

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лабораториях приготовления катализаторов и молекулярно - ситовых бифункциональных каталитических систем получения низкозастывающих дизельных топлив Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)).

Научный руководитель:	Аглиуллин Марат Радикович кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией молекулярно - ситовых бифункциональных каталитических систем получения низкозастывающих дизельных топлив ИНК УФИЦ РАН
Официальные оппоненты:	Кашин Алексей Сергеевич доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» Пархомчук Екатерина Васильевна кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, руководитель научно-технологического комплекса «Темплатный синтез» нетрадиционных каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) (г. Челябинск)

Защита диссертации состоится 14 октября 2026 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru

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

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2026/06/ZabirovAR_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (*n*-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 *n*-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 *n*-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 *n*-парафинов C₁₆₊, 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 C₁₆₊ более 80 % в процессе гидроизомеризации *n*-парафинов C₁₆₊.

Для достижения сформулированной цели решали следующие задачи:

- выяснение влияния природы и содержания источника кремния в реакционной смеси, типа используемого темплата, а также соотношений SiO₂/Al₂O₃ и H₂O/Al₂O₃ 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 *n*-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 золем SiO_2 с размерами частиц 4 нм, обеспечивают в процессе гидроизомеризации *n*-гексадекана суммарный выход изомеров C_{16} 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 ($S_{вн} = 66-71 \text{ м}^2/\text{г}$) 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 N₂. Элементный состав, химическое состояние и координацию атомов (Si, Al) в каркасе и на поверхности исследовали методами РФА, РФЭС и ВМУ ЯМР (²⁹Si, ²⁷Al). Кислотные свойства (концентрация, сила, доступность центров) количественно охарактеризованы методами ТПД-NH₃ и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-диметилпиридина). Дисперсность платины определяли методом импульсной хемосорбции H₂, ПЭМ и STEM-HAADF.

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 н-гексадекана и в процессе изодепарафинизации промышленной гидроочищенной дизельной фракции (C₁₆₊).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором обобщены сведения о регулировании внедрения кремния и кислотных свойств SAPO-11, способах синтеза наноразмерных и иерархических SAPO-11, каталитических свойствах SAPO-11 в гидроизомеризации *n*-парафинов C₁₆₊. На основе проведенного анализа имеющихся литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и исследования физико-химических и каталитических характеристик полученных наноразмерных образцов SAPO-11 и каталитических систем на их основе в гидроизомеризации *n*-гексадекана и изодепарафинизации дизельной фракции.

В **третьей главе** приведены результаты исследований по разработке направленного синтеза наноразмерных молекулярных сит SAPO-11.

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

В разделе 3.1 приведены исследования влияния дисперсности источника кремния на морфологию, размер кристаллов и кислотные свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11. Для синтеза использовали источники кремния с различным размером частиц: золь SiO₂, полученный золь-гель

методом в кислой среде (SG ~ 4 нм), коммерческий золь SiO_2 (SS ~ 22 нм) и аэросил (FS ~ 200 нм) (Рисунок 1).

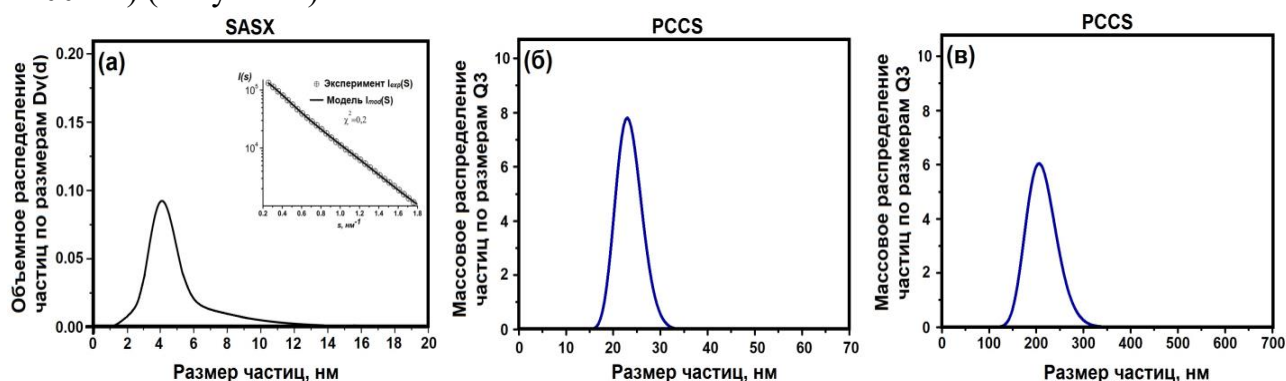


Рисунок 1 – Распределение частиц по размерам, определенное методами SAXS и PCCS: (а) – золь SiO_2 , полученный золь-гель методом (SG); (б) – коммерческий золь SiO_2 марки Luxod AS-40 (SS); (в) – аэросил SiO_2 CaboSil (FS)

Установлено, что все используемые источники кремния позволяют получить молекулярное сито SAPO-11 высокой степени кристалличности ($\geq 92\%$) (Рисунок 2).

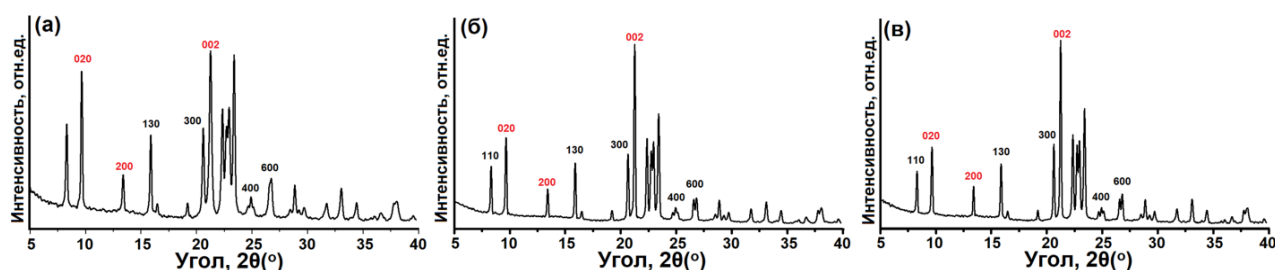


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов молекулярного сита SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния: (а) – образец SAPO-11-SB-SG; (б) – образец SAPO-11-SB-SS; (в) – образец SAPO-11-SB-FS

Установлено, что размеры частиц SiO_2 оказывают существенное влияние на морфологию и пористую структуру формирующихся кристаллов (Рисунок 3, Таблица 1). Как показывают СЭМ-изображения (Рисунок 3), использование крупнодисперсного аэросила приводит к образованию кристаллов размером 1-2 мкм в виде удлиненных призм. Переход к высокодисперсному золью SiO_2 способствует формированию частично сросшихся кристаллов размером 100-300 нм в форме кубов и призм.

Уменьшение размера кристаллов закономерно увеличивает удельную площадь поверхности и объем мезопор, а также концентрацию кислотных центров образцов SAPO-11 (Таблица 1). Образец SAPO-11(SG) характеризуется наибольшим объемом мезопор, которые формируются в междокристаллическом пространстве, и может быть отнесен к микро-мезопористым материалам (иерархическим).

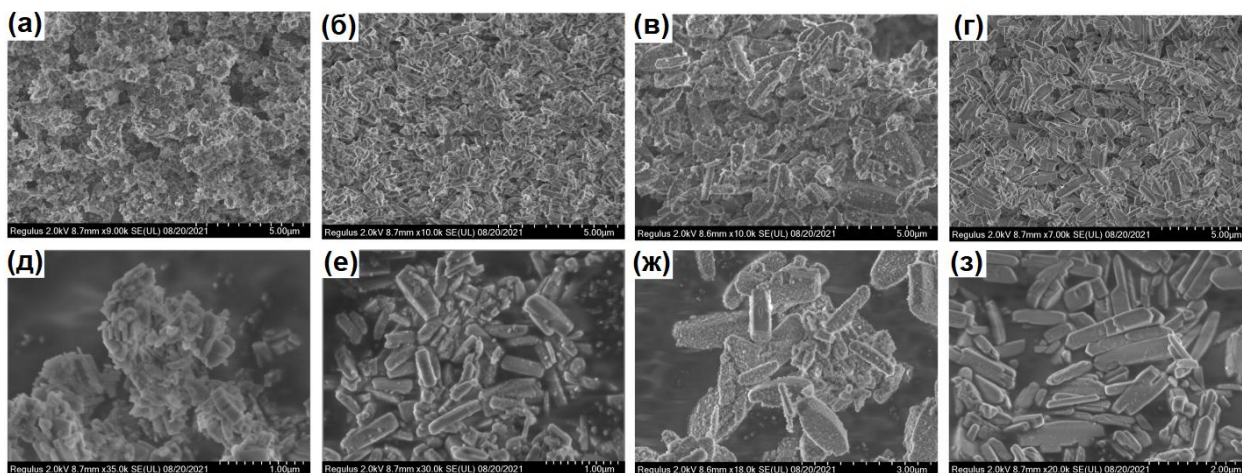


Рисунок 3 – Снимки СЭМ образцов SAPO-11 и AlPO₄-11: (а) – образец SAPO-11(SG) (увеличение x9.00); (б) – образец SAPO-11(SS) (увеличение x10.00); (в) – образец SAPO-11(FS) (увеличение x10.00); (г) – образец AlPO₄-11 (увеличение x7.00); (д) – образец SAPO-11(SG) (увеличение x35.00); (е) – образец SAPO-11(SS) (увеличение x30.00); (ж) – образец SAPO-11(FS) (увеличение x18.00); (з) – образец AlPO₄-11 (увеличение x20.00)

Таблица 1 – Кислотные свойства и характеристики пористой структуры образцов SAPO-11

Образец	Характеристики пористой структуры				*Концентрация кислотных центров (мкмоль/г)	
	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{вн} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	БКЦ	ЛКЦ
SAPO-11(SG)	283	118	0.067	0.14	147	39
SAPO-11(SS)	235	112	0.066	0.09	98	13
SAPO-11(FS)	204	70	0.070	0.06	74	10

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; * – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Из результатов изучения кинетики кристаллизации следует, что использование высокодисперсного источника кремния увеличивает продолжительность индукционного периода кристаллизации молекулярного сита SAPO-11 в два раза. Полученные результаты объясняются тем, что мелкие частицы деполимеризуются быстрее, обеспечивая более эффективное внедрение кремния в алюмофосфатный кристаллический каркас, преимущественно, в виде мелких силикатных островков. Поскольку данные островки выступают дефектами структуры, их формирование замедляет рост кристаллов.

Предложенная стадийная схема формирования молекулярного сита SAPO-11 подтверждается результатами ЯМР ВМУ ²⁹Si. В спектре образца SAPO-11(SG) преобладают сигналы от -92 до -107 м.д., свидетельствующие о наличии мелких силикатных островков, тогда как использования при синтезе более грубодисперсного источника кремния способствует образованию более крупных кремниевых кластеров с максимальной интенсивностью сигнала при - 112 м.д.

Особенности внедрения кремния в кристаллическую решетку напрямую определяют кислотные характеристики полученных материалов. Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД-NH₃, уменьшение размера частиц источника кремния приводит к увеличению концентрации кислотных центров. В частности, применение золя с размером частиц ~4 нм практически удваивает концентрацию Бренстедовских и Льюисовских центров и утраивает количество сильных кислотных центров по сравнению с образцом на основе аэросила.

Таким образом, использование высокодисперсного источника кремния способствует формированию мелких силикатных островков и выступает эффективным методом направленного регулирования морфологии, размера кристаллов и кислотности материалов SAPO-11.

3.2 Синтез молекулярных сит SAPO-11 с использованием различных темплатов

В разделе 3.2 приведены результаты исследования влияния вторичных аминов с различной длиной и строением углеводородного радикала (диэтиламин (DEA), ди-н-пропиламин (DPA), диизопропиламин (DIPA) и ди-н-бутиламин (DBA)) на физико-химические свойства реакционных гелей и характеристики синтезируемых из них образцов молекулярного сита SAPO-11. Показано, что реакционные гели представляют собой многофазные коллоидные системы.

С помощью методов ЯМР ВМУ на ядрах ²⁷Al и ³¹P (Рисунок 4) установлено, что с увеличением молекулярной массы темплата взаимодействие между источниками алюминия и фосфора ослабевает. Согласно данным СЭМ оно сопровождается укрупнением сферических агрегатов промежуточного гидроалюмофосфата.

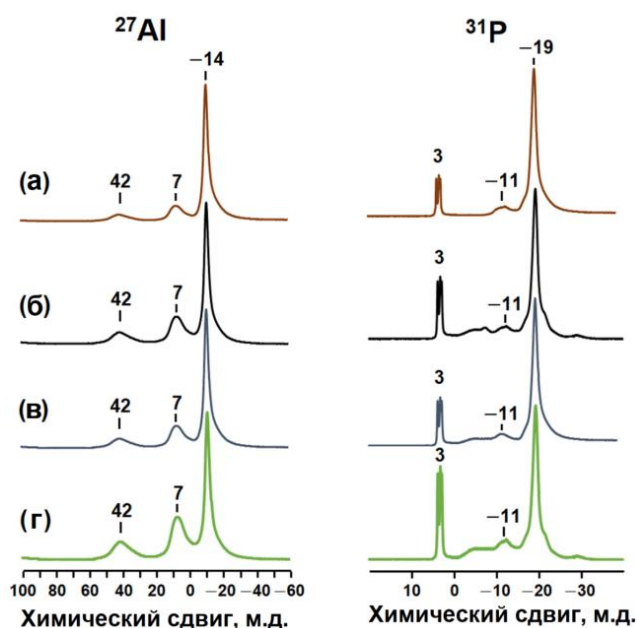


Рисунок 4 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ²⁷Al и ³¹P силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец Gel-DEA, (б) – образец Gel-DPA, (в) – образец Gel-DIPA, (г) – образец Gel-DBA

Несмотря на выявленные различия в свойствах исходных гелей, результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основным кристаллическим продуктом во всех случаях является молекулярное сито SAPO-11.

Полученные нами результаты опровергают литературные данные о том, что для успешного синтеза структуры AEL в качестве темплатов необходимо использовать только DPA и DIPA. В тоже время природа выбранного темплата определяет морфологию и дисперсность формирующихся кристаллов (Рисунок 5).

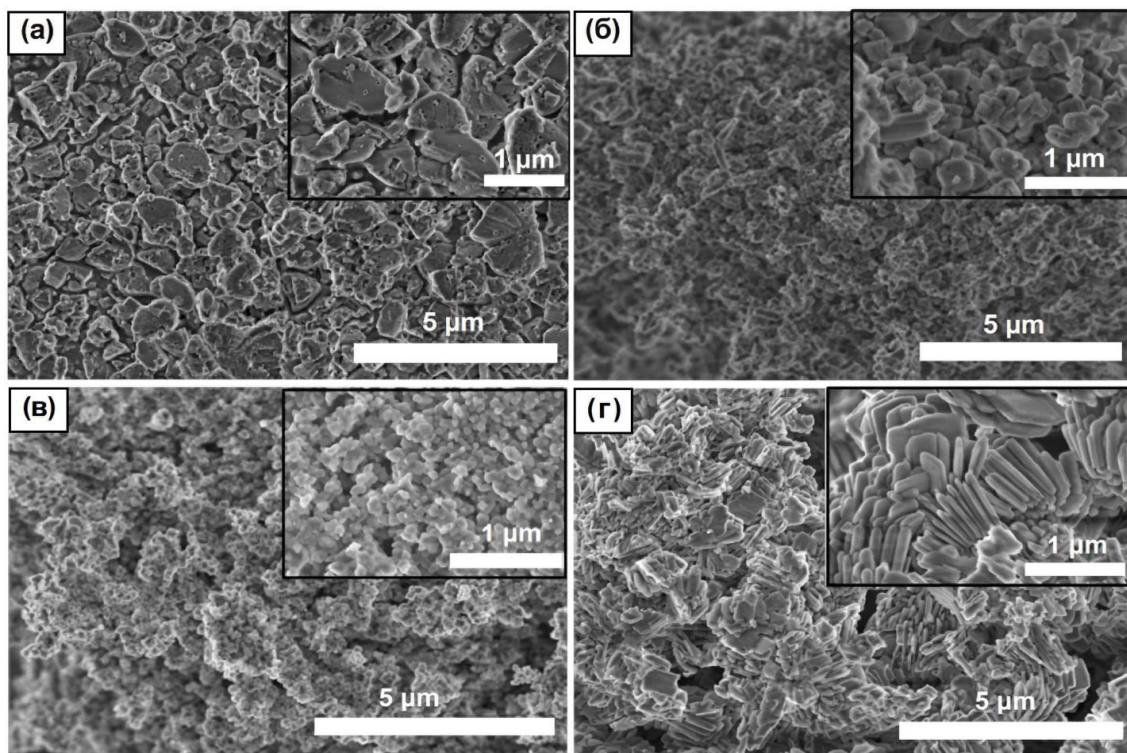


Рисунок 5 – СЭМ-изображения молекулярных сит SAPO-11, приготовленных с использованием различных темплатов: (а) – образец SAPO-11 (DEA), (б) – образец SAPO-11 (DPA), (в) – образец SAPO-11 (DIPA), (г) – образец SAPO-11 (DBA)

При синтезе с использованием DEA и DBA образуются кристаллы размерами от 500 до 1000 нм, имеющие конусообразную и пластинчатую форму, соответственно, при использовании DPA – кристаллы в форме усеченных конусов размерами от 150 до 250 нм. Применение при кристаллизации в качестве темплата DIPA обеспечивает формирование самых мелких кристаллов кубической морфологии размером 100-200 нм.

Уменьшение размера кристаллов при использовании DPA и DIPA закономерно способствует формированию развитой вторичной пористой структуры с наибольшим объемом мезопор. Кроме того, оценка кислотных свойств методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина свидетельствует о том, что наноразмерные образцы SAPO-11 (DIPA) и SAPO-11 (DPA) обладают максимальной концентрацией Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров.

Таким образом, показано, что ди-*n*-пропиламин и диизопропиламин являются наиболее эффективным темплатами, позволяющими синтезировать наноразмерные образцы молекулярного сита SAPO-11.

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

В разделе 3.3 приведены результаты изучения влияния мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (содержания кремния) в диапазоне от 0.1 до 0.4 в исходном реакционном геле на физико-химические характеристики кристаллизующего молекулярного сита SAPO-11. Синтезы осуществляли с использованием высокодисперсного золя кремния (~4 нм) и DPA в качестве темплата. Установлено, что содержание атомов кремния, внедренного в алюмофосфатный каркас молекулярного сита SAPO-11, имеет предел: при мольном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ более 0.3 содержание кремния в кристаллической решетке перестает увеличиваться, а общая степень кристалличности материалов снижается до 81 % (Таблица 2). Данный факт обусловлен формированием рентгеноаморфной фазы SiO_2 и образованием силикатных островков, нарушающих регулярность структуры AEL.

Таблица 2 – Химический и фазовый состав, степень кристалличности синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов молекулярного сита SAPO-11

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

Изменение содержания кремния выступает эффективным инструментом «инженерии кристаллов», позволяющим целенаправленно контролировать морфологию и длину одномерных кристаллов образцов молекулярного сита SAPO-11 (Рисунок 6). По данным СЭМ и ПЭМ образец с минимальным содержанием кремния (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.1$) кристаллизуется в виде усеченных конусов (200–300 нм) с длиной 1D-10R каналов ~ 200 нм. Увеличение соотношения до 0.2 приводит к формированию плоских призм толщиной ~80 нм, что обеспечивает минимальную длину диффузионного пути (менее 100 нм) реагирующих молекул к каталитически активным центрам. Каналы в данных кристаллах направлены перпендикулярно базисной плоскости (100). При соотношении 0.3 образуются сростки неправильной формы с длиной каналов ~300 нм, а при 0.4 формируются крупные иерархические сферические агрегаты (3–5 мкм), состоящие из плотно упакованных наноразмерных кристаллов.

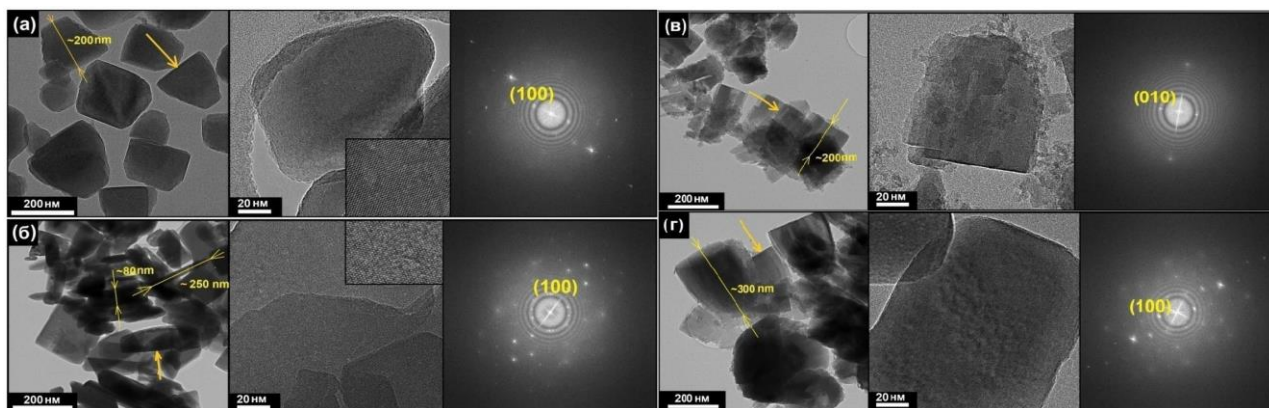


Рисунок 6 – Снимки ПЭМ с дифракцией электронов (SAED) образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-0.1; (б) – образец SAPO-11-0.2; (в) – образец SAPO-11-0.3; (г) – образец SAPO-11-0.4

Изменение морфологии кристаллов отражается на текстурных характеристиках: наибольшая удельная и внешняя поверхность достигается при соотношении 0.3, однако дальнейшее увеличение доли кремния (0.4) приводит к их снижению из-за уменьшения степени кристалличности и укрупнения агрегатов (Таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики пористой структуры образцов SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Характеристики пористой структуры				*Концентрация кислотных центров (мкмоль/г)	
	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВН}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{м}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{м}^3/\text{г}$	БКЦ	ЛКЦ
SAPO-11(0.1)	223	43	0.10	0.12	85	17
SAPO-11(0.2)	225	67	0.08	0.19	104	11
SAPO-11(0.3)	283	118	0.06	0.14	147	18
SAPO-11(0.4)	232	87	0.05	0.24	144	13

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу БЭТ; $S_{\text{ВН}}$ – внешняя удельная поверхность; $V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор; * – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Из результатов исследования локального окружения атомов кремния методом ЯМР ВМУ ^{29}Si следует, что при низких концентрациях атомы кремния внедряются преимущественно по механизму SM2 с образованием изолированных атомов и мелких силикатных островков.

При повышении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.4 доминирует механизм SM2+SM3, приводящий к формированию крупных силикатных кластеров. Данные структурные изменения напрямую определяют кислотные свойства синтезированных материалов. Согласно результатам исследования методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД- NH_3 концентрация Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров молекулярного сита SAPO-11 достигает максимума при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 0.3. Дальнейшее увеличение данного соотношения до 0.4 приводит к снижению кислотности вследствие образования крупных силикатных

островков и аморфной фазы. Таким образом, увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях выше 0.3 неэффективно для дальнейшего повышения концентрации кислотных центров в структуре молекулярного сита SAPO-11.

3.4 Синтез SAPO-11 из реакционных гелей при различном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

В разделе 3.4 приведены результаты исследования мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40, 30$ и 20 в реакционном геле, приготовленном с использованием высокодисперсного золя SiO_2 (~ 4 нм) и диизопропиламина, на физико-химические свойства образцов молекулярного сита SAPO-11. Установлено, что снижение соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет успешно синтезировать высококристаллические материалы (степень кристалличности более 91 %) с топологией AEL без образования примесных фаз.

Показано, что повышение концентрации компонентов реакционной смеси является эффективным методом для направленного уменьшения размеров кристаллов до наноразмерного уровня без использования сложных органических модификаторов. Согласно данным СЭМ, ПЭМ и динамического светорассеяния, снижение соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 40 до 20 приводит к уменьшению среднего размера кристаллов с 300 нм до менее 100 нм (максимум распределения около 80 нм) при сохранении специфической морфологии усеченных конусов. Данный эффект обусловлен тем, что в концентрированных гелях скорость зародышеобразования значительно превышает скорость роста кристаллов. Из анализа картин быстрого преобразования Фурье (БПФ) следует, что одномерные 1D-10R каналы ориентированы вдоль оси усеченного конуса.

Формирование наноразмерных кристаллов способствует образованию иерархической пористой структуры: образцы характеризуются изотермами IV типа с петлей гистерезиса H3 и существенным ростом внешней удельной поверхности и объема мезопор за счет агломерации наночастиц (Таблица 4).

Таблица 4 – Химический состав и текстурные характеристики пористой структуры образцов молекулярного сита SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Текстурные характеристики				Химический состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВН}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	РФА	РФЭС
SAPO-11-(4 нм)-40	223	43	0.10	0.12	1.00•0.95•0.07	1.00•0.98•0.10
SAPO-11-(4 нм)-30	227	45	0.10	0.15	1.00•0.96•0.07	1.00•0.97•0.11
SAPO-11-(4 нм)-20	277	66	0.08	0.22	1.00•0.95•0.08	1.00•0.97•0.11
SAPO-11-(22 нм)-40	195	24	0.09	0.04	1.00•0.97•0.05	1.00•1.05•0.15
SAPO-11-(22 нм)-30	179	37	0.07	0.09	1.00•0.96•0.05	1.00•1.07•0.16
SAPO-11-(22 нм)-20	228	36	0.08	0.06	1.00•0.98•0.06	1.00•1.06•0.17

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ; $S_{\text{ВН}}$ – удельная площадь внешней поверхности; $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем микро- и мезопор; V_{Σ} – общий объем пор

Особенности кристаллизации из концентрированных гелей определяют кислотные свойства полученных образцов. Данные ТПД-NH₃ и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Таблица 5) свидетельствуют о том, что у образца SAPO-11-(4 нм)-20 наибольшие значения общей и Бренстедовской кислотности.

Таблица 5 – Кислотные свойства образцов молекулярного сита SAPO-11 (ТПД-NH₃, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина)

Образец	Концентрация (мкмоль/г)			χ , %	***Концентрация (мкмоль NH ₃ /г)		
	*по ИК-Ру		**по ИК-DMPy				
	БКЦ	ЛКЦ			Слабые	Средние	Сильные
SAPO-11-(4 нм)-40	144	13	55	38	215	107	24
SAPO-11-(4 нм)-30	149	25	64	43	214	141	39
SAPO-11-(4 нм)-20	152	28	104	69	260	133	29
SAPO-11-(22 нм)-40	104	17	19	18	131	128	7
SAPO-11-(22 нм)-30	108	18	22	20	148	165	11
SAPO-11-(22 нм)-20	110	16	26	24	179	159	19

Условные обозначения: χ – показатель доступности кислотных центров (отношение количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина к адсорбированному пиридину на Бренстедовских центрах); * – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Рy); ** – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-диметилпиридина (ИК-DMPy); *** – концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH₃

Возрастание Льюисовской кислотности в наноразмерных образцах связано с образованием дефектов в виде внекаркасного октаэдрического алюминия, идентифицированного методом ЯМР ВМУ ²⁷Al. Кроме того, исследование образцов с использованием молекулы-зонда 2,6-диметилпиридина показало, что синтез из более концентрированных гелей обеспечивает наивысшую доступность кислотных центров (до 69 %) за счет развитой внешней поверхности наноразмерных кристаллов и равномерного распределения кремния по механизму SM2.

3.5 Регулирование морфологии, размера и кислотных свойств нанокристаллов SAPO-11 изменением соотношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционном геле

В разделе 3.5 исследовано комбинированное влияние высокодисперсного золя SiO₂ (~4 нм), диизопропиламина в качестве темплата и концентрированной реакционной среды (H₂O/Al₂O₃ = 20) на физико-химические свойства формирующихся кристаллов SAPO-11. При этом мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ изменялось от 0.1 до 0.4. По данным рентгенофазового анализа все синтезированные материалы характеризуются степенью кристалличности более 90 % и обладают топологией AEL без примесей посторонних фаз (Таблица 6). Выявлено, что мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ = 0.3 является оптимальным для достижения максимальной степени внедрения атомов кремния в кристаллическую решетку молекулярного сита SAPO-11 без потери ее кристалличности.

Таблица 6 – Химический состав и степень кристалличности образцов молекулярного сита SAPO-11, синтезированных при различных мольных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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, %
	РФА	РФЭС		
SAPO-11-(4 нм)-0.1	1.00·0.94·0.08	1.00·0.97·0.11	AEL	93
SAPO-11-(4 нм)-0.2	1.00·0.93·0.13	1.00·0.97·0.19	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-0.3	1.00·0.93·0.22	1.00·0.93·0.30	AEL	92
SAPO-11-(4 нм)-0.4	1.00·0.90·0.23	1.00·0.93·0.33	AEL	91

Условные обозначения: СК - степень кристалличности

С помощью ЯМР ВМУ ^{29}Si и РФЭС (Таблица 6) установлено, что при низком содержании кремния ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$) доминирует механизм изоморфного замещения SM2, обеспечивающий формирование изолированных атомов Si. При увеличении концентрации кремния до 0.4 начинает преобладать смешанный механизм (SM2+SM3), что приводит к росту «силикатных островков». Отмечено, что при использовании высокодисперсного золя (~4 нм) атомы кремния распределены более равномерно по объему кристалла по сравнению с крупнодисперсным источником кремния (~22 нм), который способствует обогащению поверхности кристаллов молекулярного сита.

Показано, что изменением содержания атомов кремния в реакционной смеси можно направленно изменять морфологию наноразмерных кристаллов. По данным СЭМ и ПЭМ при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 0.1, формируются кристаллы в форме конусов размером ~ 80 нм (Рисунок 7).

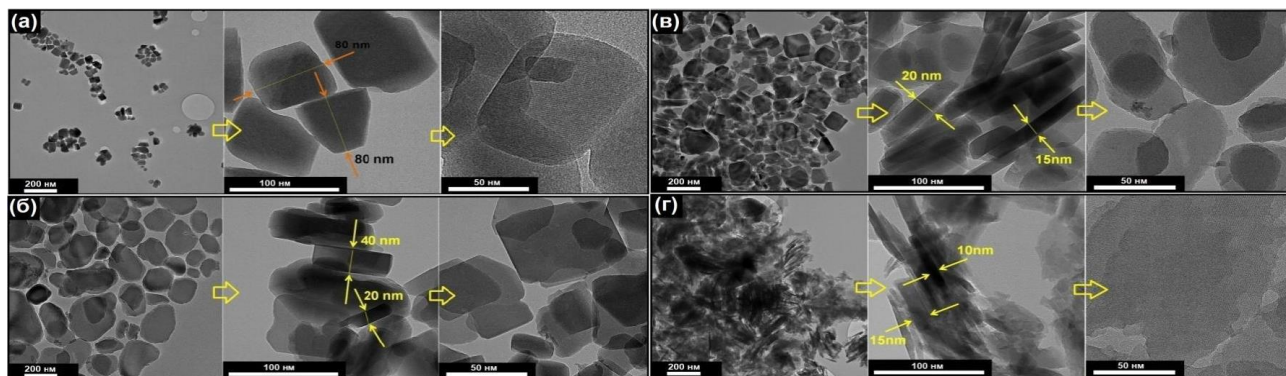


Рисунок 7 – Снимки ПЭМ наноразмерных молекулярных сит SAPO-11, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Увеличение соотношения до 0.2 приводит к образованию дискообразных пластин (200-300 нм). Дальнейшее повышение до 0.3 и 0.4 способствует формированию квазидвумерных (2D) ультратонких пластин толщиной 10–20 нм, которые при соотношении 0.4 собираются в иерархические сферические агрегаты размером до 5 мкм.

Из анализа снимков ПЭМ с дифракцией электронов (SAED) позволил установить локализацию и ориентацию 1D-10R каналов (Рисунок 8). В 2D-нанопластинах (при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ и 0.4) каналы направлены перпендикулярно базисной плоскости (100). В результате длина диффузионного пути в данных материалах соответствует минимальной толщине пластин ($\sim 10\text{--}20$ нм), что в 4 раза короче, чем в наноразмерных конусообразных кристаллах.

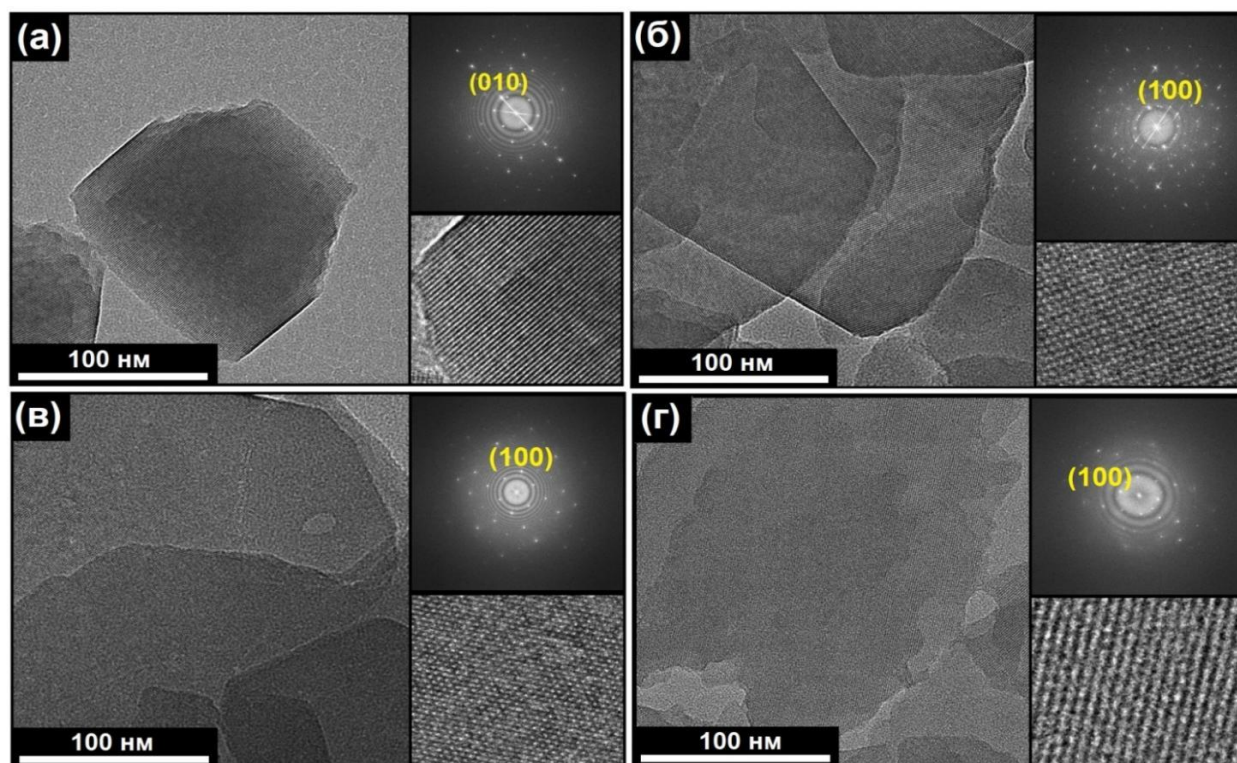


Рисунок 8 - Снимки ПЭМ с дифракцией электронов (SAED) для наноразмерных образцов SAPO-11 синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.1; (б) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.2; (в) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.3; (г) – образец SAPO-11-(4 нм)-0.4

Образец SAPO-11-(4 нм)-0.3 характеризуется оптимальным сочетанием параметров пористой структуры, развитая система которой обеспечивает наилучшие условия для формирования пространственной доступности активных центров (Таблица 7).

Преобладание механизма SM2 при кристаллизации образцов молекулярного сита SAPO-11-(4 нм)-n обуславливает значительное повышение общей кислотности и долю сильных Бренстедовских кислотных центров по сравнению с образцами, синтезированными с использованием крупнодисперсного источника кремния.

Максимальная концентрация кислотных центров достигается при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$. По данным ИК-спектроскопии с молекулой-зондом 2,6-диметилпиридином пластинчатая морфология образцов SAPO-11-(4 нм)-0.3 и 0.4 обеспечивает максимальную доступность (до 81 %) кислотных центров из-за минимальных диффузионных ограничений для реагирующих молекул.

Таблица 7 – Характеристики пористой структуры и кислотные свойства SAPO-11, синтезированных с использованием различных источников кремния и соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Характеристики пористой структуры				Концентрация (мкмоль\г)			χ, %
	S _{БЭТ} , м ² /Г	S _{ВН} , м ² /Г	V _{микро} см ³ /Г	V _{мезо} , см ³ /Г	*по ИК-Ру		**по ИК-DMРy	
					БКЦ	ЛКЦ		
SAPO-11-(4 нм)-0.1	284	70	0.08	0.22	147	24	63	43
SAPO-11-(4 нм)-0.2	272	67	0.08	0.18	154	26	117	76
SAPO-11-(4 нм)-0.3	279	66	0.08	0.21	169	29	137	81
SAPO-11-(4 нм)-0.4	268	71	0.07	0.25	163	28	130	80
SAPO-11-(22 нм)-0.1	195	24	0.07	0.04	101	16	17	17
SAPO-11-(22 нм)-0.2	228	32	0.07	0.06	124	15	24	19
SAPO-11-(22 нм)-0.3	258	36	0.08	0.07	139	13	36	26
SAPO-11-(22 нм)-0.4	261	40	0.07	0.09	145	22	38	26

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности по методу БЭТ (общая поверхность); $S_{\text{ВН}}$ – 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); χ - отношение количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина к адсорбированному пиридину на Бренстедовских центрах (показатель доступности центров); * – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Пи); ** – концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-диметилпиридина (ИК-ДМПи)

В четвертой главе представлены результаты исследования каталитических свойств бифункциональных катализаторов на основе SAPO-11, содержащих 0,5 % мас. Pt, в процессе гидроизомеризации углеводородов C_{16+} .

4.1 Свойства бифункционального катализатора на основе SAPO-11

Селективность и стабильность бифункциональных катализаторов, содержащих 0.5 % мас. Pt на поверхности синтезированных образцов молекулярного сита SAPO-11 существенно зависят от дисперсности нанесенной платины и пространственной близости металлических и кислотных центров.

В результате исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и STEM-NAADF обнаружена зависимость характеристик нанесенной металлической фазы от морфологии используемого кислотного носителя (Рисунок 9). На наноразмерных пластинчатых кристаллах серии SAPO-11-(4 нм)-n формируются частицы платины размерами ~3 нм, на микронных кристаллах серии SAPO-11-(22 нм)-n наблюдается образование более крупных частиц металла размерами 4-5 нм.

Данные визуального анализа подтверждаются результатами количественной оценки дисперсности частиц металла методом хемосорбции водорода. У катализаторов на основе образца SAPO-11-(4 нм)-n средний размер частиц платины составляет ~2.9 нм и наблюдается высокое соотношение поверхностных атомов металла к кислотным

центрам ($\text{Pt}/\text{H}^+ = 0.051\text{--}0.056$). Образцы серии SAPO-11-(22 нм)-п характеризуются более низкой дисперсностью (3.7–5.2 нм) и пониженным соотношением Pt/H^+ (0.045–0.048).

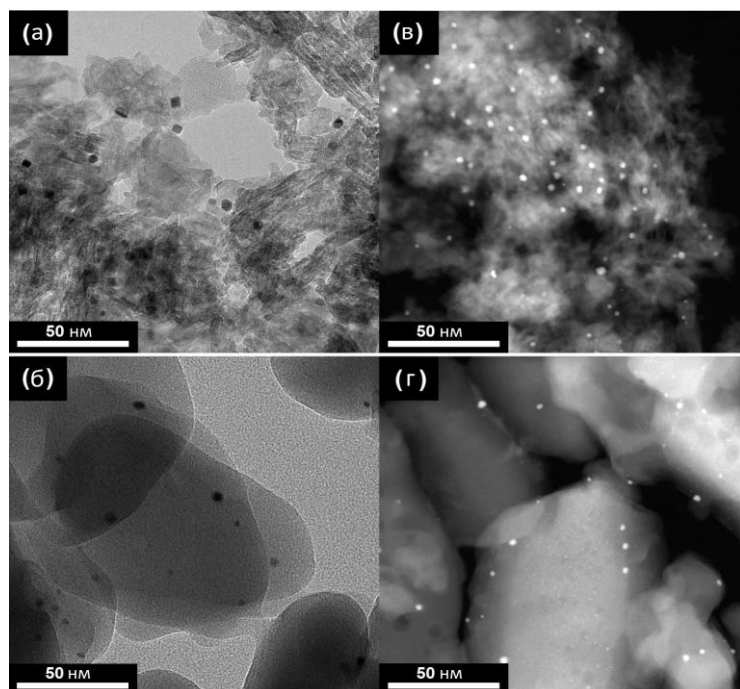


Рисунок 9 – Снимки ПЭМ и STEM-HAADF восстановленных бифункциональных Pt-содержащих катализаторов на основе молекулярного сита SAPO-11:
 (а) – снимок ПЭМ образца Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3;
 (б) – снимок ПЭМ Образца Pt/SAPO-11-(22 нм)-0.4;
 (в) – снимок STEM-HAADF образца Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3;
 (г) – снимок STEM-HAADF образца Pt/SAPO-11-(22 нм)-0.4

Установлено, что разница в дисперсности платины объясняется не только меньшими размерами кристаллов, но и развитой удельной внешней поверхностью носителей.

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

В качестве модельной реакции изучена гидроизомеризация *n*-гексадекана, структурно близкого к компонентам дизельного топлива. Его использование позволяет исключить влияние побочных реакций, характерных для многокомпонентного нефтяного сырья. Основными продуктами реакции являются моно- и диметилзамещенные изомеры C_{16} (Таблица 8). Образование 2-, 3- и 4-метилпентадеканов описывается механизмом FEL (протекает внутри 1D-10R каналов), а формирование 5-, 6-, 7- и 8-изомеров – механизмом PMKLS (преимущественно у устьев пор). Среди диметилзамещенных углеводородов преобладают 2,6-, 2,8- и 2,12-диметилтетрадеканы. С повышением температуры конверсия *n*-гексадекана увеличивается, при этом селективность по целевым изомерам падает из-за усиления реакций гидрокрекинга (Рисунок 10). Максимальный суммарный выход изомеров C_{16} достигается в интервале 300–310 °С.

Наибольшей активностью и селективностью среди образцов, полученных с различными источниками кремния, обладает образец Pt/SAPO-11(4 нм)-40 (Рисунок 10), что обусловлено высокой концентрацией Бренстедовских кислотных центров и

малыми размерами кристаллов (200–300 нм). Избыток атомов кремния на поверхности образца Pt/SAPO-11(4 нм)-40 ослабляет молекулярно-ситовый эффект и усиливает вклад реакции гидрокрекинга н-парафинов.

Таблица 8 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана на катализаторе Pt/SAPO-11(4 нм)-40 при различных температурах, WHSV 2.0 ч⁻¹, H₂/н-С₁₆ = 10

Температура (°C)	280	300	320	340
Конверсия (% мас.)	48.89	84.12	95.97	98.95
S _Σ ^a (% мас.)	93.09	91.42	68.23	27.79
S _{моно} (% мас.)	76.44	53.51	17.71	2.89
S _{мульти} (% мас.)	16.65	37.90	50.52	24.90
3-мC ₁₅ (% мас.)	12.98	8.87	3.59	1.31
2-мC ₁₅ (% мас.)	15.20	8.11	3.67	1.48
4-мC ₁₅ (% мас.)	9.92	8.20	3.78	1.52
5-мC ₁₅ (% мас.)	12.22	8.36	3.60	1.54
Σ6-8-мC ₁₅ (% мас.)	31.79	24.99	11.33	4.56
мульти-С ₁₆ (% мас.)	17.89	41.46	74.04	89.59
Соотношение моно/мульти	4.59	1.41	0.35	0.12

S_Σ, S_{моно} и S_{мульти} – селективности по общему количеству изомеров C₁₆H₃₄, моноразветвленным изомерам C₁₆H₃₄ и мультиразветвленным изомерам C₁₆H₃₄ соответственно; мульти-С₁₆ – выход мультиразветвленных изомеров

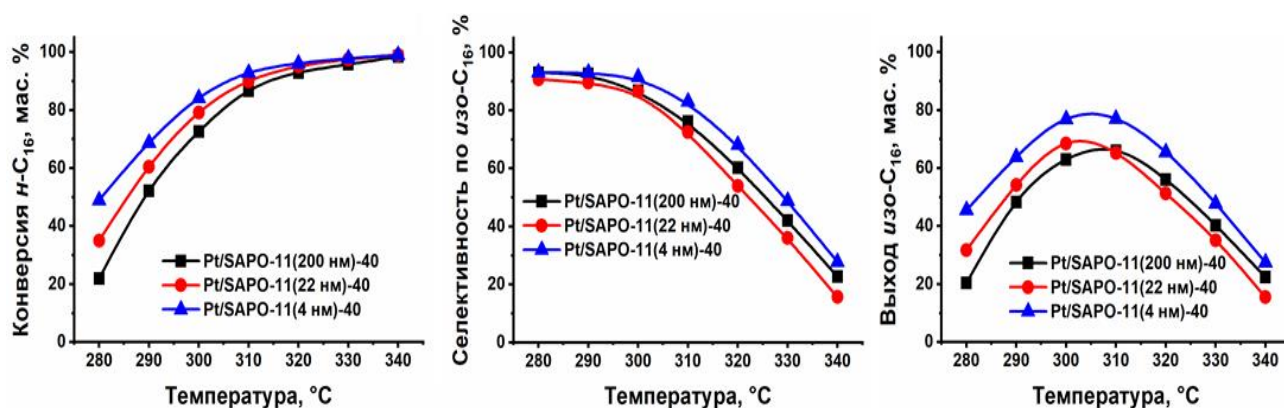


Рисунок 10 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-11, синтезированных с использованием источников кремния различной дисперсности

Наилучшими каталитическими характеристиками обладает наноразмерный образец Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3: за счет формирования структуры из 2D-нанопластин с длиной каналов 15–20 нм и развитой системы активных центров, выход изомеров н-С₁₆ на данном образце достиг 89 % мас. (Рисунок 11). Уменьшение длины диффузионных путей препятствует задержке продуктов изомеризации в пористом пространстве, что позволяет эффективно подавлять реакции вторичного крекинга и сохранять высокую селективность процесса.

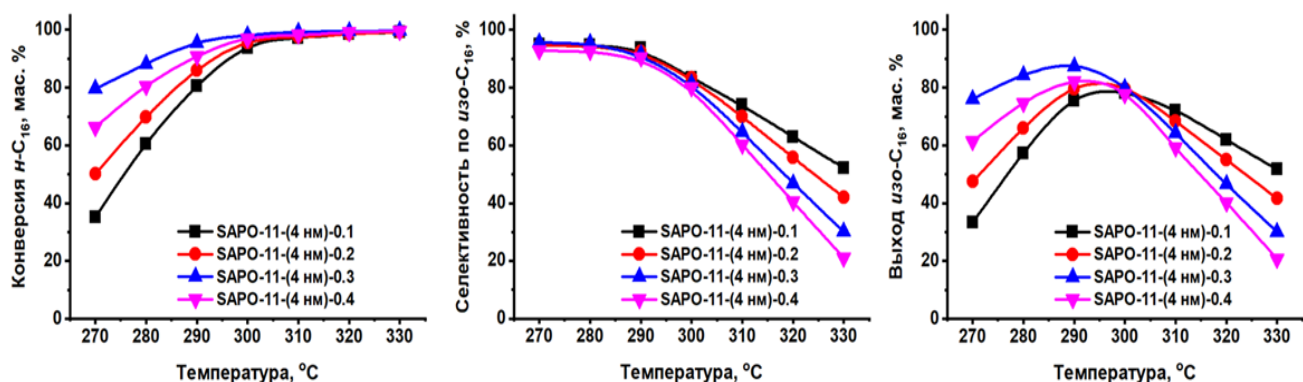


Рисунок 11 – Результаты гидроизомеризации н-гексадекана с использованием Pt-содержащих наноразмерных образцов SAPO-11

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

Испытания каталитических свойств наноразмерного образца Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 проводили в условиях, близких к промышленным (280–350 °С, 3 МПа, VHSV 2 ч⁻¹, длительность более 1000 ч). Установлено, что с повышением температуры реакции снижается выход целевой дизельной фракции за счет протекания побочных реакций гидрокрекинга, приводящих к образованию легких газов (C₁–C₅) и бензиновой фракции (Таблица 9).

Таблица 9 – Выход целевой фракции (180–360 °С) и её низкотемпературные свойства в зависимости от температуры процесса на наноразмерном бифункциональном катализаторе Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1

Т, °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

Условные обозначения: ТП – температура помутнения; ПТФ – предельная температура фильтруемости; ТЗ – температура застывания

Несмотря на некоторое снижение выхода, повышение температуры улучшает низкотемпературные свойства продукта. При использовании катализатора на основе наноразмерного Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.1 повышение температуры до 340 °С позволяет снизить ПТФ до -50 °С, а ТЗ до -61 °С. Благодаря своей морфологии данный образец обеспечивает высокий выход целевой фракции с улучшенными низкотемпературными свойствами.

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.

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 C_{16} 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 дипропиламин (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 технологичные методы направленного синтеза наноразмерных и иерархических молекулярных сит SAPO-11. За счет комбинированного управления параметрами кристаллизации (использование DIPA, золь $\text{SiO}_2 \sim 4$ 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 (1–2 нм) и высокому отношению поверхностных атомов металла к кислотным центрам. В модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана разработанный катализатор Pt/SAPO-11-(4 нм)-0.3 эффективно снимает диффузионные ограничения и подавляет вторичный крекинг, обеспечивая достижение выхода целевых изомеров C_{16} 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 $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$, предельная температура фильтруемости $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) при сохранении выхода дизельной фракции на уровне 98 % мас.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. 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**, A.N. Saliev, R.E. Yakovenko, T.R. Prosochkina, Z.R. Fayzullina, V.Yu. Guskov, B.I. Kutevov, M.R. Agliullin. – DOI 10.3390/gels10120792 // Gels. – 2024. – V. 10. – № 12. – P. 792.
2. 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. Zabiroy**, D.V. Serebrennikov, N.A. Filippova, D.S. Sabirov, A.I. Malunov, E.S. Mescheryakova, R.A. Zilberg, M.R. Agliullin. – DOI 10.3390/gels11120989 // Gels. – 2025. – V. 11. – № 12. – P. 989.
3. Direct synthesis of nanoscale SAPO-11 without crystal growth modifiers: Application in industrial diesel fraction isodewaxing / M.R. Agliullin, D.V. Serebrennikov, E.Yu. Gerasimov, A.Yu. Fedorov, N.A. Filippova, **A.R. Zabiroy**, A.I. Malunov, A.A. Chemes, A.V. Volik, R.E. Yakovenko. – DOI 10.1016/j.fuel.2025.137304 // Fuel. – 2026. – V. 407. – Part A. – P. 137304.
4. 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, E.Yu. Gerasimov, Yu.V. Larichev, N.A. Filippova, **A.R. Zabiroy**, A.I. Malunov, A.A. Chemes, A.V. Volik, R.E. Yakovenko. – DOI 10.1021/acsanm.5c04997 // ACS Applied Nano Materials. – 2026. – V. 9. – № 6. – P. 2771-2788.

Тезисы 11 докладов на всероссийских и международных конференциях