с морфологией 2D-пластин эффективно снимает диффузионные ограничения и блокирует вторичный крекинг. Это позволяет достичь суммарного выхода изомеров C₁₆ на уровне 89 % мас. Высокая практическая эффективность подтверждена в процессе изодепарафинизации реальной промышленной гидроочищенной дизельной фракции. Разработанный Pt-содержащий катализатор на основе наноразмерного SAPO-11 с иерархической пористой структурой обеспечил получение арктического дизельного топлива с целевыми показателями (предельная температура фильтруемости -50 °С, температура помутнения -42 °С, температура застывания -61 °С) при сохранении выхода дизельного топлива на уровне 98 % мас.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены закономерности влияния дисперсности источника кремния и природы темплата на физико-химические свойства SAPO-11. Установлено, что использование высокодисперсного золя SiO_2 (размер частиц 4 нм) вместо крупнодисперсного кремнезема (размером до 200 нм) увеличивает индукционный период кристаллизации, выступая эффективным «переключателем» морфологии кристаллов и обеспечивая более равномерное внедрение кремния в виде мелких силикатных островков. Показано, что среди вторичных аминов ди-н-пропиламин (DPA) и диизопропиламин (DIPA) являются наиболее эффективными темплатами для формирования высокодисперсных кристаллов с максимальной концентрацией доступных кислотных центров.

2. Установлена взаимосвязь между концентрацией реакционного геля и механизмом формирования кислотных центров. Доказано, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ в исходном геле является пределом для максимального внедрения атомов кремния в структуру кристаллической решетки преимущественно по механизму изоморфного замещения SM2. Данное соотношение обеспечивает формирование наибольшей концентрации Бренстедовских кислотных центров, в то время как дальнейшее увеличение доли кремния приводит к снижению кристалличности и снижению кислотности из-за образования аморфной фазы и крупных силикатных островков.

3. Разработаны технологические методы направленного синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11. За счет комбинированного управления параметрами кристаллизации (использование DIPA, золя $\text{SiO}_2 \sim 4$ нм и снижение отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 20) впервые реализован синтез частиц SAPO-11 размером менее 100 нм с высокой степенью кристалличности без применения дорогостоящих органических модификаторов роста и ПАВ. Установлено, что при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0.3$ формируются ультратонкие 2D-нанопластины толщиной 10–20 нм с ультракоротким

диффузионным путем (~15 нм) и развитой иерархической микро-мезопористой структурой.

4. Созданы высокоселективные бифункциональные катализаторы Pt/SAPO-11 и изучены их свойства. Установлена прямая корреляция между морфологией кислотного носителя и характеристиками металлической фазы: использование наноразмерных 2D-пластин способствует формированию ультрамалых частиц платины (2.9 нм) и высокому отношению поверхностных атомов металла к кислотным центрам. В модельной реакции гидроизомеризации n-гексадекана разработанный катализатор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3 эффективно снимает диффузионные ограничения и подавляет вторичный крекинг, обеспечивая достижение выхода целевых изомеров C₁₆ на уровне 89 % мас.

5. Подтверждена практическая эффективность разработанных каталитических систем в процессе переработки реального сырья. В процессе изодепарафинизации промышленной гидроочищенной дизельной фракции катализатор на основе наноразмерного SAPO-11 продемонстрировал высокие эксплуатационные характеристики. Процесс обеспечил получение арктического дизельного топлива с целевыми низкотемпературными свойствами (температура застывания -61 °С, предельная температура фильтруемости -50 °С) при сохранении выхода дизельной фракции на уровне 98 % мас.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БКЦ	Бренстедовские кислотные центры
БПФ	метод быстрого преобразования Фурье
ВМУ ЯМР	ядерно-магнитный резонанс с вращением под магическим углом
ДМП	2,6-диметилпиридин
ИК	инфракрасная спектроскопия
ЛКЦ	Льюисовские кислотные центры
м.д.	миллионная доля
н.к.	начало кипения
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПТФ	предельная температура фильтруемости
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТП / ТЗ	температура помутнения / температура застывания
ТПД	термопрограммируемая десорбция
ТЭОС	тетраэтилортосиликат
AlPO ₄	алюмофосфат
CSM	мера непрерывной симметрии
DBA	ди-н-бутиламин
DEA	диэтиламин
DGC	dry gel conversion, кристаллизация из сухого геля
DIPA	ди-изопропиламин
DLS	dynamic light scattering, динамическое рассеяние света
DoTAB	додецилтриметиламмоний бромид
DPA	ди-н-пропиламин
FS	пирогенный диоксид кремния

Fumed SiO ₂	аэросил, пирогенный SiO ₂
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry, хромато-масс-спектрометрия
GSM	gas-solid method, метод кристаллизации без растворителя (газ-твёрдое тело)
MeAPO	металлоалюмофосфат
PВ	псевдобемит
PCCS	photon cross-correlation spectroscopy, фотонная кросс-корреляционная спектроскопия
PDDA	poly(diallyldimethylammonium chloride), поли(диаллилдиметиламмоний хлорид)
PHMB	polyhexamethylene biguanide hydrochloride, гидрохлорид полигексаметиленбигуанида
PXRD	порошковая рентгеновская дифракция
SAC	паровая конверсия
SAED	selected area electron diffraction, дифракция электронов в выбранной области
SAPO	силикоалюмофосфат
SAXS	small-angle x-ray scattering, малоугловое рентгеновское рассеяние
SDA	structure direct agent, темплат
SEM	scanning electron microscopy, сканирующая электронная микроскопия
SG	золь кремния, полученный золь-гель методом
SIQSC	in situ seed implanted quasi-solvothermal assisted conversion, квази-сольвотермальная конверсия с имплантированными затравками
SISAC	steam-assisted in situ seed conversion, метод парофазной конверсии с введением затравок in situ
SS	золь кремния
STEM	scanning transmission electron microscopy, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
STEM-HAADF	scanning transmission electron microscopy high-angle annular dark-field, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме высокоуглового кольцевого темного поля
VRT/VPT	vapor-phase transport, метод переноса реагента через

паровую фазу

VHSV

volume hourly space velocity, объемная скорость
подачи сырья

WHSV

weight hourly space velocity, весовая часовая
скорость подачи сырья

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crystallization of SAPO-11 Molecular Sieves Prepared from Silicoaluminophosphate Gels Using Boehmites with Different Properties / M. R. Agliullin, S. V. Cherepanova, Z. R. Fayzullina [et al.] – DOI 10.3390/gels9020123 // Gels. – 2023. – V. 9. – № 2. – P. 123.
2. Vinaches P. An Introduction to Zeolite Synthesis Using Imidazolium-Based Cations as Organic Structure-Directing Agents / P. Vinaches, K. Bernardo-Gusmão, S. B. C. Pergher – DOI 10.3390/molecules22081307 // Molecules. – 2017. – V. 22. – № 8. – P. 1307.
3. Crystallization of magnesium aluminophosphate molecular sieves MAPO-11 using different aluminum sources and their application in the hydroisomerization of n-hexadecane / D. Serebrennikov, M. Vlasov, O. Travkina [et al.] – DOI 10.15826/chimtech.2025.12.3.01 // Chimica Techno Acta. – 2025. – V. 12. – № 3. – P. 12301.
4. Materials Project [сайт]. – URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-4051> (дата обращения: 20.02.2026).
5. Inspecting the Structure and Formation of Molecular Sieve SAPO-34 via 17O Solid-State NMR Spectroscopy / A. Sutrisno, B. E. G. Lucier, L. Zhang [et al.] – DOI 10.1021/acs.jpcc.8b00746 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – № 15. – P. 7260–7277
6. База данных структур цеолитов: [сайт]. – URL: <https://www.iza-structure.org/databases/> (дата обращения 20.02.2026).
7. Alahakoon, S. H. In Situ Multinuclear Magic-Angle Spinning NMR: Monitoring Crystallization of Molecular Sieve AlPO₄-11 in Real Time / S. H. Alahakoon, M. J. Willans, Y. Huang [et al.] – DOI 10.1021/jacsau.3c00109 // JACS Au. – 2023. – V. 3. – № 6. – P. 1670-1683.
8. Fischer, M. Revisiting the structure of calcined and hydrated AlPO-11 with DFT-based molecular dynamics simulations / M. Fischer – DOI 10.26434/chemrxiv-2021-4x2n8 // ChemPhysChem. – 2021. – V. 22. – P. 2063-2077.

9. Herrera-Pérez, G. Periodic DFT Studies of AlPO-11: The Role of Hydration on Structural Properties / G. Herrera-Pérez, C. M. Zicovich-Wilson, A. Ramirez-Solis – DOI 10.1021/jp072004x// The Journal of Physical Chemistry. – 2007. – V. 111. – № 27. – P. 9664-9670.

10. Hydroisomerization of n-hexadecane on Pt-containing silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 with different silicon content / M. R. Agliullin, A. N. Khazipova, A. F. Akhmetov [et al.] – DOI 10.32362/2410-6593-2024-19-4-273-278 // Fine Chemical Technologies. – 2024. – V. 19. – № 4. – P. 273–278.

11. Synthesis of aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11 nanocrystals / G. Zhu, S. Qiu, F. Gao [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(01)00431-0 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – V. 50. – № 2–3. – P. 129–135.

12. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve synthesized in hydrothermal media using di-isopropylamine as template / T. Chellappa, M. J. Costa, W. A. Nascimento [et al.] – DOI 10.2478/bpasts-2014-0051 // Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. – 2014. – V. 62. – № 3. – P. 481–488.

13. Hydroisomerization of n-Hexadecane over Pt/SAPO-11 and Pt/SAPO-41 Molecular Sieves Differing in Crystal Morphology and Size / D. V. Serebrennikov, N. A. Filippova, Z. R. Fayzullina [et al.] – DOI 10.1134/S096554412560081X // Petroleum Chemistry. – 2025. – V. 65. – № 4. – P. 369-377.

14. Mesopore-free synthesis of hierarchical SAPO-11 from kaolin for hydroisomerization of n-alkanes / C. Wang, Z.-Q. Chi, S. Liu [et al.] – DOI 10.1016/j.petsci.2024.10.009 // Petroleum Science. – 2025. – V. 22. – № 3. – P. 1370–1379.

15. Agliullin, M. R. Changing Template/Al₂O₃ Ratio in Reaction Gel—An Effective Way to Regulate Nature of Intermediate Phases and Properties of SAPO-11 Molecular Sieves during Crystallization / M. R. Agliullin, D. V. Serebrennikov, B. I. Kutepov – DOI 10.3390/ma17061359 // Materials. – 2024. – V. 17. – № 6. – P. 1359.

16. Relation between Morphology and Porous Structure of SAPO-11 Molecular Sieves and Chemical and Phase Composition of Silicoaluminophosphate Gels / M. R.

Agliullin, R. E. Yakovenko, Y. G. Kolyagin [et al.] – DOI 10.3390/gels8030142 // Gels. – 2022. – V. 8. – № 3. – P. 142.

17. 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.

18. 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.

19. 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. – № 16. – P. 6722–6730.

20. 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. – № 6. – P. 394–401.

21. Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of n-octane on Pt-based catalysts / Z. Yang, J. Li, Y. Liu [et al.] – DOI 10.1016/j.jechem.2017.02.002 // Journal of energy chemistry. – 2017. – V. 26. – № 4. – P. 688-694.

22. 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 [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2017.05.010 // Applied Catalysis A: General. – 2017. – V. 542. – P. 28-37.

23. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon / A. S.Araujo, V. J.Fernandes Jr., J. C.Diniz [et al.] – DOI 10.1016/S0025-5408(99)00135-X // Materials Research Bulletin. – 1999. – V. 34. – № 9. – P. 1369–1373.

24. 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

[et al.] – DOI 10.5935/0103-5053.20130152 // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2013. – V. 24. – P. 1180-1187.

25. 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.

26. 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.

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

28. 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.

29. 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 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – V. 92. – № 11. – P. 2017-2026.

30. 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. – № 1-2. – P. 245-252.

31. Hydroisomerization of long-chain alkane over Pt/SAPO-11 catalysts synthesized from nonaqueous media / Z. Wang, Z. Tian, F. Teng [et al.] – DOI 10.1007/s10562-005-6510-x // Catalysis letters. – 2005. – V. 103. – P. 109-116.

32. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties / T. Blasco, T. A. Chica, A.

Corma [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2006.05.027 // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 242. – № 1. – P. 153-161.

33. Пат. 6303534B1 США, МПК C01B37/08. Silicoaluminophosphates having an AEL structure, and their preparation // Strohmaier K.G., Vaughan D.E.W.; заявительпатентообладатель ExxonMobil Chemical Patents Inc., ExxonMobil Technology and Engineering Co.;заявл. 20.05.99; опубл. 16.10.01, Бюл. N 1 (I ч). – 18 с.: ил.

34. 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. – № 4. – P. 379–384.

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

36. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization / L. Guo, Y. Fan, X. Bao [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2013.02.001 // Journal of catalysis. – 2013. – V. 301. – P. 162-173.

37. Song, C. M. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion / C. M. Song, Y. Feng, L. L. Ma. – DOI 10.1016/j.micromeso.2011.06.019 // Microporous and mesoporous materials. – 2012. – V. 147. – № 1. – P. 205-211.

38. Dry-gel conversion synthesis of SAPO-11 molecular sieves and their use in hydroisodewaxing of hydrocracking recycle oil / C. M. Song, H. Yang, Y. Wang [et al.] – DOI 10.1002/apj.2018 // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 11. – № 6. – P. 846-854.

39. Silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) molecular sieves synthesized via a grinding synthesis method / Y. Liu, Y. Lyu, X. Zhao [et al.] – DOI 10.1039/C8CC05952G // Chemical communications. – 2018. – V. 54. – № 78. – P. 10950-10953.

40. The regulation of Si distribution and surface acidity of SAPO-11 molecular sieve / Y. Lyu, Y. Liu, X. He [et al.] – DOI 10.1016/j.apsusc.2018.05.106 // Applied Surface Science. – 2018. – V. 453. – P. 350-357.

41. Chen, B. Dry gel conversion synthesis of SAPO-and CoAPO-based molecular sieves by using structurally related preformed AIPO 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.

42. Strategies to control zeolite particle morphology / Sh. Li, J. Li, M. Dong [et al.] – DOI 10.1039/C8CS00774H // Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48. – № 3. – P. 885–907.

43. 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. – 110827-110836.

44. Role of fluoride ions in synthesis and isomerization performance of superfine SAPO-11 zeolite / Y. Liu, X. Cui, L. Han [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2014.07.046 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 198. – P. 230–235.

45. Morphology Control of SAPO-11 and SAPO-47 Crystals in the Presence of Diethylamine / X. T. Xu, J. P. Zhai, I. L. Li [et al.] – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMM.275-277.1737 // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – V. 275. – P. 1737-1741.

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

47. Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium / I. A. Tiuliukova, N. A. Rudina, A. I. Lysikov [et al.] – DOI 10.1016/j.matlet.2018.05.118 // Materials Letters. – 2018. – V. 228. – P. 61-64.

48. Ball Milling Modified SAPO-11 Based Catalysts for n -Decane Hydroisomerization / A. Martins, A. Fernandes, F. Ribeiro [et al.] – DOI 10.1002/slct.201901457 // Chemistry select – 2019. – V. 4. – № 22 – P. 6713-6718.

49. 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. Meriaudeau, V. A. Tuan, F. Lefebvre [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00230-3 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – V. 26. – № 1-3. – P. 161–173.

50. Crystallization of AlPO₄-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources / M. R. Agliullin, Z. R. Khairullina, A. V. Faizullin [et al.] – DOI 10.1134/S0965544119030010 // Pet. Chem. – 2019. – V. 59. – P. 349–353.

51. Agliullin, M. R. Influence of the formation conditions of aluminophosphate gels on the morphology and pore structure of molecular sieve AlPO₄-11 / M. R. Agliullin, V. V. Lazarev, B. I. Kutepov – DOI 10.1007/s11172-021-3055-0 // Russ. Chem. Bull. – 2021. – V. 70. – P. 47–55.

52. 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 – DOI 10.1134/S0023158420040011 // Kinet. Catal. – 2020. – V. 61. – P. 654–662.

53. Wang, W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure/ W. Wang, Ch.-J. Liu, W. Wu. – DOI 10.1039/C9CY00499H // Catalysis Science and Technology. – 2019. – V. 9. – № 16. – P. 4162–4187.

54. Vermeiren, W. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry / W. Vermeiren, J.-P. Gilson. – DOI 10.1007/s11244-009-9271-8 // Topics in Catalysis. – 2009. – V. 52. – P. 1131–1161.

55. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization / P. Tian, Y. Wei, M. Ye [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.5b00007 // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 1922–1938.

56. Martínez, C. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes / C. Martínez, A. Corma. – DOI

10.1016/j.ccr.2011.03.014 // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – V. 255. – № 13-14. – P. 1558–1580.

57. Li, K. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking/ K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez. – DOI 10.1002/cctc.201300345 // *Chem. Cat. Chem.* – 2014. – V. 6. – P. 46–66.

58. Möller, K. Mesoporosity – a new dimension for zeolites / K. Möller, Th. Bein. – DOI 10.1039/C3CS35488A // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – № 9. – P. 3689–3707.

59. Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41 / T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng [et al.] – DOI 10.1039/C4CC10391B // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 8900–8911.

60. Mintova, S. Nanosized microporous crystals: emerging applications / S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev. – DOI 10.1039/C5CS00210A // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – № 20. – P. 7207–7233.

61. Recent advances of the nano-hierarchical SAPO-34 in the methanol-to-olefin (MTO) reaction and other applications / J. Zhong, J. Han, Y. Wei [et al.] – DOI 10.1039/C7CY01466J // *Catalysis Science Technology*. – 2017. – V. 7. – № 21. – P. 4905–4923.

62. Tosheva, L. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications / L. Tosheva, V. P. Valtchev. – DOI 10.1021/cm047908z // *Chemistry of materials*. – 2005. – V. 17. – P. 2494–2513.

63. Deldari, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari. – DOI 10.1016/j.apcata.2005.07.008 // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 293. – P. 1–10.

64. Nonclassical from-shell-to-core growth of hierarchically organized SAPO-11 with enhanced catalytic performance in hydroisomerization of n-heptane / D. Jin, Z. Liu, J. Zheng [et al.] – DOI 10.1039/C6RA03039D // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 32523–32533.

65. A novel route to synthesize SAPO-11 molecular sieves with a high external surface area in the presence of ethylene glycol and supercritical carbon dioxide for 1-

octene hydroisomerization to dimethylhexanes / C. Wen, S. Han, J. Xu [et al.] – DOI 10.1016/j.jcat.2017.05.021 // Journal of Catalysis. – 2017. – V. 356. – P. 100–110.

66. Design and preparation of efficient hydroisomerization catalysts by the formation of stable SAPO-11 molecular sieve nanosheets with 10–20 nm thickness and partially blocked acidic sites / F. Zhang, Y. Liu, Q. Sun [et al.] – DOI 10.1039/C7CC01519D // Chemical Communications. – 2017. – V. 53. – № 36 – P. 4942–4945.

67. Synthesis of a multi-branched dandelion-like SAPO-11 by an in situ inoculating seed-induced-steam-assisted conversion method (SISAC) as a highly effective hydroisomerization support / Zh. Chen, W. Song, Sh. Zhu [et al.] – DOI 10.1039/C6RA26522G // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – P. 4656–4666.

68. Interface mediated crystallization of plate-like SAPO-41 crystals to promote catalytic hydroisomerization / G. Zhao, W. Liu, J. Wang [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2020.117738 // Applied Catalysis A: General. – 2020. – V. 602. – 117738.

69. Microporous aluminophosphate nanosheets and their nanomorphic zeolite analogues tailored by hierarchical structure-directing amines / Y. Seo, S. Lee, Ch. Jo [et al.] – DOI 10.1021/ja403580j // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – № 24. – P. 8806–8809.

70. Hierarchical silicoaluminophosphate catalysts with enhanced hydroisomerization selectivity by directing the orientated assembly of premanufactured building blocks / D. Jin, G. Ye, J. Zheng [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.7b01646 // ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – № 9. – P. 5887–5902.

71. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 и SAPO-41. Синтезы, свойства и применение в гидроизомеризации н-парафинов C₁₆₊. Часть 2. Современное состояние исследований в области управления морфологией и дисперсностью кристаллов, кислотными свойствами, вторичной пористой структурой и каталитическими свойствами силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 в гидроизомеризации н-парафинов C₁₆₊ / М. Р. Аглиуллин, Б. И. Кутепов, В. А. Остроумова [et al.] – DOI

10.53392/27130304_2021_3_2_45 // Катализ в промышленности. – 2021. – Т. 21. – № 3. – С. 45–62.

72. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether / Zh. Chen, X. Li, Y. Xu [et al.]– DOI 10.1016/j.catcom.2017.09.002 // Catalysis Communications. – 2018. – V. 103. – P. 1–4.

73. 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.

74. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to di-methyl 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.

75. Agliullin, M. R. Crystallization of a Pelletized High-Crystallinity SAPO-11 Molecular Sieve with a Hierarchical Pore Structure / M. R. Agliullin, Z. R. Khairullina, B. I. Kutepov – DOI 10.1134/S2070050420040029 // Catal. Ind. – 2020. – V. 12. – P. 273–279.

76. Synthesis of a novel nano-rod-shaped hierarchical silicoaluminophosphate SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization of oleic acid to iso-alkanes / L. Yang, H. Li, J. Fu [et al.]– DOI 10.1039/C9RA06117G // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 34457–34464.

77. Synthesis of hierarchical SAPO-11 via seeded crystallization / Q. Wu, I. N. Oduru, Y. Huang [et al.]– DOI 10.1016/j.micromeso.2015.06.040 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 218. – P. 24–32.

78. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance / P. Zhang, H. Liu, Y. Yue [et al.]– DOI 10.1016/j.fuproc.2018.06.012 // Fuel Processing Technology. – 2018. – V. 179. – P. 72–85.

79. 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.

80. Choi, M. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks / M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo. – DOI 10.1039/B612265E // Chemical Communications. – 2006. – № 42. – P. 4380–4382.

81. Sucrose facilitated synthesis of mesoporous silicoaluminophosphate SAPO-11 with different crystalline phases of MoO₃ for highly-efficient oxidative desulfurization / G. Yang, X. Zhang, H. Yang [et al.]– DOI 10.1016/j.jcis.2018.07.074 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – V. 532. – P. 92–102.

82. Effects of oxidant acid treatments on carbon-templated hierarchical SAPO-11 materials: Synthesis, characterization and catalytic evaluation in n-decane hydroisomerization / R. Bértolo, J. M. Silva, F. Ribeiro [et al.]– DOI 10.1016/j.apcata.2014.08.006 // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 485. – P. 230–237.

83. Catalytically active and hierarchically porous SAPO-11 zeolite synthesized in the presence of polyhexamethylene biguanidine / Y. Liu, W. Qu, W. Chang [et al.]– DOI 10.1016/j.jcis.2013.11.065 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2014. – V. 418. – P. 193–199.

84. Highly mesoporous SAPO-11 molecular sieves with tunable acidity: facile synthesis, formation mechanism and catalytic performance in hydroisomerization of n-dodecane / Sh. Tao, X. Li, F. Lv [et al.]– DOI 10.1039/C7CY01819C // Catalysis Science and Technology. – 2017. – V. 7. – № 23. – P. 5775–5784.

85. Zhang, Sh. Synthesis, Characterization and Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Molecular Sieves with Caverns by Polymer Spheres / Sh. Zhang, Sh.-L. Chen, P. Dong. – DOI 10.1007/s10562-009-0186-6 // Catalysis Letters. – 2010. – V. 136. – P. 126–133.

86. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications / L.-H. Chen, X.-Y. Li, J. C. Rooke [et al.] – DOI 10.1039/C2JM31957H // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – № 34. – P. 17381–17403.

87. Verboekend, D. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution / D. Verboekend, M. Milina, J. Perez-Ramires. – DOI 10.1021/cm501774s // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – № 15. – P. 4552–4562.

88. Synthesis of meso-SAPO-11 and its enhancement of isomerization in fluid catalytic cracking process / H. Song, Zh. Liu, W. Xing [et al.]– DOI 10.1007/s13203-014-0078-6 // *Applied Petrochemical Research*. – 2014. – V. 4. – P. 389–394.

89. Shape-selective methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve modified with hydrochloric acid and citric acid / X. Wang, Zh. Liu, F. Guo [et al.]– DOI 10.1039/C7RA12009E // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 243–250.

90. Liu, Zh. Hierarchical SAPO-11 synthesis by carbon nanoparticles templating method and its application on n-dodecane hydroisomerization / Zh. Liu, Zh. P. Ma, Z. F. Yan. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.912-914.168 // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 912–914. – P. 168–171.

91. Akhmedov, V.M. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high n-alkanes / V.M. Akhmedov, S.H. Al-Khowaiter – DOI 10.1080/01614940601128427 // *Catalysis Reviews*. – 2007. – V. 49. – P. 33–139.

92. Deldari, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari. – DOI 10.1016/j.apcata.2005.07.008 // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 293. – P. 1–10.

93. Integration of hydroprocessing modeling of bio-liquids into flowsheeting design tools for biofuels production / K. Atsonios, K. D. Panopoulos, N. Nikolopoulos [et al.] – DOI 10.1016/j.fuproc.2017.11.009 // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 171. – P. 148–161.

94. Hari, T. K. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges / T. K. Hari, Z. Yaakob, N. N. Binitha. – DOI 10.1016/j.rser.2014.10.095 // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 42. – P. 1234–1244.

95. Yadav, R. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes / R. Yadav, A. Sakthivel. – DOI 10.1016/j.apcata.2014.05.010 // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 481. – P. 143–160.

96. Smit, B. Towards a molecular understanding of shape selectivity / B. Smit, T. L. M. Maesen. – DOI 10.1038/nature06552 // *Nature*. – 2008. – V. 451. – P. 671–678.

97. Claude, M. C. Dimethyl branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst / M. C. Claude, G. Vanbutsele, J. A. Martens. – DOI 10.1006/jcat.2001.3325 // *Journal of catalysis*. – 2001. – V. 203. – P. 213–231.

98. Kinetic modeling of pore mouth catalysis in the hydroconversion of n-octane on Pt-H-ZSM-22 / L. Narasimhan, C. S. Thybaut, J. W. Marin [et al.] – DOI 10.1016/S0021-9517(03)00281-1 // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 220. – № 2. – P. 399–413.

99. Miller, S. J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization / Miller S. J. – DOI 10.1016/0927-6513(94)00016-6 // *Microporous Materials*. – 1994. – V. 2. – № 5. – P. 439–449.

100. Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves / S. Zhang, S. L. Chen, P. Dong [et al.] – DOI 10.1007/s10562-007-9138-1 // *Catalysis Letters*. – 2007. – V. 118. – P. 109–117.

101. 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. – № 1. – P. 46–55.

102. Solvent-Free Synthesis and n-Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Catalyst / Y. Du, B. Feng, Y. Jiang [et al.] – DOI 10.1002/ejic.201800134 // *J. Inorg. Chem*. – 2018. – V. 2018. – № 22. – P. 2599–2606.

103. Effect of zeolite properties on dewaxing by isomerization of different hydrocarbon feedstocks / D. N. Gerasimov, E. V. Kashin, I. V. Pigoleva [et al.] – DOI

10.1021/acs.energyfuels.9b00289 // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 4. – P. 3492–3503.

104. 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. 433–434. – P. 135–145.

105. Silicoaluminophosphate Molecular Sieves SAPO-11 and SAPO-41: Synthesis, Properties, and Applications for Hydroisomerization of C₁₆₊ n-Paraffins. Part 1: Current State of Research on SAPO-11 and SAPO-41 Synthesis (A Review) / M. R. Agliullin, B. I. Kutepov, V. A. Ostroumova [et al.] – DOI 10.1134/S0965544121080028 // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. – P. 836–851.

106. Verboekend, D. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication / D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez – DOI 10.1039/C1CY00150G // Catalysis Science & Technology. – 2011. – V. 1. – № 6. – P. 879–890.

107. 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. – № 17. – P. 9758–9789.

108. Zhang, L. Crystallization and catalytic properties of molecular sieve SAPO-34 by a vapor-phase transport method / L. Zhang, Y. N. Huang – DOI 10.1039/C4TA06775D // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – № 8. – P. 4522–4529.

109. Synthesis and Application of SAPO-11 Molecular Sieves Prepared from Reaction Gels with Various Templates in the Hydroisomerization of Hexadecane / D. V. Serebrennikov, A. R. Zabiroy, M. R. Agliullin [et al.] – DOI 10.3390/gels10120792 // Gels. – 2024. – V. 10. – № 12. – P. 792.

110. 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 [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2011.06.018 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V. 147. – № 1. – P. 212–221.

111. Chen, B. Examining the Self-Assembly of Microporous Material $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 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.
112. Tapp, N. J. Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ / N. J. Tapp, N. B. Milestone, D. N. Bibby – DOI 10.1016/S0144-2449(88)80305-1 // Zeolites. – 1988. – V. 8. – № 3. – P. 183–188.
113. Tuning the Structural, Acidic, and Catalytic Properties of SAPO-11 by Varying the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio in a Boehmite-Based Reaction Gel / A. R. Zabirov, D. V. Serebrennikov, M. R. Agliullin [et al] – DOI 10.3390/gels11120989 // Gels. – 2025. – V. 11. – № 12. – P. 989.
114. 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. – № 2. – P. 249–265.
115. Shamanaeva, I. A. Variability of Molecular Sieve SAPO-11 Crystals: Acidity, Texture, and Morphology / I. A. Shamanaeva, E. V. Parkhomchuk – DOI 10.1007/s10934-021-01177-y // Journal of Porous Materials. – 2022. – V. 29. – № 2. – P. 481–492.
116. 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. – № 1. – P. 351–395.
117. Yang, M. D-BJH: The Intrinsic Model for Characterizing the Pore Size Distribution of Porous Materials / M. Yang, Y. Wang – DOI 10.1021/acs.langmuir.4c01548 // Langmuir. – 2024. – V. 40. – № 39. – P. 20368–20378.
118. Bhowmik, D. Tailoring and Investigation of Surface Chemical Nature of Virgin and Ion Beam Modified Muscovite Mica / D. Bhowmik, P. Karmakar – DOI 10.1002/sia.6636 // Surface and Interface Analysis. – 2019. – V. 51. – № 6. – P. 667–673.

119. Toward N-Alkane Hydroisomerization Reactions: High-Performance Pt–Al₂O₃/SAPO-11 Single-Atom Catalysts with Nanoscale Separated Metal-Acid Centers and Ultralow Platinum Content / R. Yu, Y. Tan, H. Yao [et al.] – DOI 10.1021/acsami.2c11607 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – V. 14. – № 39. – P. 44377–44388.

120. Direct synthesis of nanoscale SAPO-11 without crystal growth modifiers: Application in industrial diesel fraction isodewaxing / M. R. Agliullin, D. V. Serebrennikov, A. R. Zabiroy [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2025.137304 // Fuel. – 2026. – V. 407. – Part A. – P. 137304.

121. Kianfar, E. The Effects of SiO₂/Al₂O₃ and H₂O/Al₂O₃ Molar Ratios on SAPO-34 Catalyst in the Methanol to Olefin Process / E. Kianfar – DOI 10.1007/s12633-022-02008-8 // Silicon. – 2023. – V. 15. – № 1. – P. 381–396.

122. Controlled synthesis of high performance SAPO-34 with sheet-like morphology and small particle size using concentrated gel system / N. Liang, H. Wang, Y. Wang [et al.] – DOI 10.1007/s10934-024-01614-8 // Journal of Porous Materials. – 2024. – V. 31. – № 5. – P. 1577–1588.

123. Mirfendereski, S. M. Highly Permeable and Well-Oriented SAPO-34 Membranes for CO₂ Removal / S. M. Mirfendereski, T. Mazaheri – DOI 10.1021/cbe.3c00081 // Chemical & Bio Engineering. – 2024. – V. 1. – № 8. – P. 692–703.

124. A Green and Cost-Effective Synthesis of Hierarchical SAPO-34 through Dry Gel Conversion and its Performance in a Methanol-to-Olefin Reaction / Z.-H. Li, X.-F. Li, C.-Y. Di [et al.] – DOI 10.1021/acs.iecr.1c02782 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60. – № 43. – P. 15380–15390.

125. Cundy, C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C. S. Cundy, P. A. Cox – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.02.016 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 82. – № 1–2. – P. 1–78.

126. Cundy, C. S. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: history and Development from the Earliest Days to the present Time / C. S. Cundy, P. A. Cox – DOI 10.1021/cr020060i // Chemical Reviews. – 2003. – V. 103. – № 3. – P. 663–702.

127. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments / J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk [et al.] – DOI 10.1126/science.aaa6760 // Science. – 2015. – V. 349. – № 6247. – P. aaa6760.

128. Recchia, C. H. Gaussian-approximation formalism for evaluating decay of NMR spin echoes / C. H. Recchia, K. Gorny, C. H. Pennington – DOI 10.1103/PhysRevB.54.4207 // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – № 6. – P. 4207–4217.

129. Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure / H. Dennis, S. De Saldarriaga, S. C. Ligia [et al.] – DOI 10.1021/ja00215a020 // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110. – № 7. – P. 2127–2135.

130. Highly dispersed SiO_x/Al₂O₃ catalysts illuminate the reactivity of isolated silanol sites / A. R. Mouat, C. George, T. Kobayashi [et al.] – DOI 10.1002/anie.201505452 // Angewandte Chemie. – 2015. – V. 54. – № 45. – P. 13346–13351.

131. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: the case of SAPO-11 / I. V. Grenev, N. D. Klimkin, I. A. Shamanaeva [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2021.111503 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – V. 328. – P. 111503.

132. Formation of small pore SAPO-44 type molecular sieve / D. Akolekar, S. Bhargava, J. Gorman [et al.] – DOI 10.1016/S0927-7757(98)00811-5 // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V. 146. – № 1–3. – P. 375–386.

133. Ketenoglu, D. A general overview and comparative interpretation on element-specific X-ray spectroscopy techniques: XPS, XAS, and XRS / D. Ketenoglu – DOI 10.1002/xrs.3299 // X-Ray Spectrometry. – 2022. – V. 51. – № 5-6. – P. 422–443.

134. Sastre, G. Modelling of Brønsted acidity in AFI and CHA zeotypes / G. Sastre, D. W. Lewis – DOI 10.1039/A803843K // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94. – № 19. – P. 3049–3058.

135. Tailoring Silicoaluminophosphate SAPO-11 Nanocrystal Morphology: Silicon Content as a Switch for Two-Dimensional Growth and Enhanced Catalytic Performance in Isodewaxing of Gasto-Liquid Waxes / M. R. Agliullin, D. V. Serebrennikov, A. R. Zabiroy [et al.] – DOI 10.1021/acsnm.5c04997 // ACS Applied Nano Materials. – 2026. – V. 9. – № 6. – P. 2771-2788.

136. Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel fuel production / Y. Aljajan, V. Stytsenko, M. Rubtsova [et al.] – DOI 10.3390/catal13101363 // Catalysts. – 2023. – V. 13. – № 10. – P. 1363.

137. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] – DOI 10.1515/pac-2014-1117 // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – V. 87. – № 9. – P. 1051–1069.

138. The Role of Catalyst Promotive Additives and Temperature in the Hydroisodewaxing Process / K. Abdildina, G. Vassilina, A. Abdrasilova [et al.] – DOI 10.3390/molecules28227598 // Molecules. – 2023. – V. 28. – № 22. – P. 7598.

139. ZSM-48 zeolite catalysts for hydroisomerization of linear paraffins, diesel and sustainable aviation fuels production: synthesis, characterization, and application / Y. Aljajan, V. Stytsenko, M. Rubtsova [et al.] – DOI 10.1080/01614940.2025.2495547 // Catalysis Reviews. – 2025. – P. 1–37.

140. Wang, W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure / W. Wang, C.-J. Liu, W. Wu – DOI 10.1039/c9cy00499h // Catalysis Science & Technology. – 2019. – V. 9. – № 16. – P. 4162–4187.

141. Chevron Isodewaxing process / B. Cornils // Catalysis from A to Z / W. Herrmann, B. Cornils, H. Zanthoff [et al.] – DOI 10.1002/9783527809080.cataz03498 – 1st ed. – Wiley. – 2020.

142. Пат. 5246566А США, МПК C10G73/38. Wax isomerization using catalyst of specific pore geometry [Текст] // Miller S. J.; заявитель и патентообладатель Chevron Research and Technology Co.; заявл. 17.01.92; опубл. 21.09.93. Бюл. N 3. – 20 с.: ил.

143. Degnan Jr, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining / T. F. Degnan Jr. – DOI 10.1023/A:1009054905137 // Topics in Catalysis. – 2000. – V. 13. – № 4. – P. 349–356.

144. ExxonMobil Catalytic Dewaxing – a Commercial Proven Technology / A. Gorshteyn, P. Kamienski, T. Davis [et al.] // Materials of the ExxonMobil Technology Conference. – Moscow. – 2002.