

М. Р. Аглиуллин (к.х.н., н.с.)<sup>1</sup>, Р. З. Куватова (к.х.н, м.н.с.)<sup>1</sup>, Э. Р. Мухамедьянова (магистрант)<sup>2</sup>

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11 ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
лаборатория приготовления катализаторов

450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; тел. (347)2842750, e-mail: maratradikovich@mail.ru

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра нефтехимии и химической технологии  
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: eli.muxamedianowa@yandex.ru

M. R. Agliullin<sup>1</sup>, R. Z. Kuvatova<sup>1</sup>, E. R. Mukhamedyanova<sup>2</sup>

## CRYSTALLIZATION OF HIGH DISPERSION SILICOALUMOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE SAPO-11

<sup>1</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS

141, Prospect Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; ph. (347)2842750, e-mail: maratradikovich@mail.ru

<sup>2</sup> Ufa State Petroleum Technological University,  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: eli.muxamedianowa@yandex.ru

Предложен способ кристаллизации силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой дисперсности. Показано, что кристаллизация силикоалюмофосфатного геля, приготовленного с использованием в качестве источника алюминия псевдобемита и подвергнутого старению при 90 °С, позволяет получать указанный выше цеолит высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, равной 96%. По данным электронной сканирующей микроскопии полученные образцы SAPO-11 характеризуются морфологией, близкой к кубической и размером кристаллов от 0.2 до 0.5 мкм.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ; гидроизомеризация высших парафинов; силикоалюмофосфаты SAPO-n; цеолиты.

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

Процессы селективной гетерогенно-каталитической гидроизомеризации *n*-парафинов C<sub>16</sub> и выше, содержащихся в дизельных и масляных фракциях, в изопарафины позволяют получать зимние и арктические сорта дизельного топлива, а также синтетические масла III группы<sup>1</sup>.

Дата поступления 23.07.19

The paper proposes a method of crystallization of high dispersibility SAPO-11 silicoaluminophosphate molecular sieve. It is shown that crystallization of a silicoaluminophosphate gel prepared using pseudoboehmite as an aluminum source and aged at 90 °C makes it possible to obtain the above-mentioned zeolite of high phase purity and crystallinity close to 96%. The obtained samples of SAPO-11 According to the electron scanning microscopy data, they are characterized by a morphology close to cubic and the size of crystals is from 0.2 to 0.5 microns.

**Key words:** heterogeneous catalysis; hydroisomerization of higher paraffins; SAPO-n silicoaluminophosphates; zeolites.

**This work was supported by a grant of the Republic of Bashkortostan for young scientists in 2019.**

Из литературных данных следует<sup>2</sup>, что для упомянутого выше процесса наиболее эффективными являются бифункциональные платиносодержащие катализаторы, в которых кислотную функцию и требуемую пористую структуру обеспечивает силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11. Указанный цеолит, благодаря размеру пор 4.0×6.5 Å и одномерной канальной структуре, позволяет изме-

ризовать *n*-парафины, в основном, в монометилзамещенные изомеры, и значительно снизить вклад последующий реакции крекинга, характерной для ди-, три- и более метилзамещенных молекул.

В настоящее время установлено, что снижение диффузионных ограничений из-за уменьшения размеров кристаллов цеолита или создания в нем дополнительных транспортных пор позволяет увеличить активность и селективность катализаторов на основе SAPO-11 в гидроизомеризации высших *n*-парафинов<sup>3</sup>.

В работе<sup>4</sup> предложен способ синтеза SAPO-11 с размером кристаллов ~200 нм. Способ основан на проведении двухстадийной кристаллизации реакционного геля состава: 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:2.0 DPA:0.3 SiO<sub>2</sub>:50 H<sub>2</sub>O.

В работе<sup>5</sup> предложена кристаллизация SAPO-11 с размером кристаллов ~30 нм, которые агрегированы в более крупные частицы. Способ основан на проведение кристаллизации в растворе этиленгликоля.

Главным недостатком вышеперечисленных способов получения кристаллов SAPO-11 является многостадийность кристаллизации и повышенное содержание темплата в исходном геле.

Таким образом, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных приготовлению указанного силикоалюмофосфата<sup>6</sup>, проблема доступного для практической реализации способа его синтеза с размером кристаллов менее 1 мкм, которые принято называть нанокристаллами, все еще не решена. Ее решению и посвящена данная работа.

## Материалы и методы исследования

Образцы SAPO-11 готовили гидротермальным синтезом из реакционного геля состава: 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.2SiO<sub>2</sub>:1.0ДПА:50H<sub>2</sub>O. В качестве источника фосфора, алюминия, кремния и темплата использовали ортофосфорную кислоту (85%, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Реахим), псевдобемит (PB, 78% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Plural Sasol SB), тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и ди-*n*-пропиламин (99%, ДПА, AcrosOrganics), соответственно.

Силикоалюмофосфатный гель синтезировали следующим образом: к 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 35.6 г дистиллированной воды, в полученный раствор добавляли 5.5 г бемита и интенсивно перешивали в течение 1 ч, затем в образовавшийся гель приливали 4.4 г ди-*n*-пропиламина и 1.8 г ТЭОС и выдерживали полученный гель в термостате при 90 °С в течение 24 ч. Приготовленный гель в дальнейшем обозначен Gel-SAPO. Получен-

ный гель подвергали кристаллизации при 200 °С в течение 12 ч в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием. Образец кристаллического SAPO-11, синтезированного из геля Gel-SAPO, обозначен как Nano-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 3 до 50–80 ° с шагом 1 °/мин, время накопления в точке 2 с. Обработку рентгенограмм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2.

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

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<sup>7</sup>.

Термопрограммированную десорбцию аммиака проводили по методике, описанной в<sup>8</sup>.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведен химический состав исходного силикоалюмофосфатного геля (Gel-SAPO) и продукта его кристаллизации (Nano-SAPO-11).

Таблица 1  
**Элементный и фазовый состав исходного силикоалюмофосфатного геля и кристаллического силикоалюмофосфата**

| Образец      | Химический состав                                       | Фазовый состав        | Степень кристалличности, % отн. |
|--------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Gel-SAPO     | Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.98</sub> Si <sub>0.10</sub> | Ph.DPA + Am.SAPO + PB | -                               |
| Nano-SAPO-11 | Al <sub>1.00</sub> P <sub>0.91</sub> Si <sub>0.09</sub> | SAPO-11               | 96                              |

Условные обозначения: Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина; Am.SAPO – аморфный силикоалюмофосфат; PB – псевдобемит.

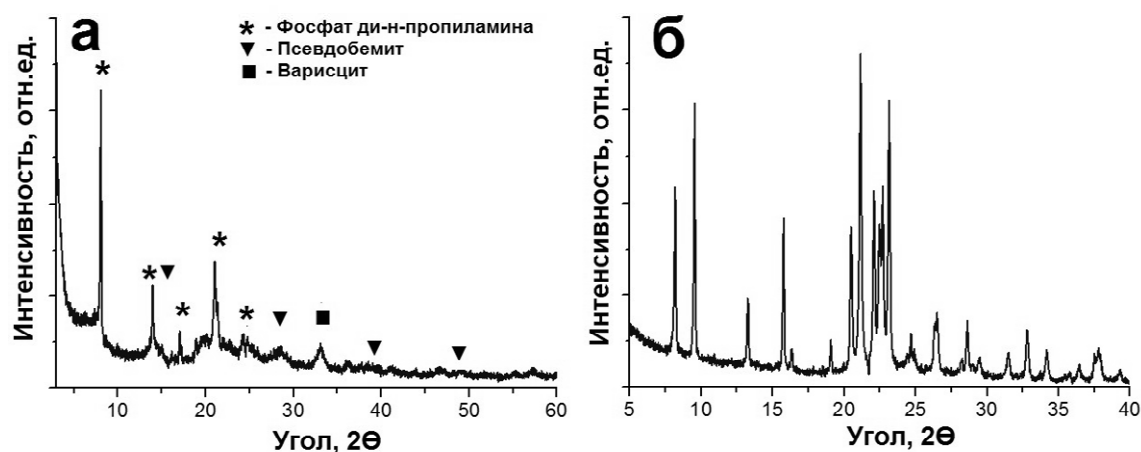


Рис. 1. Рентгенограммы: а – исходный силикоалюмофосфатный гель, образец Gel-SAPO; б – кристаллический силикоалюмофосфат Nano-SAPO-11

Видно, что в исходном геле содержание кремния выше, чем в кристаллическом силикоалюмофосфате. Полученные результаты объясняются тем, что часть кремния при кристаллизации не внедряется в алюмофосфатную решетку и остается в маточном растворе.

На рис. 1 приведены рентгенограммы для исходного геля и продукта кристаллизации. Видно, что исходный гель состоит из трех фаз, а именно: фосфата ди-*n*-пропиламина, нерастворенного псевдобемита и аморфного силикоалюмофосфата. Продукт кристаллизации геля SAPO-11 является силикоалюмофосфатом высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, равной 96%.

На рис. 2 приведен снимок, полученный путем сканирующей электронной микроскопии, на котором видно, что образец обладает кристаллами размером от 0.2 до 0.5 мкм. Следует отметить, что формирование мезопор в Nano-SAPO-11 обусловлено высокой дисперсностью кристаллов и наличием сростков между ними.

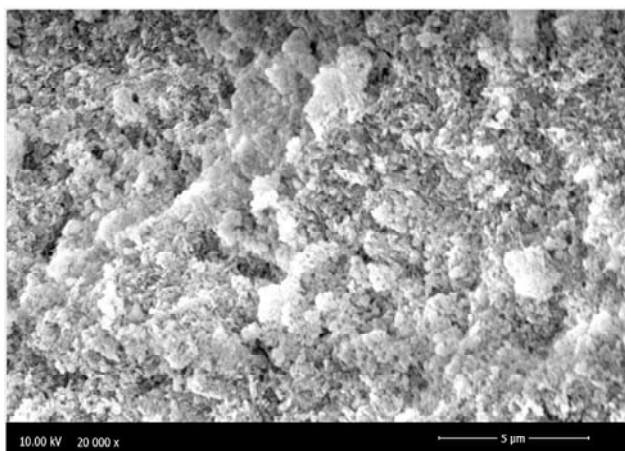


Рис. 2. Снимок СЭМ для образца кристаллического силикоалюмофосфата Nano-SAPO-11

Известно<sup>9,10</sup>, что размер кристаллов цеолитных материалов сильно зависит от степени пересыщения по зародышам кристаллизации. Так, формирование нанокристаллов обусловлено высокими степенями пересыщения. Ранее нами было показано<sup>11</sup>, что при кристаллизации структурного аналога SAPO-11 – алюмофосфатного молекулярного сита AlPO<sub>4</sub>-11 проведение стадии выдержки геля при 90 °С приводит к возникновению в нем высокой концентрации аморфного алюмофосфата, благоприятствующей кристаллизации. По-видимому, и в силикоалюмофосфатном геле в результате выдержки при 90 °С в течение 24 ч, достигаются высокие степени пересыщения по зародышам кристаллизации, что в дальнейшем приводит к формированию высокодисперсных кристаллов SAPO-11.

Известно, что каталитические свойства молекулярных сит сильно зависят от кислотных свойств и характеристик пористой структуры. В табл. 2 приведены их значения и для Nano-SAPO-11. Видно, что для указанного образца суммарная кислотность по ТПД NH<sub>3</sub> составляет более 303 мкмоль/г, удельная поверхность – более 205 м<sup>2</sup>/г и объем микро- и мезопор – по 0.08 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 2

**Кислотные свойства и характеристики пористой структуры кристаллического силикоалюмофосфата Nano-SAPO-11**

| Образец      | $V_{\text{микро}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{мезо}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $S_{\text{БЭТ}}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $\Sigma_{\text{NH}_3}$ ,<br>мкмоль/г |
|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|
| Nano-SAPO-11 | 0.08                                       | 0.08                                      | 205                                     | 303                                  |

Условные обозначения:  $V_{\text{микро}}$  – объем микропор;  $V_{\text{мезо}}$  – объем мезопор;  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по теории БЭТ;  $\Sigma_{\text{NH}_3}$  – суммарная кислотность по аммиаку.

Таким образом, разработанный способ синтеза высокодисперсного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности,

равной 96%, является перспективным для практической реализации и позволяет перейти к приготовлению на его основе отечественных катализаторов для гидроизомеризации высших *n*-парафинов C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub>.

## Литература

1. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes // *Catalysis Reviews*.— 2007.— V.49.— Pp.133-139.
2. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*.— 2005.— V.293.— Pp.1-10.
3. Dongliang Jin, Guanghua Ye, Jingwei Zheng, Weimin Yang, Kake Zhu, Marc-Olivier Coppens, Xingguo Zhou. Hierarchical Silicoaluminophosphate Catalysts with Enhanced Hydroisomerization Selectivity by Directing the Orientated Assembly of Premanufactured Building Blocks // *ACS Catalysis*.— 2017.— V.7.— Pp.5887-5902.
4. Xinyuan Li, Yingrui Xu, Yunyun Dong, Weikun Lai, Weiping Fang, Xiaodong Yi. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether // *Catalysis Communications*.— 2018.— V.103.— Pp.1-4.
5. Rupali Jha, Bharat Modhera. Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Silicoaluminophosphate's from Non-aqueous Media // *Materials Today: Proceedings*.— 2017.— V.4.— Pp.4104-4107.
6. Rekha Yadav, Ayyamperumal Sakthivel. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Applied Catalysis A: General*.— 2014.— V.481.— Pp.143-160.
7. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. Adsorption Surface Area and Porosity // *Journal of The Electrochemical Society*.— 1967.— V.11.— P.279.
8. Yushchenko V. V. Calculation of the acidity spectra of catalysts from temperature-programmed ammonia desorption data // *J. Phys. Chem.*— 1997.— V.71.— P.628.
9. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications.— Wiley-VCH, Weinheim, 2010.— 918 p.
10. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen. Chemistry of zeolites and related porous materials synthesis and structure. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007.— 679 p.
11. Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure // *Catal. Ind.*— 2019.— V.11.— Pp.1-6.

## References

1. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. [Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes]. *Catalysis Reviews*, 2007, vol.49, pp.133-139.
2. Deldari H. [Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol.293, pp.1-10.
3. Dongliang Jin, Guanghua Ye, Jingwei Zheng, Weimin Yang, Kake Zhu, Marc-Olivier Coppens, Xingguo Zhou [Hierarchical Silicoaluminophosphate Catalysts with Enhanced Hydroisomerization Selectivity by Directing the Orientated Assembly of Premanufactured Building Blocks]. *ACS Catalysis*, 2017, vol.7, pp.5887-5902.
4. Xinyuan Li, Yingrui Xu, Yunyun Dong, Weikun Lai, Weiping Fang, Xiaodong Yi. [Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether]. *Catalysis Communications*, 2018, vol.103, pp.1-4.
5. Rupali Jha, Bharat Modhera [Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Silicoaluminophosphate's from Non-aqueous Media]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol.4, pp.4104-4107.
6. Rekha Yadav, Ayyamperumal Sakthivel [Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol.481, pp.143-160.
7. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. [Adsorption Surface Area and Porosity]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, vol.11, p.279.
8. Yushchenko V. V. [Calculation of the acidity spectra of catalysts from temperature-programmed ammonia desorption data]. *J. Phys. Chem*, 1997, vol.71, p.628.
9. Cejka J., Corma A., Zones S. [Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications]. Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 918 p.
10. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen [Chemistry of zeolites and related porous materials synthesis and structure]. Singapore, John Wiley & Sons (Asia), 2007, 679 p.
11. Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. [Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure]. *Catal. Ind.*, 2019, vol.11, pp.1-6.