

УДК 544.4:544.478:665.65

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫЕ 2D-СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЫ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. М. Р. Аглиуллин^{а, *}, Д. В. Серебренников^а, Л. М. Халилов^а, З. Р. Файзуллина^б, И. Н. Павлова^а, Б. И. Кутепов^{а, б}

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

^бУфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450064 Россия

*e-mail: maratradikovich@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

В работе с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), адсорбции–десорбции N_2 и ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина изучена кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 из гелей, содержащих слоистые 2D-силикоалюмофосфаты с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 0.1 до 0.3). Установлено влияние наличия слоистых фаз в гелях на химический и фазовый состав, кислотные свойства, а также характеристики пористой структуры продуктов их кристаллизации. Предложен способ синтеза SAPO-41 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. Исследованы каталитические свойства в гидроизмеризации *n*-гексадекана приготовленных на основе полученных молекулярных сит Pt-содержащих каталитических систем.

Ключевые слова: силикоалюмофосфаты, гели, кристаллизация, SAPO-41

DOI: 10.31857/S0453881123030012, **EDN:** FXGWYR

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические системы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-*n* находят все более широкое применение в промышленных процессах нефтехимии и нефтепереработки [1]. На основе молекулярного сита SAPO-34 создан катализатор и промышленный процесс синтеза низших олефинов из метанола (МТО) [2], с использованием молекулярного сита SAPO-11 – бифункциональный катализатор гидроизомеризации *n*-парафинов масляных и дизельных фракций [3, 4].

Впервые о синтезе молекулярных сит SAPO-*n* было сообщено в 1984 г. сотрудниками “Union

Carbide” Wilson и соавторами [5]. Структура SAPO-*n* состоит из тетраэдров AlO_4 , PO_4 и SiO_4 , связанных через общие атомы кислорода. SAPO-*n* характеризуются большим разнообразием структур, отличающихся как размером пор (SAPO-34 $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$, SAPO-5 $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$, VPI-5 $12.7 \times 12.7 \text{ \AA}$), так и организацией канальной системы в пространстве (1D-SAPO-11, 2D-SAPO-40, 3D-SAPO-37) [6].

Бренстедовские (БКЦ) и Льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры в молекулярных ситах SAPO-*n* формируются в результате внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку в процессе кристаллизации. Следует отметить, что в SAPO-*n* сила БКЦ меньше, чем в алюмосиликатных цеолитах. Такие кислотные центры принято называть “умеренными”. Их наличие обеспечивает более высокую селективность молекулярных сит SAPO-*n* в процессе МТО и гидроизомеризации *n*-парафинов дизельных и масляных нефтяных фракций, чем алюмосиликатных цеолитов с близкой пористой структурой.

Среди большого разнообразия SAPO-*n* особый интерес вызывают молекулярные сита SAPO-11 (структурный тип AEL) и SAPO-41 (структурный тип AFO) из-за одномерной ка-

Сокращение и обозначения: SAPO-*n* – силикоалюмофосфатные молекулярные сита; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; КР – спектроскопия комбинационного рассеяния; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; БКЦ – Бренстедовский кислотный центр; ЛКЦ – Льюисовский кислотный центр; МТО – синтеза низших олефинов из метанола; SDA – вторичный амин; DPA – ди-*n*-пропиламин; SBU – вторичные структурные единицы; п. п. – полоса поглощения; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор.

нальной структуры с эллиптическими порами размером $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ и $4.3 \times 7.0 \text{ \AA}$ соответственно. Бифункциональные катализаторы на основе молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 являются одними из наиболее селективных в гидроизомеризации *n*-парафинов дизельных и масляных фракций [4, 7–13]. Благодаря их одномерной канальной структуре и среднему размеру пор $\sim 5 \text{ \AA}$ при изомеризации *n*-парафинов образуются в основном моно- и диметилзамещенные изомеры, значительно снижается доля продуктов реакции гидрокрекинга, протекание которой характерно для триметилзамещенных парафинов.

Большинство публикаций посвящено синтезу молекулярного сита SAPO-11, что отображено в обзоре [10]. Сведений о синтезе и применении молекулярного сита SAPO-41 намного меньше. Основная причина заключается в сложности получения SAPO-41 высокой фазовой чистоты. Так, для приготовления молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты использовали в качестве источника фосфора фосфористую кислоту H_3PO_3 [14]. В этом случае формировались сферические сростки кристаллов размером ~ 2 мкм. Также для этих целей был предложен способ, предусматривающий кристаллизацию при мольных соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходных реакционных гелях от 3 до 4, где SDA – вторичный амин (ди-*n*-пропиламин, ди-*n*-бутиламин) [15, 16]. Описана кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 в следующих двухфазных системах: вода–гексанол и вода–толуол в присутствии ПАВ [17, 18]. Их применение позволило в первом случае получить образцы молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты с кристаллами размером ~ 0.5 мкм, во втором – образцы SAPO-41 высокой фазовой чистоты в виде тонких пластин размером от 1 до 5 мкм и толщиной ~ 0.1 мкм. Во всех указанных работах кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты была возможна или при мольных соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 3 до 4, или в двухфазных системах с использованием ПАВ, что существенно усложняет синтез и затрудняет его реализацию в промышленном масштабе.

При кристаллизации молекулярных сит AlPO-11 и SAPO-11 возможно формирование промежуточной 2D-слоистой фазы, включающей структурные элементы, которые также присутствуют в кристаллических структурах указанных выше молекулярных сит [19, 20]. Ранее нами было обнаружено, что при кристаллизации гелей с соотношением $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5$, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, образуются кристаллические продукты, состоящие из смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 [21]. Поэтому мы предположили, что использование гелей, в которых находятся слоистые силикоалюмофосфаты с различ-

ным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, позволит при более высоких соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ в реакционной смеси кристаллизовать молекулярные сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты, которые будут отличаться друг от друга морфологией и дисперсностью кристаллов, характеристиками пористой структуры и кислотными свойствами.

Целью настоящего исследования является выяснение химического и фазового составов, кислотных свойств, а также характеристик пористой структуры продуктов кристаллизации при 200°C в течение 24 ч гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, с мольными соотношениями компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1-0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, а также изучение каталитических свойств в гидроизомеризации *n*-гексадекана приготовленных на основе полученных молекулярных сит Pt-содержащих каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Гели, содержащие слоистые 2D силикоалюмофосфаты, готовили с использованием H_3PO_4 (85%, ООО “Компонент Реактив”), AlOOH (бемит, “Sasol SB”, 78% Al_2O_3), золя SiO_2 , полученного золь-гель методом [22], и ди-*n*-пропиламина (DPA, 99%, “Acros Organics”) из реакционных смесей с мольными соотношениями компонентов $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1-0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ по следующей методике: при комнатной температуре к 10.0 г ортофосфорной кислоты последовательно добавляли 15.0 г дистиллированной воды, 5.6 г AlOOH , 8.7 г ди-*n*-пропиламина и интенсивно перемешивали в течение 1 ч. В полученный алюмофосфатный гель приливали расчетное количество золя SiO_2 и повторно перемешивали 1 ч, затем выдерживали при 140°C в течение 24 ч. Приготовленные по такой методике гели с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1, 0.2 и 0.3, обозначены как SAPO-2D-0.1, SAPO-2D-0.2 и SAPO-2D-0.3 соответственно. Для сравнения получен образец геля с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$, который не подвергали старению при 140°C , он обозначен как SAPO-0.2. Все гели кристаллизовали при 200°C в течение 24 ч, условия определены ранее [23, 24]. Образцы молекулярных сит промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 100°C в течение 24 ч. Синтезированный кристаллизацией геля SAPO-0.2 образец силикоалюмофосфата обозначен как SAPO-11/41-0.2. Образцы молекулярных сит, приготовленные из гелей, содержащих слоистые фазы с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$; 0.2 и 0.3, обозначены как SAPO-41(0.1), SAPO-41(0.2) и SAPO-11/41-0.3 соответственно.

Для нанесения ~ 0.5 мас. % Pt на образцы молекулярных сит SAPO-41(0.1), SAPO-41(0.2) и SAPO-11/41-0.3 их предварительно прокаливали при 600°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха и пропитывали по влагоемкости водным раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем сушили при 100°C и прокаливали при 550°C в течение 24 и 5 ч соответственно. Приготовленные порошкообразные образцы таблетировали, затем из них получали фракцию от 0.2 до 0.5 мкм.

Методы анализа материалов

Химический состав силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-7000P (“Shimadzu”, Япония).

Рентгенограммы порошкообразных непрокаленных образцов SAPO-41 записывали на дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) в CuK_α -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5° до 40° с шагом 1 град/мин. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлечением базы данных PDF 2. Кристалличность исследованных образцов оценивали по содержанию аморфного материала, рассчитанного по площади галло на рентгенограммах.

Рамановские спектры исследуемых образцов снимали на Фурье-спектрометре FT-Raman NXR 9650 (“Nicolet”, Бельгия) в области $70\text{--}3800$ cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Микроструктуру слоистых силикоалюмофосфатов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе HT 7700 (“Hitachi”, Япония). Изображения были записаны в световом поле при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Морфологию и размер кристаллов молекулярных сит исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8220 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$), объем микро- ($V_{\text{микро}}$) и мезопор ($V_{\text{мезо}}$) измеряли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e (“Quantachrome”, США). Удельную поверхность рассчитывали методом многоточечной БЭТ. Объем мезопор в присутствии мезопор оценивали методом t -Plot. Распределение пор по размеру находили по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) по ветви десорбции.

Спектры адсорбированного пиридина регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex

70V (“Bruker”, Германия). Спектры записывали с разрешением 4 cm^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000$ cm^{-1} . Диаметр таблетки для регистрации ИК-спектров составлял 10 мм. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 30 мин, затем физически адсорбированный пиридин удаляли вакуумированием при 150°C в течение 30 мин. Количественную оценку Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) осуществляли путем интегрирования пика при 1545 cm^{-1} , Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) – при 1454 cm^{-1} , исходя из известных в литературе интегральных мольных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [25].

Методика исследования каталитических свойств образцов в гидроизомеризации *n*-гексадекана

Гидроизомеризацию *n*-гексадекана (*n*- C_{16} , “Merck”, 99%) изучали в проточном реакторе при 300°C , 1.0 МПа, мольном соотношении $\text{H}_2/\text{n-C}_{16} = 10$ и весовой скорости подачи 2 ч^{-1} . Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 400°C и 1.0 МПа в течение 5 ч. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGC 5300 Mega Series (“Carlo Erba”, Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м, SE-30). Продукты идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (прибор фирмы “Shimadzu” (Япония), хроматограф которого снабжен колонкой DB-5ms длиной 50 м).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы высушенного геля SAPO-0.2 и геля с мольным соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$ после выдержки при 140°C . Видно, что гель SAPO-0.2 представляет собой смесь фаз фосфата ди-*n*-пропиламина и нерастворенного бемита. По данным ЯМР ВМУ ^{27}Al и ^{31}P в нем также содержится аморфный силикоалюмофосфат [26]. Аналогичные фазы наблюдаются и в гелях с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.3 . При 140°C происходит взаимодействие фосфата ди-*n*-пропиламина с нерастворенным бемитом и аморфным силикоалюмофосфатом с формированием слоистого силикоалюмофосфата (SAPO-2D(0.2)), на рентгенограммах которого видны интенсивные сигналы при 6.5° и 8.0° 2θ . Кроме них наблюдаются слабые сигналы при 13.4° , 19.6° , 20.5° , 22.1° , 22.8° , 25.0° , 26.6° 2θ неустановленных фаз. Аналогичные фазы обнаружены и в образцах SAPO-2D(0.1) и SAPO-2D-0.3. В работах [19, 20] было показано, что слоистый силикоалюмофосфат является упорядоченным только вдоль направления плоскости *a*–*b* и представляет собой тонкие 2D-пласти-

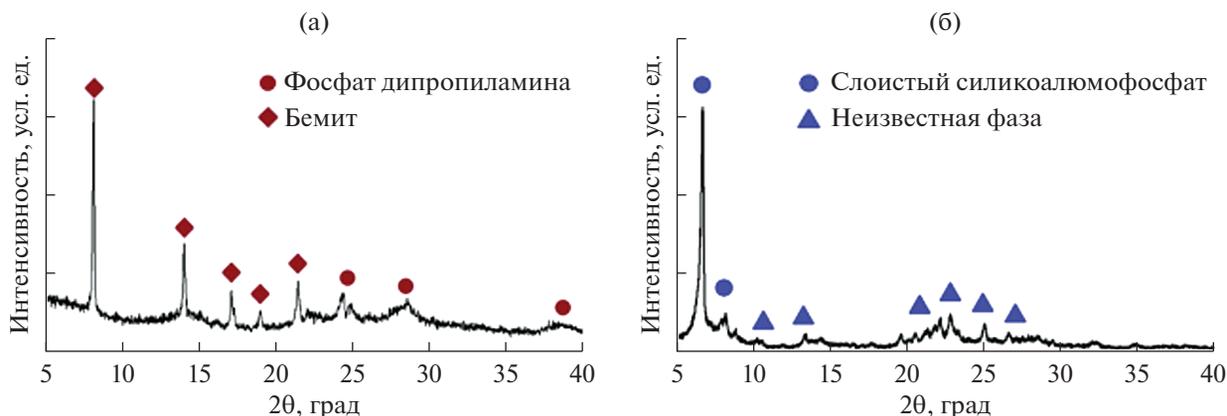


Рис. 1. Рентгенограммы высушенных гелей: SAPO-0.2 (а) и SAPO-2D(0.2) (б).

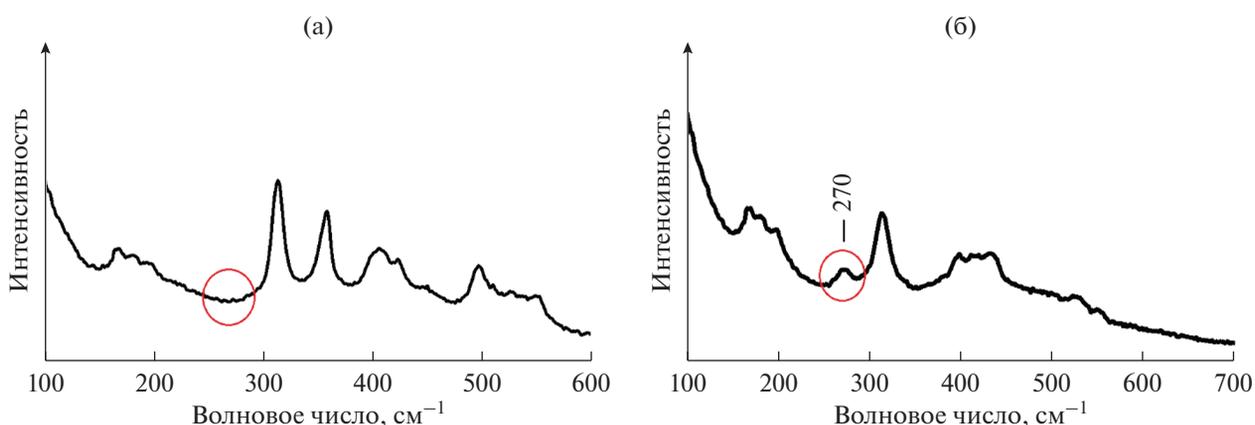


Рис. 2. Рамановские спектры высушенных гелей: SAPO-0.2 (а) и SAPO-2D-0.2 (б).

ны, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. По данным РФА межплоскостное расстояние (d), характерное для наблюдаемых при 6.2° ($d = 14.0 \text{ \AA}$) и 8.0° 2θ ($d = 11.0 \text{ \AA}$) пиков, в слоистых фазах близко к 6.5° 2θ ($d \approx 13.6 \text{ \AA}$) для теоретической плоскости (100) и 8.1° 2θ ($d \approx 10.9 \text{ \AA}$) для теоретической плоскости (110) структуры AEL (AlPO-11 и SAPO-11), что говорит о наличии одинаковых структурных фрагментов в полученных слоистых силикоалюмофосфатах молекулярных ситах SAPO-11 и SAPO-41.

На рис. 2 приведены рамановские спектры исследуемых образцов. Видно, что в спектре геля, выдержанного при 140°C , наблюдается полоса при 270 см^{-1} , которую относят к колебаниям в 10-членных каналах молекулярных сит [19, 20], аналогичные полосы наблюдаются для всех образцов со слоистой структурой. В исходных гелях данная полоса отсутствует. Наличие в спектрах полосы при 270 см^{-1} позволяет предположить, что в образцах гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, имеются вторичные структурные единицы (SBU), которые характерны

для кристаллической структуры молекулярного сита SAPO-41.

На всех снимках ПЭМ гелей (рис. 3), выдержанных при 140°C , наблюдаются участки слоистых материалов, которые сформированы из тонких пластин и внешне похожи на склеенную в несколько слоев бумагу. Размеры пластин составляют от 500 до 1000 нм.

Таким образом, в реакционных смесях, выдержанных при 140°C , присутствуют слоистые материалы, содержащие вторичные структурные единицы (SBU), которые характерны также для кристаллической структуры молекулярного сита SAPO-41.

На рис. 4 приведены рентгенограммы продуктов кристаллизации при 200°C геля SAPO-0.2 и гелей с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1, 0.2 и 0.3, после выдержки при 140°C . Видно, что на рентгенограммах образцов, полученных кристаллизацией гелей, включающих слоистые силикоалюмофосфаты с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.2, имеются пики, характерные для силикоалюмофосфа-

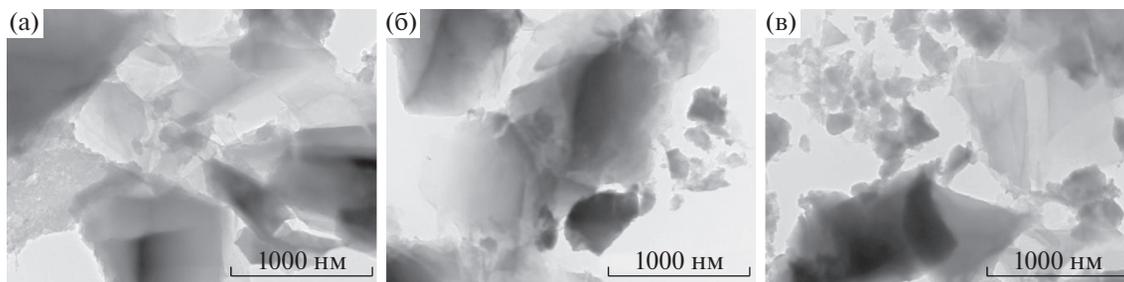


Рис. 3. Снимки ПЭМ гелей: SAPO-2D-0.1 (а); SAPO-2D-0.2 (б); SAPO-2D-0.3 (в).

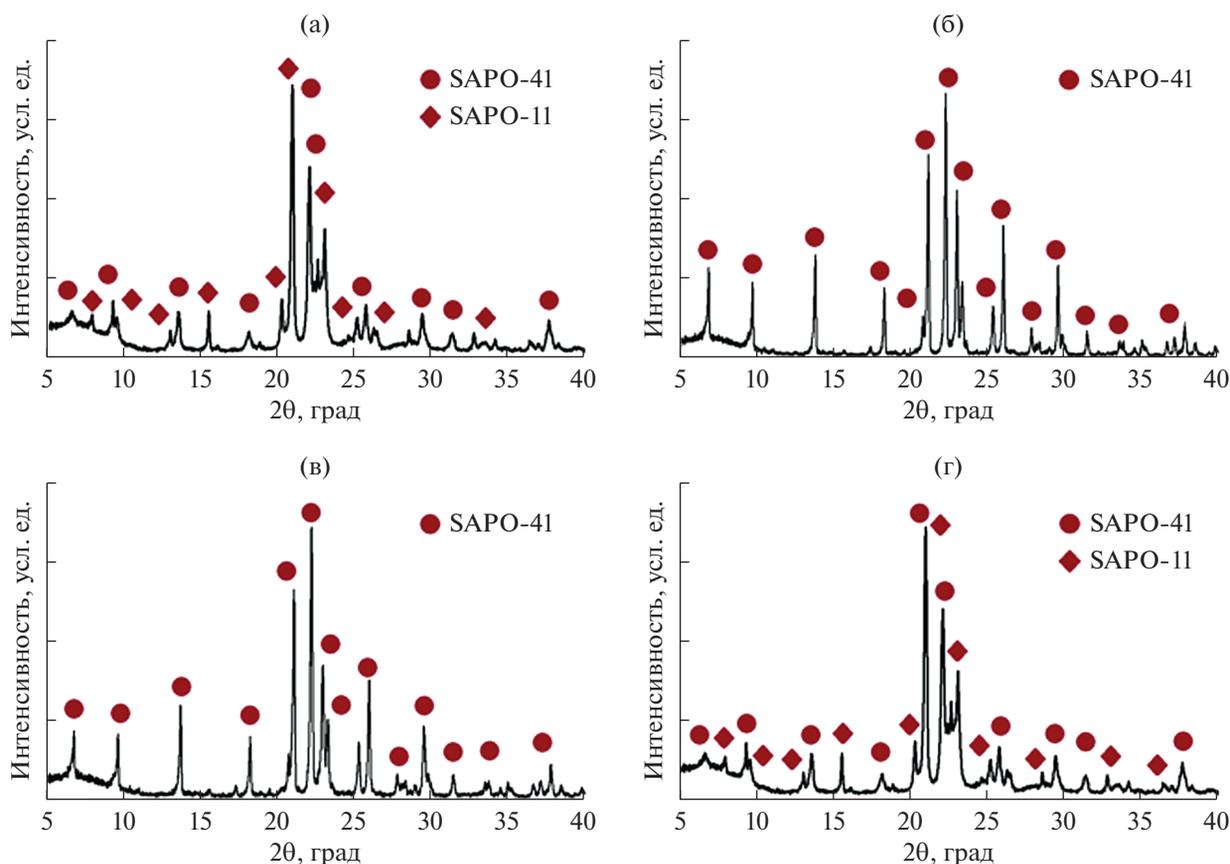


Рис. 4. Рентгенограммы молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41(0.1) (б); SAPO-41(0.2) (в); SAPO-41(0.3) (г).

та SAPO-41 высокой фазовой чистоты с кристалличностью не ниже 90%. На рентгенограммах образцов, приготовленных кристаллизацией геля SAPO-0.2 и геля, содержащего слоистый силикоалюмофосфат с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ (SAPO-2D(0.3)), наблюдаются пики, характерные как для фазы SAPO-41, так и для фазы SAPO-11.

Таким образом, образцы SAPO-41 высокой фазовой чистоты кристаллизуются только после выдержки при 140°C силикоалюмофосфатных гелей с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$

и 0.2. Кристаллизация реакционных гелей, не включающих слоистых силикоалюмофосфатов, приводит к формированию смеси фаз молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41.

Известно, что кислотные свойства молекулярных сит SAPO-*n* зависят от количества кремния в их кристаллической решетке. В табл. 1 приведены химические составы исходных гелей с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после выдержки при 140°C и продуктов их кристаллизации. Видно, что в гелях доля кремния выше, чем в продуктах кристаллизации. Полученные резуль-

Таблица 1. Химический состав силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

| Образец | Химический состав исходного геля, Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : SiO ₂ | Образец | Химический состав молекулярного сита, Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : SiO ₂ |
|--------------|---|----------------|---|
| SAPO-0.2 | 1.00 : 1.00 : 0.20 | SAPO-11/41-0.2 | 1.00 : 0.99 : 0.14 |
| SAPO-2D(0.1) | 1.00 : 1.00 : 0.11 | SAPO-41(0.1) | 1.00 : 0.97 : 0.07 |
| SAPO-2D(0.2) | 1.00 : 1.00 : 0.19 | SAPO-41(0.2) | 1.00 : 0.92 : 0.17 |
| SAPO-2D(0.3) | 1.00 : 1.00 : 0.30 | SAPO-41(0.3) | 1.00 : 0.91 : 0.19 |

таты объясняются тем, что атомы кремния не полностью внедряются в кристаллическую решетку молекулярного сита и частично остаются в маточном растворе. Поэтому в образцах молекулярных сит, приготовленных из гелей с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 0.2 и 0.3, содержания кремния близки.

На рис. 5 приведены снимки СЭМ кристаллических молекулярных сит. Видно, что кристаллы образца SAPO-41 высокой степени кристалличности представляют собой восьмигранные призмы. Повышение мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ в реакционном геле с 0.1 до 0.2 не приводит к изменению размеров формирующихся кристаллов. В образце SAPO-41(0.2) присутствуют внутрикристаллические поры. По-видимому, повышение количества кремния в решетке SAPO-41 способствует образованию различных дефектов, которые нарушают рост кристаллов, и формируется вторичная пористая структура. Кристаллы образца SAPO-11/41-0.2, полученного из геля с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 0.2, содержащие смесь молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41, имеют вид цилиндров размером 1–3 мкм, состоящих из тонких пластин (рис. 5г). Кристаллы образца SAPO-41(0.3), приготовленного из геля с предварительной выдержкой при 140°C и мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 0.3, также состоят из смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41. Они представляют собой сростки кубических кристаллов размером 300–

500 нм. Таким образом, регулируя мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ в гелях, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, можно управлять морфологией молекулярных сит SAPO-41, а в случае смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 – получать нанокристаллические структуры.

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота, распределение пор по размеру, а в табл. 2 – характеристики пористой структуры образцов кристаллических силикоалюмофосфатов. Видно, что для образцов молекулярных сит SAPO-11/41, SAPO-41(0.2) и SAPO-41(0.3) наблюдаются изотермы с петлей гистерезиса, близкие к IV-му типу, типичные для микро-мезопористых материалов. Указанные образцы имеют широкое распределение мезопор по размеру от 2 до 20 нм, которые формируются в межкристаллическом пространстве (рис. 5). Для образца SAPO-41(0.1) получена изотерма I-го типа без петли гистерезиса, такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Образец SAPO-41(0.3) отличается наибольшей удельной поверхностью и объемом мезопор. Такие результаты объясняются тем, что его вторичная пористая структура представляет собой пустоты между кристаллами размерами от 300 до 500 нм.

На рис. 7 приведен ИК-спектр адсорбированного пиридина для образца SAPO-41(0.2), а в табл. 3 – расчетные значения концентраций кислотных центров для образцов силикоалюмофос-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры силикоалюмофосфатных молекулярных сит

| Образец | S _{БЭТ} , м ² /г | S _{вн} , м ² /г | V _{микро} , см ³ /г | V _{мезо} , см ³ /г |
|----------------|---|--|--|---|
| SAPO-11/41-0.2 | 242 | 127 | 0.067 | 0.13 |
| SAPO-41(0.1) | 206 | 38 | 0.077 | 0.02 |
| SAPO-11(0.2) | 200 | 62 | 0.070 | 0.21 |
| SAPO-41(0.3) | 247 | 118 | 0.070 | 0.27 |

Условные обозначения: S_{БЭТ} – удельная поверхность по БЭТ; S_{вн} – удельная внешняя поверхность; V_{микро} – удельный объем микропор; V_{мезо} – удельный объем мезопор.

Таблица 3. Кислотные свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

| Образец | Концентрация БКЦ, мкмоль/г | Концентрация ЛКЦ, мкмоль/г |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| SAPO-11/41-0.2 | 124 | 37 |
| SAPO-41(0.1) | 111 | 28 |
| SAPO-41(0.2) | 115 | 29 |
| SAPO-41(0.3) | 132 | 39 |

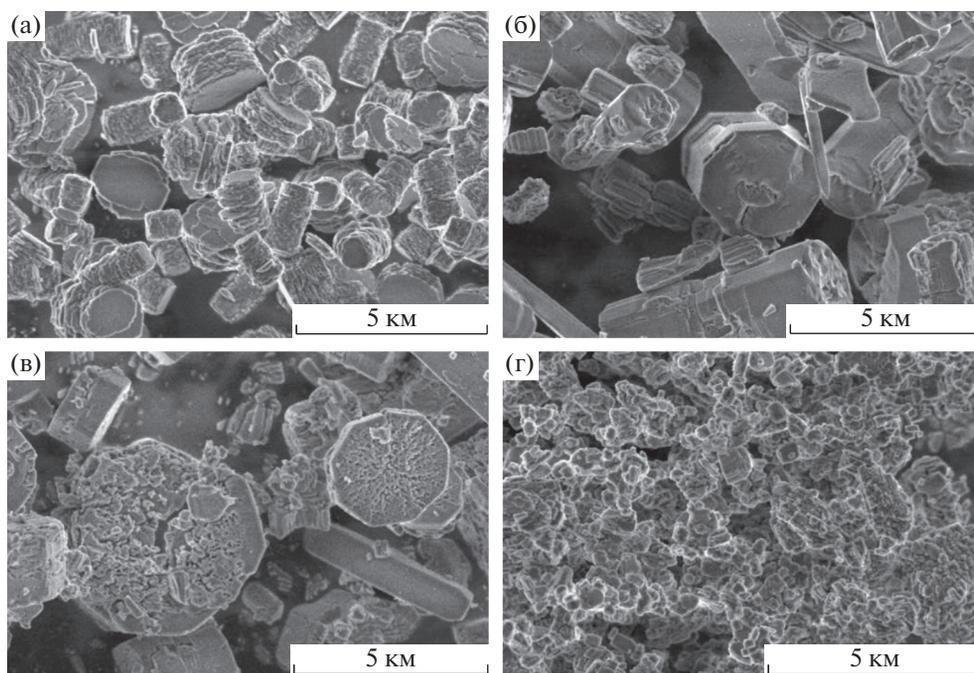


Рис. 5. Снимки СЭМ силикоалюмофосфатных молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41(0.1) (б); SAPO-41(0.2) (в); SAPO-41(0.3) (г).

фатных молекулярных сит. Для SAPO-41 наблюдаются полосы поглощения (п. п.) при 1545 и 1455 см^{-1} , которые относятся к пиридину, адсорбированному на Бренstedовских и Льюисовских кислотных центрах соответственно [20]. Полосу поглощения при 1490 см^{-1} принято относить к пиридину, адсорбированному на обоих типах центров молекулярного сита, аналогичные полосы поглощения зафиксированы и для других образцов. С ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в гелях, содержащих слоистые фазы, отмечается рост концентраций обоих типов кислотных центров в образцах молекулярных сит. Следует отметить, что включающий смесь молекулярных сит обра-

зец SAPO-11/41(0.2) обладает повышенной концентрацией кислотных центров по сравнению с SAPO-41(0.2) высокой фазовой чистоты несмотря на близкое количество кремния. Полученные результаты обусловлены более развитой вторичной пористой структурой у образца SAPO-11/41(0.2), которая обеспечивает более эффективный доступ молекул пиридина к кислотным центрам. SAPO-41(0.2) и SAPO-41(0.3) характеризуются близким содержанием кремния, однако у последнего образца концентрация кислотных центров больше также из-за лучшей их доступности благодаря иерархической пористой структуре.

Таблица 4. Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C на Pt-содержащих образцах силикоалюмофосфатных молекулярных сит

| Показатели | Pt/SAPO-11/41(0.2) | Pt/SAPO-41(0.2) |
|---|--|-----------------|
| Конверсия <i>n</i> -C ₁₆ , % | 43 | 54 |
| Селективность Σi -C ₁₆ , % | 75 | 88 |
| Выход Σi -C ₁₆ , % | 32 | 47 |
| Состав продуктов реакции, % | 2-МеС ₁₅ , % | 19 |
| | 3-МеС ₁₅ , % | 16 |
| | 4-МеС ₁₅ , % | 13 |
| | 5,6-МеС ₁₅ , % | 13 |
| | ди-МеС ₁₄ + три-МеС ₁₄ , % | 14 |
| | $\Sigma\text{C}_6\text{-C}_8$, % | 25 |
| | | 12 |

Условные обозначения: Σi -C₁₆ – сумма изомеров C₁₆; $\Sigma\text{C}_6\text{-C}_8$ – продукты крекинга.

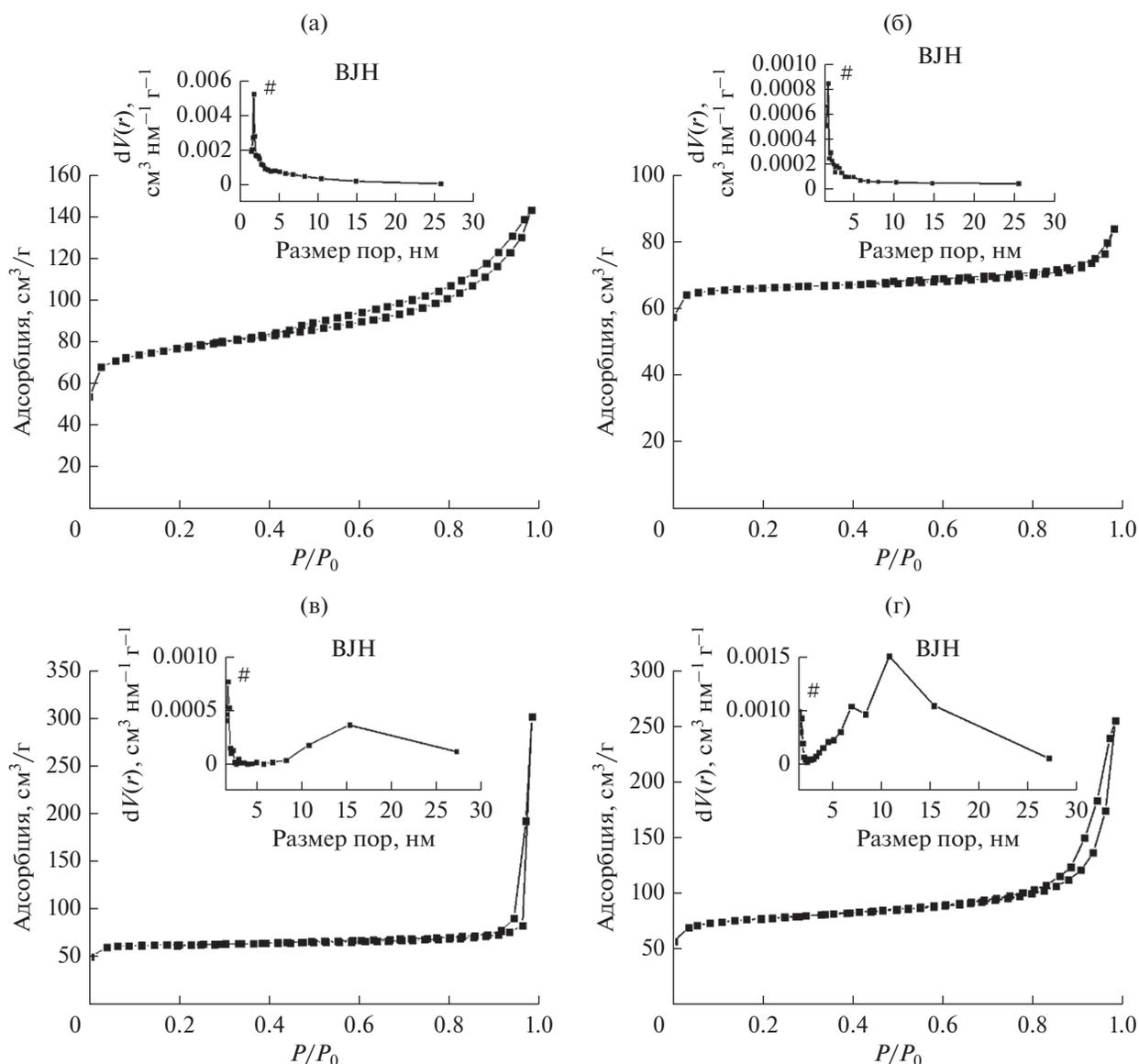


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размеру силикоалюмофосфатных молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41-0.1(б); SAPO-41-0.2 (в); SAPO-41(0.3) (г).

Известно [27, 28], что при гидроизомеризации *n*-гексадекана каталитические свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит, в состав которых входит не менее 0.5 мас. % Pt, главным образом зависят от свойств кислотного носителя. В табл. 4 приведены результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана на образцах Pt/SAPO-11/41(0.2), Pt/SAPO-41(0.2). Видно, что основными продуктами его превращения являются монометилзамещенные изомеры *n*-гексадекана, среди которых большая часть приходится на 2-монометилпентадеканы (2- MeC_{15}), 3-монометилпентадеканы (3- MeC_{15}) и 4-монометилпентадеканы (4- MeC_{15}). Преимущественное образование таких продуктов обусловлено молекулярно-ситовым эф-

фектом микропористой структуры кислотного носителя [7, 8]. Кроме указанных соединений образуются ди- и триметилизомеры *n*-гексадекана. Среди продуктов крекинга основные – это углеводороды C_6 – C_8 . Для образца Pt/SAPO-41(0.2) наблюдаются повышенные значения конверсии *n*-гексадекана и селективности по изомерам C_{16} по сравнению с Pt/SAPO-11/41(0.2). Полученные результаты объясняются более развитой вторичной пористой структурой (объем мезопор) у образца Pt/SAPO-41(0.2), которая обеспечивает лучшую диффузию продуктов реакции, при этом снижается вероятность побочной реакции крекинга из-за уменьшения времени их пребывания в каналах. Кроме того, SAPO-41 по сравнению с SAPO-11 характе-

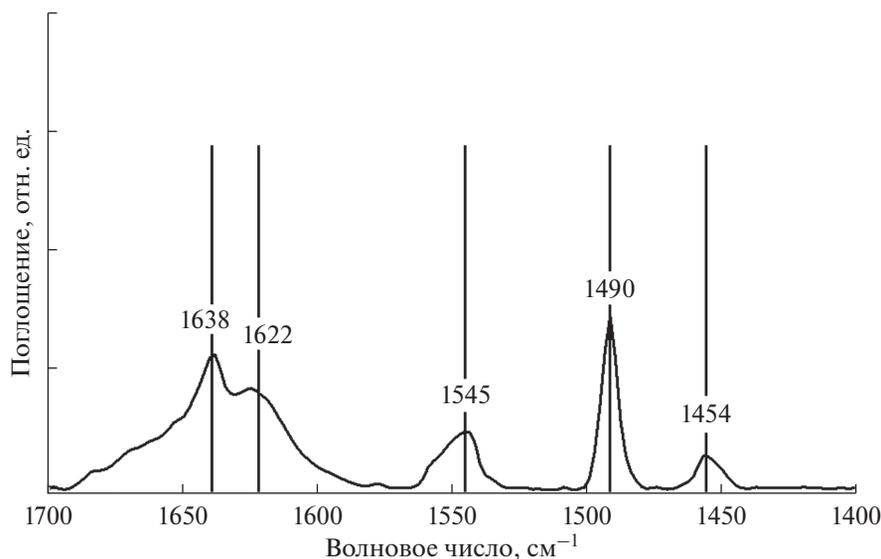


Рис. 7. ИК-спектр адсорбированного пиридина силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-41 (образец SAPO-41-0.2).

ризуется чуть бóльшим размером входных окон, что также положительно влияет на диффузию продуктов реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате старения при 140°C в течение 24 ч гелей состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1-0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ в них формируются слоистые силикоалюмофосфаты с размером пластин от 500 до 1000 нм, которые содержат 10-ти членные кольцевые структуры.

Показано, что при кристаллизации силикоалюмофосфатных гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.2, при 200°C в течение 24 ч формируется молекулярное сито SAPO-41 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, а при мольном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ – смесь фаз SAPO-11 и SAPO-41.

Обнаружено влияние мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в слоистых 2D-силикоалюмофосфатах на морфологию и вторичную пористую структуру образующихся кристаллов молекулярных сит. Образцы SAPO-41, полученные при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 0.1 до 0.2, представляют собой восьмигранные призмы с размером кристаллов ~5 мкм. SAPO-41(0.1) характеризуется микропористой структурой с $S_{\text{БЭТ}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{микро}} = 0.077 \text{ см}^3/\text{г}$. Образец SAPO-41(0.2) обладает микро-мезопористой структурой с $S_{\text{БЭТ}} = 206 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{мезо}} = 0.21 \text{ см}^3/\text{г}$. Кристаллы образца SAPO-41(0.3), представляющего собой смесь фаз SAPO-11 и SAPO-41, имеют кубическую форму размером от 300 до 500 нм и

иерархическую пористую структуру ($S_{\text{БЭТ}} = 247 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} = 0.27 \text{ см}^3/\text{г}$).

Показана высокая активность и селективность в гидроизомеризации *n*-гексадекана бифункциональной каталитической системы, в которой 0.5 мас. % Pt нанесено на молекулярное сито SAPO-41 с иерархической пористой структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00013, <https://rscf.ru/project/21-73-00013/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matthew E.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 9758.
2. *Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1922.
3. *Miller S.J.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 2319.
4. *Yadav R., Sakthivel A.* // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 481. P. 143.
5. *Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M.* US Patent No. 4440871, 1984.
6. *Database of Zeolite Structure.* Zeolite Framework Types, IZA-SC. Structure Commission of the International Zeolite Association, 2017.
7. *Deldari H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 293. P. 1.
8. *Wang W., Liu Ch.-J., Wu W.* // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 4162.

9. Gerasimov D.N., Kashin E.V., Pigoleva I.V., Maslov I.A., Fadeev V.V., Zaglyadova S.V. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 4. P. 3492.
10. Аглиуллин М.Р., Кутенов Б.И., Остроумова В.А., Максимов А.Л. // *Современные молекулярные сита*. 2021. Т. 3. № 2. С. 29.
11. Ren X.T., Li N., Cao J.-Q., Wang Z.-Y., Liu S.-Y., Xiang S.-H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 298. P. 144.
12. Nghiem V.T., Sapaly G., Mériaudeau P., Naccache C. // *Top. Catal.* 2001. V. 14. P. 131.
13. Mériaudeau P., Tuan V.A., Nghiem V.T., Lai S.Y., Hung L.N., Naccache C. // *J. Catal.* 1997. V. 169. P. 55.
14. Ma Y., Li N., Guan N., Xiang S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 142. P. 680.
15. Wei X., Kikhtyanin O.V., Parmon V.N., Wu W., Bai X., Zhang J., Xiao L., Su X., Zhang Y. // *J. Porous Mater.* 2018. V. 25. № 1. P. 235.
16. Prakash A.M., Satyanarayana V.V., Chilukuri R.P., Bagwe, Ashtekar S., Chakrabarty D.K. // *Micropor. Mater.* 1996. V. 6. P. 89.
17. Mériaudeau P., Tuan V.A., Lefebvre F., Nghiem V.T., Naccache C. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 26. P. 161.
18. Zhao X., Liu W., Wang J., Yang W., Zhu X., Zhu K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 602. P. 117738.
19. Chen Z., Song W., Zhu S., Lai W., Yi X., Fang W. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 4656.
20. Chen B., Huang Y. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 15236.
21. Agliullin M.R., Yakovenko R.E., Kolyagin Y.G., Serebrennikov D.V., Vildanov F.S., Prosochkina T.R., Kutepov B.I. // *Gels*. 2022. V. 8. P. 142.
22. Agliullin M.R., Kolyagin Yu.G., Serebrennikov D.V., Grigor'eva N.G., Dmitrenok A.S., Maistrenko V.N., Dib E., Mintova S., Kutepov B.I. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 338. P. 111962.
23. Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хазипова А.Н., Кутенов Б.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 585.
24. Аглиуллин М.Р., Колягин Ю.Г., Файзуллин А.В., Мецеракова Е.С., Кутенов Б.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 684.
25. Tamura M., Shimizu K.-i., Satsuma A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 433. P. 135.
26. Аглиуллин М.Р., Куватова Р.З., Кутенов Б.И. // *Современные молекулярные сита*. 2020. Т. 2. № 1. С. 66.
27. Höchtel M., Jentys A., Vinek H. // *J. Catal.* 2000. V. 190. № 2. P. 419.
28. Maesen T.L., Schenk M., Vlucht T.J.H., De Jonge J.P., Smit B. // *J. Catal.* 1999. V. 188. № 2. P. 403.

Studying the Properties of Molecular Sites Produced from Gels Containing Layered 2D Silicoalumophosphates with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratio

M. R. Agliullin¹, * D. V. Serebrennikov¹, L. M. Khalilov¹, Z. R. Fayzullina²,
I. N. Pavlova¹, and B. I. Kutepov²

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

²*Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450064, Russia*

**e-mail: maratradikivich@mail.ru*

Abstract—Crystallization of molecular SAPO-41 sieves from gels containing layered 2D silicoaluminophosphates with various SiO₂/Al₂O₃ molar ratios (from 0.1 to 0.3). The effect of the presence of layered phases in gels on the chemical and phase composition, acid properties, and the characteristics of the porous structure of their crystallization products has been established. A method for the synthesis of SAPO-41 of high phase purity and degree of crystallinity is proposed. The catalytic properties in the hydromethylation of *n*-hexadecane prepared on the basis of the obtained molecular sieves of Pt-containing catalytic systems have been studied.

Keywords: silicoaluminophosphates, gels, crystallization, SAPO-41