

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ SAPO-11 ИЗ СИЛИКОАЛЮМОФOSФАТНЫХ ГЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

© М. Р. Аглиуллин¹, С. В. Бубеннов¹, Б. И. Кутепов¹, А. Л. Максимов²

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: Maratradikovich@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2022 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 21 ноября 2022 г.

С использованием методов рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции–десорбции N_2 , ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина изучены образцы силикоалюмофосфата SAPO-11, кристаллизованные из силикоалюмофосфатных гелей с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. При увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается степень кристалличности образцов, уменьшаются размеры первичных кристаллов и растет величина их внешней удельной поверхности, концентрация кислотных центров в молекулярном сите проходит через максимум. Полученные образцы SAPO-11 исследованы в реакции олигомеризации α -метилстирола в димеры. Установлено, что максимальные величины конверсии мономера и селективности по линейным α -димерам наблюдаются при использовании образца силикоалюмофосфата, характеризующегося наибольшей концентрацией кислотных центров и меньшим размером кристаллов.

Ключевые слова: цеолиты; силикоалюмофосфат SAPO-11; наноразмерные кристаллы SAPO-11; олигомеризация

DOI: 10.31857/S0044461822080035; EDN: NXFAIJ

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-*n* находят все более широкое применение в различных промышленных процессах нефтехимии и нефтепереработки [1, 2]. Так, например, на основе SAPO-11 реализованы промышленные процессы изодепарафинизации масляных фракций [3], а на основе SAPO-34 — процесс получения низших олефинов из метанола [4].

Молекулярные сита SAPO-*n* характеризуются большим разнообразием структур как по размеру пор (SAPO-18 — $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$, SAPO-5 — $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}$, SAPO-8 — $7.9 \times 8.7 \text{ \AA}$), так и по размерности каналов (1D — SAPO-11, 2D — SAPO-40, 3D — SAPO-37). Молекулярное сито SAPO-11 характеризуется наличием одномерной канальной системы с эллиптическими порами размером $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$. Каталитические

системы на основе SAPO-11 являются наиболее селективными при гидроизомеризации *n*-парафинов C_{7+} [5], изомеризации *n*-бутена в изобутилен [6] и изомеризации циклогексанооксида в капролактамы [7]. Как и в случае других микропористых материалов, каталитические свойства SAPO-11 существенно зависят не только от кислотных свойств исследуемых материалов, но и от их морфологии и дисперсности, что связано с диффузионными ограничениями в пористой структуре цеолитов [8].

Кислотные центры в SAPO-11 формируются в процессе кристаллизации в результате внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку. Внедрение кремния возможно по двум механизмам [1, 9]. По первому механизму атомы кремния изоморфно заменяют атомы фосфора, и происходит одиночное вне-

дрение с формированием брэнстедовских кислотных центров. По второму — атомы кремния внедряются в алюмофосфатную решетку в виде силикатных агломератов различного размера с формированием более сильных кислотных центров, локализованных только на границах агломератов. Предполагается, что, управляя механизмом внедрения атомов кремния, можно регулировать как концентрацию, так и силу кислотных центров в SAPO-*n*.

В литературе описаны различные способы управления процессом внедрения атомов Si в молекулярное сито SAPO-11 и, как следствие, его кислотными свойствами [10–17]. В работах [11, 12] предложено управлять кислотными свойствами изменением характеристик используемого соединения кремния, в [13–17] — варьированием природы и количества темплата. Следует отметить, что в перечисленных работах мало уделено внимания влиянию соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не только на кислотные свойства, но и на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов SAPO-11, от которых, как было отмечено выше, существенно зависят каталитические свойства.

В работе [17] показано, что при увеличении в реакционной смеси мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает содержание атомов кремния и количество кислотных центров в полученных при дальнейшей кристаллизации образцах SAPO-11. Максимальной кислотностью по ТПД- NH_3 , равной $243 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$, характеризовался образец, приготовленный кристаллизацией смеси с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$. Дальнейшее повышение содержания SiO_2 в реакционном геле не приводило к росту кислотности образца.

Использование в качестве источника кремния золя SiO_2 со средним размером частиц 4 нм позволило нам синтезировать силикоалюмофосфат SAPO-11 с концентрацией сильных БКЦ (ТПД- NH_3 — $929 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) и иерархической пористой структурой [12]. Однако вопросы влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях не только на кислотные свойства, но и на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов SAPO-11 оставались неизученными.

Цель работы — выяснение влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях на кислотные свойства, морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры кристаллов SAPO-11.

Экспериментальная часть

Силикоалюмофосфаты SAPO-11 синтезировали гидротермальным методом из реакционных гелей

следующего состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.0\text{--}0.6)\text{SiO}_2 \times \times 1.0\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. В качестве источников фосфора, алюминия, кремния использовали H_3PO_4 (85%, ООО «Компонент Реактив»), $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ (98%, Acros Organics) и золь SiO_2 , полученный золь-гель методом [12] соответственно. В качестве темплата использовали ди-*n*-пропиламин (99%, Acros Organics).

Синтезы образцов SAPO-11 осуществляли следующим образом: при комнатной температуре к 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 20.0 г дистиллированной воды, полученной с помощью лабораторного дистиллятора ДЭ-10 (ООО «Медремкомплект»), затем в раствор добавляли 4.4 г ди-*n*-пропиламина и интенсивно перемешивали в течение 1 ч , затем в образовавшийся раствор порционно добавляли при постоянном перемешивании 17.7 г изопропоксида Al. Далее в алюмофосфатный гель вводили расчетное количество золя SiO_2 . После добавления всех компонентов полученный гель интенсивно перемешивали в течение 1 ч , затем выдерживали в термостате при 60°C в течение 24 ч . Полученный в результате старения гель загружали в автоклав из нержавеющей стали с фторопластовым покрытием и подвергали кристаллизации при 180°C в течение 24 ч . После кристаллизации образцы SAPO-11 промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 90°C в течение 24 ч . Полученный в аналогичных условиях образец алюмофосфатного молекулярного сита обозначен как AlPO-11.

Образцы реакционных силикоалюмофосфатных гелей, приготовленные с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, обозначены как SAPO(0.1), SAPO(0.2), SAPO(0.3), SAPO(0.4), SAPO(0.5) и SAPO(0.6), где в скобках указана величина отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Синтезированные кристаллизацией из указанных гелей образцы SAPO-11 обозначены как SAPO-11(0.1), SAPO-11(0.2), SAPO-11(0.3), SAPO-11(0.4), SAPO-11(0.5) и SAPO-11(0.6) соответственно.

Химический состав полученных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации оценивали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-7000P методом фундаментальных параметров. Порошковые рентгенограммы непрокаленных образцов SAPO-11 записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5° до 40° с шагом $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлечением базы данных PDF2. Степень кристалличности оценивали по интенсивности аморфного гало в области от 20° до $30^\circ 2\theta$. Морфологию и размер кристаллов SAPO-11 изучали методом

сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, объем микро- и мезопор предварительно прокаленных в атмосфере воздуха образцов (600°C, 6 ч) определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета–Джойнера–Халенды по ветви десорбции. Оценку кислотных свойств проводили методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) на приборе Quantachrome Autosorb-1 (Anton Paar). Предварительно прокаленные (600°C, 6 ч) образцы SAPO-11 последовательно обрабатывали в потоке гелия в течение 5 ч смесью 10 об% NH₃ в гелии при 100°C в течение 2 ч и продували гелием для удаления физически адсорбированного аммиака. Десорбцию NH₃ контролировали в интервале 100–600°C при скорости нагревания 10 град·мин⁻¹. Оценку концентрации «слабых», «умеренных» и «сильных» кислотных центров проводили по количеству десорбированного NH₃ (мкмоль·г⁻¹) в интервалах температур 100–250, 250–450°C и 450–600°C соответственно. Спектры адсорбированного пиридина на предварительно прокаленных (600°C, 6 ч) образцах регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70V. Спектры записывали с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Диаметр таблетки для регистрации ИК-спектров составлял 10 мм. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 30 мин, затем адсорбированный пиридин удаляли путем вакуумирования при 150°C в течение 30 мин. Количественную оценку брэнстедовских кислотных центров проводили путем интегрирования пика при 1545 см⁻¹, льюисовских кислотных центров — при 1454 см⁻¹, исходя из известных в литературе интегральных мольных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [18].

Олигомеризацию α -метилстирола проводили в периодическом изотермическом реакторе с мешалкой при 80°C в среде хлорбензола (99%, Acros Organics) в течение 60 мин. Массовая концентрация катализатора составляла 10% в расчете на α -метилстирол. Соотношение α -метилстирол/хлорбензол составляло 1/3 моль/моль. Катализатор (прокаленный SAPO-11, фракция 80–100 мкм) перед проведением реакции

выдерживали в токе осушенного гелия при 350°C в течение 3 ч. После загрузки катализатора в реактор добавляли хлорбензол в качестве растворителя и α -метилстирол, смесь нагревали при интенсивном перемешивании при заданной температуре в течение 1 ч.

По окончании реакции от реакционной массы фильтрованием отделяли катализатор. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGS 5300 Mega Series (Carlo Erba) с пламенно-ионизационным детектором (колонка капиллярная, фаза SE-30, температура анализа 50–280°C, программируемый нагрев 8 град·мин⁻¹, температура детектора 250°C, температура испарителя 300°C, расход газа-носителя гелия 30 мл·мин⁻¹).

Обсуждение результатов

Известно [1], что кислотные свойства молекулярных сит SAPO-*n* зависят от содержания кремния в их кристаллической решетке. В гелях кремния всегда содержится больше, чем в продуктах их кристаллизации (табл. 1). При достижении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в исходных гелях более 0.4 не наблюдается дальнейшего роста содержания кремния в продуктах кристаллизации. Полученные результаты связаны с ограниченным внедрением атомов кремния в алюмофосфатную решетку, часть кремния после кристаллизации остается в маточном растворе.

Все полученные образцы характеризуются высокой фазовой чистотой и относятся к структуре AEL (рис. 1). Наблюдается уменьшение степени кристалличности с ростом содержания кремния в исходных гелях. При достижении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ более 0.4 степень кристалличности не превышает 80%. Основной причиной снижения кристалличности является то, что атомы кремния лишь частично встраиваются в алюмофосфатную решетку, а другая его часть находится в образце в виде аморфной фазы. Кроме того, для силикоалюмофосфата SAPO-11 характерно в том числе и островковое внедрение кремния [12], которое приводит к формированию дефектов в кристаллической структуре, снижая общую кристалличность. Важно отметить, что при достижении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ более 0.5 наблюдается образование примесей непористого тридимита, по-видимому, повышение содержания кремния в решетке SAPO-11 способствует его формированию.

Кристаллы всех образцов представляют собой сферические сростки размером от 2 до 5 мкм, сформированные из первичных кристаллов меньшего

Таблица 1

Химический состав исходных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

Образец реакционного геля	Химический состав исходного геля Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :SiO ₂	Образец молекулярного сита	Химический состав SAPO-11 Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :SiO ₂	Степень кристалличности, %
AlPO-11	1.00:1.00	AlPO-11	1.00:0.98	92
SAPO(0.1)	1.00:1.00:0.10	SAPO-11(0.1)	1.00:0.99:0.04	90
SAPO(0.2)	1.00:1.00:0.20	SAPO-11(0.2)	1.00:0.97:0.13	89
SAPO(0.3)	1.00:1.00:0.30	SAPO-11(0.3)	1.00:0.92:0.22	88
SAPO(0.4)	1.00:1.00:0.40	SAPO-11(0.4)	1.00:0.97:0.25	80
SAPO(0.5)	1.00:1.00:0.50	SAPO-11(0.5)	1.00:0.97:0.28	76
SAPO(0.6)	1.00:1.00:0.60	SAPO-11(0.6)	1.00:0.97:0.29	74

Примечание. 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 — мольное отношение SiO₂/Al₂O₃.

размера (рис. 2). Нами показано [19], что причиной формирования сферических сростков является использование в качестве источника алюминия изопророксида Al, характеризующегося высокой реакционной способностью. Результатом его применения являются высокие степени пересыщения по зародышам кристаллов, что приводит к формированию наноразмерных кристаллов и их сростков. Увеличение содержания кремния в исходных гелях ведет к уменьшению размеров первичных кристаллов и изменению их морфологии. Образец SAPO-11(0.1), приготовленный из геля с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 0.1, характеризуется морфологией кристаллов в виде сферических агрегатов размерами 2–4 мкм,

которые состоят из первичных кристаллов в виде вытянутых призм размерами 50 × 200 нм. Повышение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в гелях до 0.5 приводит к формированию сферических агрегатов размером 3–5 мкм, сформированных из первичных кристаллов размером ~50 нм с кубической морфологией. Первичные кристаллы образца SAPO-11(0.6) имеют форму треугольных призм размером ~100 нм.

Для всех образцов наблюдаются изотермы с петлей гистерезиса, близкие к IV типу (рис. 3), характерные для микро-мезопористых материалов. Распределение пор по размеру в этих образцах изменяется от 2 до 20 нм с максимумом около 6 нм. Максимум около 2 нм обусловлен артефактом эф-

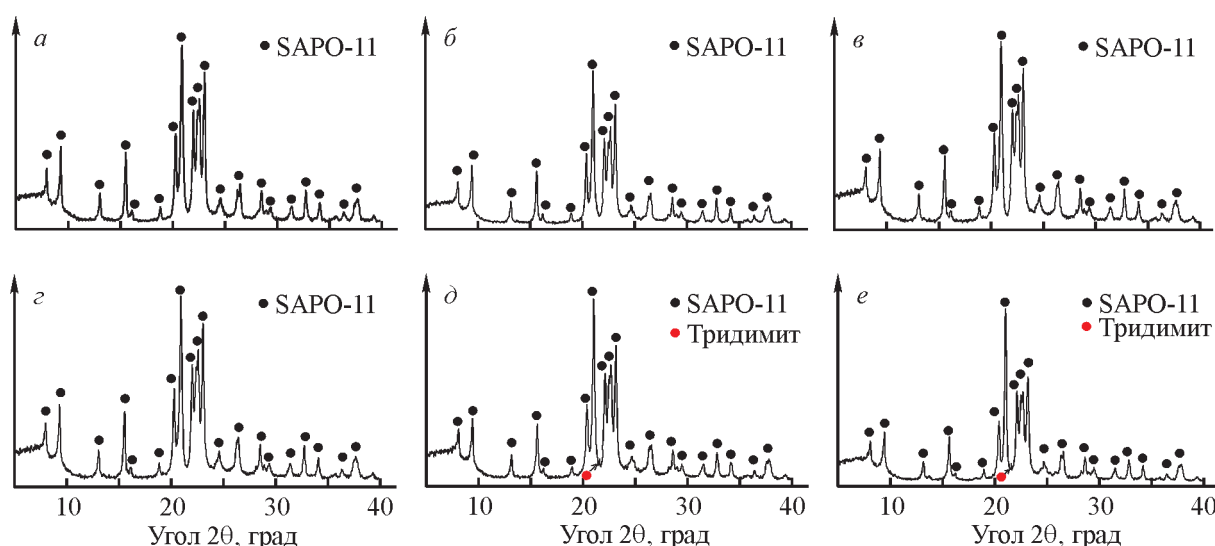


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллических силикоалюмофосфатов, синтезированных при различном содержании кремния.

Образец: *a* — SAPO-11(0.1), *б* — SAPO-11(0.2), *в* — SAPO-11(0.3), *г* — SAPO-11(0.4), *д* — образец SAPO-11(0.5), *е* — образец SAPO-11(0.6); 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 — мольное отношение SiO₂/Al₂O₃.

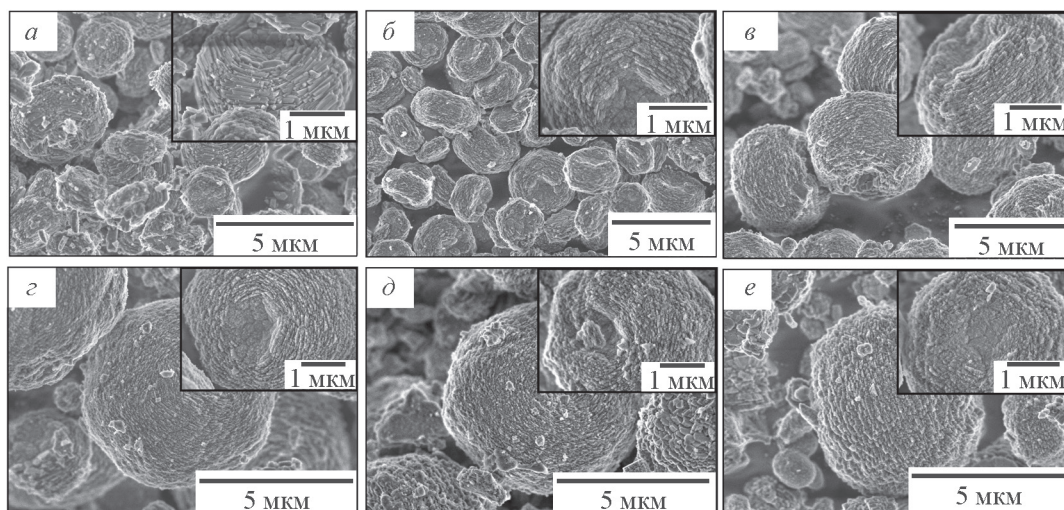


Рис. 2. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов SAPO-11 при различном увеличении.

Образец: *a* — SAPO-11(0.1), *б* — SAPO-11(0.2), *в* — SAPO-11(0.3), *г* — SAPO-11(0.4), *д* — образец SAPO-11(0.5), *е* — образец SAPO-11(0.6); 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

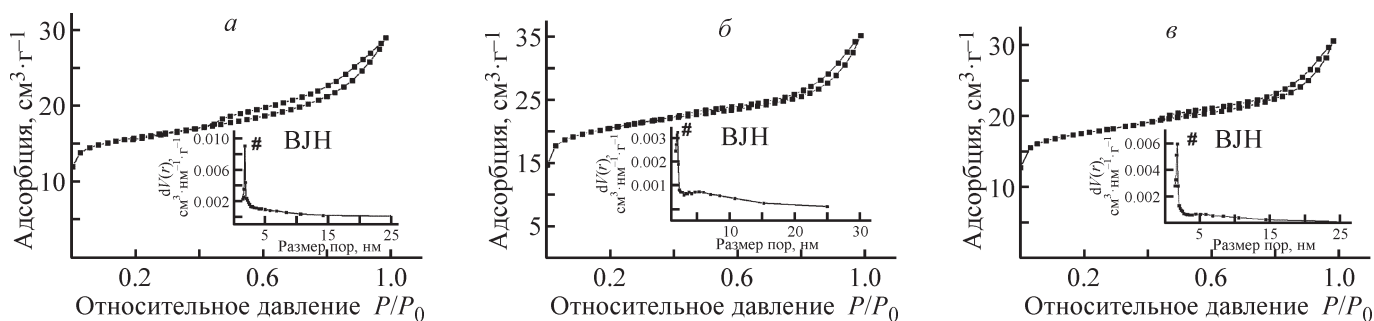


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам образцов SAPO-11.

Образец: *a* — SAPO-11(0.1), *б* — SAPO-11(0.3), *в* — SAPO-11(0.6); 0.1, 0.3, 0.6 — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2

Характеристики пористой структуры образцов AlPO_4 -11 и SAPO-11

Образец	Удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Внешняя удельная поверхность кристаллов, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Удельный объем микропор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	Удельный объем мезопор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$
AlPO-11	227	121	0.060	0.24
SAPO(0.1)	275	119	0.070	0.16
SAPO(0.2)	276	140	0.067	0.12
SAPO(0.3)	271	141	0.067	0.15
SAPO(0.4)	274	137	0.070	0.10
SAPO(0.5)	257	128	0.067	0.10
SAPO(0.6)	230	100	0.052	0.10

Примечание. 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

фекта сжатия–расширения и не имеет физического смысла [20]. Образцы AlPO-11 и SAPO-11(0.1) характеризуются наибольшими объемами мезопор (табл. 2). Полученные результаты объясняются тем, что в сферических сростках этих образцов вторичная пористая структура формируется между более крупными первичными кристаллами.

С повышением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.3 наблюдается рост внешней удельной поверхности, который обусловлен уменьшением размеров первичных кристаллов. Дальнейшее повышение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.6 приводит к снижению удельной поверхности и объема мезопор. Полученные результаты связаны с уменьшением степени кристалличности из-за формирования в образце непористых аморфных силикоалюмофосфатов, снижающих объем микропор и блокирующих доступ молекул азота к мезопорам. Важно отметить, что при использовании изопророксида алюминия вместо бемита [19] удается синтезировать SAPO-11 с микро-мезопористой структурой при мольных отношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 0.1 до 0.6. Полученные результаты объясняются высокой реакционной способностью изопророксида Al, благодаря которой формируются наноразмерные кристаллы силикоалюмофосфата, в сростках которых образуются мезо- и макропоры.

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

Одной из особенностей силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 является наличие «умеренных» по силе кислотных центров и одномерной канальной пористой структуры, что обуславливает его уникальную селективность в вышеупомянутых

реакциях. В спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения (п. п.) при 1545 и 1455 см^{-1} (рис. 4, табл. 3), которые относятся к пиридину, адсорбированному на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах соответственно [18]. Появление полосы поглощения при 1490 см^{-1} объясняется вкладом обоих типов центров. Из приведенных результатов следует, что с увеличением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рост содержания SiO_2) до 0.3 наблюдается рост концентрации всех типов кислотных центров. При достижении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ более 0.3 наблюдается уменьшение концентрации всех типов кислотных центров. Полученные результаты обусловлены ограниченным одиночным внедрением кремния в алюмофосфатную решетку по механизму, когда каждый отдельный атом кремния формирует кислотный центр, поэтому дальнейшее повышение содержания кремния приводит к преобладанию механизма внедрения кремния в виде силикатных агломератов, где лишь незначительная часть атомов кремния участвует в формировании активных центров. Кроме того, как было показано выше, увеличение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ более 0.3 приводит к снижению степени кристалличности и формированию аморфной фазы, в которой отсутствуют кислотные центры. Таким образом, дальнейшее повышение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях более 0.3–0.4 не имеет смысла для создания молекулярных сит с более высокой концентрацией кислотных центров. Результаты ТПД- NH_3 хорошо согласуются с данным ИК-спектроскопии молекул пиридина (рис. 4), из которых также виден ограниченный рост концентрации кислотных центров при повышении содержания кремния.

В работе [12] показано, что молекулярное сито SAPO-11 является высокоселективной каталитической системой для получения линейных димеров α -метилстирола, образующихся в процессе его оли-

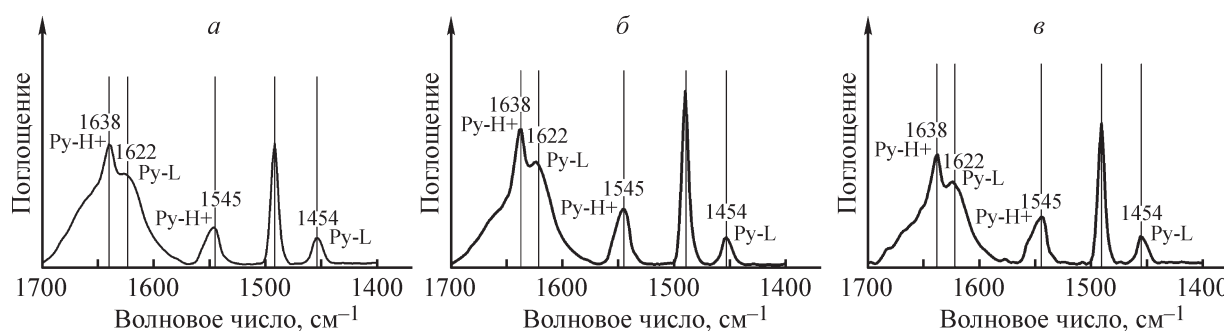


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного пиридина.

Образец: *a* — SAPO-11(0.1), *б* — SAPO-11(0.3), *в* — SAPO-11(0.6); 0.1, 0.3, 0.6 — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

образцах показывает, что наибольшую активность проявляет образец SAPO-11(0.3), который характеризуется не только наиболее высокой концентрацией кислотных центров, но и более развитой вторичной пористой структурой, обеспечивающей более эффективный доступ к кислотным центрам. Селективность образования линейных димеров достигает 97%, в том числе по димеру (II) — 90%. В присутствии образцов SAPO-11(0.2) и SAPO-11(0.5) наблюдаются близкие конверсии α -метилстирола и селективности по линейным димерам. Полученные результаты обусловлены близкими значениями концентраций кислотных центров и характеристик пористой структуры.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание кремния в кристаллах SAPO-11 одновременно влияет как на их кислотность, так и на морфологию, дисперсность и характеристики пористой структуры, что позволяет получать образцы SAPO-11, обеспечивающие наилучшие показатели в каталитических превращениях при более низких содержаниях кремния в исходных реакционных гелях.

Выводы

Показано, что при увеличении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционных гелях следующего состава: 1.0Al₂O₃·1.0P₂O₅·(0.0–0.6)SiO₂××1.0DPA·30H₂O — изменяется морфология и размеры первичных кристаллов, из которых формируются наблюдаемые сростки молекулярного сита SAPO-11. Так, кристаллизация SAPO-11 из геля с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 0.1 позволяет синтезировать силикоалюмофосфат в виде сферических агрегатов размерами 2–4 мкм, которые состоят из первичных кристаллов в виде вытянутых призм размерами 50 × 500 нм. Образцы, приготовленные при мольных отношениях SiO₂/Al₂O₃ от 0.2 до 0.5, характеризуются морфологией кристаллов в виде сферических агрегатов размерами 3–5 мкм, которые состоят из первичных кубических кристаллов размером ~50 нм. Увеличение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ до 0.6 приводит к формированию первичных кристаллов в виде треугольных призм размером ~100 нм.

Установлено, что с увеличением мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционных гелях с 0.1 до 0.3 наблюдается рост концентрации всех типов кислотных центров и внешней удельной поверхности сростков кристаллов молекулярного сита SAPO-11. Образец SAPO-11(0.3) характеризуется наибольшей концентрацией всех типов кислотных центров и внешней удельной поверхностью. Дальнейшее повышение

мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционном геле приводит к снижению концентрации кислотных центров и внешней удельной поверхности продукта кристаллизации. Такое изменение концентрации кислотных центров обусловлено как увеличением вклада внедрения кремния в виде силикатных агломератов, которые не участвуют в формировании кислотных центров, так и снижением степени кристалличности силикоалюмофосфата.

Установлено, что в олигомеризации α -метилстирола максимальные значения конверсии мономера и селективности образования линейных димеров наблюдаются в присутствии образца SAPO-11(0.3) благодаря наиболее высокой концентрации сильных кислотных центров и их доступности по сравнению с образцами SAPO-11, полученными при других мольных отношениях SiO₂/Al₂O₃ в реакционном геле.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю и глубокую благодарность сотрудникам ИНК УФИЦ РАН: аспиранту Д. В. Серебрянникову и м.н.с. к.х.н. Р. З. Куватовой за изучение кислотных свойств полученных образцов SAPO-11, д.х.н. в.н.с. Н. Г. Григорьевой за изучение каталитических свойств полученных образцов SAPO-11.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058/>

Конфликт интересов

А. Л. Максимов — главный редактор Журнала прикладной химии. Другие соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

Информация об авторах

Аглиуллин Марат Радинович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

Бубеннов Сергей Владимирович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2230-772X>

Кутепов Борис Иванович, д.х.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., член-корр. РАН

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Potter M. E.* Down the microporous rabbit hole of silicoaluminophosphates: Recent developments on synthesis, characterization, and catalytic applications // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 17. P. 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
- [2] *Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 481. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
- [3] *Miller S. J.* Studies on wax isomerization for lubes and fuels // *Studies Surface Sci. Catal.* 1994. V. 84. P. 2319–2326. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63796-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63796-9)
- [4] *Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Zh.* Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 3. P. 1922–1938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>
- [5] *Wang W., Liu Ch.-J., Wu W.* Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: The Effects of metal–acid balance and textural structure // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 4162–4187. <https://doi.org/10.1039/C9CY00499H>
- [6] *Meriaudeau P., Tuan A.Vu, Hung N.Le, Szabo G.* Skeletal isomerisation of 1-butene on 10-member ring zeolites or on 10-member ring silico-alumino-phosphate microporous materials // *Catal. Lett.* 1997. V. 47. P. 71–72. <https://doi.org/10.1023/A:1019059727656>
- [7] *Singh P. S., Bandyopadhyay R., Hegde S. G., Rao B. S.* Vapour phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over SAPO-11 molecular sieve // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 136. P. 249–263. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00303-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00303-7)
- [8] *Аглиуллин М. Р., Кутепов Б. И., Остроумова В. А., Максимов А. Л.* Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 и SAPO-41. Синтезы, свойства и применение в гидроизомеризации n-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 n-парафинов C₁₆₊ // *Современные молекулярные сита.* 2021. Т. 3. №. 2. С.45–62. https://doi.org/10.53392/27130304_2021_3_2_45
- [9] *Аглиуллин М. Р., Кутепов Б. И., Остроумова В. А., Максимов А. Л.* Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11 and SAPO-41: Synthesis, properties, and applications for hydroisomerization of C₁₆₊ n-paraffins. Part 2: Current state of research on methods to control the crystal morphology, dispersion, acidic properties, secondary porous structure, and catalytic properties of SAPO-11 and SAPO-41 in hydroisomerization of C₁₆₊ n-paraffins (a review) // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 852–870. <https://doi.org/10.1134/S096554412108003X>
- [10] *Barthomeuf D.* Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites // *Zeolites.* 1994. V. 14. P. 394–401. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90164-3)
- [11] *Bértolo R., Silva J. M., Ribeiro M. F., Martins A., Fernandes A.* Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain n-alkanes hydroisomerization: Effect of physical parameters and chemical gel composition // *Appl. Catal. A: General.* 2017. V. 542. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.010>
- [12] *Yang Z., Li J., Liu Yu., Liu Ch.* Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of n-octane on Pt-based catalysts // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.002>
- [13] *Аглиуллин М. Р., Кольягин Ю. Г., Серебрянников Д. В., Григор'ева Н. Г., Дмитренко А. С., Маистренко В. Н., Диб Е., Митова С., Кутепов Б. И.* Acid properties and morphology of SAPO-11 molecular sieve controlled by silica source // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 338. ID 111962. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111962>
- [14] *Liu P., Ren J., Sun Y.* Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 with high silicon dispersion // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. P. 1804–1809. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.01.030>
- [15] *Wang X., Zhang W., Guo Sh., Zhao L., Xiang H.* Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content // *Chem. Soc.* 2013. V. 24. P. 1180–1187. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130152>
- [16] *Fernandes A., Ribeiro F., Lourenço J., Gabelica Z.* An elegant way to increase acidity in SAPOs: Use of methylamine as co-template during synthesis // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2008. V. 174. P. 281–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80197-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80197-8)
- [17] *Liu P., Ren J., Sun Y.* Influence of template on Si distribution of SAPO-11 and their performance for n-paraffin isomerization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 114. P. 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.022>
- [18] *Araujo A. S., Fernandes V. J., Diniz J. C., Silva A. O. S., Silva C. C., Santos R. H. A.* Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon // *Mater. Res. Bull.* 1999. V. 34. N 9. P. 1369–1373. [doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00135-X)
- [19] *Tamura M., Shimizu K.-i., Satsuma A.* Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Appl. Catal. A: General.* 2012. V. 433. P. 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>

- [19] Agliullin M. R., Yakovenko R. E., Kolyagin Y. G., Serebrennikov D. V., Vildanov F. S., Prosochkina T. R., Kutepov B. I. Relation between morphology and porous structure of SAPO-11 molecular sieves and chemical and phase composition of silicoaluminophosphate gels // *Gels*. 2022. V. 8. P. 142–152.
<https://doi.org/10.3390/gels8030142>
- [20] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts // *Catal. Today*. 1998. V. 41. N 1–3. P. 207–219.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- [21] Григорьева Н. Г., Паукитис Е. А., Кутенов. Б. И., Галяутдинова Р. Р., Джемилев У. М. Цеолиты типа Y в реакции димеризации α -метилстирола // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45. № 6. С. 453–459.
-