

РОЛЬ СТАДИИ СТАРЕНИЯ АЛЮМОФОСФАТНОГО ГЕЛЯ В УПРАВЛЕНИИ МОРФОЛОГИЕЙ И ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА $AlPO_4$ -11

© 2022 г. М. Р. Аглиуллин^{а, *}, Ю. Г. Колягин^б, А. В. Файзуллин^а,
Е. С. Мещерякова^а, Б. И. Кутепов^а

^аИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, просп. Октября, 141, Уфа, 450075 Россия

^бФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
ул. Колмогорова, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Maratradikovich@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 19.05.2022 г.

Принята к публикации 26.05.2022 г.

С использованием методов РФА, ЯМР ВМУ ^{27}Al и ^{31}P , СЭМ, адсорбции–десорбции N_2 изучено влияние стадии старения на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры приготовленных с использованием бемита и фосфорной кислоты алюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации в алюмофосфат $AlPO_4$ -11. Показано, что, регулируя химический и фазовый состав алюмофосфатных гелей за счет варьирования температуры их старения в интервале от 25 до 120°C, можно синтезировать алюмофосфат $AlPO_4$ -11 высокой фазовой чистоты, а также изменять морфологию и характеристики вторичной пористой структуры его кристаллов без применения различных модификаторов их роста.

Ключевые слова: цеолиты, бемит, фосфорная кислота, гель, алюмофосфат $AlPO_4$ -11, морфология кристаллов, микро-мезопористые материалы

DOI: 10.31857/S045388112205001X

ВВЕДЕНИЕ

Достижения современного гетерогенного катализа во многом связаны с применением различных цеолитов [1, 2]. Указанные материалы удачно сочетают в себе сильные Бренстедовские кислотные центры и развитую микропористую структуру, обеспечивающую молекулярно-ситовый эффект. Как правило, большинство цеолитов, используемых в промышленных процессах, по своему химическому составу являются алюмосиликатами. В то же время в кислотном и окислительном катализе все больше находят применение молекулярные сита на основе алюмофосфатов $AlPO_4$ -*n* и их производных $MeAlPO_4$ -*n* и $SAPO$ -*n* [3, 4].

Впервые о синтезе алюмофосфатных молекулярных сит $AlPO_4$ -*n* было сообщено в 1982 г. в работах [5, 6]. Первичными строительными единицами в этих материалах являются строго чередую-

щиеся тетраэдры AlO_4 и PO_4 . $AlPO_4$ -*n* и их производные характеризуются большим разнообразием структур, отличающихся размерами пор ($AlPO_4$ -18, $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$; $SAPO$ -5, $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}$; VPI -5, $12.7 \times 12.7 \text{ \AA}$) и размерностью каналов (1D $AlPO$ -11, 2D $SAPO$ -40, 3D $SAPO$ -50) [7]. Одной из уникальных особенностей $AlPO_4$ -*n* является способность их решетки к изоморфному внедрению различных элементов, что позволяет создавать на их основе разнообразные кислотные и окислительные каталитические системы. Так, внедрение атомов кремния и магния в решетку $AlPO_4$ -*n* позволяет формировать Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры и создавать перспективные кислотные катализаторы [8]. При изоморфном внедрении металлов переменной валентности (Co, Fe, Mn, Mo, Ni) в решетку $AlPO_4$ -*n* формируются перспективные каталитические системы для газофазного и жидкофазного окисления алканов и ароматических углеводородов [4].

Среди большого разнообразия $AlPO_4$ -*n* особый интерес вызывают молекулярные сита $AlPO_4$ -11 (структурный тип AEL) из-за наличия одномерной канальной системы с эллиптическими пора-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ЯМР ВМУ – спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом, ПЭ–СЭМ – сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией.

Таблица 1. Условное обозначение алюмофосфатных гелей и продуктов кристаллизации на их основе

Температура старения геля, °С	Образец геля	Продукты кристаллизации
25	AlPO ₄ (25)	AlPO ₄ -11(25)
60	AlPO ₄ (60)	AlPO ₄ -11(60)
90	AlPO ₄ (90)	AlPO ₄ -11(90)
120	AlPO ₄ (120)	AlPO ₄ -11(120)

ми размерами $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$, которые сопоставимы с размерами молекул различных практически важных соединений. На основе кремний- и магний-содержащих молекулярных сит SAPO-11 и MAPO-11, для которых характерны умеренные по силе кислотные центры, предложены селективные катализаторы для гидроизомеризации *n*-парафинов C₇₊ [9, 10], изомеризации *n*-бутена в изобутилен [11] и циклогексаноноксима в капролактамы [12, 13], а также метилирования ароматических углеводородов [14, 15]. В то же время следует отметить, что для упомянутых выше молекулярных сит недостаточно изучены вопросы формирования химического и фазового состава алюмофосфатных гелей и их влияния на характеристики продуктов последующей кристаллизации [16, 17]. Ранее нами было показано [18], что только старение при 90°C в течение 24 ч алюмофосфатных гелей состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, приготовленных с использованием бемита, ортофосфорной кислоты (H₃PO₄, 85%, "Реахим") и ди-*n*-пропиламина, позволяет при последующей кристаллизации при 200°C синтезировать AlPO₄-11 высокой фазовой чистоты. Важно отметить, что в литературе отсутствует информация о влиянии температуры старения на химический и фазовый состав формирующихся гелей, а также на фазовую чистоту, морфологию и пористую структуру образующихся при дальнейшей кристаллизации молекулярных сит AlPO₄-11. Изучению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление алюмофосфатных гелей

Для кристаллизации молекулярных сит AlPO₄-11 использовали алюмофосфатные гели следующего состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. Для их приготовления в качестве источников Al, P и темплата применяли бемит (PB, AlO(OH), "Sasol SB"), ортофосфорную кислоту (H₃PO₄, 85%, "Реахим"), и ди-*n*-пропиламин (DPA, 99%, "Acros Organics") соответственно. Алюмофосфатные гели готовили следующим образом: к 27.0 г дистиллированной воды приливали 10.0 г ортофосфор-

ной кислоты и добавляли 5.6 г бемита при интенсивном перемешивании, затем в гель вводили 4.4 г ди-*n*-пропиламина. После гели подвергали старению при 25, 60, 90 и 120°C в течение 24 ч. В табл. 1 приведены условные обозначения образцов гелей, полученных при различных температурах старения.

Кристаллизация молекулярных сит AlPO₄-11

Кристаллические молекулярные сита AlPO₄-11 готовили из соответствующих алюмофосфатных гелей гидротермальным синтезом при 200°C в течение 24 ч. Предварительными экспериментами показано, что проведение кристаллизации более 24 ч приводит к формированию кристобалита [19]. В табл. 1 даны условные обозначения образцов AlPO₄-11, полученных из алюмофосфатных гелей, подвергнутых старению при различных температурах.

Методы анализа материалов

pH приготовленных алюмофосфатных гелей измеряли на ионометре Нитрон 01 ("БИОМЕД", Россия), снабженном электродом ЭСК-10601 и автоматическим термокомпенсатором ТК1000 при ~25°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных алюмофосфатных гелей и непрокаленных образцов AlPO₄-11 проводили на дифрактометре D8 Advance ("Bruker", Германия) в CuK_α-излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 3° до 40° с шагом 1 град/мин. Обработку рентгенограмм выполняли в программе TOPAS и Eva с привлечением баз данных PDF2.

Спектры ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ЯМР ВМУ) на ядрах ³¹P и ²⁷Al были записаны на спектрометре Advance 400 WB ("Bruker", Германия) с использованием 4 мм H/X MAS WVT датчика с рабочими частотами 162.0 и 104.2 МГц и частотой ВМУ 12 кГц. Для регистрации спектров ВМУ ЯМР на ядрах ³¹P применяли одноимпульсную методику (90-градусный импульс) со следующими параметрами съемки: длительность импульса – 2.1 мкс; количество повторений – 32; время между повторениями – 120 с. Спектры ВМУ ЯМР на ядрах ²⁷Al были получены с применением 15-градусного возбуждающего импульса длительностью 0.8 мкс; количество повторений – 256; время между повторениями – 0.5 с.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8220 ("Hitachi",

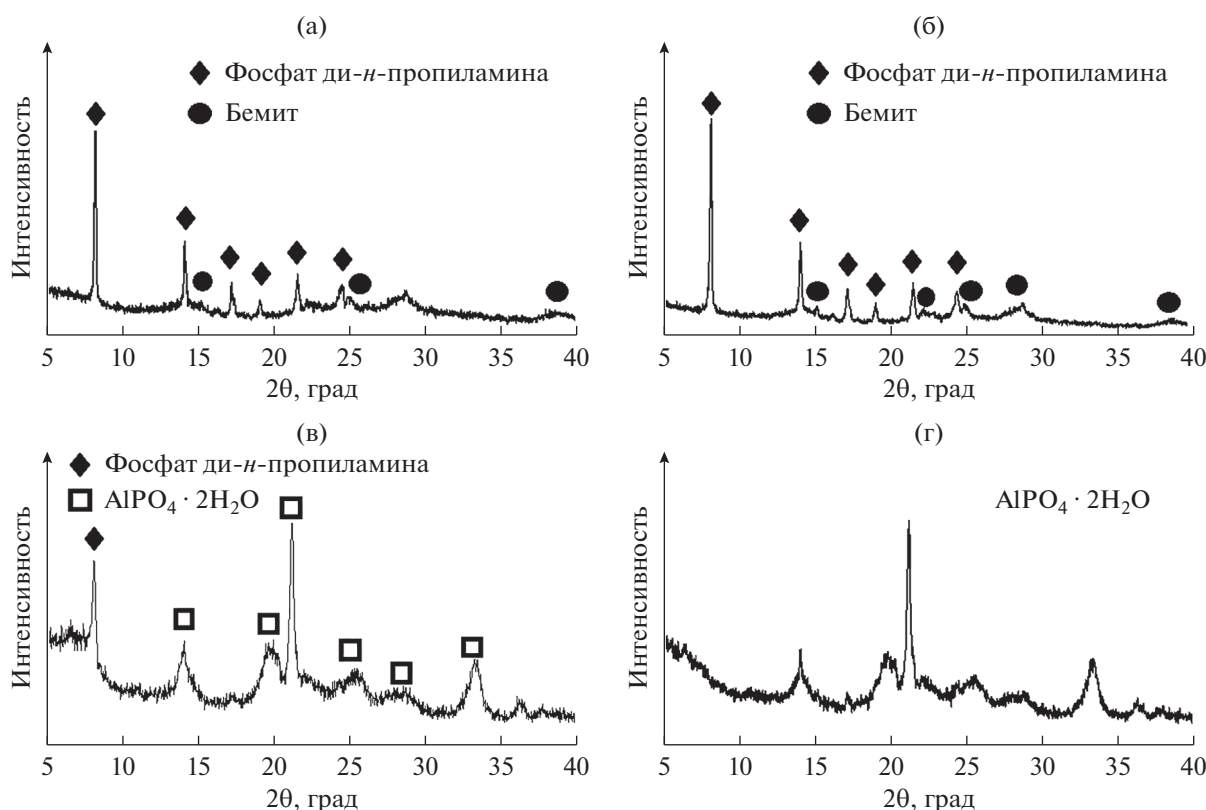


Рис. 1. Рентгенограммы высушенных гелей: а – $\text{AlPO}_4(25)$; б – $\text{AlPO}_4(60)$; в – $\text{AlPO}_4(90)$; г – $\text{AlPO}_4(120)$.

Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e (“Quantachrome”, США). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t -графика. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЈН (Barrett–Joyner–Halendy) по ветви десорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы высушенных гелей, подвергнутых старению при различных температурах, а в табл. 2 – их фазовый состав. Видно, что гели, выдержанные в интервале температур 25–60°C, являются смесью фаз фосфата ди- n -пропиламина и нерастворенного бемита. Повышение температуры старения до 90°C приводит к формированию смеси фаз, состоящей из кристаллического гидроалюмофосфата $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF №00-015-0311), а также фаз фосфата ди- n -пропиламина (PDF №00-039-1892) и нерастворенного бемита (PDF №00-001-1283), содержащихся в меньшем количестве. При дальнейшем

повышении температуры старения геля до 120°C фаза $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ становится доминирующей.

Для более детальной оценки взаимодействия между исходными соединениями в процессе старения гелей были записаны спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al и ^{31}P , которые приведены на рис. 2. В спектрах ЯМР ВМУ ^{27}Al для образцов $\text{AlPO}_4(25)$ и $\text{AlPO}_4(60)$ наблюдаются слабые сигналы при 42 и –14 м. д., а также сильный – при 7 м. д. Сигнал при 42 м. д. относят к атомам Al с тетраэдрическим окружением по кислороду [AlO_4] в аморфных алюмофосфатах [20–22]. Сигнал при 7 м. д. соответствует атомам алюминия с октаэдрическим окружением по кислороду [AlO_6], которые характерны для исходного бемита, а сигнал при –14 м. д. – атомам алюминия с октаэдрическим окружением по кислороду [AlO_6] в аморфном алюмофосфате. В спектрах ВМУ ЯМР ^{31}P для указанных образцов гелей наблюдаются группа сигналов при 3, 0 и –11 м. д. Группу сигналов при 3 м. д. принято относить к соединениям фосфора, в которых атом P не связан с атомами Al [20–22]. С учетом данных РФА (рис. 1) этот сигнал соответствует фосфату ди- n -пропиламина. Группу сигналов при 0 м. д. относят к фосфорной кисло-

Таблица 2. Фазовый состав гелей и продуктов кристаллизации на их основе

Образец	T старения, °С	pH	Фазовый состав
AlPO ₄ (25)	25	3.3	Ph.DPA + БМ
AlPO ₄ (60)	60	3.5	Ph.DPA + БМ
AlPO ₄ (90)	90	6.1	Ph.DPA + БМ + AlPO ₄
AlPO ₄ (120)	120	6.8	AlPO ₄
AlPO ₄ -11(25)	25	н.д.	AEL + Тг
AlPO ₄ -11(60)	60	н.д.	AEL + Тг
AlPO ₄ -11(90)	90	н.д.	AEL
AlPO ₄ -11(120)	120	н.д.	AEL + AFO

Условные обозначения: Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина; БМ – бемит; Тг – тридимит; AlPO₄ – гидроалюмофосфат AlPO₄ · 2H₂O; AEL – алюмофосфатное молекулярное сито AlPO₄-11; AFO – алюмофосфатное молекулярное сито AlPO₄-41.

те. Широкий сигнал при –11 м. д. характерен для алюмофосфатов P(OAl)_{*n*}OH, где *n* изменяется от 1 до 4 [20–22]. По результатам РФА для указанных образцов гелей основными фазами являются фосфат ди-*n*-пропиламина и нерастворенный бемит. В то же время анализ спектров ВМУ ЯМР на ядрах ²⁷Al и ³¹P позволяет сделать вывод о том, что в реакционной смеси происходит частичное взаимодействие между бемитом и фосфорной кислотой с формированием рентгеноаморфных алюмофосфатов, которые не обнаруживаются методом РФА. Важно отметить, что повышение температуры старения гелей с 25 до 60 °С приводит к усилению сигнала при –11 м. д. и исчезновению сигнала при

0 м. д., что свидетельствует об увеличении содержания рентгеноаморфных алюмофосфатов и полном расходовании фосфорной кислоты.

В спектрах ВМУ ЯМР ²⁷Al для образцов силикоалюмофосфатных гелей AlPO₄(90) и AlPO₄(120) наблюдаются интенсивный сигнал при –14 м. д., связанный с [AlO₆] в кристаллических алюмофосфатах, и слабые сигналы при 42 и 7 м. д., которые, как было отмечено выше, обусловлены присутствием аморфного алюмофосфата и бемита соответственно. В спектрах ВМУ ЯМР ³¹P указанных образцов имеется интенсивный сигнал при –19 м. д., который принято относить к [PO₄] в кри-

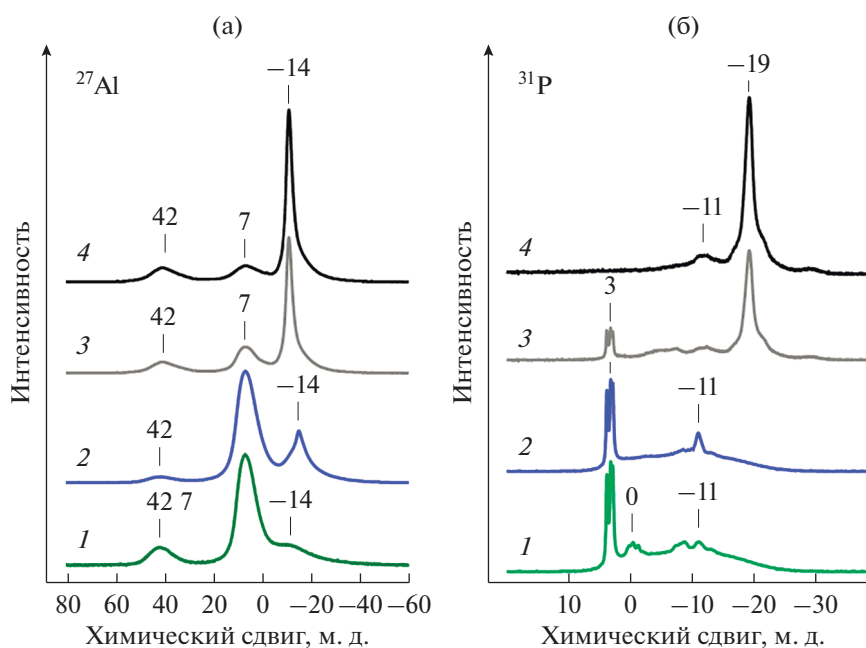


Рис. 2. Спектры ЯМР ВМУ ²⁷Al (а) и ³¹P (б) высушенных гелей: 1 – AlPO₄(25); 2 – AlPO₄(60); 3 – AlPO₄(90); 4 – AlPO₄(120).

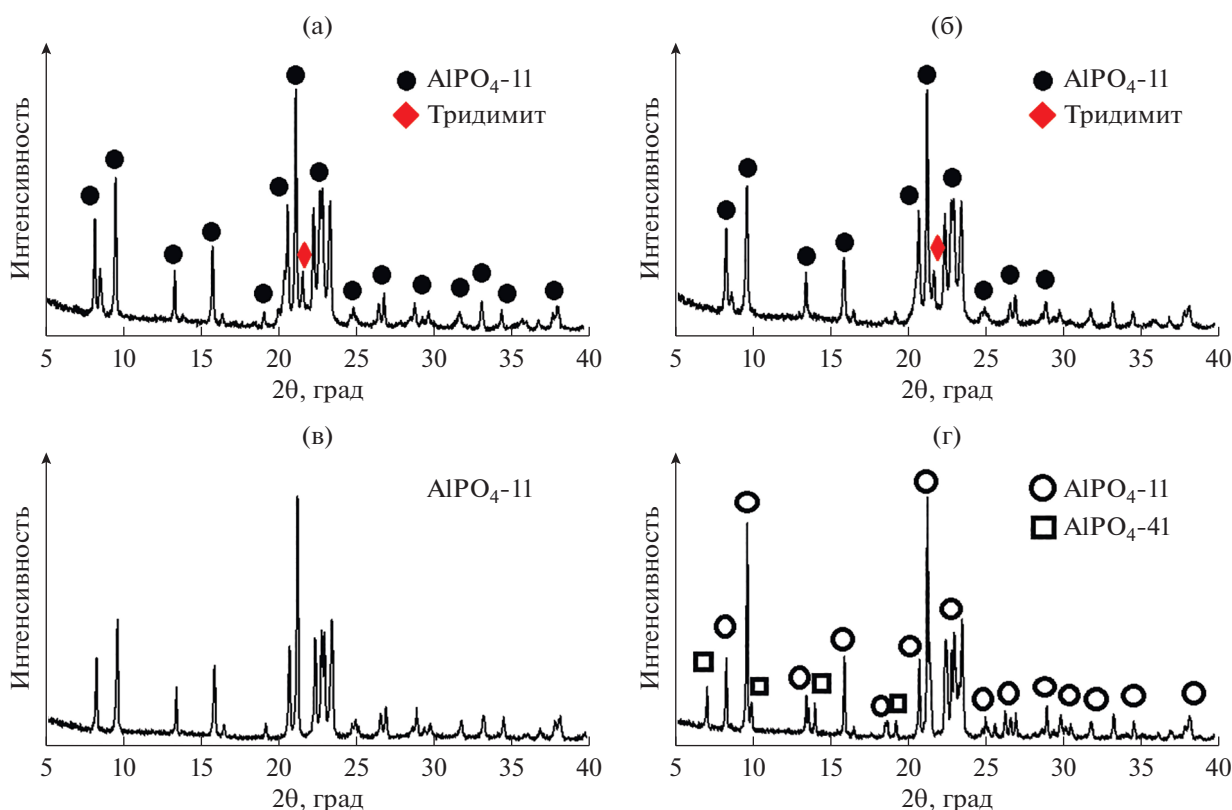


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации: а – $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$; б – $\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$; в – $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$; г – $\text{AlPO}_4\text{-11(120)}$.

сталлических алюмофосфатах. Кроме того, зарегистрированы слабые сигналы при -5 и -11 м. д., связанные с алюмофосфатами $\text{P}(\text{OAl})_n\text{OH}$, где n изменяется от 1 до 4, и слабый сигнал при 3 м. д., характерный для фосфата ди- n -пропиламина. Сопоставляя интенсивные сигналы -11 м. д. (^{27}Al) и -19 м. д. (^{31}P) с данными РФА, можно отнести их к фазе алюмофосфата $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Повышение температуры старения геля до 120°C приводит к усилению интенсивности в спектрах ВМУ ЯМР ^{27}Al сигналов при -11 м. д., а в спектрах ^{31}P – при -19 м. д. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном формировании фазы алюмофосфата $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в результате взаимодействия между фосфатом ди- n -пропиламина и оставшимся бемитом.

Таким образом, из представленных выше результатов следует, что при старении гелей в интервале температур от 25 до 60°C в них из-за низкой реакционной способности кристаллического бемита наблюдается слабое взаимодействие между ним и фосфорной кислотой с образованием незначительного количества аморфного алюмофосфата. Большая часть бемита и фосфорной кислоты практически не реагируют между собой.

Повышение температуры старения до 90 и 120°C приводит к их более глубокому взаимодействию с формированием алюмофосфатов, среди которых основной фазой является кристаллический гидроалюмофосфат $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты ЯМР ВМУ и РФА хорошо согласуются с данными о рН гелей (табл. 2). Видно, что при повышении температуры старения гелей происходит рост значения их рН из-за увеличения скорости взаимодействия между бемитом и фосфорной кислотой с образованием алюмофосфатов.

Различия химического и фазового составов гелей оказывают существенное влияние на фазовый состав продуктов их кристаллизации. Из образцов гелей, подвергнутых старению при 25 – 60°C , при дальнейшей кристаллизации формируется фаза $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (PDF №00-052-0211) с примесью непористого тридимита (PDF №04-007-2509) (рис. 3). Кристаллизация геля, выдержанного при 90°C , позволяет полностью избавиться от примесной фазы непористого тридимита и сформировать алюмофосфатное молекулярное сито $\text{AlPO}_4\text{-11}$ высокой фазовой чистоты. Дальнейшее повышение

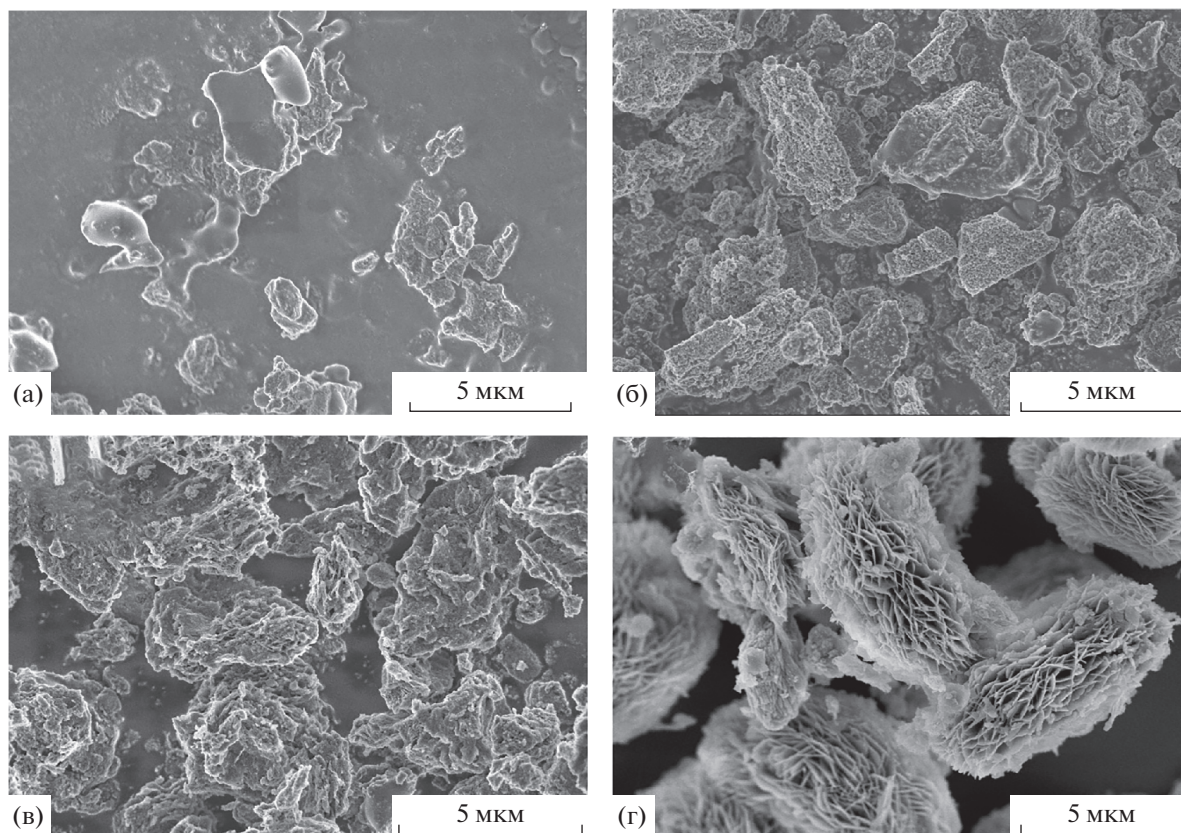


Рис. 4. Снимки СЭМ высушенных гелей: а – $\text{AlPO}_4(25)$; б – $\text{AlPO}_4(60)$; в – $\text{AlPO}_4(90)$; г – $\text{AlPO}_4(120)$.

температуры до 120°C приводит к сокращению кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-11}$ и $\text{AlPO}_4\text{-41}$ (PDF №00-052-0211).

Из приведенных выше результатов следует, что для синтеза молекулярных сит высокой фазовой чистоты без примесей тридимита необходимо, чтобы в гелях присутствовали алюмофосфаты, в которых уже сформированы связи типа Al-O-P , являющиеся будущими фрагментами молекулярного сита $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

Важно отметить, что для получения $\text{AlPO}_4\text{-11}$ высокой фазовой чистоты старение геля нужно проводить в узком интервале температур $\sim 90^\circ\text{C}$, так как дальнейшее повышение температуры старения геля ведет к увеличению pH среды за счет более глубокого взаимодействия источников фосфора и алюминия, что, как было показано в [16, 17], способствует формированию $\text{AlPO}_4\text{-41}$.

Снимки СЭМ высушенных алюмофосфатных гелей приведены на рис. 4. Образец $\text{AlPO}_4(25)$ представляет собой плотный однородный материал, который, как было указано выше, является смесью фаз фосфата ди-*n*-пропиламина и нерастворенного бемита. Структура образца геля $\text{AlPO}_4(60)$ с аналогичным фазовым составом

сформирована из агрегатов наноразмерных частиц. Образцы гелей, подвергнутых старению при 90 и 120°C , – это сферические губчатые агрегаты, которые, как было отмечено выше, являются фазами $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следует обратить внимание, что образец геля $\text{AlPO}_4(90)$ характеризуется более высокодисперсными агрегатами размером ~ 3 мкм по сравнению с $\text{AlPO}_4(120)$, размер агрегатов которого составляет ~ 5 мкм.

На рис. 5 приведены снимки продуктов кристаллизации гелей. Видно, что кристаллизация гелей $\text{AlPO}_4(25)$ и $\text{AlPO}_4(60)$ приводит к формированию кристаллов $\text{AlPO}_4\text{-11}$, представляющих собой сферические сростки размером $3\text{--}5$ мкм, которые состоят из вытянутых призм размером $0.5\text{--}1.5$ мкм. При повышении температуры старения геля до 90°C формируются кристаллы правильной формы в виде вытянутых призм. Дальнейшее увеличение температуры до 120°C позволяет получить смесь кристаллов различной морфологии, а именно: вытянутые иглы, плоские и гексагональные призмы.

На рис. 6 показаны изотермы адсорбции–десорбции азота, распределение пор по размеру, а

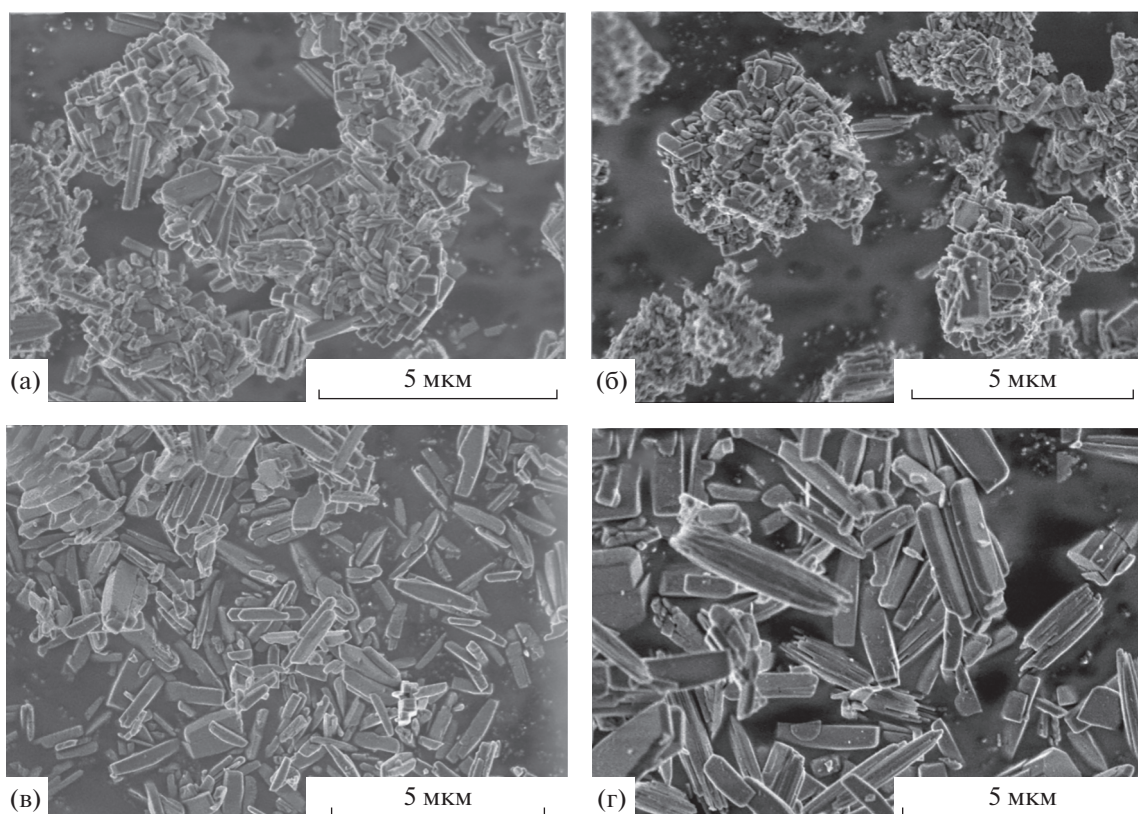


Рис. 5. Снимки СЭМ продуктов кристаллизации: а – $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$; б – $\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$; в – $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$; г – $\text{AlPO}_4\text{-11(120)}$.

в табл. 3 приведены характеристики пористой структуры образцов кристаллических алюмофосфатов. Видно, что для образцов $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$ и $\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$ наблюдаются изотермы IV типа с петлей гистерезиса, близкой к типу H4. Таким тип изотерм характерен для микро-мезопористых материалов. По данным ВЖН все образцы имеют широкое распределение мезопор по размеру от 2 до 25 нм. Мезопоры в $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$ и $\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$ формируются в межкристаллическом пространстве сростков кристаллов, что видно из снимков СЭМ. Важно отметить, что эти образцы имеют

Таблица 3. Характеристики пористой структуры кристаллических алюмофосфатов

Образец	$S_{\text{ex}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\Sigma}, \text{cm}^3/\text{g}$
$\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$	83	0.05	0.20
$\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$	93	0.05	0.23
$\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$	54	0.07	0.12
$\text{AlPO}_4\text{-11(120)}$	40	0.08	0.13

Условные обозначения: S_{ex} – внешняя удельная поверхность; V_{micro} – удельный объем микропор; V_{Σ} – суммарный объем пор.

наименьший объем микропор, что обусловлено наличием в их составе непористой фазы тридимита. Для $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$ и $\text{AlPO}_4\text{-11(120)}$ наблюдается изотерма, близкая к I типу, которая характерна для микропористых материалов. Отсутствие мезопор в них объясняется формированием кристаллов правильной формы, которые не образуют межкристаллических сростков между собой (рис. бв, гг).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что, регулируя химический и фазовый состав алюмофосфатных гелей за счет проведения стадии старения при различных температурах, можно при последующей кристаллизации управлять морфологией первичных кристаллов и вторичных агрегатов молекулярного сита $\text{AlPO}_4\text{-11}$, а также характеристиками их пористой структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P , СЭМ и низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 исследовано влияние температуры (25–120°C) стадии старения гелей, приготовленных с использованием бемита, фосфорной кис-

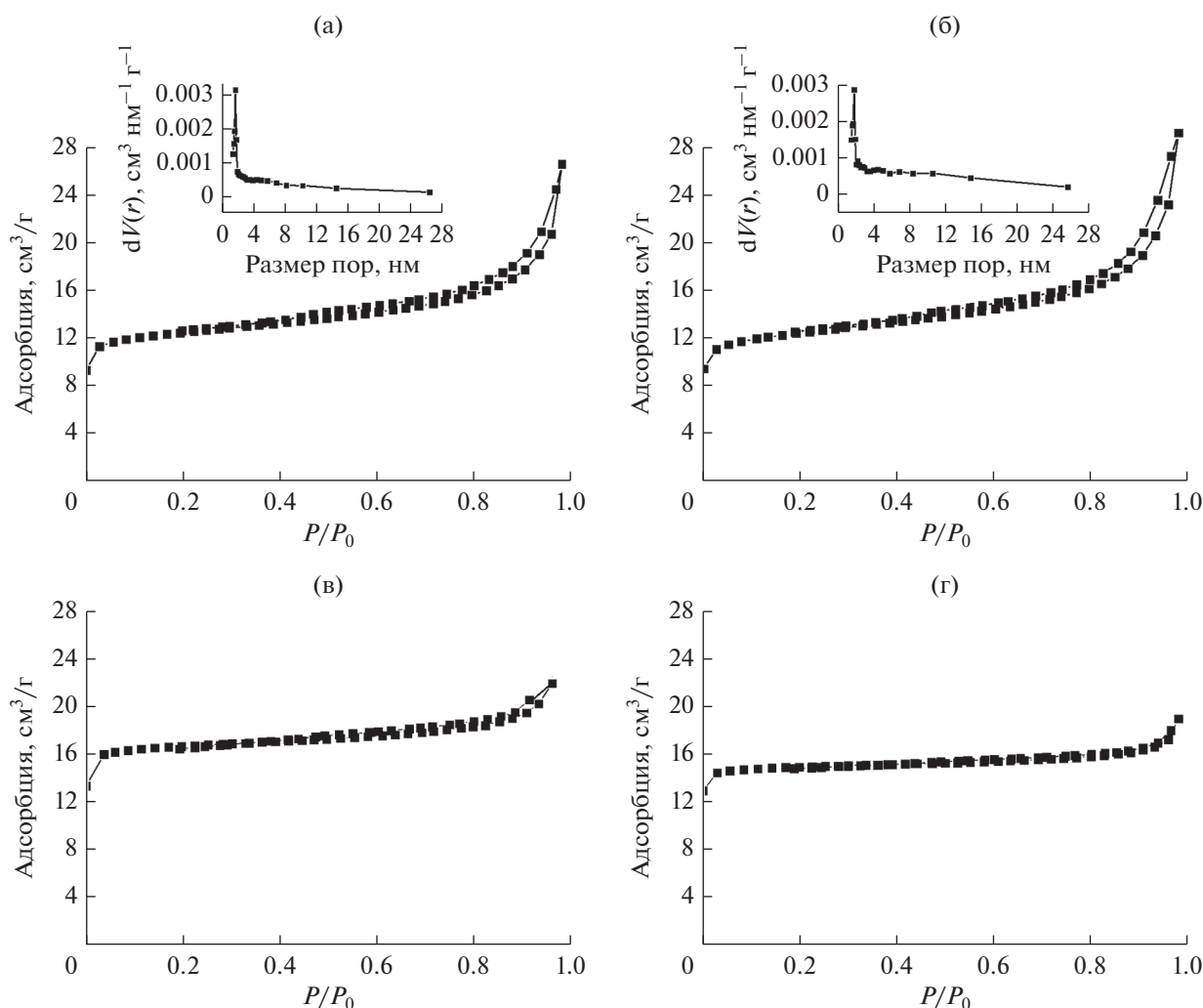


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размеру для кристаллических алюмофосфатов: а – $\text{AlPO}_4\text{-11(25)}$; б – $\text{AlPO}_4\text{-11(60)}$; в – $\text{AlPO}_4\text{-11(90)}$; г – $\text{AlPO}_4\text{-11(120)}$.

лоты и ди-*n*-пропиламина из реакционной смеси $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, на их химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры, а также фазовый состав продуктов их кристаллизации при 200°C .

Показано, что подвергнутые старению при $25\text{--}60^\circ\text{C}$ гели являются смесью фаз ди-*n*-пропиламина, нерастворенного бемита и аморфного алюмофосфата, при последующей кристаллизации которых формируются кристаллы $\text{AlPO}_4\text{-11}$ в виде сферических сростков с примесями тридимита. Для получения молекулярных сит высокой фазовой чистоты со структурой $\text{AlPO}_4\text{-11}$ в виде вытянутых призм необходимо проводить старение геля в узком диапазоне температур $\sim 90^\circ\text{C}$ с тем, чтобы в процессе старения преимущественно формировались алюмофосфаты со связями типа Al-O-P . Повышение температуры старение

геля до 120°C приводит при дальнейшей кристаллизации к получению кристаллов различной морфологии (вытянутые иглы, плоские и гексагональные призмы) молекулярного сита $\text{AlPO}_4\text{-11}$ с примесью фазы $\text{AlPO}_4\text{-41}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080), а также при финансовой поддержке Стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-3341.2021.1).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081).

Работы с использованием спектроскопии ЯМР ВМУ были выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00203) в Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martinez C., Corma A. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 13–14. P. 1558.
- Vermeiren W., Gilson J.-P. // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1131.
- Potter M.E. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 9758.
- Clerici M.G., Kholdeeva O.A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2013. 548 p.
- Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L. and Wilson S.T. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986. V. 28. P. 103.
- Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 4. P. 1146.
- Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. *Atlas of zeolite framework types*, 6th edn. Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.
- Hartmann M., Elangovan S.P. // *Adv. Nanopor. Mater.* 2010. V. 1. P. 237.
- Wang P., Liu H., Wang C., Lv G., Wang D., Ma H., Tian Z. // *RSC Adv.* 2021. V. 41. P. 25364.
- Yadav R., Sakthivel A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 481. P. 143.
- Meriaudeau P., Vu Tuan A., Le Hung N., Szabo G. // *Catal. Lett.* 1997. V. 47. P. 71.
- Singh P.S., Bandyopadhyay R., Hegde S.G., Rao B.S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 136. P. 249.
- Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 585. (Agliullin M.R., Faizullin A.V., Khazipova A.N., Kutepov B.I. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 654.)
- Zhu Z., Chen Q., Xie Z., Yang W., Li C. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. V. 88. P. 16.
- Wang X., Guo F., Wei X., Liu Z., Zhang W., Guo S., Zhao L. // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. P. 2034.
- Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И., Остроумова В.А., Максимов А.Л. // *Современные молекулярные си- та.* 2021. Т.3. №2. С. 29. (Agliullin M.R., Kutepov B.I., Ostroumova V.A., Maximov A.L. // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. № 8. P. 836.)
- Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И., Остроумова В.А., Максимов А.Л. // *Современные молекулярные си- та.* 2021. Т.3. №2. С. 45. (Agliullin M.R., Kutepov B.I., Ostroumova V.A., Maximov A.L. // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. № 8. P. 852.)
- Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А., Талзи В.П., Кутепов Б.И. // *Катализ в промышленности*. 2018. № 5. С. 6. (Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. // *Catal. Indust.* 2019. V. 11. P. 1.)
- Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А., Талзи В.П., Кутепов Б.И. // *Катализ в промышленности*. 2018. № 6. С. 6. (Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. // *Catal. Indust.* 2019. V. 11. P. 87.)
- Zhang B., Xu J., Fan F, Guo Q., Tong X., Yan W., Yu J., Deng F., Li C., Xu R. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 147. P. 212.
- Chen B., Huang Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 15236.
- Xu R., Zhang W., Xu J., Tian J., Deng F., Han X., Bao X. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 5848.

Role of the Aging Stage of Aluminophosphate Gel in the Control of Morphology and Secondary Porous Structure of Molecular Sieve AlPO₄-11

M. R. Agliullin¹*, Yu. G. Kolyagin², A. V. Faizullin¹, E. S. Mescheryakova¹, and B. I. Kutepov¹

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (UFRC RAS), Ave. October 141, Ufa, 450075 Russia*

²*Department of Chemistry, Moscow State University, Kolmogorova st. 1, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: Maratradikovich@mail.ru

Using XRD, ²⁷Al and ³¹P HMA NMR, SEM, and low-temperature adsorption–desorption of N₂, we studied the effect of the aging stage of aluminophosphate gels prepared using boehmite on the properties of the AlPO₄-11 molecular sieve formed during subsequent crystallization. It is shown that gels aged at 25–60°C are a mixture of di-*n*-propylamine, undissolved boehmite and amorphous aluminophosphate phases, the subsequent crystallization of which leads to the formation of AlPO₄-11 crystals in the form of spherical aggregates with tridymite impurities. Gel aging at 90–120°C leads to the formation of AlPO₄·2H₂O aluminophosphate, the subsequent crystallization of which makes it possible to synthesize AlPO₄-11 crystals of high phase purity in the form of elongated prisms.

Keywords: zeolites, AlPO₄-11 aluminophosphate, crystal morphology, micro-mesoporous materials