УДК 544.478

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.10

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11 С МИКРО-МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

© М. Р. Аглиуллин^{1*}, Р. З. Куватова¹, И. Е. Алехина², Т. М. Сатаев³

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

*Email: maratradikovich@mail.ru

В работе предложен способ кристаллизации силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 с микро-мезопористой структурой. Показано, что кристаллизация силикоалюмофосфатного геля, при приготовлении которого в качестве источника алюминия применяется его изопропоксид, позволяет получить молекулярное сито SAPO-11 с удельной поверхностью ~ 207 м²/г, объемом микро- и мезопор ~0.08 и 0.09 см³/г соответственно. С применением сканирующей электронной микроскопии показано, что кристаллы материала, представляют собой псевдосферические частицы размером 8–10 мкм, состоящие из сростков нанокристаллов размером примерно 100–200 нм.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, цеолиты, силикоалюмофосфаты SAPO-п, гидроизомеризация высших парафинов.

В настоящее время показана перспективность применения среднепористых цеолитных материалов с одномерной канальной пористой структурой, таких как ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, в гидроизомеризации высших *n*-парафинов C₇–C₁₆ [1]. Среди указанных молекулярных сит особый интерес вызывает силикоалюмофосфат SAPO-11 благодаря наличию эллиптических пор размером 4.0×6.5 Å и кислотных центров «умеренной» силы. Так, на его основе фирмой Chevron разработан процесс получения низкозастывающих дизельных топлив и синтетических базовых масел группы III [2]. Показана высокая активность и селективность SAPO-11 в гидроизомеризации *n*-гептана [3] и *n*-октана [4].

В то же время, остается актуальной проблема формирования микро-мезопористой структуры, которая повысила бы стабильность катализаторов на основе молекулярного сита SAPO-11 в процессе гидроизомеризации высших *n*-парафинов. С целью создания вторичных мезопор вводят порообразующие темплаты на основе различных ПАВ [5–6]. В работах [7–8] для создания вторичных мезо- и макропор предлагается кислотная обработка SAPO-11 для частичного разрушения кристаллической решетки. Главным недостатком упомянутых способов является недостаточная степень кристалличности получаемых материалов, высокая стоимость и малая доступность порообразующих темплатов. Поэтому необходима разработка доступного для практической реализации способа формирования вторичных мезо- и макропор в SAPO-11 без применения порообразующих темплатов и постсинтетических обработок. Решению этой проблемы и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Образцы SAPO-11 готовили гидротермальным синтезом из реакционного геля следующего состава: 1.0Al₂O₃×1.0P₂O₅×0.4SiO₂×1.0ДПА×30H₂O. В качестве источника фосфора, алюминия, кремния и темплата использовали соответственно ортофосфорную кислоту (85%, H₃PO₄, Реахим), изопропоксид алюминия (98%, ИА, Acros Organics), тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и дипропиламин (99%, ДПА, Acros Organics).

Силикоалюмофосфатный гель синтезировали следующим образом. К 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 19.4 г дистиллированной воды, в полученный раствор порционно добавляли 17.3 г изопропоксида Al и интенсивно перешивали в течение 1 ч. Затем в образовавшийся гель приливали 4.4 г дипропиламина и 3.5 г ТЭОС и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Приготовленный гель обозначен Gel-SAPO. В дальнейшем полученный гель подвергали кристаллизации при 180°C в течение 10 ч в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием. Образец кристаллического SAPO-11 обозначен как Meso-SAPO-11.

Химический состав полученных силикоалюмофосфатов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 720/900HS фирмы “Shimadzu”.

Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных гелей SAPO и непрокаленных образцов SAPO-11 проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuKα излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5 до 50° с шагом 1 град/мин, время накопления в точке 2 с. Обработку рентгено-

грамм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2.

Морфологию и размер кристаллов силикоалюмофосфатов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV при ускоряющем напряжении 10 kV.

Удельную поверхность и суммарный объем пор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e. Расчет удельной поверхности по БЭТ проводили при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Расчет объема микропор проводили методом t-plot [9].

Результаты и их обсуждение

Известно, что пористая структура силикоалюмофосфатов сильно зависит от содержания кремния в алюмофосфатной решетке [10]. В табл. приведены химические составы исходного силикоалюмофосфатного геля (Gel-SAPO) и продукта его кристаллизации (Meso-SAPO-11). Видно, что содержа-

ние Si в геле выше, чем в продукте кристаллизации. Подобные расхождения обусловлены неполным внедрением атомов кремния в алюмофосфатную решетку. По-видимому, часть оставшегося кремния находится в маточном растворе.

На рис. 1 приведены рентгенограммы геля и продукта его кристаллизации. Гель является рентгеноаморфным материалом – для него характерно широкое гало в области от 20 до 30° 2 θ . Продукт кристаллизации геля является силикоалюмофосфатом SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности близкой к 92%.

На рис. 2 приведены снимки СЭМ с различным увеличением для образца кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-11. Видно, что при увеличении в 2000 раз кристаллы представляет собой сферические агрегаты размером 8–10 мкм. При большем увеличении ($\times 20000$) обнаруживается, что указанные агрегаты состоят из более мелких кристаллов размером 100–200 нм.

Таблица

Элементный, фазовый состав и характеристики пористой структуры исходного силикоалюмофосфатного геля и кристаллического силикоалюмофосфата

Элементный и фазовый состав			
Образец	Химический состав	Фазовый состав	Степень кристалличности, % отн.
Gel-SAPO	$Al_{1.00}P_{0.94}Si_{0.39}$	Am-SAPO	–
Meso-SAPO-11	$Al_{1.00}P_{0.95}Si_{0.32}$	SAPO-11	92
Характеристики пористой структуры			
	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
Meso-SAPO-11	0.08	0.09	207

Условные обозначения: Am-SAPO – аморфный силикоалюмофосфат; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ.

Рис. 1. Рентгенограммы: силикоалюмофосфатный гель образец Gel-SAPO (а), кристаллический силикоалюмофосфат Meso-SAPO-11 (б).

Рис. 2. Снимки СЭМ для образца кристаллического силикоалюмофосфата:
(а) – увеличение 2000 раз; (б) – увеличение 20000 раз.

В табл. приведены характеристики пористой структуры для образца кристаллического силикоалюмофосфата. Для него характерна удельная поверхность более $S_{БЭТ} \sim 207 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем микропор $V_{\text{микро}} \sim 0.08 \text{ см}^3/\text{г}$. Следует отметить, что для указанного образца кроме микропор наблюдаются и мезопоры $V_{\text{мезо}} \sim 0.09 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, образец кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-11 представляет собой материал с микро-мезопористой структурой. Эти результаты близки к результатам, полученным нами ранее для кристаллического алюмофосфатного молекулярного сита [11], для синтеза которого в качестве источника алюминия использовался его изопророксид.

Размер кристаллов цеолитных материалов сильно зависит от степени пересыщения по зародышам кристаллизации [12]. Так, формирование высокодисперсных кристаллов обусловлено большими степенями пересыщения. По-видимому, благодаря высокой реакционной способности изопророксида алюминия, приготовленный на его основе гель позволяет создавать высокие пересыщения по зародышам в процессе кристаллизации. Ввиду высокой избыточной поверхностной энергии, характерной для всех наночастиц, образующиеся высокодисперсные кристаллы начинают срастаться в более крупные агрегаты. Однако, благодаря их неполному срастанию формируются мезопоры. Таким образом, причина формирования мезопор в кристаллическом образце SAPO-11 обусловлено неполным срастанием первичных нанокристаллов.

Выводы

В работе предложен перспективный для практической реализации способ синтеза силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности (92%) с микро-мезопористой структурой. Способ основан на кристаллизации исходного силикоалюмофосфатного геля состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \times 0.4\text{SiO}_2 \times 1.0\text{ДПА} \times 30\text{H}_2\text{O}$, при приготовлении которого в качестве источника алюминия использовался его изопророксид.

С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что кристаллы SAPO-11 представляют собой сферические агрегаты размером

8–10 мкм, которые сформированы из нанокристаллов размером 100–200 нм.

Обнаружено, что вторичная пористая структура материала образована срастками нанокристаллов, между которыми формируются мезопоры. Полученный материал характеризуется удельной поверхностью, равной $207 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом микро- и мезопор 0.08 и 0.09 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан для молодых ученых 2019 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 293. Pp. 1–10.
2. Vagif M. Akhmedov, Soliman H. Al-Khowaiter. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes // *Catalysis Reviews*. 2007. Vol. 49. Pp. 33–139.
3. Xiao Cui, Yuxiang Liu, Xinmei Liu. Controlling Acidic Sites to Improve Hydroisomerization Performance of Pt/SAPO-11 Catalysts // *Catal Lett*. 2015. Vol. 145 No. 7. Pp. 1464–1473.
4. Lin Guo, Yu Fan, Xiaojun Bao, Gang Shi, Haiyan Liu. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 301. Pp. 162–173.
5. Yu Fan, Han Xiao, Gang Shi, Haiyan Liu, Xiaojun Bao. Alkylphosphonic acid- and small amine-templated synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves with high isomerization selectivity to di-branched paraffins // *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 285. Pp. 251–259.
6. Minkee Choi, Rajendra Srivastava, Ryong Ryoo. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks // *Chem. Commun*. 2006. Pp. 4380–4382.
7. Danny Verboekend Maria Milina Javier Pérez-Ramírez. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution // *Chem. Mater*. 2014. Vol. 26. Pp. 4552–4562.
8. Lingmei Yang, Shiyu Xing, Hongzhe Sun, Changlin Miao, Ming Li, Pengmei Lv, hongming Wang, Zhenhong Yuan. Citric-acid-induced mesoporous SAPO-11 loaded with highly dispersed nickel for enhanced hydroisomerization of oleic acid to iso-alkanes // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 187. Pp. 52–62.
9. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. Adsorption Surface Area and Porosity // *Journal of The Electrochemical Society*. 1967. Vol. 11. 279 p.
10. Pastore H. O., Coluccia S., Marchese L. Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts // *Annu. Rev. Mater. Res*. 2005. Vol. 35. Pp. 351–395.
11. Agliullin M. R., Khairullina Z. R., Faizullin A. V., Kutepov B. I. Crystallization of AlPO_4 -11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources // *Petroleum Chemistry*. 2019. No. 3. Vol. 59. Pp. 349–353.
12. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications // Wiley-VCH, Weinheim. 2010. 918 p.

Поступила в редакцию 02.08.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.10

CRYSTALLIZATION OF SILICOALUMOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE SAPO-11 WITH A MICRO-MESOPOROUS STRUCTURE© M. R. Agliullin^{1*}, R. Z. Kuvatova¹, I. E. Alekhina², T. M. Sataev³¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*³*Ufa State Petroleum Technological University
1 Cosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: maratradikovich@mail.ru

Medium-porous zeolite materials with a one-dimensional porous channel structure are used in hydroisomerization of higher n-paraffins C7-C16. On the basis of SAPO-11 silicoaluminophosphate, due to the presence of elliptic pores of 4.0×6.5 Å in size and acid centers of “moderate” strength, a process was developed for the production of winter diesel fuels and synthetic base oils of group III. At the same time, the problem of forming a micro-mesoporous structure, which would increase the stability of catalysts based on the SAPO-11 molecular sieve during hydroisomerization of higher n-paraffins, remains an urgent problem. The development of an affordable method for the practical implementation of the formation of secondary meso- and macropores in SAPO-11 without the use of pore-forming templates and postsynthetic treatments is an urgent task. The authors of the article propose a method for the crystallization of a SAPO-11 silicoaluminophosphate molecular sieve with a micro-mesoporous structure. It is shown that crystallization of a silicoaluminophosphate gel in the preparation of which its isopropoxide is used as an aluminum source makes it possible to obtain a SAPO-11 molecular sieve with a specific surface of ~207 m²/g, a micropore volume of ~0.08 cm³/g, and a volume of mesopores ~0.09 cm³/g. With the use of scanning electron microscopy, it is shown that the crystals of the material are pseudospherical particles ~8–10 μm in size, consisting of splices of nanocrystals ~100–200 nm in size.

Keywords: heterogeneous catalysis, zeolites, SAPO-n silicoaluminophosphates, hydroisomerization of higher paraffins.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. H. Deldari. Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 293. Pp. 1–10.
2. Vagif M. Catalysis Reviews. 2007. Vol. 49. Pp. 33–139.
3. Xiao Cui, Yuxiang Liu, Xinmei Liu. Catal Lett. 2015. Vol. 145 No. 7. Pp. 1464–1473.
4. Lin Guo, Yu Fan, Xiaojun Bao, Gang Shi, Haiyan Liu. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization. Journal of Catalysis. 2013. Vol. 301. Pp. 162–173.
5. Yu Fan, Han Xiao, Gang Shi, Haiyan Liu, Xiaojun Bao. Alkylphosphonic acid- and small amine-templated synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves with high isomerization selectivity to di-branched paraffins. Journal of Catalysis. 2012. Vol. 285. Pp. 251–259.
6. Minkee Choi, Rajendra Srivastava, Ryong Ryoo. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. Chem. Commun. 2006. Pp. 4380–4382.
7. Danny Verboekend, Maria Milina, Javier Pérez-Ramírez. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution. Chem. Mater. 2014. Vol. 26. Pp. 4552–4562.
8. Lingmei Yang, Shiyu Xing, Hongzhe Sun, Changlin Miao, Ming Li, Pengmei Lv, hongming Wang, Zhenhong Yuan. Citric-acid-induced mesoporous SAPO-11 loaded with highly dispersed nickel for enhanced hydroisomerization of oleic acid to iso-alkanes. Fuel Processing Technology. 2019. Vol. 187. Pp. 52–62.
9. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. Journal of The Electrochemical Society. 1967. Vol. 11.
10. Pastore H. O., Coluccia S., Marchese L. Annu. Rev. Mater. Res. 2005. Vol. 35. Pp. 351–395.
11. M. R. Agliullin, Z. R. Khairullina, A. V. Faizullin, B. I. Kutepov. Crystallization of AlPO4-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources. Petroleum Chemistry. 2019. No. 3. Vol. 59. Pp. 349–353.
12. Cejka J., Corma A., Zones S. Wiley-VCH, Weinheim. 2010.

Received 02.08.2019.