

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Шаманаева Ирина Алексеевна

Закономерности приготовления силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34
как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания
нефтяных остатков и превращения метанола в олефины

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Пархомчук Екатерина Васильевна

Новосибирск – 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Микропористые алюмофосфаты: общие сведения и сравнение с цеолитами	11
1.2 Механизмы формирования гетероатом замещенных микропористых алюмофосфатов .	13
1.3 Изучение локального окружения атомов в структуре силикоалюмофосфатов	16
1.4 Силикоалюмофосфаты структурных типов AEL и CHA	21
1.5 Каталитические процессы, проводимые с использованием SAPO-11 и SAPO-34	22
1.6 Влияние условий синтеза на физико-химические свойства SAPO	24
1.6.1 Состав реакционной смеси	24
1.6.2 Способ приготовления реакционной смеси	31
1.7 Заключение к литературному обзору	33
Глава 2. Методики экспериментов	35
2.1 Материалы и реактивы	35
2.2 Процедуры синтеза	35
2.2.1 Проведение лабораторных синтезов SAPO-11	35
2.2.2 Проведение лабораторных синтезов SAPO-34	37
2.2.3 Масштабирование синтеза SAPO-11	37
2.2.4 Получение катализаторов, содержащих SAPO-11	38
2.3 Методы исследования силикоалюмофосфатов	39
2.3.1 Общие методы исследования силикоалюмофосфатов	39
2.3.2 Исследование SAPO-11 методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al , ^{31}P , ^{29}Si	40
2.3.3 Исследование размещения атомов кремния в структуре SAPO-11 адсорбционным методом	42
2.4 Методики каталитических экспериментов	42
2.4.1 Гидропереработка мазута.....	42
2.4.2 Гидропереработка гудрона	43
2.4.3 Конверсия метанола в олефины на SAPO-34.....	45

Глава 3. Исследование свойств силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 в зависимости от условий приготовления	47
3.1 Влияние способа приготовления реакционной смеси на свойства SAPO-11	47
3.2 Влияние типа реакционной среды кристаллизации на свойства SAPO-11	50
3.3 Влияние способа приготовления реакционной смеси на свойства SAPO-34 в широком диапазоне $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	61
3.4 Влияние концентрации молекулярного темплата на свойства SAPO-34	69
3.5 Свойства SAPO-11, полученного в результате масштабирования синтеза.....	73
Глава 4. Исследование распределения атомов кремния в структуре SAPO-11	79
4.1 Исследование локального окружения атомов Al, P, Si в SAPO-11 методом ЯМР спектроскопии	79
4.2 Адсорбционный метод для исследования размещения атомов Si в структуре SAPO-11	95
Глава 5. Каталитические испытания силикоалюмофосфатов.....	114
5.1 Результаты испытаний SAPO-11 в составе катализатора ГПМ.....	114
5.2 Результаты испытаний SAPO-11 в составе катализатора ГПГ.....	116
5.3 Результаты каталитических испытаний SAPO-34 в процессе МТО	119
5.3.1 Сравнение каталитической активности катализаторов SAPO-34 серий SAPO-34-x и УЗ-SAPO-34-x	120
5.3.2 Сравнение каталитической активности катализаторов SAPO-34 серии SAPO-34-yT	123
Выводы.....	127
Благодарности.....	129
Список работ, опубликованных по теме диссертации	130
Список сокращений и условных обозначений	131
Список литературы	133
Приложение А. К разделу 2.4.....	155
А.1 Описание лабораторной установки переработки мазута	155
А.2 Описание пилотной установки переработки гудрона	156
Приложение Б. К разделу 3.2	159

Приложение В. К разделу 3.3.....	160
Приложение Г. К разделу 4.2	161

Введение

Цеолитные материалы являются часто используемыми и незаменимыми компонентами катализаторов кислотно-катализируемых процессов, среди которых широкую нишу занимают нефтехимические процессы, такие как: гидрокрекинг, ароматизация, гидроизомеризация и изодепарафинизация, алкилирование, получение синтетических топлив и низших углеводородов.

По мере развития цеолитной науки, как синтетической, так и теоретической с возможностью предсказания новых структур и составов микропористых сит, все чаще появляются новые семейства цеолитоподобных материалов, которые отличаются от алюмосиликатных цеолитов как существованием оригинальных топологий, не обнаруженных для алюмосиликатных цеолитов, так и своим химическим составом. Возможность подбора наиболее подходящей топологии и состава молекулярного сита способствует развитию имеющихся технологий и катализаторов, что приводит к повышению эффективности проводимых на них каталитических процессов.

Семейство микропористых алюмофосфатов и их гетероатом замещенных аналогов является одной из групп цеолитоподобных материалов, каталитические свойства которых активно изучаются во многих странах. Силикоалюмофосфаты, или SAPO – представители микропористых алюмофосфатов, которые в большей мере нашли свое применение в индустрии катализа.

Среди молекулярных сит группы SAPO наибольший интерес для промышленного использования представляют силикоалюмофосфаты структурного типа AEL (Aluminophosphate ELeven) SAPO-11 и CHA (CHAbazite) SAPO-34.

SAPO-11 был разработан и использовался в качестве кислотного компонента катализатора получения низкозастывающих дизельных фракций компанией Chevron. Умеренная кислотность силикоалюмофосфата SAPO-11 является его преимуществом перед более кислыми алюмосиликатными цеолитами, поскольку кислотные центры умеренной силы повышают селективность процесса изомеризации по отношению к крекингу углеводородов, в результате чего повышается выход целевого продукта.

SAPO-34 проявил себя как эффективный катализатор получения низших олефинов, в частности этилена и пропилена, из метанола (процесс methanol-to-olefins, МТО) или диметилового эфира. Технологии МТО внедрены на предприятиях UOP/Hydro, на базе Дальнянского института химической физики (КНП), Sinopet и Lurgi (в частности, процесс methanol-to-propylene).

Учитывая узкую линейку производимых цеолитов в Российской Федерации – преимущественно это структурные типы: FAU (цеолит Y), ERI (эрионит), MFI (цеолит ZSM-5), MOR (цеолит морденит), и потребность в новых структурных типах цеолитов важных для современных химических процессов, развитие работ по исследованию свойств цеолитных катализаторов, в частности силикоалюмофосфатов, представляется особо актуальным.

Степень разработанности темы исследования

Алюмофосфатные молекулярные сита известны с 1980-х годов и с тех пор активно изучаются свойства уже известных структурных типов AlPO-n и их гетероатом замещенных аналогов и открываются все новые топологии микропористых алюмофосфатов. Так, Международной Цеолитной Ассоциацией 16 июля 2021 года был утвержден новый структурный тип ANO (AlPO-91). Но поскольку силикоалюмофосфаты SAPO-11 и SAPO-34 нашли свое применение в промышленности, то являются наиболее исследованными среди семейства SAPO. При изучении закономерностей приготовления молекулярных сит рассматривается широкий набор параметров, влияющих на свойства получаемых материалов, а именно:

- состав реакционной смеси: тип предшественников алюминия, кремния, темплата (в том числе смесь темплатов) и их соотношения; тип и количество растворителя (вода, спирты или же отсутствие растворителя при синтезе методом «сухого геля»); использование добавок, таких как поверхностно-активные вещества (ПАВ), регуляторы pH (в частности, органические\неорганические кислоты);
- приготовление реакционной смеси: способ и порядок смешения, температура и длительность старения геля;
- условия гидротермальной обработки (ГТО): традиционный гидротермальный синтез или метод «сухого геля» и условия выбранного типа кристаллизации (температура и длительность, количество стадий кристаллизации).

Из данного списка видно, что число сочетаний таких параметров велико и далеко не все приведено в доступной литературе. В частности, в области приготовления указанных силикоалюмофосфатов наиболее широко исследовано влияние таких основных параметров как тип предшественников кремния, алюминия, фосфора, количество и тип темплата и воды как растворителя, температура и длительность кристаллизации на фазовый состав продуктов; можно выделить довольно узкие диапазоны указанных параметров, в которых будет формироваться желаемая фаза. Влияние же условий приготовления на текстурные, кислотные свойства и размер кристаллов входит в область более прецизионных настроек в области синтеза молекулярных сит и требует большего массива данных. Малоизученной является и область

влияния неводных растворителей и способов приготовления реакционной смеси для последующей гидротермальной обработки.

С точки зрения исследования структуры силикоалюмофосфатов остается открытым вопрос о закономерностях распределения Si по кристаллической решетке в зависимости от условий приготовления, а также термической стабильности структуры с точки зрения особенностей локального состава. Метод MAS ЯМР активно используется при изучении локального окружения атомов, входящих в структуру SAPO, но все еще является малоинформативным при анализе локального окружения кремния из-за малых величин его концентрации в структуре и природного содержания магнитного изотопа ^{29}Si . В целом можно заключить, что степень разработанности темы является средней и требуются дополнительные данные для ее развития.

В связи с вышесказанным **целью** данной работы является исследование закономерностей формирования силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 в зависимости от условий приготовления для применения их в качестве компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние способа приготовления реакционной смеси (механическое смешение и обработка ультразвуком) и ее состава (растворитель, содержание молекулярного темплата, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) на фазовый состав, текстурные и кислотные свойства получаемых продуктов кристаллизации.

2. Исследовать влияние источников алюминия и содержания кремния, а также термической обработки на распределение кремния в структуре SAPO-11:

- синтезировать ряд образцов SAPO-11, обогащенных ^{29}Si , с использованием бемита и изопрропилата алюминия и обработанных в диапазоне температур 500–900 °С. Проанализировать локальное окружение атомов Al, P, Si в структуре полученных SAPO-11 методом MAS ЯМР;

- синтезировать ряд образцов SAPO-11 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 0,05–0,3 для разработки метода определения содержания Si, замещенного по механизму SM 2, с помощью низкотемпературной адсорбции H_2 .

3. Изучить каталитические свойства полученных образцов силикоалюмофосфатов в лабораторных испытаниях:

- SAPO-11 как компонента катализатора гидрооблагораживания мазута;
- SAPO-34 как катализатора конверсии метанола в олефины.

4. Исследовать каталитическую активность SAPO-11 как компонента катализатора в пилотных испытаниях процесса гидрооблагораживания гудрона. Для масштабирования

процесса приготовления катализатора разработать методику синтеза укрупненных партий (1 кг) SAPO-11 из реактивов, коммерчески доступных на территории Российской Федерации.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя синтез силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 с варьированием состава реакционной смеси и условий ее приготовления, а так же условий гидротермальной обработки, исследование свойств полученных продуктов кристаллизации набором физико-химических методов анализа, изучение каталитической активности как компонента катализатора для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков (ГНО) – SAPO-11 в составе носителя – и непосредственно катализатора превращения метанола в олефины (МТО) – SAPO-34.

При решении поставленных задач использовались следующие методы исследования:

1. Определение физико-химических свойств полученных материалов: рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция азота и водорода, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД NH₃), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (MAS ЯМР) на ядрах ²⁷Al, ³¹P, ²⁹Si.

2. Исследование каталитической активности SAPO-11 как компонента катализатора ГНО проводилось в проточном режиме на лабораторном стенде в реакторе Берти и на пилотной установке; а SAPO-34 – в процессе МТО в лабораторном проточном реакторе.

3. Свойства нефтепродуктов исследовались методами элементного анализа (CHNS), масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП MS), вискозиметрией, а измерение плотности – с помощью плотномера. Фракционный состав продуктов определялся имитированной дистилляцией с газохроматографической детекцией. Газообразные продукты процесса МТО анализировались газовой хроматографией.

Научная новизна

1. Предложена оригинальная методика синтеза молекулярных сит структуры AEL в неводной среде с получением впервые обнаруженной «шуруповидной» формы кристаллов силикоалюмофосфатов SAPO-11 с пониженной кислотностью.

2. Впервые показано, что ультразвуковая гомогенизация реакционной смеси в ультразвуковой ванне позволяет повысить эффективность гидротермальной обработки молекулярных сит. В случае SAPO-11 – сократить длительность гидротермальной обработки с 24 часов до 1 часа, а в случае SAPO-34 – повысить кристалличность.

3. Впервые методом MAS ЯМР изучено локальное окружение кремния в SAPO-11, полученного с использованием источника кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si. Обогащение

SAPO-11 изотопом ^{29}Si позволило впервые выявить различия в маршрутах формирования локального окружения кремния в структуре SAPO-11, полученного из различных предшественников алюминия.

4. Разработана оригинальная методика определения количества Si, внедренного в решетку алюмофосфата структуры AEL посредством механизма SM 2, на основе анализа изотерм адсорбции водорода.

5. Силикоалюмофосфат SAPO-11 впервые использован в качестве компонента одного из катализаторов для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков (мазут, гудрон) в лабораторном и пилотном масштабах.

Теоретическая и практическая значимость

Молекулярные сита широко используются в промышленности, как на территории РФ, так и в мире. В рамках диссертационной работы проведено исследование закономерностей приготовления SAPO-11 и SAPO-34, которые наиболее широко используются в промышленности среди силикоалюмофосфатов, что подчеркивает практическую значимость данного исследования. Кроме того, в работе представлены результаты по масштабированию процесса приготовления SAPO-11 как первого этапа в направлении производства, а также результаты по использованию SAPO-11 в качестве компонента катализатора ГНО – актуального процесса для Российской Федерации. Теоретическая значимость диссертационной работы представлена в установленных закономерностях приготовления указанных молекулярных сит как части научных основ их синтеза, а также в исследовании изменений локального окружения атомов кремния в структуре SAPO-11 при варьировании предшественников алюминия и температурной обработки, и в разработанном подходе к определению доли кремния, внедренного в решетку алюмофосфата структуры AEL посредством механизма SM 2, с помощью адсорбции водорода.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ приготовления реакционной смеси для получения SAPO-11 и SAPO-34 с использованием не прямой ультразвуковой обработки и его влияние на кристаллизацию, физико-химические и каталитические свойства получаемого продукта.

2. Методика синтеза SAPO-11 в среде с преобладанием этанола. Связь состава растворителя при синтезе SAPO-11 и физико-химических свойств получаемого продукта кристаллизации.

3. Зависимость локального окружения атомов кремния в структуре SAPO-11 от предшественника алюминия и температурной обработки.

4. Метод определения доли кремния, внедренного по механизму SM 2 в решетку алюмофосфата структуры AEL.

5. SAPO-11 как компонент катализатора для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов основывается на использовании современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики материалов, воспроизводимости экспериментальных данных и их согласованности между собой и с литературными данными.

Основные результаты данной диссертационной работы доложены в виде устных и стендовых докладов на 9 международных и российских научных конференциях: Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Москва, 2018); 8-я Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Уфа, 2018); International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals (Йокогама, Япония, 2018); XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018); International Conference «Mechanisms and non-Linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films» (Санкт-Петербург, 2019); Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Новосибирск, 2021); 8th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (в онлайн формате, 2021); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021); 9-я Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Грозный, 2021).

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в системах научного цитирования Web of Science и/или Scopus, РИНЦ. Кроме того, использование SAPO-11 в составе катализатора ГНО защищено одним патентом на изобретение РФ.

Личный вклад автора

Автор участвовала в постановке задач, проведении всех лабораторных синтезов SAPO-11, разработке методики масштабирования синтеза SAPO-11, обсуждении результатов физико-химического анализа всех полученных продуктов кристаллизации и каталитических экспериментов, а также в написании научных публикаций и выступлениях на научных конференциях с результатами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 154 страницах основного текста и 7 страниц приложений, содержит 59 рисунков и 27 таблиц, список литературы состоит из 227 источников. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и 4 приложений.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Микропористые алюмофосфаты: общие сведения и сравнение с цеолитами

Микропористые алюмофосфаты AIPO-n (n-тип структуры, или топология) представляют собой относительно новый класс цеолитоподобных материалов, известных с 1982 года [1]. Кристаллическая решетка AIPO-n, как и в случае алюмосиликатных цеолитов, состоит из тетраэдров $[TO_4]$ – первичных «строительных» единиц, только в случае микропористых алюмофосфатов атомом Т являются атомы Al и P в их строгом чередовании, вследствие чего бездефектная структура является электронейтральной за счет взаимной компенсации зарядов элементов $[AlO_4]^-$ и $[PO_4]^+$. В свою очередь, тетраэдры $[TO_4]$ объединяются во вторичные структурные единицы (Secondary Building Units, SBU), различная комбинация которых и приводит к множеству кристаллических микропористых структур. Примеры некоторых простых форм SBU представлены на Рисунке 1. С полным перечнем всех вторичных структурных единиц молекулярных сит можно ознакомиться по ссылке, указанной в [2]. При этом SBU являются только теоретическими топологическими строительными единицами, и их не следует рассматривать или приравнивать к элементам или кластерам, которые могут находиться в реакционной смеси во время кристаллизации молекулярного сита [3].



Рисунок 1 – Примеры вторичных структурных единиц кристаллической решетки. Изображения взяты с сайта iza-structure.org.

В свою очередь SBU объединяют в блоки более крупного формата: цепи и составные структурные блоки (Composite Building Units, CBU). CBU для алюмофосфата структуры AEL (Aluminophosphate ELeven) изображены на Рисунке 2. Подобная систематизация используется для определения общих фрагментов кристаллических решеток молекулярных сит с целью обнаружения закономерностей и взаимосвязей между разными типами цеолитных структур. Ознакомиться с полным списком составных структурных блоков и цепей можно в [4, 5]. Разнообразная комбинация подобных структурных блоков и создает многообразие микропористых молекулярных сит, отличающихся как системой пор (одномерные, двумерные или трехмерные микропористые каналы), размером входных устьев пор (сверхширокопористые (размер пор >8 Å), широкопористые (6-8 Å), среднепористые (4-6 Å), узкопористые (3-4 Å) и

сверхузкопористые ($<3 \text{ \AA}$), так и объемом внутренних полостей (для трехмерных микропористых молекулярных сит).

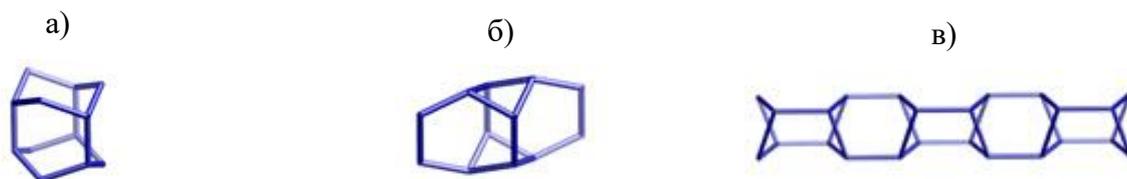


Рисунок 2 – Примеры составных структурных блоков и цепи кристаллической решетки микропористого алюмофосфата структурного типа AEL (AlPO-11): а) afi, б) bog, в) разветвленная двойная цепь (цепь нарсарсукита, narsarsukite chain, nsc). Изображения взяты с сайта iza-structure.org.

В алюмосиликатных цеолитах действует правило Левенштейна [6], в соответствии с которым образование связей $-Al-O-Al-$ в четырех- и шестичленных кольцах является энергетически невыгодным [7]. Аналогично в AlPO-n имеет место правило, запрещающее существование как связей $-Al-O-Al-$, так и $-P-O-P-$ [8]. В результате, кольца SBU, из которых состоят микропористые алюмофосфаты, могут содержать только четное число атомов (4, 6, 8, 10 и 12) для соблюдения обоих запретов, в то время как в алюмосиликатных цеолитах существуют кольца и с нечетным числом атомов, например, в структурах MFI, BEA, MOR [9]. По этой причине невозможно получить микропористый алюмофосфат со структурой, например, алюмосиликатного цеолита ZSM-5, однако существуют кристаллические структуры, которые могут быть как в виде алюмосиликата, так и алюмофосфата: к примеру, топологии CHA, FAU, ERI, SOD, LTA и другие.

Поскольку для катализа на молекулярных ситах необходим кислотный центр Бренстеда, а для адсорбционных приложений зачастую требуется высокая гидрофильность сорбента, то электронейтральные структуры не представляют особого интереса для их применения в указанных областях. Как было упомянуто выше, алюмофосфатные структуры представляют собой электронейтральные каркасы, при этом, одной из особенностей алюмофосфатных молекулярных сит является более ионный характер связи $-Al-O-P-$ в каркасе AlPO-n, чем связей $-Si-O-Si-$ в цеолитах, что позволяет ряду ионов со степенями окисления от +2 до +5 изоморфно замещать атомы алюминия и/или фосфора с получением, так называемых, гетероатом замещенных алюмофосфатов (MAPO-n, где M – гетероатом) [10]. Необходимо подчеркнуть, что в зависимости от степени окисления внедряемого элемента и типа замещаемого атома (алюминий или фосфор) можно получить структуры с отрицательным зарядом каркаса, который компенсируется катионами, чаще всего, протонами. Подробное описание механизмов внедрения гетероатомов и получаемых в результате этого структур, описано в следующих подразделах.

По всей видимости, именно вследствие более ионного характера связей материалы АРО-п являются более гидрофильными, чем SiO_2 [11]. Примечательно, что широкое разнообразие составов и структур, основанных на алюмофосфатах, позволяет настраивать гидрофильность/гидрофобность молекулярного сита (например, гидрофобные свойства играют положительную роль в жидкофазном окислении органических молекул [11]).

Хотя алюмосиликатные цеолиты и алюмофосфаты относятся к общему классу молекулярных сит, но их химический состав и свойства, прямо или косвенно связанные с включением ионов переходных металлов в каркас, а также основы приготовления сильно отличаются [11, 12]. Так, алюмосиликатные цеолиты образуются в основном в щелочной среде при температурах ГТО 50-200 °С, а в случае синтеза алюмофосфатов подходят преимущественно нейтральные значения рН с диапазоном температур ГТО 100-250 °С. рН ниже 3 вызывает появление непористых фаз фосфатов алюминия – AlPO_4 -кристобалит, берлинит, AlPO_4 -тридимит, а значение рН выше 10 приводит к снижению выхода продукта. Обсуждая особенности синтеза молекулярных сит, стоит отметить, что алюмосиликатные цеолиты можно получить и без использования молекулярного органического темплата, в то время как случаи синтеза алюмофосфатных молекулярных сит без использования молекулярных темплатов на данный момент неизвестны.

Обсуждая в данном разделе различия цеолитов и молекулярных сит на основе алюмофосфатов, также необходимо отметить отличия в кислотных свойствах кремний-замещенных алюмофосфатов (силикоалюмофосфатах, или SAPO) и алюмосиликатных цеолитов. На примерах молекулярных сит одной топологии, но различного химического состава определено, что кислотность SAPO слабее таковой для цеолитов [13–15]. При этом, подобная умеренная кислотность молекулярных сит является несомненным достоинством для проведения ряда процессов, чувствительных к кислотным свойствам молекулярного сита, предотвращающим быстрое зауглероживание катализатора, что приводит к увеличению его времени жизни и снижению экономических издержек при его замене.

1.2 Механизмы формирования гетероатом замещенных микропористых алюмофосфатов

Как было упомянуто в Разделе 1.1, наибольший интерес в катализе представляют гетероатом замещенные алюмофосфаты MAPO-п. Подобные производные получают изоморфным замещением атомом М атомов алюминия и/или фосфора. На данный момент известно около 25 различных гетероатомов, которые, как сообщается, удалось внедрить в решетку состава MAPO-п 50 разных топологий. Наибольшее количество структур было получено с такими атомами как Co (39), Mg (27), Zn (23), Mn (19) и Si (18) [16]. Как предсказано методами компьютерного моделирования в виде АРО могут существовать 17 050

гипотетических структур и 12 039 структур возможны только в виде гетероатом замещенных алюмофосфатов [17].

В зависимости от зарядового состояния внедряемого элемента М, считается, что замещения в решетке $AlPO_n$ протекают по разным механизмам (SM, Substitution Mechanism) [18]. Схематично все предполагаемые механизмы изображены на Рисунке 3.

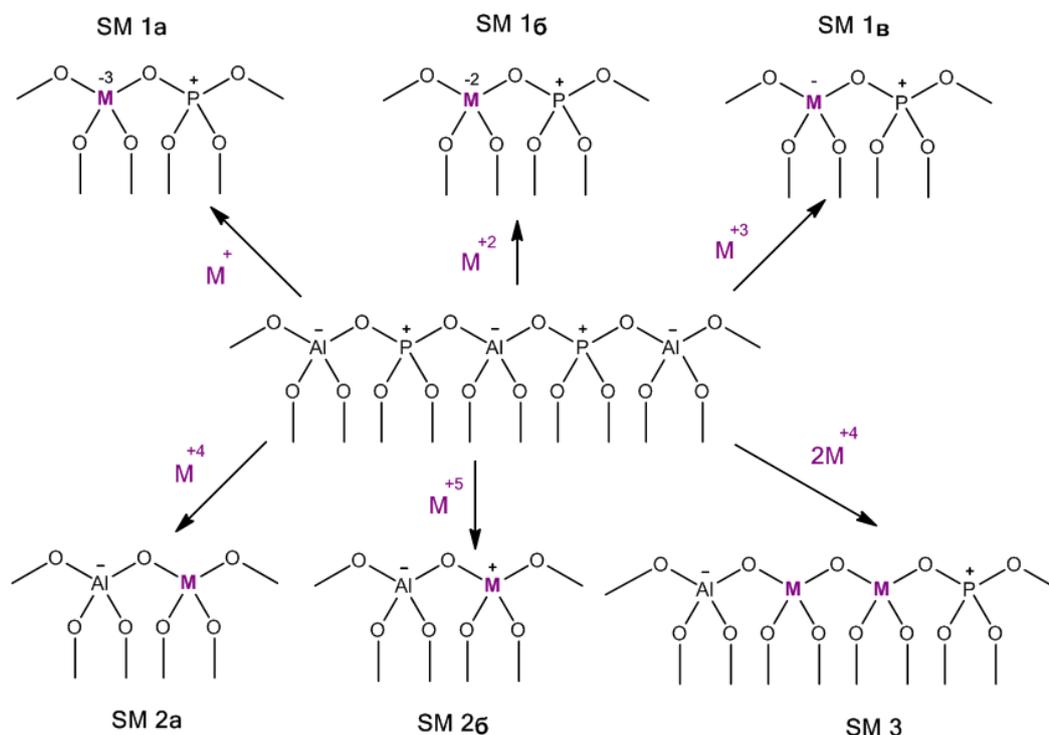


Рисунок 3 – Механизмы внедрения атомов в решетку алюмофосфата. Воспроизведено из [19].

По механизму SM 1 происходит одиночное замещение атома Al на атом металла М, при этом, в зависимости от степени окисления (С.О.) металла, данный механизм условно подразделяется на SM 1a (С.О.+1), SM 1b (С.О.+2) или SM 1c (С.О.+3) [19]. В случае реализации замещения по подтипу SM 1a или SM 1b происходит образование двух или одного внеклеточного протона (кислотный центр Бренстеда, БКЦ), соответственно, в то время как замещение по SM 1c приводит к образованию электронейтральной решетки. Механизм SM 2 соответствует изоморфному замещению атомов P на атомы четырехвалентных (подтип SM 2a) и пятивалентных (подтип SM 2b) элементов [19]. В результате замещения по SM 2b механизму, так же, как и в случае реализации SM 1c механизма, формируется электронейтральная микропористая структура нового состава.

Более интересным случаем является внедрение атомов с зарядом 4+. Чаще всего в качестве такого атома при синтезе замещенных микропористых алюмофосфатов выступает

атом кремния, образуя широкую подгруппу молекулярных сит – силикоалюмофосфатов, или SAPO-n. Так, при низких концентрациях Si в результате замещения атома P на атом Si по механизму SM 2a, образуются связи -Al-O-Si-, в результате чего возникает несбалансированность заряда, которая компенсируется внешним протоном, образуя БКЦ [20]. Кроме внедрения по SM 2 механизму, атомы кремния могут входить в алюмофосфатную решетку и по механизму SM 3 [18]: при повышении концентрации Si происходит замещение двумя атомами Si на один атом Al и соседний с ним атом P с образованием силикатных «островков»: связей -Si-O-Si-. Следствием реализации данного типа механизма замещения является отсутствие БКЦ в полученной кристаллической решетке [20]. Механизм SM 1 для получения структур SAPO не реализуется, – в литературе нет данных об обнаружении связей -P-O-Si-; более того, определено, что образование связей такого рода является энергетически невыгодным [21].

Для формирования структуры силикоалюмофосфата необходима реализация комбинации механизмов SM 2 и SM 3, в результате чего структура содержит как БКЦ, так и силикатные «островки», размер которых зависит от вклада каждого из этих механизмов. Несмотря на то, что образования БКЦ в силикатных «островках» при реализации механизма SM 3 не происходит, данный механизм внедрения атомов Si также является благоприятным для формирования твердокислотного катализатора: БКЦ образуются на границах силикатных «островков», которые, как отмечается, являются более сильными по сравнению с теми, что формируются в результате одиночно расположенного кремния в решетке, внедренного по механизму замещения SM 2 [22]. Определено, что минимальное количество атомов кремния в силикатном «островке» составляет 5 атомов Si (5Si), также «островки» могут состоять из 8Si, 9Si, 11Si, 12Si и т.д. [21–23].

Как результат комбинации механизмов SM 2 и SM 3, решетка SAPO по своему химическому составу является неомогенной. Martens предложил модель, в которой выделяет силикоалюмофосфатные области ({SAPO} домены) и алюмосиликатные области ({SA} домены). В {SAPO} доменах атомы P заменены на атомы Si, ближайшими соседями которых являются атомы Al, а во второй координационной сфере такого атома Si находятся атомы P, в {SA} доменах атомы фосфора отсутствуют. В доменах {SAPO} кремний находится в координации Si(OAl)₄, а в {SA} доменах больший набор координаций атомов кремния, которые в общем виде можно представить как Si(OAl)_{4-n}(OSi)_n (n варьируется от 1 до 4) [24]. Однако при такой модели трудно определить в какую же область входят силикатные «островки» малого размера, такие как 5Si, рассматриваемые Sastre, Lewis и Catlow [21–23].

Преобладание того или иного механизма зависит от многих параметров, которые можно разделить на две ключевые группы: состав реакционной смеси и условия синтеза. Изменение в

условиях приготовления реакционной смеси или условий кристаллизации приводит к значительным изменениям кислотных свойств материала, что, в свою очередь, изменяет каталитические свойства силикоалюмофосфатов.

1.3 Изучение локального окружения атомов в структуре силикоалюмофосфатов

Как было упомянуто выше, формирование кремний замещенных алюмофосфатов является комплексным процессом и происходит посредством двух механизмов внедрения гетероатомов, а состав микропористых алюмофосфатов и, соответственно, кислотные и гидрофильные свойства получаемого силикоалюмофосфата зависят от вклада каждого механизма и концентрации кремния. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет устанавливать локальное окружение атомов Al, P и Si в силикоалюмофосфатах, определяя в том числе долю кремния, находящегося в составе генерирующих БКЦ конфигурациях. Исследование SAPO методом ЯМР применяют при решении ряда задач: изучение процесса кристаллизации [25–27], влияние типа предшественника кремния [28] и молекулярного темплата [29, 30] на распределение Si по решетке, изучение термической стабильности решетки [31]. Применение методики MAS (Magic-Angle Spinning) ЯМР спектроскопии дает сужение линий от диполь-дипольного взаимодействия, анизотропии магнитного экранирования и 1-го порядка ядерного квадрупольного взаимодействия. Методика основана на вращении образца под, так называемым, «магическим» углом $\theta = 54,74^\circ$ к направлению магнитного поля [32].

Так, вскоре после открытия семейства микропористых алюмофосфатов, их строение было изучено в том числе и методом MAS ЯМР [33]. Микропористые каналы алюмофосфатов заполнены органическими молекулами, темплатами, которые после синтеза удаляют прокаливанием на воздухе при высокой температуре. Гоергер и соавт. в работе [34] показали, что ^{31}P ЯМР спектры непрокаленных алюмофосфатов AlPO-5 и AlPO-11 состоят из одного сигнала при $-(29,6-31,8)$ м.д., соответствующего окружению атомов фосфора типа $\text{P}(\text{OAl})_4$. В свою очередь, Baggio и коллеги в работе [35] показали, что спектр ^{31}P MAS ЯМР непрокаленных образцов AlPO-11 состоял из сигнала с максимумом при $-31,8$ м.д. и плечом в районе $-(25-28)$ м.д., что указывает на наличие более, чем одного типа центров фосфора. Также слабо интенсивный сигнал при $-5,5$ м.д. авторы отнесли к дефектам структуры - терминальным атомам фосфора в координации $\text{P}(\text{OAl})_3\text{OH}$. Позже было определено, что сигналы при ок. -25 м.д. относятся к атомам фосфора в координации $\text{P}(\text{OAl})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ и $x = 4 - y$ [36–38]. В ряде работ можно найти спектры ^{31}P MAS ЯМР непрокаленных алюмофосфатов AlPO-41 (структурный тип AFO) с широким набором сигналов в диапазоне ок. $-(12-36)$ м.д. [39–41]. Сигналы были приписаны к различным кристаллографическим центрам и дефектам в структуре AFO. Похожий спектр наблюдался и для фазы AlPO-34 [42]. В спектрах ^{27}Al MAS ЯМР

непрокаленных алюмофосфатов AlPO-5 и AlPO-11 был обнаружен сигнал при 35,5 м.д., описывающий тетраэдрическую координацию атомов алюминия Al(OP)₄ [34, 35].

Однако при прокаливании от молекулярного темплата в ряде структур происходят изменения. Например, было обнаружено, что прокаленное молекулярное сито AlPO-11 (структурный тип AEL) подвергается обратимой «гидратации» с изменением симметрии кристаллической решетки (в данном контексте термин «гидратация» является прямым переводом из англоязычных публикаций, под которым подразумевается адсорбция молекул воды внутри микропористых каналов, влияющая на структурные особенности кристаллических решеток молекулярных сит) [34, 43, 44]. «Дегидратированная» решетка AEL изменяет свою симметрию с орторомбической гранецентрированной (пространственная группа Ima2, a = 13,54 Å, b = 18,51 Å, c = 8,37 Å) на примитивную орторомбическую (пространственная группа Pna2₁, a = 13,54 Å, b = 18,02 Å, c = 8,12 Å). При этом изменяется количество кристаллографически неэквивалентных атомов алюминия и фосфора в элементарной ячейке. Так, для прокаленного и «дегидратированного» образца на асимметричную единицу¹ приходится 3 атома P и 3 атома Al, в то время как в случае «гидратированной» структуры на асимметричную единицу приходится по 5 атомов P и Al. Подобные изменения структуры при «гидратации» известны и для других молекулярных сит: VPI-5, AlPO-8 [45], AlPO-14 [46], AlPO-18 [47], AlPO-34 [48, 49].

В случае «гидратации» (силико)алюмофосфатов наблюдались следующие изменения в спектрах ЯМР. Гоеррег и соавт. в своей работе [34] определили, что спектры ²⁷Al «гидратированных» молекулярных сит SAPO-5, SAPO-34 и SAPO-37 состояли из сигналов при ~ 40 м.д. и -(12–14) м.д., последний отнесен к атомам алюминия в октаэдрическом окружении типа Al(OP)₄(H₂O)₂, то есть имеет место дополнительная координация алюминия в тетраэдрическом окружении двумя молекулами воды. Для AlPO-11 и SAPO-11 исследователи наблюдали усложненный спектр: в области тетраэдрически координированного алюминия наблюдался набор сигналов с максимумами ок. 23,4 и 40 м.д., а также уширенный сигнал в диапазоне -(20–32) м.д., который был отнесен авторами к октаэдрической координации атомов алюминия. Похожий набор сигналов для «гидратированного» AlPO-11 был обнаружен и Barrie в [35]. В спектре ³¹P ЯМР авторы [35] наблюдали два хорошо разрешенных сигнала при -23,4 (координация типа P(OAl)_x(H₂O)_y) и -29,6 м.д. (координация типа P(OAl)₄); сигнал при -5,5 м.д., наблюдаемый в непрокаленном алюмофосфате, обнаружен не был. Khouzami и соавт. [43] обнаружили, что в спектре ³¹P «гидратированного» образца наблюдается 3 сигнала: в области -(21–23) м.д., более узкий сигнал при -23 м.д. (интенсивность сигнала увеличивается при кросс-

¹ асимметричная единица – минимальная часть молекулы, к которой можно применить преобразования симметрии такие, что кристалл переходит сам в себя

поляризации протонов), а также при -29 м.д. В случае прокаленного «дегидратированного» алюмофосфата спектр ^{31}P состоял из двух сигналов при -(26–28) м.д. и -(30–34) м.д. Сигнал при -(21–23) м.д. авторы относят к аморфному алюмофосфату, поскольку его интенсивность была тем выше, чем ниже кристалличность AlPO-11.

Но для некоторых типов SAPO «гидратация» структуры приводит не к изменениям симметрии, а к постепенной потере кристалличности. Так, Buchholz и соавт. в работе [50] определили методом РФА, что при длительном хранении силикоалюмофосфатов SAPO-37 и SAPO-34 (2 недели и 6 месяцев хранения, соответственно) в «гидратированном» виде происходит снижение кристалличности (уширение рефлексов дифрактограмм), а методом MAS ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si , ^1H было подробно изучено локальное окружение атомов решетки «гидратированных» образцов, а также *in situ* фиксировались изменения, происходящие при постепенной «гидратации» SAPO-34 и SAPO-37. В *in situ* ^{27}Al и ^1H MAS ЯМР экспериментах по исследованию изменений, происходящих с решеткой при постепенной адсорбции воды на указанных силикоалюмофосфатах, было определено, что «гидратация» обоих типов SAPO начинается с адсорбции молекул воды на брэнстедовских кислотных мостиковых OH-группах (Рисунок 4 а): в спектрах ^1H MAS ЯМР происходит значительное уменьшение интенсивности сигнала от групп $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$, сопровождающееся появлением широкого сигнала при 4,8 м.д., указывающего на присутствие молекул воды, взаимодействующих посредством водородных связей с OH-группой, а также образование ионов гидроксония (образование подобных ионов показано и в [51]). Вторая стадия «гидратации» начинается после адсорбции более трех молекул воды на одну мостиковую OH-группу (определено для SAPO-34), и приводит к координации воды атомами алюминия с образованием октаэдрически координированного алюминия (Рисунок 4 б), в результате чего в спектрах ^{27}Al MAS ЯМР появляется слабый сигнал при -13 м.д. в случае SAPO-34 и при -11 м.д. в случае SAPO-37. Для «гидратированного» SAPO-34 в указанной работе не наблюдались сигналы в спектре ^1H MAS ЯМР от дефектных групп Si-OH, что указывает на то, что адсорбция молекул воды на мостиковых OH-группах не приводит к разрыву связей типа $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$.

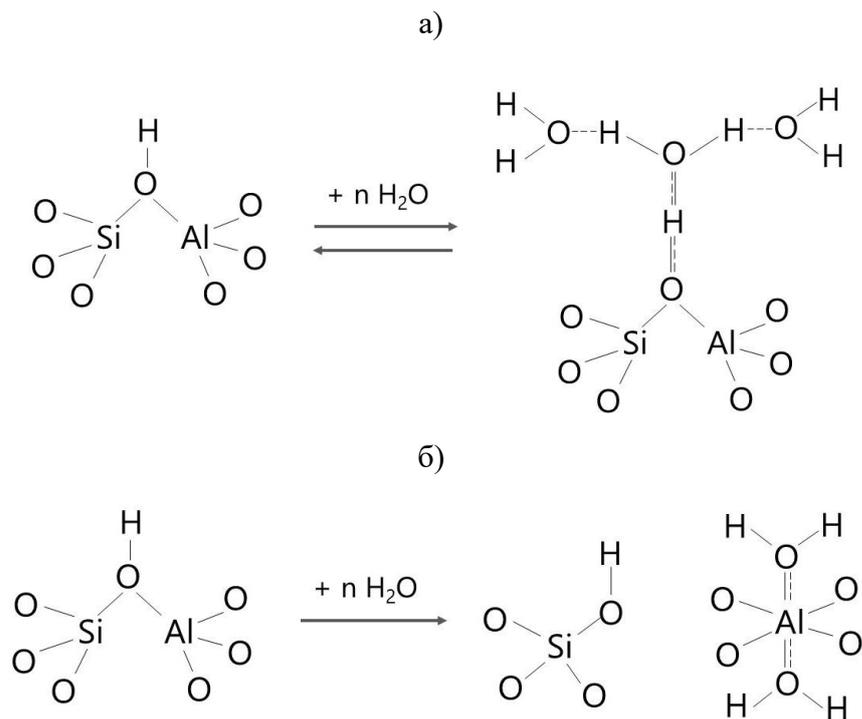


Рисунок 4 – Схема «гидратации» связи $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$.

Аналогичные эксперименты по исследованию изменений данных структур при десорбции молекул воды показали, что октаэдрическая координация атомов алюминия в SAPO-34 изменяется на исходную тетраэдрическую. Молекулы воды в данном случае слабо физисорбированы, и дальнейшая температурная обработка привела к удалению молекул воды с мостиковых OH-групп. Также в спектрах ^1H MAS ЯМР сигналов от групп типа $-\text{Si}-\text{OH}$ не наблюдалось, что означает отсутствие разрыва связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$; по результатам проведенных экспериментов авторами был сделан вывод, что решетка SAPO-34 взаимодействует с молекулами воды обратимо с восстановлением своей кристалличности.

В более ранней работе Briend и соавт. [52] показано, что длительная «гидратация» силикоалюмофосфатов SAPO-34 (до 2 лет), синтезированных с использованием морфолина (MOP) в качестве молекулярного темплата, приводит к разрушению микропористой структуры. В свою очередь, SAPO-34, полученные при использовании темплата ТЭАОН являются более стабильными и сохраняют до 80 % своей исходной кристалличности и 70 % пористости. Влияние молекулярного темплата на стабильность объясняется различным локальным окружением кремния в структуре: с ТЭАОН происходит образование преимущественно силикатных «островков», а MOP способствует более однородному распределению кремния по решетке (происходит образование большого количества участков $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$, подвергающихся гидролизу) [52].

Minchev и соавт. в работе [53] также продемонстрировали улучшенную стабильность кристаллических решеток SAPO-5 и SAPO-34 после цикла «гидратации»/«дегидратации» по сравнению с SAPO-37, чья кристалличность не восстанавливается после десорбции молекул воды.

Наибольшее количество сигналов наблюдается в спектре ^{29}Si MAS ЯМР. Количество сигналов обусловлено разной координацией атомов кремния, которую в общем виде можно выразить как $\text{Si}(\text{OSi})_x(\text{OAl})_y$ $x = 0, 1, 2, 3, 4$, $y = 4-x$. Из-за большого набора значений химических сдвигов (ХС) и низкого природного содержания изотопа ^{29}Si зачастую спектры уширены. В Таблице 1 представлены значения химических сдвигов для ^{29}Si силикоалюмофосфата SAPO-11 и их соотнесение с координацией атомов кремния в структуре. Диапазон ХС для некоторых координаций довольно широкий, также природа сигналов в районе $-(82-88)$ м.д. остается спорным вопросом и предполагается, что сигналы при ок. -85 м.д. соответствуют координациям, которые характерны для алюмосиликатных цеолитов, а именно: $\text{Si}(\text{OAl})_3\text{OH}$, $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$ [54–57].

Таблица 1 – Литературные данные о значениях химических сдвигов и соотнесении их с координацией атомов Si в спектрах ^{29}Si MAS ЯМР SAPO-11

Координация	Домен	Хим. сдвиг, м.д.	Источник
$\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ и/или $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$	-	-85	[56, 57]
$\text{Si}(\text{OAl})_4$	SA	-82	[58]
		-85	[57, 59]
		-86	[60–63]
		-87	[64]
		-88	[65]
$\text{Si}(\text{OAl})_4$	SAPO	-88	[66]
		-89	[28]
		-91	[56, 57, 60, 62–64, 67, 68]
			[58, 61, 69, 70]
		-90	[71]
		-(89-91)	[24]
$\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$	SA	-92	[59]
		-94	[64]
		-95	[61]
		-96	[58]

Продолжение Таблицы 1

Координация	Домен	Хим. сдвиг, м.д.	Источник
Si(OAl) ₃ (OSi)	SA	-97	[28, 56, 69–71, 57, 60, 62, 63, 65–68]
Si(OAl) ₂ (OSi) ₂	SA	-95	[59]
		-99	[61]
		-101	[58]
		-102	[28, 57, 60, 62–64, 67–70]
Si(OAl)(OSi) ₃	SA		[56, 65, 66, 71]
		-100	[59]
		-106	[28, 61]
		-107	[57, 60, 62–64, 67–70]
Si(OSi) ₄	SA		[56, 65, 66, 71]
		-108	[58]
		-110	[59, 60, 62, 63, 68]
		-112	[24, 28, 57, 61, 64–67, 69, 70]
		-(110-113)	[71]
	-113	[56]	
	-115	[58]	

1.4 Силикоалюмофосфаты структурных типов AEL и CHA

Топологии, или, другими словами, структурному типу AEL соответствует микропористый алюмофосфат AlPO-11 и его гетероатом замещенные аналоги, в том числе SAPO-11. Кристаллическая решетка SAPO-11 представляет собой структуру с одномерной системой микропористых эллиптических каналов с размером входных устьев микропор ок. 4 x 6,5 Å [3] (Рисунок 5 а). Одномерные каналы – это непересекающиеся каналы в структуре молекулярного сита. В зависимости от наличия пересечений каналов в трех измерениях различают также дву- и трехмерные системы каналов. Представителем структуры CHA в семействе алюмофосфатов является силикоалюмофосфат SAPO-34, существование же микропористого AlPO-34 является предметом дискуссий [11]. SAPO-34 – это молекулярное сито с трехмерной системой микропор, которые образованы малыми 8-членными кольцами из T-атомов (T = Al, P, Si), размер которых составляет ок. 3,8 x 3,8 Å [3] (Рисунок 5 б).

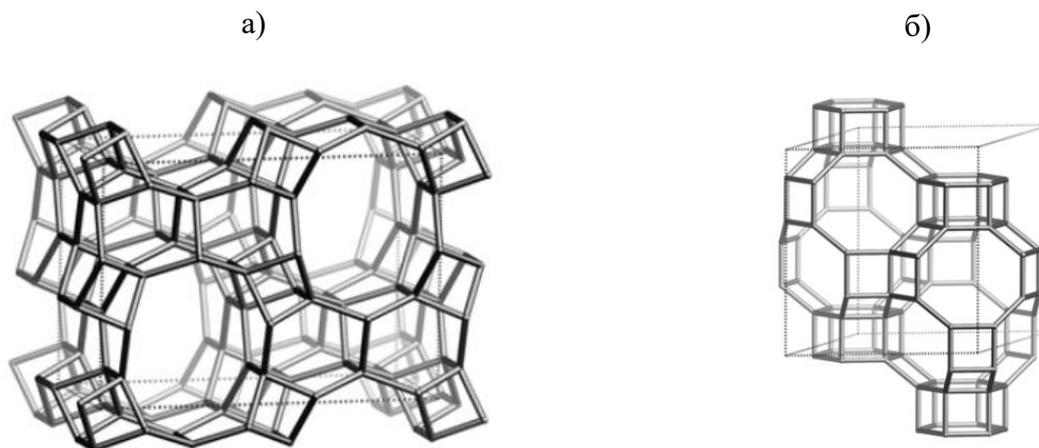


Рисунок 5 – Элементы кристаллической решетки структурного типа а) AEL, б) CHA.

Изображения взяты с сайта iza-structure.org.

1.5 Каталитические процессы, проводимые с использованием SAPO-11 и SAPO-34

Благодаря комбинации умеренной кислотности и одномерной системе пор среднего диаметра SAPO-11 проявил себя как один из ряда молекулярных сит, проявляющих высокую активность в процессе изомеризации парафинов нормального строения как компонентов топлив и масел [72]. Повышенное содержание разветвленных парафинов снижает температуры помутнения и замерзания фракций.

Согласно литературным данным, определено, что наиболее высокую активность в процессах гидроизомеризации парафинов нормального строения проявляют бифункциональные катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов. Бифункциональность катализаторов гидроизомеризации парафинов заключается в следующем: на металле платиновой группы протекает процесс дегидрирования-гидрирования углеводородов, а на цеолите протекает непосредственно процесс изомеризации.

Проводились исследования по изучению влияния структуры цеолита на процесс изомеризации. В работе [73] авторы исследовали процесс изомеризации н-октана на цеолите ZSM-5 с трехмерной системой микропор и цеолитах с одномерной системой микропор ZSM-22, ZSM-23. Активности катализаторов на основе данных цеолитов сравнивали с катализаторами на основе силикоалюмофосфатов, также отличающихся своей структурой: одномерные SAPO-11, SAPO-41 (с десятичленными кольцами – входными устьями микропор) и SAPO-5, SAPO-31 (с двенадцатичленными кольцами) и SAPO-34 с трехмерной системой микропор, образованных восьмичленными кольцами. Показано, что преимущественная изомеризация (по сравнению с крекингом) наблюдалась на одномерных молекулярных ситах со средним размером пор, таких

как SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, ZSM-22 и ZSM-23. Селективность изомеризации не зависела от кислотных свойств цеолитов, в то время как конверсия н-октана зависела от кислотности молекулярных сит. В 1993 году компания Chevron разработала процесс ISODEWAXING, первый катализатор которого был на основе силикоалюмофосфата SAPO-11 [74]. Активным компонентом, отвечающим за дегидрирование-гидрирование в процессе изомеризации в основном является Pt или Pd [75, 76], но изучаются также системы, содержащие, например, CoMo и NiW [77], NiMo [78].

Таким образом, до сих пор силикоалюмофосфат SAPO-11 является одним из активно исследуемых и используемых молекулярных сит в процессе изомеризации углеводородов нормального строения [69, 79]. Выше шла речь о бифункциональных катализаторах, с использованием которых проводят непосредственно изомеризацию парафинов, но помимо прямого процесса изомеризации, SAPO-11 используется как компонент катализатора, с использованием которого протекает ряд процессов. Среди таких сложных процессов можно выделить гидродеоксигенацию-изомеризацию [80, 81], процесс Фишера-Тропша с изомеризацией получаемых углеводородов [82, 83], декарбоксилирование карбоновых кислот [84], гидрирование CO₂ с получением изопарафинов [85], а также гидрооблагораживание нефти (или модельной смеси) [86]. Работ по гидрооблагораживанию нефтей с использованием SAPO-11 немного, поскольку данный процесс является нетрадиционным для SAPO-11 и для SAPO в целом. Во всех перечисленных процессах на SAPO-11 протекает также изомеризация, но использование подобных сложных систем позволяет улучшать получаемый продукт в системе «one pot».

В свою очередь, SAPO-34, обладающий меньшим размером входных устьев по сравнению с SAPO-11, и имеющий трехмерную систему каналов и полости определенного объема, используется в процессах превращений малых молекул. Наиболее широко данный силикоалюмофосфат используется в процессе превращения метанола в олефины (МТО) [87], или в похожих технологиях превращения метанола в пропилен [88] и диметилового эфира [89] в олефины. В продуктах процесса МТО всегда присутствует этилен и пропилен, механизм данного процесса сложен и является объектом детальных исследований и дискуссий [90]. Поскольку в МТО катализатором является непосредственно SAPO-34 (в отличие от гидроизомеризации, где активность и селективность катализатора является результатом комбинации свойств нанесенного металла и SAPO-11), то свойства катализатора зависят только от свойств получаемого силикоалюмофосфата, которые можно регулировать во время синтеза.

Последнее время SAPO-34 все более активно начинает исследоваться как компонент катализатора в процессе гидрирования CO₂ с получением ценных продуктов [91, 92]. Роль SAPO-34 в таких катализаторах заключается в превращении промежуточного продукта –

метанола – в олефины [93]. Также существуют исследования, посвященные использованию SAPO-34 в процессе превращения и других малых молекул, например, в процессе восстановления оксидов азота [94, 95]. В данном случае используются медь содержащие цеолитные материалы, в том числе и SAPO-34. Силикоалюмофосфат SAPO-34 также широко используется в качестве сорбента для адсорбционного преобразования и запасания теплоты [96, 97] и в газоразделении [98, 99].

В целом, можно отметить тренд на усложнение каталитических систем с участием силикоалюмофосфатов: катализатор становится многофункциональным с точки зрения количества процессов, которые протекают с использованием данных систем. При этом процессы, протекающие на SAPO (в данном обзоре SAPO-11 и SAPO-34), остаются теми же, в которых конкретный структурный тип проявил себя как один из наиболее активных катализаторов.

1.6 Влияние условий синтеза на физико-химические свойства SAPO

1.6.1 Состав реакционной смеси

На физико-химические свойства получаемых силикоалюмофосфатов напрямую влияют следующие параметры реакционной смеси: содержание SiO_2 , количество и тип растворителя, концентрация и тип молекулярного темплата, ПАВ и т. д. Органические компоненты реакционной среды изменяют значения поверхностной энергии граней, адсорбируясь на них и ингибируя дальнейший рост грани [100]. Органический темплат играет роль структурообразующего агента, который регулирует формирование той или иной структуры силикоалюмофосфата, но иногда бывает так, что определенная структура может образовываться при использовании разных темплатов, например, для получения структур с топологией AEL, к которой относится SAPO-11, используют не только ди-н-пропиламин [101], но и ди-изо-пропиламин [102], SAPO-34 получают с тетраэтиламмония гидроксидом (ТЭАОН) [103], с морфолином (МОР) [104], диэтиламином (ДЭА) [105] или пиперидином [106]. Использование темплатов – МОР, ТЭАОН, ДЭА, триэтиламин (ТЭА) – и их различных комбинаций позволило авторам работы [107] получить кристаллы SAPO-34, представляющие собой как одиночные кубические кристаллы, так и агрегаты, отличающиеся друг от друга формой и размером составляющих их кубических кристаллитов. В соответствии с изменением размеров кристаллов, изменялись и текстурные свойства SAPO-34. Кроме этого, использование двух темплатов, например, таких как ДЭА и ди-изо-пропилэтиламин (ДПЭА), позволило Zhao и коллегам [108] получить смешанный силикоалюмофосфат SAPO-18/SAPO-34, при этом, увеличение доли одного из темплатов увеличивало содержание соответствующего

структурного типа в материале, в результате чего изменялся размер и форма кристаллов: с увеличением соотношения темплатов ДЭА/ДПЭА кристаллы становились все меньше и тоньше, морфология изменялась от кубической, присущей SAPO-34, до формы квадратной пластины, соответствующей SAPO-18. Схожие изменения были отмечены и Wang с соавт. [109]: при увеличении содержания темплата ТЭАОН в системе фазовый состав изменялся от силикоалюмофосфата SAPO-18 до SAPO-34, проходя через смешанный силикоалюмофосфат SAPO-18/SAPO-34. Морфология кристаллов изменялась от пластинчатой до кубической. Так как пластинчатые кристаллы SAPO-18 по сравнению с кубическими кристаллами SAPO-34 меньше по размерам, то и их текстурные свойства (удельная площадь поверхности, общий объем пор и объем мезопор) превосходят по своим значениям кристаллы SAPO-34. В роли органической добавки могут служить молекулы темплата в случае его избыточного содержания, однако это не является самым экономически доступным подходом, более того, в основном слишком низкое или, наоборот, слишком высокое содержание темплата может приводить к образованию аморфной фазы [110], смеси микропористых сит [110–113] или к изменениям структуры силикоалюмофосфатов, в случае, если один и тот же темплат способен формировать несколько разных структурных типов [110, 112, 114]. Соответственно, в данном случае изменение структурного типа SAPO приводит к естественному изменению морфологии кристаллов, характерной для определенной топологии.

1.6.1.1 Растворители и органические добавки

Получает развитие родственный гидротермальному синтезу сольвотермальный метод, который проводится в среде какого-либо неводного растворителя, как правило, органического. В одних источниках сообщается о получении крупных кристаллов сольвотермальным методом [115], а другие говорят об обратном – использование неводной среды способствует уменьшению размеров кристаллов [100]; к тому же в литературе отмечают, что некоторые SAPO, например SAPO-56, получают только сольвотермальным методом [116]. Из-за ионной природы предшественников цеолитов благоприятными для успешной кристаллизации являются полярные органические растворители [117]. Применяют так же и аминотермальный метод синтеза силикоалюмофосфатов. При этом в смеси предшественников содержится небольшое количество воды, которая, необходима для кристаллизации SAPO [115]. Fan и соавторы [115] проводили синтез силикоалюмофосфатов аминотермальным методом, используя в качестве реакционной среды ТЭА или/и ДЭА с различным объемным отношением темплат/вода. Фазовый состав продукта зависел как от типа темплата, выполняющего также роль реакционной среды, так и от температуры, времени синтеза, а также от объемного соотношения темплат/вода. При слишком высоком содержании темплата (объемное соотношение

темплат/вода = 8) формирования какой-либо микропористой фазы не происходило. Морфология кристаллов опять же зависела от структурного типа силикоалюмофосфата, а размер кристаллов в пределах одной топологии почти не изменялся при варьировании значения объемного отношения темплат/вода. Эта же группа исследователей в другой работе [118] использовала более разнообразный список аминов: *n*-пропиламин, три-*n*-пропиламин, ди-изо-пропиламин (ДИПА), *n*-бутиламин, *N,N*-диметилбензиламин, 1,2-этилендиамин, *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), циклогексиламин и гексаметиленимин. Использование различных аминов привело к получению разных продуктов: SAPO-5, SAPO-34 и некоторой неизвестной фазы. В случае кристаллов SAPO-34 темплат ДИПА и ТМЭДА при прочих равных условиях синтеза (содержание остальных предшественников, температура 200 °С и длительность синтеза 12 ч) способствовали формированию кубических кристаллов разного размера: ~ 2 мкм и ~ 10 мкм соответственно. Стоит отметить, что проведение синтеза в течение сверх оптимального времени в таких условиях приводит к падению кристалличности образцов и уменьшению содержания кремния, что может быть результатом растворения кристаллов.

Кроме аминов, в сольвотермальном методе широко используются этиленгликоль (ЭГ) [119–122], триэтиленгликоль [123], глицерин [120], полиэтиленгликоль [124]. При использовании неводной среды длительность синтеза SAPO или AlPO увеличивается до 144 часов [125], 360 часов [126] и более [127]. Кристаллы SAPO-11, синтезированные по стандартной методике в водной среде, представляют собой крупные псевдосферические агрегаты, использование же неводной реакционной среды приводит к более кардинальным изменениям морфологии, чем в случае изменения условий кристаллизации (температура, время синтеза). В присутствии этиленгликоля Wen и коллеги [119] получили кристаллы SAPO-11, представляющие собой крупные (10 мкм) гексагональные частицы, которые были получены агрегацией плоских маленьких кристаллов толщиной около 50 нм. Sinha и Seelan [125] получили в среде ЭГ псевдосферические агрегаты, состоящие из 200 нм кристаллов, а в работе [126] Venkatathri синтезировал кристаллы SAPO-5, которые по форме представляли собой треугольные кристаллы с размерами 2 x 2 x 2 мкм в отличие от гексагональных кристаллов SAPO-5, которые получают в водной среде. Такой результат автор объяснил адсорбцией молекул ЭГ на гранях растущего кристалла. Синтезируя кристаллы порой причудливой морфологии, исследователям трудно описывать ее, применяя обычные геометрические термины («гексагональный», «кубический»), поэтому авторы позволяют себе придумывать термины, на первый взгляд непозволительные для научной области, но такие авторские термины способствуют лучшему восприятию и пониманию. Применяя полиэтиленгликоль (ПЭГ) как органическую добавку, которая ингибирует развитие определенных граней, Tian и коллеги [124] получили кристаллы структурного типа AF1 различной формы: гексагональные призмы

разной длины CrAlPO-5, а также в виде «шестилепесткового цветка» («flower-like») (форма кристаллов зависит от соотношения ПЭГ/H₂O) и «кивиподобные» агрегаты TiAlPO-5 («kiwi-fruit-like») – эллиптические агрегаты, состоящие из плотноупакованных тонких слоев. В данной работе авторы также объясняли результаты взаимодействием молекул ПЭГ с поверхностью кристалла: увеличение соотношения ПЭГ/H₂O ведет к большему ингибированию роста вдоль с-направления (взаимодействие молекул ПЭГ и грани (001) сильнее, чем с другими гранями), в результате вместо вытянутых получают сплюснутые гексагональные кристаллы CrAlPO-5, а при дальнейшем увеличении ПЭГ развитие грани (001) ингибировалось сильнее остальных граней, что привело к «цветочной» («flower-like») морфологии CrAlPO-5. Влияние ионов хрома на морфологию авторами не до конца изучено, но, как ими было отмечено, синтезировать кристаллы такой формы в отсутствие ионов хрома им не удалось. Внедрение ионов титана вместо ионов хрома привело к получению «кивиподобных» («kiwi-fruit-like») агрегатов TiAlPO-5. Авторы указывают на синергетический эффект ионов металла и молекул ПЭГ на изменение морфологии кристаллов структуры AFI. Помимо многоатомных спиртов для сольвотермального синтеза SAPO и AlPO используют и моноатомные спирты: этанол [100, 128, 129], н-пропанол [128], бутанол [60, 127], гексанол [127].

Wang и соавторы [128] синтезировали SAPO-11 в среде этанола с небольшим добавлением воды (около 9 мол. %) при 200 °C в течение 192 часов. Из данных, которые были предоставлены исследователями, видно, что морфология SAPO-11 представлена крупными пластинчатыми кристаллами. А использование пропанола привело к получению бесформенных агрегатов. С₃, С₆ спирты используются преимущественно в качестве со-растворителя с водой в синтезах с использованием ПАВ для создания дополнительной системы мезопор в SAPO: вода/пропанол = 40/3 (моль/моль) [61, 130], от 45/2 до 5/2 (моль/моль) [131], вода/гексанол = 40/4 (моль/моль) [62, 68, 132, 133]. Хотелось бы отметить, что в сольвотермальном синтезе как одноатомные спирты, так и полиолы, применяют при большом избытке темплата, по сравнению с традиционным гидротермальным методом [127, 134].

Для предсказания морфологии за счет адсорбции темплатных молекул на каких-либо гранях растущего кристалла используются вычислительные методы [135]. Кроме этого, теоретически изучены кинетические закономерности роста AlPO-21 в различных органических растворителях (протонных и апротонных) [136]. Известно, что скорость реакции изменяется при изменении полярности реакционной среды, которая связана с диэлектрической проницаемостью и показателем преломления вещества. Авторы рассчитали константы скорости роста AlPO-21 в чистых растворителях таких как этиленгликоль, моноэтиловый эфир этиленгликоля, 1,4-бутандиол, диэтиленгликоль, 1,4-диоксан и в их водных растворах при различных соотношениях органическое соединение/вода. Диэтиленгликоль и 1,4-диоксан

оказались худшими растворителями для кристаллизации: константа скорости в данных растворителях примерно в 300 и 200 раз меньше, чем в водной среде, тогда как для остальных соединений константа скорости меньше в 20–50 раз относительно водной среды.

1.6.1.2 Количество Si

Поскольку цеолиты и цеолитоподобные материалы используются в кислотно-катализируемых процессах, то кислотные свойства молекулярных сит являются одним из важнейших параметров для регулирования. Кислотным центром типа Бренстеда является протон, связанный с кислородом решетки как в составе мостикового $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$ элемента, так и в составе терминального Т-ОН (Т – атом каркаса) [137]. В алюмосиликатных цеолитах кислотность (концентрация кислотных центров и их сила) изменяется путем варьирования концентрации алюминия в структуре, или иначе $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ соотношения, чем больше концентрация алюминия, тем выше кислотность цеолита, а значения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$. В структурах же SAPO соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$.

В первом приближении кислотность центра Бренстеда может быть охарактеризована энергией депротонирования, определяемой как энергия, необходимая для отделения протона на бесконечное расстояние от образующегося аниона [137]. В эксперименте данная величина не может быть измерена, но существует несколько опосредованных наиболее распространенных методов измерения кислотных свойств молекулярных сит: ТПД NH_3 , ИК-спектроскопия гидроксильных групп и адсорбированных молекул-зондов, а также ^1H ЯМР.

Подбор цеолитных материалов, в том числе SAPO, с определенной кислотностью имеет большое значение для эффективности проводимых процессов. На этапе приготовления кислотность SAPO регулируется условиями синтеза и количеством вводимого кремния в решетку. Хотя модель образования кислотности силикоалюмофосфатов не проста и связь между количеством кислотных центров и содержанием кремния в SAPO не является однозначной, но зачастую, как и в случае алюмосиликатных цеолитов, варьирование $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси является одним из наиболее доступных способов влияния на кислотность силикоалюмофосфатов.

В случае SAPO-34 существует ряд исследований, посвященных изменению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси, и в некоторых приводится также анализ влияния состава на каталитическую активность катализатора в процессе превращения метанола в олефины (МТО).

Wilson и соавт. [138] синтезировали SAPO-34 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ и $0,4$ с тетраэтиламмония гидроксидом (ТЭАОН) в качестве темплата ($\text{TЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$) и показали, что снижение концентрации Si уменьшает образование пропана как побочного продукта в процессе МТО и увеличивает срок службы катализатора. Xing и коллеги [139] получили полые кристаллы

композита SAPO-34/SAPO-18 путем регулирования содержания кремния в реакционной смеси. Количество Si варьировалось в диапазоне $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1-0,5$, а молекулярным темплатом служила система состава 1,50 моль триэтиламина (ТЭА) и 0,4 моль диэтиламина (ДЭА) на 1 моль Al_2O_3 . Авторы пришли к выводу, что количество Si в данной системе влияет на фазовый состав продукта (СНА или СНА/АЕI) и морфологию кристаллов. Ghavipour и соавт. [140] исследовали, среди прочих параметров, влияние содержания Si на свойства кристаллов SAPO-34: соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьировалось от 0,1 до 0,6, темплатом являлся ТЭАОН в количестве $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; авторы отметили, что повышение содержания Si привело к увеличению концентрации сильных кислотных центров (КЦ) и снижению общей кислотности из-за уменьшения слабых и умеренных КЦ; также отмечено, что средний размер кристаллов увеличился, а площадь поверхности уменьшилась. Однако можно отметить, что SAPO-34, полученный из реакционной смеси с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3$, обладал лучшими характеристиками. Используя соотношение $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, Izadbakhsh и соавт. [141] получили SAPO-34 в более широком диапазоне исходного содержания Si: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,12-1,0$ (для контроля pH использовали HCl). Обнаружено, что катализаторы SAPO-34 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,26-0,44$ были более кристалличны, а также характеризовались более длительным сроком службы и меньшей скоростью дезактивации. В работе [142] Alam и его коллеги одновременно варьировали содержание ряда компонентов: Si, P и ТЭАОН, чтобы получить пластинчатые нанокристаллы SAPO-34. В случае изменения содержания Si с мольным составом реакционной смеси 1 Al_2O_3 : 4 ТЭАОН: 2 P_2O_5 : (0,4, 0,5, 0,6) SiO_2 : 100 H_2O авторы показали, что содержание Si не влияет на морфологию кристаллов, однако прочие свойства SAPO-34 такие как кристалличность, текстурные и кислотные свойства, и каталитическая активность в данной работе не исследовались.

Rahimi и соавт. [143] изучили влияние мольных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на свойства катализаторов SAPO-34, полученных с использованием смеси темплатов 1,5 моль морфолина (MOP) + 0,5 моль ТЭАОН. При $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 85$ соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьировалось от 0,1 до 0,6; определено, что площадь поверхности SAPO-34 увеличивалась по мере увеличения содержания Si, а средний размер кристаллов практически не изменялся. Количество кислотных центров рассчитано как относительная величина среди всех образцов, синтезированных в работе. Согласно этим данным, относительная кислотность выше для SAPO-34 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ среди трех катализаторов, полученных при одинаковом содержании воды в реакционной смеси. Говоря о каталитических свойствах в процессе МТО, авторы приходят к выводу, что при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 85$ увеличение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси привело к экстремальной зависимости селективности по легким олефинам от $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с прохождением через максимум. Аналогичная смесь темплатов (2,4 MOP + 0,24 ТЭАОН)

использовалась Xiao и соавт. [144] при исследовании влияния мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси на физико-химические свойства кристаллов SAPO-34, полученных при синтезе без растворителя (синтез методом «сухого геля»). Авторы варьировали исходное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне значений: от 0,2 до 1,0. На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ размер кристаллов SAPO-34 увеличивался; удельная площадь поверхности, объем пор и кислотность сначала увеличивались, а затем немного снижались. Dos Anjos и др. описали в работе [145] влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3, 0,6, 0,9$ и типа молекулярного темплата (MOP или ТЭА) на структурные свойства SAPO-34. Повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ реакционной смеси выше 0,6 способствовало увеличению доли мезопор в молекулярных ситах, независимо от используемого темплата.

В случае силикоалюмофосфата SAPO-11 число исследований с варьированием содержания кремния меньше. Alfonzo и соавт. в работе [146] изучали влияние ряда параметров на физико-химические свойства SAPO-11, в том числе проводили варьирование содержания кремния в диапазоне $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3, 0,6, 1,2$ (ДПА/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$). После прокаливания при 500°C образцы SAPO-11 с исходным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6, 1,2$ содержали помимо фазы AEL фазу кварца. Из чего авторы сделали предположение, что при столь высоких значениях концентрации кремния последний выходит из силикатных «островков» в решетке SAPO-11 и образует наиболее стабильную фазу SiO_2 . Yang и соавт. в работе [147] получили 2 линейки носителей SAPO-11 с исходными значениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2, 0,4, 0,6$, отличающихся типом используемого молекулярного темплата при синтезе. Интересно, что полученные носители не отличались по фазовому составу и представляли собой только фазу AEL с близкими текстурными свойствами. Кислотность образцов SAPO-11, полученных с использованием ДПА как молекулярного темплата и при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ и $0,6$, практически одинакова. Силикоалюмофосфаты, полученные с дибутиламином, обладали бóльшей концентрацией кислотных центров. Все Pd/(SAPO-11) катализаторы были испытаны в изомеризации n-декана. Наибольший общий выход изомеров декана был получен с использованием SAPO-11, полученного с дибутиламином и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (с умеренной концентрацией кислотных центров среди всех полученных SAPO-11). Chen и коллеги [70] синтезировали в широком диапазоне концентраций кремния ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1, 0,2, 0,4, 0,8$) силикоалюмофосфаты SAPO-11, на основе которых получили ряд катализаторов Pt/(SAPO-11). В данном исследовании по мере увеличения загрузки Si уменьшалась удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ (от 194 до $129 \text{ м}^2/\text{г}$) и увеличивалась суммарная концентрация кислотных центров, определенная методом ТПД NH_3 , от 472 до $658 \text{ мкмоль}/\text{г}$, при этом максимальное значение было для SAPO-11 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$. Однако, максимальный выход изомеров $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ был получен на

катализаторе Pt/(SAPO-11) с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$. Но стоит отметить, что активность катализатора изомеризации зависит не только от свойств кислотного компонента, но и от гидрирующего (в частности, от дисперсности активного компонента). Высокое содержание кремния при синтезе SAPO-11 было использовано и в работе Blasco [65] ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1-1,5$). При увеличении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдался такой же тренд на уменьшение удельной площади поверхности $S_{\text{вст}}$ (от 194 до 129 $\text{м}^2/\text{г}$) и небольшое уменьшение концентрации БКЦ, измеренных ИК-спектроскопией адсорбированного пиридина, в случае традиционного синтеза (без использования ПАВ).

Также можно встретить работы, в которых кислотными свойствами силикоалюмофосфатов стараются управлять путем контролирования распределения кремния по решетке SAPO, а не за счет увеличения его содержания [65, 111, 148], в частности, акцент делается на создание структур с одиночно расположенными атомами кремния, хотя существуют исследования, в которых показано, что кислотность протонов, расположенных на границе силикатных «островков» выше, чем протонов при изолированных атомах кремния [22, 149].

На основании приведенного обзора можно заключить, что SAPO-34 с умеренным содержанием кремния (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в диапазоне 0,15–0,35) обладает лучшей кристалличностью, каталитической активностью и стабильностью. Однако данный диапазон оптимального состава довольно широкий, что может быть результатом неоднородности реакционной смеси при приготовлении катализаторов SAPO-34 и невоспроизводимости их свойств. В случае приготовления SAPO-11, использование соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,6$ может приводить к образованию примесных непористых фаз, либо просто нецелесообразно с точки зрения физико-химических свойств (текстурные параметры ухудшаются, кислотные не изменяются). Однако при приготовлении бифункционального катализатора Me/(SAPO-11), где Me = Pt, Pd, стоит комплексно рассматривать свойства катализатора, включая активный компонент.

1.6.2 Способ приготовления реакционной смеси

Гидротермальному синтезу предшествует стадия приготовления реакционной смеси, в большинстве случаев с использованием перемешивающих устройств. В ряде работ предлагаются альтернативные способы приготовления реакционной смеси, например, с использованием ультразвуковой (УЗ) обработки смеси для гомогенизации ее компонентов на микроуровне.

Отмечают, что на такие ключевые явления, как массоперенос предшественников, зародышеобразование, а также кристаллизация, может оказывать существенное влияние ультразвуковая обработка реакционной смеси [150]. Ультразвуковая волна, проходя через

суспензию, способствует лучшему перемешиванию веществ, ускоряя массоперенос [150, 151]. Образуется продольная волна, которая приводит к смещениям слоев жидкости: в одной точке пространства слои сжимаются, а в другой – расширяются, в результате, в различных областях системы образуется разное давление, и в той области, которая является более разреженной, образуется пустое пространство – пузырь [151], который лопается при очередном смещении слоев, генерируя ударные волны [151], способствующие вышеперечисленным благоприятным эффектам для кристаллизации цеолитов. Рассматривают несколько предположений, как именно ультразвуковые волны влияют на процесс кристаллизации. В целом, все предположения связаны с локальным увеличением пересыщения, приводящим к скорому зародышеобразованию: увеличение пересыщения за счет охлаждения при расширении пузырей; за счет образования высоких локальных давлений; за счет концентрирования растворенного вещества вследствие перехода растворителя в газовую фазу в виде пузырей; и, наконец, за счет создания градиентов давления возле пузыря, которые отделяют растворитель и кристаллизующееся вещество [152].

Авторы работы [153] использовали ультразвуковую обработку реакционной смеси предшественников и последующую ГТО в течение 1,5 часов при 200 °С с целью исследования влияния УЗ на свойства кристаллов SAPO-34. Один из образцов подвергался только УЗ обработке без последующей ГТО, второй образец получен с предварительной обработкой суспензии УЗ перед ГТО, а для последнего была проведена УЗ обработка уже после ГТО. В результате проведенных экспериментов авторы работы определили, что только ультразвуковой обработки без ГТО недостаточно для получения SAPO-34, предварительно проведенная ультразвуковая обработка перед гидротермальным синтезом способствовала получению чистой фазы SAPO-34, а последний вариант синтеза привел к получению смеси SAPO-34 и аморфного вещества. Авторы работы [154], получая также кристаллы SAPO-34, подвергали суспензию предшественников УЗ воздействию до гидротермального синтеза, отмечая ускоренную кристаллизацию, повышенную кристалличность образца, а также уменьшенный размер кристаллов, но морфология кристаллов SAPO-34 как в случае применения УЗ, так и без него, была кубической. Эффект применения ультразвука при кристаллизации цеолитоподобных материалов может быть различным в зависимости от режима УЗ облучения: длительность и температура, при которой происходит обработка, интенсивность облучения и диаметра сонотрода. В работе [155] исследовалось влияние этих параметров на свойства кристаллов силикоалюмофосфата SAPO-34. Повышение интенсивности облучения с 48 до 300 Вт/см² приводит к увеличению кристалличности SAPO-34 и изменению морфологии кристаллов от сферических агрегатов размером 1-2 мкм, состоящих из кубических наночастиц (100-150 нм), до хорошо различимых малых сферических частиц размером 50-100 нм. Уменьшение диаметра

сонотрода с 14 до 3 мм привело к резкому снижению кристалличности образцов, при этом размер частиц и морфология почти не изменялись, так как использовались сонотроды с их максимальными значениями интенсивности. Увеличение длительности УЗ обработки от 5 до 15 и 30 минут привело к увеличению интенсивности дифракционных рефлексов, что говорит о повышении кристалличности полученных образцов SAPO-34, однако форма и размер кристаллов менялись незначительно при изменении времени обработки с 15 до 30 минут. Авторы объясняют это тем, что зародышеобразование происходит до тех пор, пока пересыщение в системе не станет слишком низким для процесса образования ядер, и длительная УЗ обработка не приводит к дальнейшему зародышеобразованию, если пересыщение в системе уже слишком мало. Считается, что увеличение температуры способствует появлению кавитационных пузырьков [156] и, как следствие, быстрому зародышеобразованию и образованию частиц меньшего размера. Обработка ультразвуком при температуре 20, 30, 40, 50 °С привела к получению кристаллов SAPO-34 с разными свойствами: до 40 °С кристалличность образцов возрастает, морфология и размер кристаллов изменяются от сферических агрегатов, состоящих из кубических частиц, до малых сферических частиц размером около 200 нм. Температурный переход от 40 к 50 °С не дал никаких значительных изменений в морфологии и размере частиц, однако дифракционные пики стали шире, а их интенсивность – ниже [155]. Таким образом, ультразвуковое излучение влияет на кристаллизацию силикоалюмофосфатов: способствует быстрой кристаллизации, уменьшению размера кристаллов. Особенно благоприятна УЗ обработка перед гидротермальным синтезом. Кроме этого, любое изменение параметров УЗ обработки (интенсивность излучения, длительность, температура) влияет на эффективность проводимой процедуры УЗ воздействия на суспензию предшественников. Однако, теоретическое обоснование действия УЗ на быструю кристаллизацию и предположения, выдвинутые из практических расчетов, расходятся, что говорит о том, что вопрос о физикохимии кристаллизации при использовании УЗ остается открытым.

1.7 Заключение к литературному обзору

Микропористые гетероатом замещенные алюмофосфаты, в частности, силикоалюмофосфаты, будучи еще малоизученными материалами, представляют огромный интерес как для фундаментальных исследований в области цеолитной науки, так и для решения прикладных задач, актуальных на сегодняшний день. Принимая во внимание различия в условиях формирования SAPO и алюмосиликатных цеолитов и природы SAPO в целом, комплексность образования кислотных центров в силикоалюмофосфатах, разнообразие морфологий внутри одной топологии в зависимости от условий кристаллизации и состава

реакционной смеси, исследование микропористых замещенных алюмофосфатов представляется крайне широкой областью.

С научной точки зрения большой интерес вызывает изменение среды кристаллизации микропористых сит, поскольку, как было обозначено в литературном обзоре, тип среды кристаллизации влияет на физико-химические свойства замещенных алюмофосфатов. С другой стороны, также имеется задача разработки методик по приготовлению эффективных катализаторов на основе SAPO, которые могут быть адаптированы для предприятий, ориентированных на синтез цеолитных катализаторов. Данное влечет за собой необходимость изучения способов приготовления цеолитных материалов, которые позволят получать активные и стабильные цеолитные материалы по упрощенным методикам.

Глава 2. Методики экспериментов

2.1 Материалы и реактивы

Дипропиламин (ДПА, 99 %, Acros Organic), тетраэтиламмония гидроксид (ТЭАОН, 25 % раствор, Sigma Aldrich), изопропилат алюминия (АИП, 99 %, Sigma Aldrich), гидратированные оксиды алюминия (ООО "Промкатализ", ТН-80 Sasol, ИСХЗК), ортофосфорная кислота (85 %, ООО "ТК СПЕКТР-ХИМ", ч.д.а.), этиловый спирт (EtOH, Кемеровский фармацевтический завод, 95 %), пирогенный SiO₂ (Sigma Aldrich, 99,9 %), белая сажа SiO₂ (90 % SiO₂, Росил-175, марка Б, АО "БСК"), SiO₂, содержащий кремний, обогащенный изотопом ²⁹Si (²⁹SiO₂, чистота 99,987 %; содержание изотопов: ²⁸Si – 17,91 %, ²⁹Si – 80,17 %, ³⁰Si – 1,92 %, АО "ПО "Электрохимический завод").

2.2 Процедуры синтеза

2.2.1 Проведение лабораторных синтезов SAPO-11

Синтез (силико)алюмофосфатов AlPO-11 и SAPO-11 проводили в гидротермальных условиях в металлических автоклавах с тефлоновыми вставками. Традиционный метод синтеза подразумевает под собой ГТО при температуре 200 °С в течение 24 часов. Полученный продукт промывали до нейтрального pH промывных вод, сушили при температуре 100–110 °С и прокачивали на воздухе при 650 °С со скоростью нагрева 3 °С/мин.

Приготовление (силико)алюмофосфатов проводили с варьированием условий синтеза (температура, время синтеза), способов приготовления реакционной смеси, а также содержания некоторых компонентов, составляющих суспензию предшественников. Исходное мольное соотношение компонентов выражается следующим в виде: 1 Al₂O₃: 1 P₂O₅: (0-0,3) SiO₂: (0,7-1) ДПА: x H₂O: y EtOH, где x = 7, 10, 25, 50 и y = 60, 30, 25, 0. Суспензию предшественников подготавливали двумя принципиально разными методами: смешивание предшественников на магнитной мешалке (MagM) и смешивание с помощью верхнеприводной мешалки (BM) с одновременной обработкой ультразвуком в УЗ-ванне (частота ультразвука 35 кГц). Температуру воды в УЗ-ванне поддерживали до значения не выше 32 °С.

Процедуры получения реакционных смесей были следующими:

К АИП добавляли раствор H₃PO₄ в дистиллированной воде и/или этаноле согласно мольным соотношениям, реагенты перемешивали в течение 1 часа, далее добавляли SiO₂ и ДПА, после этого полученную смесь перемешивали еще 1 час (в некоторых случаях время перемешивания АИП и раствора фосфорной кислоты составляло 24 часа). Полученную суспензию переносили в тефлоновый стакан, который помещали в автоклав. Автоклав плотно

закрывали и помещали в термошкаф. Температуру и длительность синтеза варьировали. После окончания синтеза автоклав вынимали из термошкафа, охлаждали проточной водой или естественным путем (если это первая стадия двухстадийного метода гидротермальной\сольвотермальной обработки). Полученный твердый продукт отделяли от маточного раствора и промывали с помощью серии процедур центрифугирования-диспергирования в дистиллированной воде. После чего полученный продукт сушили при температуре 100 °С и прокаливали на воздухе при 650 °С в течение 6 часов со скоростью нагрева 3 °С/мин.

Двухстадийный метод синтеза SAPO-11 в данной работе подразумевает под собой последовательную гидротермальную\сольвотермальную обработку сначала при 200 °С с последующим охлаждением автоклава и затем выдерживанием при 120 °С.

SAPO-11, обогащенный изотопом ^{29}Si , был получен гидротермальным методом при 200 °С за 24 часа с исходным составом реакционной смеси 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,1 SiO_2 : 1 ДПА: 50 H_2O . Промытый от маточного раствора порошок сушился и порционно прокаливался при температуре 500–900 °С со скоростью нагрева 3 °С/мин и выдержкой при заданной температуре 6 часов.

Образцы, полученные с использованием АИП (А) и бемита (В), были промаркированы следующим образом:

- непрокаленный SAPO-11: $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$; $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$;
- прокаленный при $T = 500$ °С: $^{29}\text{SAPO-A-500}$; $^{29}\text{SAPO-B-500}$;
- прокаленный при $T = 650$ °С: $^{29}\text{SAPO-A-650}$; $^{29}\text{SAPO-B-650}$;
- прокаленный при $T = 900$ °С: $^{29}\text{SAPO-A-900}$; $^{29}\text{SAPO-B-900}$.

Методика приготовления промежуточной реакционной смеси

Для изучения продуктов взаимодействия предшественников алюминия и фосфора при разном способе и длительности их перемешивания получен ряд промежуточных продуктов без последующей ГТО.

К АИП добавляли раствор H_3PO_4 в дистиллированной воде согласно мольному соотношению, смесь перемешивалась на магнитной мешалке 2, 4, 6 и 24 часа с одинаковой скоростью перемешивания. При смешении компонентов с помощью верхнеприводной мешалки с использованием УЗ обработки скорость перемешивания составляла 450 об/мин, а длительность перемешивания составила 1 час. Спустя определенное время (1, 2, 4, 6, 24 часа) полученная суспензия центрифугировалась, после чего измерялся рН декантата, а твердый остаток сушился, а затем анализировался методом рентгеновской дифракции.

2.2.2 Проведение лабораторных синтезов SAPO-34

Силикоалюмофосфаты SAPO-34 были синтезированы магистрантом китайско-русского института НГУ Чжичао Юй под руководством И. А. Шаманаевой в двух основных сериях, отличающихся составом реакционной смеси.

Серия 1. Образцы SAPO-34 серии 1 были получены из реакционной смеси состава: $x \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 3 \text{ ТЭАОН} : 150 \text{ H}_2\text{O}$, где $x = 0,2 - 0,8$. Реакционную смесь готовили двумя способами перемешивания: способ 1 представляет собой обычное перемешивание с помощью магнитной мешалки; способ 2 представляет собой смешивание предшественников с помощью верхнеприводной мешалки и одновременную обработку ультразвуком (УЗ, 40 кГц) в ультразвуковой ванне. К SiO_2 добавляли водный раствор ТЭАОН, спустя 20 минут перемешивания добавляли АИП с последующим добавлением ортофосфорной кислоты. Готовую суспензию перемешивали в течение еще 20 минут. Полученные смеси предшественников подвергались ГТО при 200°C в течение 48 часов. После синтеза образцы промывались дистиллированной водой до нейтрального значения pH, высушивались при 110°C и прокаливались при 650°C в течение 6 часов (скорость нагрева $3^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Образцы SAPO-34, полученные с помощью способа 1, обозначены как SAPO-34-x, а образцы, полученные с помощью способа 2, обозначены как УЗ-SAPO-34-x, где $x = 0,2 - 0,8$ относится к исходному мольному соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси.

Серия 2. Реакционная смесь мольного состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,6 \text{ SiO}_2 : y \text{ ТЭАОН} : 76 \text{ H}_2\text{O}$, где $y = 1-3$, была приготовлена аналогично способу 2, описанному выше. Условия гидротермальной и пост синтетической обработки аналогичны Серии 1. Полученные образцы силикоалюмофосфатов SAPO-34 обозначены как SAPO-34-yT, где $y = 1, 2, 3$ относится к соотношению $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси.

2.2.3 Масштабирование синтеза SAPO-11

Масштабирование синтеза силикоалюмофосфата SAPO-11 с исходным содержанием кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ проводилось в автоклаве с перемешиванием объемом 10 л на экспериментальной площадке ООО «ИХТЦ».

Реакционная смесь для синтеза SAPO-11 с исходным содержанием кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ (здесь и далее образец SAPO-11-1M) получена с использованием следующего мольного соотношением компонентов в оксидной форме $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,1 \text{ SiO}_2 : (0,9-1,5) \text{ ДПА} : 50 \text{ H}_2\text{O}$. Массы всех необходимых предшественников были взяты из расчета получения ~ 1 кг SAPO-11.

Также проведен синтез SAPO-11 с исходным содержанием кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$, для которого аналогичным образом была приготовлена смесь предшественников (из расчета получения ~1,2 кг SAPO-11) с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ (здесь и далее образец SAPO-11–5M). Гидротермальная обработка проводилась в автоклаве с перемешиванием Parr Instruments объемом 2 л в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН с пятикратным воспроизведением².

Полученные продукты промывались от маточного раствора, сушились и прокаливались при 650 °C со скоростью нагрева 3 °C/мин и выдержкой при заданной температуре в течение 6 часов.

2.2.4 Получение катализаторов, содержащих SAPO-11

Получение катализаторов третьей стадии ГНО

Катализаторы третьей стадии гидропереработки мазута (ГПМ) и гидропереработки гудрона (ГПГ) были получены м.н.с. Е. Е. Воробьевой по методикам, описанным в [157]. Мезо-макропористый SAPO-11 содержащий носитель получали путем замешивания предшественника оксида алюминия с азотной кислотой и этиленгликолем с последующим добавлением 30 вес.% (относительно массы AlOOH) коммерческого темплата (акриловая грунтовка) для создания системы макропор и 15 вес.% SAPO-11, который был наработан в лабораторных автоклавах. Далее пасту экструдировали, полученные цилиндрические экструдаты размером 3*5 мм сушили при комнатной температуре и затем прокаливали при 700 °C. Для приготовления катализатора гранулы носителя предварительно сушили в термошкафу при 150 °C для удаления сорбированной воды, затем носитель вакуумировали при 50 °C в течение 30 минут, далее наносили активный компонент (предшественники Co, Ni, Mo) и оставляли на 30 минут до появления равномерной окраски. Гранулы сушили при комнатной температуре, а затем при 120 °C в течение 5 часов.

Катализатор третьей стадии ГПГ был приготовлен аналогичным образом за исключением того, что вместо коммерческого латекса использовался порошок полистирольных микросфер, полученный в лаборатории, а SAPO-11 являлся продуктом масштабирования лабораторного синтеза (образец SAPO-11–1M).

² Автор благодарит к.х.н. М. В. Парфенова за помощь в проведении синтезов

2.3 Методы исследования силикоалюмофосфатов

2.3.1 Общие методы исследования силикоалюмофосфатов

Все проведенные исследования проводились сотрудниками ИК СО РАН. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводила инженер Н. А. Алексеева. Дифрактограммы исследуемых образцов снимались на рентгеновском дифрактометре ARLX"TRA (Швейцария) с Cu-K α излучением в интервале углов 5° – 40° (2 θ), шаг – 0,02, время – 4°/мин, детектор - Mgthen2 R10 (Dektris, Швейцария).

Морфологию и размер полученных кристаллов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 15–20 кВ. Изображения СЭМ получены инженером Н. А. Рудиной.

Изотермы сорбции азота при -196 °С получены к.х.н., м.н.с. А. А. Леоновой на приборе QuadraSorb SI. Предварительно образцы дегазировали при 300 °С в течение 3 часов. Расчет удельной площади поверхности проводили на основании уравнений Brunauer-Emmett-Teller (БЕТ), объема микропор - с использованием t-метода, распределение мезопор по размерам построено по методу Barrett-Joyner-Halenda (БЖН).

Объемный элементный состав силикоалюмофосфатов определялся инженерами Н. П. Яцко и Л. А. Сергеевой с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer). Предварительно образцы подвергали кислотному растворению в смеси HNO₃ и HF в микроволновой системе MARS 6 при нагревании (20 мин при 180°С и 20 мин при 200°С)

К.х.н., с.н.с. А. И. Лыиковым проведены измерения удельной кислотности образцов методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃) с использованием лабораторного стенда, оборудованного масс-спектрометром RGA100 (Stanford Research System) в качестве датчика. Для проведения анализа навеску образца 0,2-1 г помещали в реактор и подвергали тренировке при 600 °С, после чего образец охлаждался в токе гелия до 95-100 °С и насыщался аммиаком в смеси с гелием (33 об.% NH₃) при постоянном потоке 90 мл/мин в течение 30 минут (насыщение определяли по выходу концентрации аммиака на стационар по масс-спектрометру). Слабо связанный аммиак удаляли продувкой в потоке гелия в течение 30 минут. Далее производился линейный нагрев образца до 600 °С со скоростью 10 °С /мин и с помощью масс-спектрометра регистрировался сигнал десорбированного аммиака. Силу кислотных центров оценивали по температуре десорбции, отвечающей максимуму, а концентрация кислотных центров определялась по интегральной интенсивности сигнала от десорбированного при данной температуре аммиака.

РФЭС ряда образцов SAPO-11 проводил к.х.н., м.н.с. И. А. Четырин. Съемка образцов проводилась на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием немонахроматизированного излучения MgK_{α} ($h\nu=1253,6$ эВ). Были записаны и проанализированы регионы Al2p, Si2p, P2p, C1s и O1s. Для учета эффекта подзарядки поверхности образцов, под действием рентгеновского излучения, была проведена калибровка по положению линии C1s ($E_{св.}=284,8$ эВ). Погрешность в определении значений энергии связи составила 0,1 эВ. Интенсивности всех линий предварительно были нормированы на соответствующие значения атомного фактора чувствительности (ASF).

Определение доли частиц разной морфологии в образцах SAPO-34 проведено с использованием методов глубокого машинного обучения. Изображения СЭМ загружались в программное обеспечение LabelMe [158] для задания искомым типов частиц, после чего сформированные файлы загружались на сервер ParticlesNN в мессенджер Telegram (https://t.me/nanoparticles_nsk) [159, 160]. После распознавания нейросетью частиц заданного типа при необходимости проводилась корректировка (уточнение контуров). После чего производился вывод информации о количестве частиц каждого типа и их площади в пикселях (статистическая обработка).

2.3.2 Исследование SAPO-11 методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al , ^{31}P , ^{29}Si

Запись спектров ЯМР и их разложение проводились магистрантом ФФ НГУ Н. Е. Черепановой и аспирантом ФФ НГУ, м.н.с. ИК СО РАН И. В. Яковлевым под руководством д.х.н., в.н.с О. Б. Лапиной.

^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР спектры образцов SAPO-11 получены в магнитном поле 9,4 Тл на спектрометре Bruker Avance-400.

^{27}Al MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 были получены при использовании датчика 2,5 mm H/X MAS Bruker, частота вращения которого была равна 15 кГц. ^{27}Al MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 записаны при использовании одноимпульсной последовательности с коротким $\pi/8$ импульсом, длина которого составила 0,5 мкс. Задержка между последовательностями составила 1 с, количество накоплений $NS = 1024$. ^{27}Al MAS ЯМР спектры получены при комнатной температуре, в качестве эталона использовали $Al[H_2O]_6^{3+}$, рабочая частота для ^{27}Al равна 104,3 МГц.

^{27}Al 3QMAS (triple-quantum MAS with zero-quantum filter, трех-импульсная последовательность, третий селективный импульс служит фильтром спутниковых переходов, пропуская только центральный) эксперимент проведен при использовании датчика 4 mm H/X MAS Bruker, на частоте вращения 12 кГц, при использовании РЧ-импульсов 3Q-возбуждения и конверсии длительностью 1,5 и 4,8 мкс, соответственно. ^{27}Al 3QMAS ЯМР спектр получен при

комнатной температуре, в качестве эталона использовали 0,1 М раствор $\text{Al}[\text{H}_2\text{O}]_6^{+3}$, рабочая частота для ^{27}Al равна 104,3 МГц в поле 9,4 Тл.

Истинное изотропное значение химического сдвига (ХС) δ_{iso} и константа P_Q , включающая связь квадрупольной константы и параметра асимметрии ядра ^{27}Al , были определены по следующим выражениям:

$$\delta_{iso} = \left\langle \frac{17\delta_1 + 10\delta_2}{27} \right\rangle \quad (1)$$

$$P_Q = \left\langle \frac{\nu_0 \sqrt{-\delta_{qis}}}{\sqrt{6000}} \right\rangle \quad (2)$$

Где δ_1 δ_2 – положение сигнала в спектре 3QMAS;

ν_0 – Ларморовская частота, МГц;

δ_{qis} – Наведенный квадрупольный сдвиг, м.д.

δ_{qis} определяется следующим образом для ядра ^{27}Al :

$$\delta_{qis} = -\frac{17 * (\delta_1 - \delta_2)}{27} \quad (3)$$

^{31}P MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 были получены при использовании датчика 2.5 mm H/X MAS Bruker, частота вращения которого была равна 15 кГц. ^{31}P MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 записаны при использовании последовательности Hahn-echo $\pi/2$ - τ - π импульсов, где продолжительность $\pi/2$ импульса 2,4 мкс, задержка $d1 = 5$ с, количество накоплений $NS = 128$. ^{31}P MAS ЯМР спектры получены при комнатной температуре, в качестве эталона использовали 85 % водный раствор ортофосфорной кислоты, рабочая частота для ^{31}P равна 161,9 МГц.

^{29}Si MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 были получены при использовании датчика 7 mm MAS Bruker, частота вращения которого была равна 5 кГц. ^{29}Si MAS ЯМР спектры получены при комнатной температуре, в качестве эталона использовали тетраметилсилан, рабочая частота для ^{29}Si равна 79,5 МГц. Моделирование ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР спектров выполнено при использовании программы Dmfit.

^1H - ^{29}Si CP MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 были получены при использовании датчика 7 mm H/P MAS Bruker, частота вращения которого была равна 5 кГц. ^1H { ^{29}Si } CP MAS ЯМР спектры образцов SAPO-11 записаны при следующих условиях: длина импульса протона равна 6 мкс, время контакта и задержка между накоплениями равны 5 мс и 5 с, количество накоплений $NS = 8000$ – 10000 . ^1H - ^{29}Si CP MAS ЯМР спектры получены при комнатной

температуре, в качестве эталона использовали тетраметилсилан, рабочая частота для ^{29}Si равна 79,5 МГц в поле 9,4 Тл, рабочая частота для ^1H равна 400,13 МГц в поле 9,4 Тл.

2.3.3 Исследование размещения атомов кремния в структуре SAPO-11 адсорбционным методом

Для ряда образцов SAPO-11 (AlPO-11) изотермы адсорбции N_2 и H_2 при 77 К в широком интервале давлений от 1 Па до 100 кПа были измерены к.ф.-м.н. И. В. Греневым на автоматизированной установке объемного типа DigiSorb-2600 (“Micromeritics”, USA). Для устранения влияния возможной невоспроизводимости текстурных параметров образцов изотермы сорбции N_2 и H_2 измеряли на одной навеске. Образцы предварительно подвергали термовакуумной обработке при 350 °С и остаточном давлении 10^{-2} Па в течение 6 часов для удаления всех ранее адсорбированных летучих компонентов. Величины внешней удельной поверхности ($S_{\text{внеш}}$), объемы микропор ($V_{\text{микро}}$) и адсорбционная емкость микропор ($a_{\text{микро}}$) были определены сравнительным методом, где в качестве изотермы сравнения использовалась изотерма адсорбции N_2 на мезо-макропористом образце со структурой тридимита и химическим составом AlPO_4 .

2.4 Методики каталитических экспериментов

2.4.1 Гидропереработка мазута

Ранее полученный и наработанный в лабораторных условиях SAPO-11 использовался в качестве кислотного компонента катализатора для процесса ГПМ. Гидрогенизационную переработку сверхтяжелой нефти, нефтяных остатков, проводят последовательно на нескольких катализаторах, каждый из которых постепенно улучшает свойства исходного сырья. Так, первый катализатор представляет собой, так называемый, макропористый алюмооксидный защитный слой, на котором протекает первичная деасфальтизация и демеetalлизация сверхтяжелой нефти, а также снижение вязкости сырья. На втором – макропористом катализаторе ($\text{CoMoNiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) – протекают процессы сероочистки, демеetalлизации, деазотирования с частичным крекингом крупных молекул. Завершает цикл переработки цеолитсодержащий макропористый катализатор $\text{CoMoNiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ +Цеолит, на котором происходит углубление гидроочистки и крекинга нефтепродукта второй стадии с получением нефтепродукта с большой долей низкокипящих фракций.

Для проведения процесса каталитической гидропереработки мазута использовалась экспериментальная лабораторная установка проточного типа (схема установки представлена в приложении Б). Установка позволяет проводить исследования процесса каталитической

гидропереработки при следующих условиях: давлении 1–200 атм, температуре 25–650 °С, нагрузке на катализатор 350–11700 ч⁻¹ по газу и 0,018–3580 ч⁻¹ по жидкости.

Перед испытаниями катализатор сульфидировали в реакторе гидропереработки (реактор Берти проточного типа) с использованием 0,7 вес. % раствора диметилдисульфида в дизельной фракции в следующих условиях: 420 °С, 40 атм, объемное отношение H₂/сырье=1000, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 1 ч⁻¹, скорость нагрева 10 °С/мин, длительность процедуры 48–50 ч. Сульфидирование и эксперименты по ГПМ проводил м.н.с. А. В. Полухин при следующих условия проведения 3-ей стадии ГПМ: температура процесса 390 °С, давление водорода 120 атм, объемное отношение H₂/сырье=1000, ОСПС 0,25 ч⁻¹, процесс продолжался в течение 56 часов.

2.4.2 Гидропереработка гудрона

Образец силикоалюмофосфата SAPO-11 под маркировкой SAPO-11–1M, полученный в результате масштабирования синтеза, использовался в качестве кислотного компонента макропористого катализатора третьей стадии ГПГ. Испытания пакета макропористых катализаторов проходили на пилотной установке ГПГ (фотография и схема пилотной установки представлены в приложении А, Рисунок 61, Рисунок 62) проточного типа, сконструированной ООО «ИХТЦ» по заказу ПАО «Газпром нефть».

Объем каждого из трех реакторов пилотной установки ГПГ составляет 1,5 л. Масса загруженного катализатора - 0,5 кг, разбавление катализатора карбидом кремния SiC составило 1 к 3. Условия проведения третьей стадии ГПГ: температура процесса 390 °С, давление H₂ составило 140 атм, объемное отношение H₂/сырье=1000, ОСПС 0,25 ч⁻¹. Эксперименты проводились сотрудниками ООО «ИХТЦ». Отличительными особенностями пилотной установки от лабораторной являются: увеличенные объемы реакторов, проведение процесса без охлаждения нефтепродукта 1-ой и 2-ой стадий и потерь легкокипящих компонентов, проведение процесса гидрооблагораживания без возможности удаления сероводорода, выделяемого во время протекания гидрообессеривания (ГОС), что создает более жесткие условия протекания процесса для SAPO-11 содержащего катализатора, но в то же время приближенные к промышленным условиям эксплуатации катализатора.

Методы анализа нефтепродуктов ГПМ и ГПГ

Элементный анализ сырья и нефтепродуктов

Содержание серы в сырье и нефтепродуктах определяли сотрудники ИК СО РАН: м.н.с. Е. Е. Воробьева и м.н.с. И. А. Шаманаева методом CHNS-O с использованием приборов VARIO EL CUBE производства фирмы Elementar Analysensysteme GmbH, (Германия), а также

FlashSmart 2000 производства фирмы Thermo Scientific (США). Проводился анализ не менее двух проб с последующим усреднением полученных результатов. Содержание серы нормировалось относительно стандартного образца нефти SRM 1634с (2 масс. % серы).

Определение металлов (Ni, V) в сырье и нефтепродуктах проводила к.х.н., н.с. А. А. Почтарь на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent серии 7700 (США), обеспечивающем проведение измерений на длине волны 318,4 нм (для V) и 232 нм (для Ni) с воздушно-ацетиленовой горелкой, пригодной для использования в работе с органическими растворами. Перед выполнением измерения образцы подвергали микроволновой минерализации. Условия минерализации: навеску пробы массой ~ 0,100 г нагревали в закрытых тефлоновых емкостях общее время нагревания образцов в автоклавах - 3 ч (1 ч – 180 °С, 1 ч – 200 °С, 1 ч – 220 °С) с 7 мл HNO₃ и 2 мл H₂O₂, затем охлаждали и разбавляли деионизированной водой до 50 мл. Для построения градуировочной зависимости использовались растворы, содержащие 1,0; 2,0 мг/кг Ni, V.

Определение фракционного состава сырья и нефтепродуктов

Фракционный состав сырья и нефтепродуктов определялись к.х.н., н.с. П. П. Диком с помощью метода имитированной дистилляции согласно ASTM D7169. Метод имитированной дистилляции использует газохроматографическую технику для получения информации об истинном распределении по температурам кипения нефти и нефтяных фракций в диапазоне от 55,5 до 538 °С. Для описания тяжелых фракций пробы использовали газовый хроматограф-анализатор имитированной дистилляции, модель 3022 (PerkinElmer, США).

Определение плотности жидких нефтепродуктов

Плотность сырья и нефтепродуктов определяли м.н.с. А. В. Полухин и к.х.н., с.н.с. А. И. Лысиков согласно ASTM D5002 на вибрационном анализаторе плотности ВИП-2МР. Образец помещают в осцилляционную ячейку под давлением до полного заполнения ячейки, давление сбрасывают до 1 атм. Ячейку термостатируют, стабилизируют в течение 15 мин и проводят измерение при заданной температуре в автоматическом режиме. Проводится нормирование измерений относительно двух стандартных образцов с известной плотностью.

Определение вязкости жидких нефтепродуктов

Определение кинематической вязкости сырья и нефтепродуктов проводилось м.н.с. А. В. Полухиным согласно ASTM D445. Сущность метода, как и описанного в ГОСТ 33–82, заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения (в секундах) определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного

времени истечения на постоянную вискозиметра. Измерения проводили на вискозиметре SVM 3000 (Anton Paar, США) в соответствии с протоколом ASTM D7042.

2.4.3 Конверсия метанола в олефины на SAPO-34

Каталитические испытания образцов SAPO-34 проводились в Санкт-Петербургском Государственном Технологическом Институте А. В. Утемовым и Д. А. Голодной под руководством к.т.н. Д. А. Сладковского. В проточный реактор загружали 0,5 г катализатора предварительно полученной фракции размером 140–500 мкм путем прессования и последующего дробления с фракционированием. Перед испытаниями проводилась активация катализатора при 500 °С в токе осушенного азота 50 мл/мин в течение 2 часов. Сырьем выступал водный раствор метанола с содержанием последнего 30 масс.%. Процесс превращения метанола в олефины (МТО) проводили при температуре 400 °С и атмосферном давлении с подачей сырья 10 мл/час, что соответствует массовой скорости подачи метанола 6 ч⁻¹.

Конверсию метанола X и селективность образования i -го продукта S_i , относящуюся к превращениям углерода молекул метанола, рассчитывали по формулам (4) и (5), соответственно:

$$X = \sum_{i=1}^N \left(\frac{n c_i \cdot m_{i,j}}{M_i} \right) / \left(\frac{G_{\text{СНЗОН}} \cdot \tau_j}{32} \right) \quad (4)$$

$$S_i = \left(\frac{n c_i \cdot m_{i,j}}{M_i} \right) / \left(\frac{G_{\text{СНЗОН}} \cdot \tau_j \cdot X}{32} \right) \quad (5)$$

где $m_{i,j}$ – масса i -го компонента, полученная в j -ой пробе, мг;

$n c_i$ – количество атомов углерода в i -ом компоненте;

M_i – молярная масса i -го компонента;

$G_{\text{СНЗОН}}$ – подача метанола в реактор, мг/ч;

τ_j – время набора j -ой пробы, час.

Масса i -го олефина, образованного в ходе реакции, рассчитывалась по формуле (6):

$$m_{i,j} = V_j \cdot \rho_j \cdot C_{i,j} \quad (6)$$

где V_j – объем образовавшегося газа в j -ой пробе за время τ_j , мл;

ρ_j – плотность j -ой пробы, мг/см³;

$C_{i,j}$ – массовая доля i -го компонента в j -ой пробе.

Выход олефинов C_2 – C_4 и интегральное значение выхода по всем пробам рассчитывали по формуле (7):

$$Y_{\text{sum}} = \sum_{j=1}^N \left(m_{C_{2=j}} + m_{C_{3=j}} + m_{C_{4=j}} \right) / m_{\text{cat}} \quad (7)$$

где $m_{C_{2=j}}$, $m_{C_{3=j}}$, $m_{C_{4=j}}$ – масса этилена, пропилена и бутенов, полученная в j -ой пробе, мг;

m_{cat} – масса катализатора, мг;

N - количество проб в опыте.

Методы анализа продуктов МТО

Газообразные продукты реакции собирались в газометре и анализировались через получасовой промежуток времени с опорожнением после отбора каждой пробы. Анализ состава продуктов выполнялся на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus, оборудованным пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Supelco Petrocol DN (полидиметилсилоксан, 100 м x 0,25 мм). Для увеличения точности определения состава продуктов соотношение этилен/этан и пропилен/пропан определялось на 2-й линии хроматографа, оборудованного колонками с детектором по теплопроводности.

Глава 3. Исследование свойств силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 в зависимости от условий приготовления

3.1 Влияние способа приготовления реакционной смеси на свойства SAPO-11

При изучении влияния способа перемешивания реакционной смеси предшественников на физико-химические свойства получаемых продуктов ГТО был проведен ряд синтезов с применением двух подходов к смешению: магнитная мешалка (МагМ) и ультразвуковая обработка (УЗ) реакционной смеси с перемешиванием верхнеприводной мешалкой (ВМ). Также варьировалось время смешения и длительность последующей ГТО ($\tau_{ГТО}$). Условия приготовления реакционных смесей и фазовый состав образцов представлены в Таблице 2.

Кристаллизация SAPO-11 обычно проводится при температуре 200 °С в течение 24 часов. Дифрактограмма непрокаленного образца 2, полученного при данных условиях ГТО, показана на Рисунке 6 а и представляет собой фазу AEL (SAPO-11) [16].

Таблица 2 – Условия смешения и ГТО полученных образцов, их фазовый состав и текстурные свойства

Образец	Способ смешения	Длительность смешения общая, ч	$\tau_{ГТО}$, ч	Фазовый состав продукта ГТО	Текстурные параметры			
					S _{ВЕТ} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г
1	МагМ	2	3	Ам			-	
2	МагМ	2	24	AEL	284	36	0,20	0,10
3	ВМ + УЗ	2	1	AEL	172	69	0,20	0,04
4	МагМ	24	1	Ам			-	
5	МагМ	24	2	AEL	234	63	0,14	0,06

Сокращение времени синтеза с 24 до 3 часов не привело к получению кристаллического силикоалюмофосфата (образец 1, Рисунок 6 а): продукт, полученный в результате ГТО при 200 °С в течение 3 часов является практически аморфным (Ам), наблюдаются только слабые рефлексы в диапазоне углов 2θ 21-23°, которые можно отнести к только формирующейся структуре AEL. Следует отметить, что образцы 1 и 2 приготовлены путем двухчасового смешения всех предшественников на магнитной мешалке (1 час - АИП и раствор H₃PO₄, и 1 час после добавления SiO₂ и темплата). Увеличение длительности смешения с 2 до 24 часов приводит к формированию хорошо окристаллизованного SAPO-11 (образец 5) всего за 2 часа ГТО. Дифрактограмма этого образца представлена на Рисунке 6 а и также соответствует фазе AEL.

Стадия длительного перемешивания предшественников Al и P способствует получению однородной реакционной смеси, тот же результат дает и ультразвуковая обработка. Дифрактограмма образца 3, полученного при использовании УЗ на стадии смешения предшественников (Рисунок 6 б) также соответствует фазе AEL.

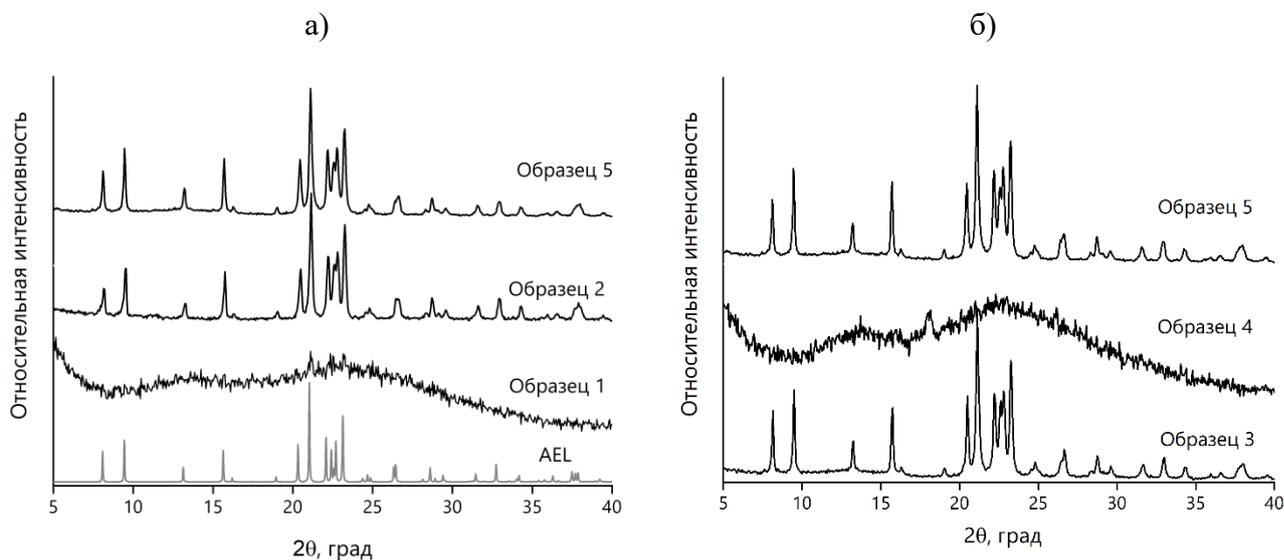


Рисунок 6 – Дифрактограммы непрокаленных образцов, полученных с варьированием способов и длительности перемешивания и времени ГТО. AEL – дифрактограмма сравнения, взятая с сайта цеолитной базы данных iza-structure.org.

Стоит отметить, что фазовочистый SAPO-11, предшественники которого смешивались при обработке УЗ, был получен при 200 °С гидротермальной обработки в течение всего 1 часа (образец 3), что ранее не было описано для SAPO-11 в доступных литературных источниках, хотя известно об использовании ультразвуковой обработки до гидротермального синтеза при получении другого структурного типа SAPO [153, 154]. Таким образом, всего за 3 часа, включая этап получения реакционной смеси, можно получить хорошо окристаллизованный силикоалюмофосфат SAPO-11. Длительное перемешивание на магнитной мешалке позволяет получить кристаллы SAPO-11 за 2 часа ГТО (образец 5, Рисунок 6 а), однако сократить время ГТО до 1 часа, как в случае использования УЗ обработки реакционной смеси, не удастся, – продукт является рентгеноаморфным (образец 4, Рисунок 6 б).

Все кристаллические образцы по данным низкотемпературной адсорбции азота имеют микро-мезопористую структуру. В Таблице 2 указаны значения основных текстурных параметров для молекулярных сит SAPO-11. Значение удельной площади поверхности по BET каждого образца коррелирует с его объемом микропор. Наибольшие значения $V_{\text{микро}}$ и S_{BET} присущи кристаллам SAPO-11, которые кристаллизовались в течение 24 часов. Образец 3,

синтезированный с предварительной УЗ обработкой реакционной смеси, характеризуется наименьшими значениями $V_{\text{микро}}$ (0,04 см³/г) и $S_{\text{ВЕТ}}$ (172 м²/г).

Для определения причин отличий в скорости кристаллизации различных образцов SAPO-11, был проведен ряд простых исследований продукта смешения АИП и фосфорной кислоты (в соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$) при различных подходах к смешению предшественников и различном времени их взаимодействия.

Можно предположить, что длительное перемешивание АИП и раствора H_3PO_4 приводит к более полному взаимодействию предшественников, однако из Таблицы 3 видно, что спустя два часа перемешивания pH смеси остается примерно на том же уровне (pH = 2,6 – 2,8 при 17 °С), что объясняется существованием буферной системы $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. При данном значении pH концентрация H_2PO_4^- примерно в 3 раза превышает концентрацию H_3PO_4 (~ 0,015 и ~ 0,005 М, соответственно). Так как начальные концентрации АИП и H_3PO_4 были одинаковыми (0,02 М) и в данных условиях АИП находится в избытке (форма $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ требует соотношения $\text{Al} : \text{P} = 1 : 3$), а также в связи с высокой константой гидролиза наиболее вероятной формой существования алюминия в системе является аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Таблица 3 – Значения pH раствора после различной длительности смешения АИП и H_3PO_4 и фазовый состав полученного твердого продукта

	H_3PO_4	После смешения АИП и H_3PO_4				
		2 ч	4 ч	6 ч	24 ч	1 ч (ВМ+УЗ)
pH декантата (17 °С)	0,5	2,6	2,8	2,7	2,6	2,6
Фазовый состав	-	Кр*	Ам**	Ам	Ам	Ам

*Кр – крестобалит, **Ам – аморфное

Рентгенофазовый анализ предварительно высушенных продуктов длительного смешения АИП и фосфорной кислоты показал наличие аморфной фазы (Ам), так же как и в случае перемешивания способом ВМ+УЗ (Таблица 3, Рисунок 7). Кристаллическая фаза (AlPO_4 -крестобалит, Кр) была обнаружена только при двухчасовом смешении предшественников на магнитной мешалке.

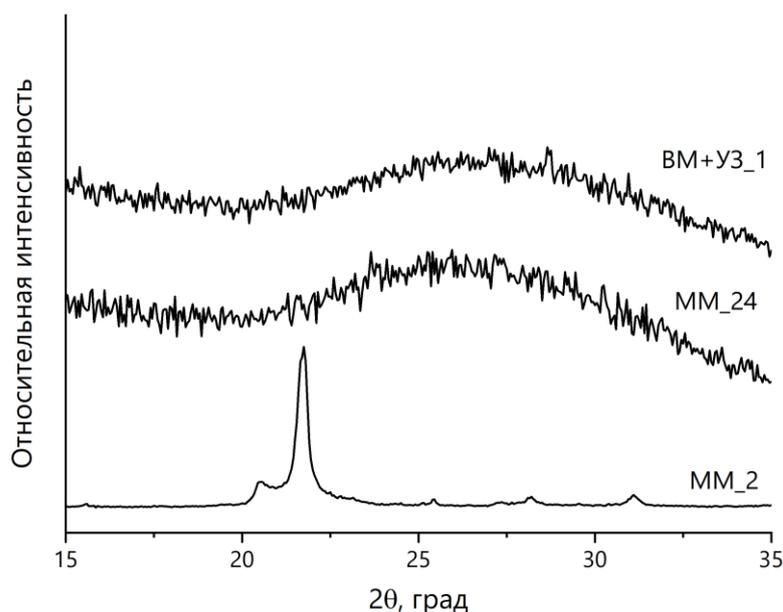


Рисунок 7 – Диффрактограммы продуктов смешения АИП и раствора H_3PO_4 при различном подходе к перемешиванию: на магнитной мешалке в течение 2 (МагМ_2) и 24 часов (МагМ_24) и с использованием УЗ в течение 1 часов (BM+УЗ_1).

Наличие фазы непористого фосфата алюминия после сушки суспензии можно объяснить неполным гидролизом АИП и, как следствие, последующим взаимодействием H_3PO_4 и АИП при сушке смеси, результатом которого явилось образование кристобалита [161].

Наличие аморфной фазы в продуктах при длительном перемешивании и в случае УЗ-обработки предшественников указывает на полное превращение АИП в предположительно аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$, при этом УЗ обработка значительно ускоряет этот процесс. В [162] предложено объяснение, которое заключается в том, что образующиеся в результате УЗ обработки пузырьки схлопываются и в системе точно происходит резкое охлаждение, которое препятствует организации структур, в данном случае – кристобалита, и способствует формированию аморфного вещества.

Таким образом, предварительная обработка реакционной смеси ультразвуком способствует скорейшему образованию промежуточных аморфных фаз, которые с более высокой скоростью образуют кристаллическую фазу в условиях гидротермальной обработки. Так, всего за 1 час ГТО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ удалось получить кристаллический образец SAPO-11.

3.2 Влияние типа реакционной среды кристаллизации на свойства SAPO-11

Гидротермальный синтез подразумевает под собой кристаллизацию в водной среде, но известны также работы, в которых изучают влияние реакционной среды, отличной от водной, на свойства получаемых цеолитов и цеолитоподобных материалов [163]. В доступной

литературе можно найти данные о синтезе в неводной среде (сольвотермальный синтез) силикоалюмофосфатов, в частности, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-5, который проводили при стандартной для кристаллизации SAPO температуре в 200 °С, однако длительность кристаллизации была значительно увеличена по сравнению с водной системой вплоть до 15 суток [125, 128]. Повторение данной методики для получения SAPO-11 в среде с низким содержанием H₂O/EtOH (далее, для упрощения, среда, в которой протекает кристаллизация с низким соотношением H₂O/EtOH, будет называться «этанольной средой») при 200 °С в течение 160 ч привело к получению только непористых фосфатов алюминия (β-кристобалит и β-берлинит) (Рисунок 8). При этом были опробованы различные подходы к смешению предшественников, которые описаны в Разделе 3.1. Подобный результат может быть вызван относительно низким содержанием темплата в данных синтезах (мольное соотношение ДПА/Al₂O₃ = 0,7) по сравнению с предшествующей работой (ДПА/Al₂O₃ = 1) [128].

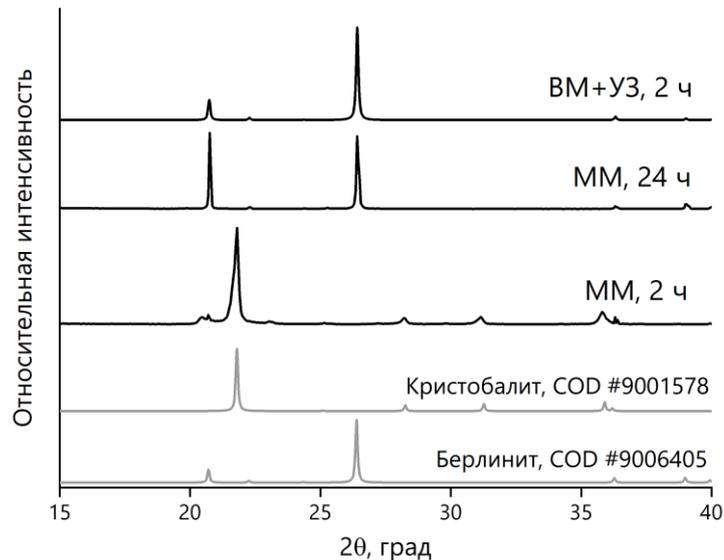


Рисунок 8 – Дифрактограммы образцов, полученных в среде с соотношением H₂O/EtOH = 10/60 при 200 °С в течение 160 ч.

Применив двухстадийную сольвотермальную обработку (ДСО) реакционной смеси того же состава при разных температурах вместо одностадийной сольвотермальной обработки при 200 °С, удалось получить микропористую фазу, соответствующую структуре AEL [44].

Первая стадия ДСО протекала при 200 °С в течение 5 часов, а вторая стадия проводилась при 120 °С в течение различного времени. На Рисунке 9 показаны дифрактограммы прокаленных образцов при различной длительности низкотемпературной стадии ДСО (24–160 ч). Структура AEL была обнаружена не ранее, чем 96 ч низкотемпературной стадии. Продукты, полученные через 24 и 48 ч на низкотемпературных стадиях, представляли собой непористый AlPO₄ - тридимит.

Важно отметить, что непористые фазы AlPO_4 (кристобалит, берлинит, тридимит) зачастую являются примесной фазой при кристаллизации микропористых алюмофосфатов и их гетероатом замещенных аналогов, однако, исходя из литературных данных, непористые AlPO_4 обычно (но не всегда) формируются из реакционной смеси в условиях низкого pH [146, 149, 164]. В данных экспериментах при преобладании этанола в реакционной смеси значение pH до и после сольвотермального синтеза составило ~ 9 – 10 , что является приемлемым значением для кристаллизации микропористых силикоалюмофосфатов [165].

Опираясь на литературные данные, можно предположить, что причина, по которой фаза AEL не сформировалась во время одностадийной сольвотермальной обработки ($200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 160 ч) при составе реакционной смеси $1\text{ Al}_2\text{O}_3 : 1\text{ P}_2\text{O}_5 : 0,1\text{ SiO}_2 : 0,7\text{ ДПА} : 10\text{ H}_2\text{O} : 60\text{ EtOH}$ заключается в том, что энергия активации образования непористых AlPO_4 выше, чем таковая для SAPO-11. Как следствие, при более высокой температуре кристаллизации ($200\text{ }^\circ\text{C}$) скорость образования непористого фосфата алюминия больше скорости формирования SAPO-11.

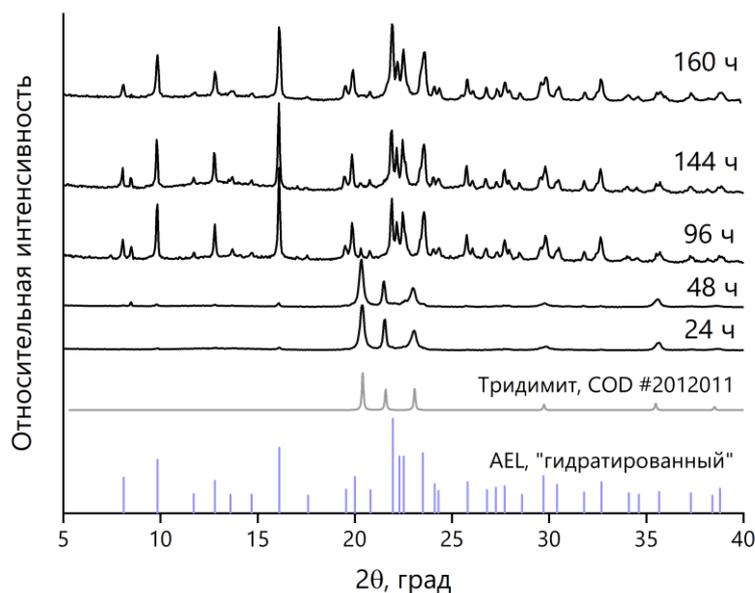


Рисунок 9 – Дифрактограммы образцов, полученных в среде с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ и ДСО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24–160 ч.

Эволюция морфологии кристаллов SAPO-11 при увеличении длительности синтеза на низкотемпературной стадии (96, 144 и 160 часов) представлена на Рисунке 10. SAPO-11, полученный через 96 ч второй стадии сольвотермальной обработки, представлял собой веретенообразные крупные кристаллы (~ 50 – 60 мкм), состоящие из тонких пластинчатых частиц. Увеличение длительности сольвотермальной обработки (144–160 ч) в этих условиях привело к усложнению морфологии кристаллов SAPO-11. По всей видимости, усложнение формы кристаллов вызвано различным значением перенасыщения у вершин, краев и

центральных частях граней: по достижению достаточного размера кристалла и при малой концентрации остаточных предшественников в реакционной смеси, перенасыщение становится выше у вершин и ребер, чем у граней кристалла [166, 167]. Вероятно, более быстрый рост вершин и ребер, а также медленный по сравнению с предыдущими рост граней привели к появлению кристаллов SAPO-11 новой сложной морфологии (Рисунок 10, 160 ч) [168], названной нами «шуроповидной», тогда как гидротермальный синтез кристаллов SAPO-11 в водной среде приводит к образованию сферических агрегатов [169, 170]. «Шуроповидные» кристаллы, вероятно, являются результатом неклассического роста кристаллов, который осуществлялся путем агрегации и ориентированного присоединения частиц в изоориентированный кристалл с последующим образованием монокристалла при слиянии тонких наночастиц [171, 172]. В результате направленной агрегации эти кристаллы имеют четко выраженную гексагональную форму в центре. По-видимому, пластинчатые нанокристаллы, образующие «шуроповидные» кристаллы, сформировались путем сорбции молекул этанола на поверхности растущих кристаллитов, что не позволяло кристаллитам развиваться вдоль одного из направлений роста. Этот эффект наблюдался при использовании других органических добавок [124].

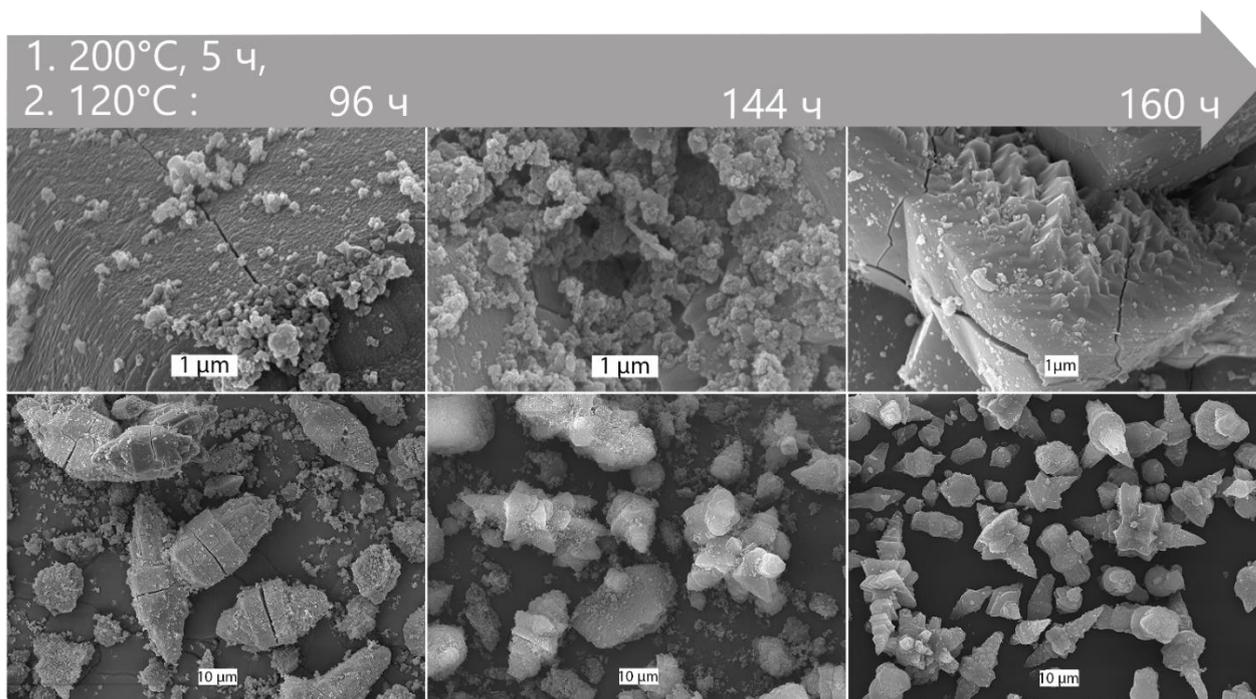


Рисунок 10 – Изображения СЭМ образцов SAPO-11, полученных в среде с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ и ДСО при 200 °C в течение 5 ч и 120 °C в течение 96–160 ч.

В Таблице 4 представлены значения текстурных параметров кристаллов SAPO-11, полученных при увеличении длительности низкотемпературной стадии сольвотермальной

обработки. «Шуруповидные» кристаллы, полученные за 160 ч на второй стадии ДСО, являются преимущественно микропористыми, доля мезопор существенно меньше, чем для предшествующих форм, полученных за 96 и 144 часа на второй стадии ДСО. Постепенное снижение межкристаллитной мезопористости в целом подтверждает предположение о направленной агрегации пластинчатых кристаллов с образованием монокристалла.

Таблица 4 – Текстульные параметры образцов SAPO-11, полученных в среде с соотношением $H_2O/EtOH = 10/60$ и ДСО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 96–160 ч

Образец, полученный при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение:	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо+макро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внут}}, \text{м}^2/\text{г}$
96 ч	0,09	0,24	54	282
144 ч	0,08	0,23	48	261
160 ч	0,11	0,07	21	292

Уменьшение доли этанола в реакционной смеси с $EtOH/SiO_2 = 60/0,1$ («шуруповидные» кристаллы) до $30/0,1$ с использованием ДСО привело к появлению дополнительной фазы AFI (AIPO-5 и его аналоги) помимо основной AEL (Рисунок 11). На дифрактограмме образца с $EtOH/SiO_2 = 30/0,1$ отмечен соответствующий рефлекс. Также и увеличение исходного содержания кремния с $EtOH/SiO_2 = 60/0,1$ до $60/0,2$ привело к появлению незначительного количества примеси структуры AFI (Рисунок 11, образец $EtOH/SiO_2 = 60/0,2$).

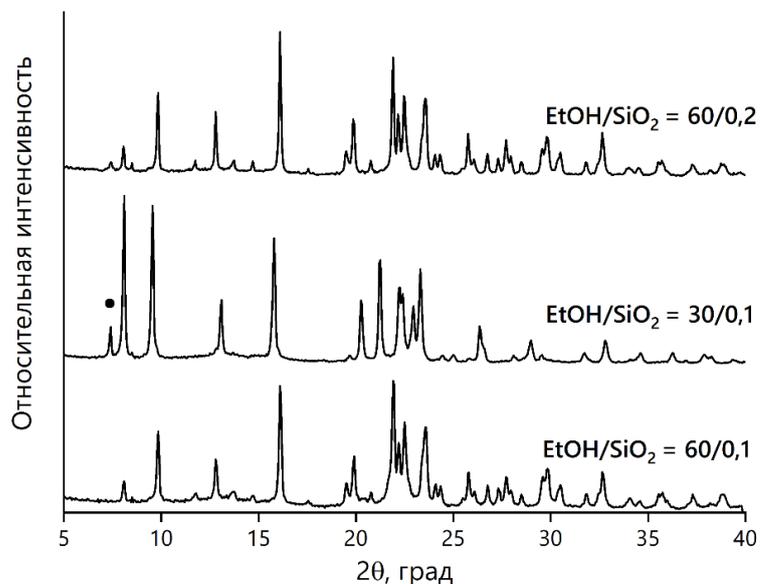


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов, полученных с разным соотношением $EtOH/SiO_2$ и ДСО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 160 ч. Черной точкой отмечен рефлекс фазы AFI.

Изменения состава реакционной смеси привели и к изменению морфологии кристаллов. Так, уменьшение содержания этанола в реакционной смеси с $\text{EtOH/SiO}_2 = 60/0,1$ до $30/0,1$ способствовало формированию в основном смеси кристаллов SAPO-11, похожих на пластинчатые удлиненные агрегаты и волчки (Рисунок 12, образец $\text{EtOH/SiO}_2 = 30/0,1$).

Смесь кристаллов разной морфологии наблюдалась и на изображениях СЭМ образца, синтезированного с удвоенным исходным количеством SiO_2 (Рисунок 12, образец $\text{EtOH/SiO}_2 = 60/0,2$). Смесь представляет собой трубчатые, а также пластинчатые удлиненные агрегаты.

Таблица 5 – Текстульные параметры образцов, полученных с разным соотношением EtOH/SiO_2 и ДСО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 160 ч

EtOH/SiO_2	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо+макро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внут}}, \text{м}^2/\text{г}$
60/0,2	0,12	0,06	8	326
30/0,1	0,10	0,24	23	284
60/0,1	0,11	0,07	21	292

Новый состав реакционной смеси повлиял и на текстульные свойства кристаллов. Образец с соотношением $\text{EtOH/SiO}_2 = 60/0,2$ обладает самым высоким значением удельной площади поверхности и объема микропор среди всех образцов данного раздела (Таблица 5), что можно объяснить наличием следов молекулярного сита типа AFI, как и в случае образца с $\text{EtOH/SiO}_2 = 30/0,1$. Учитывая максимальное значение объема микропор SAPO-11, рассчитанное в работе [173], которое составляет $0,105\text{ см}^3/\text{г}$, данный образец состоит из 87,5 % фазы AEL и 12,5 % фазы AFI по оценке сверху.

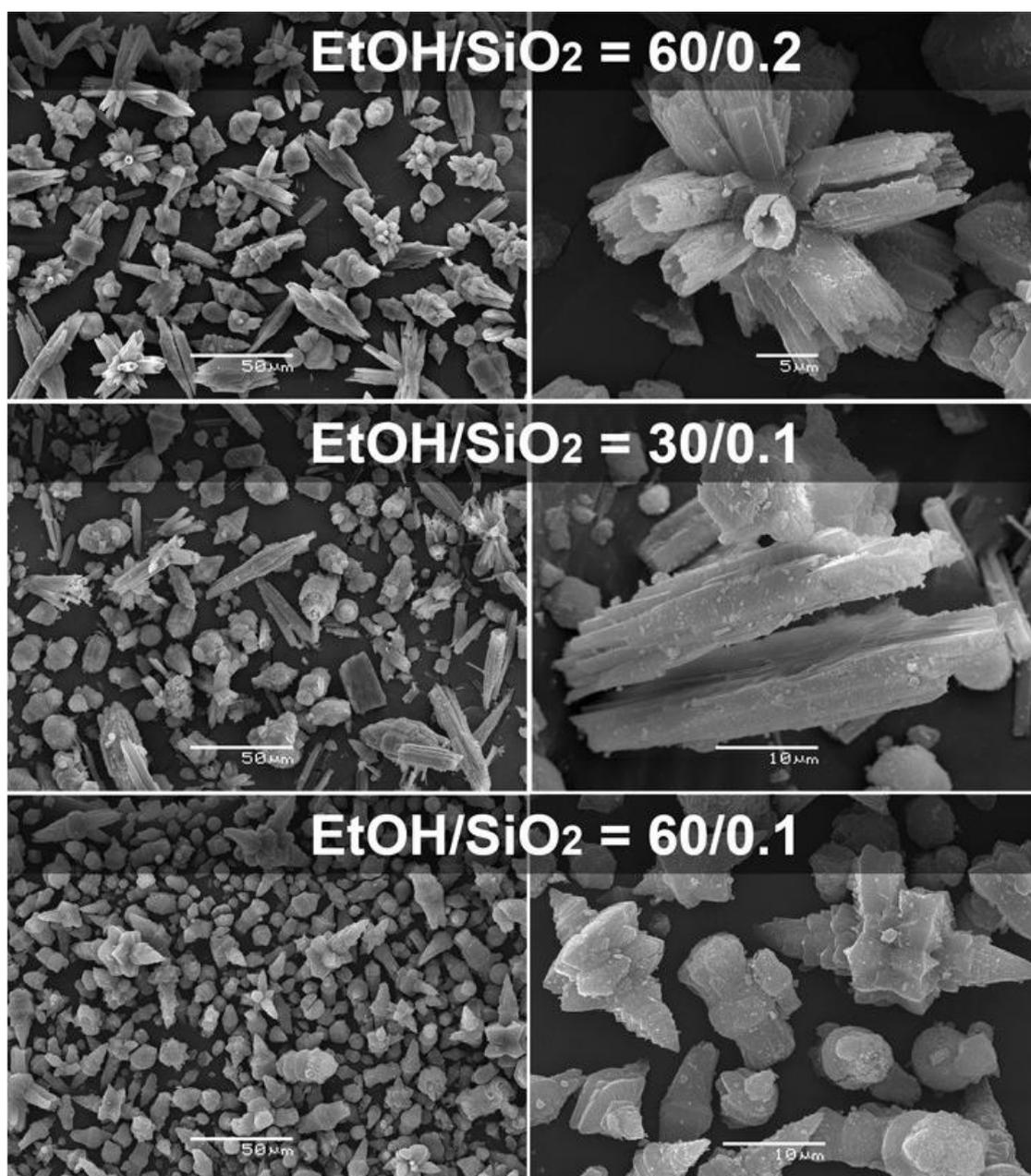


Рисунок 12 – Изображения СЭМ образцов, полученных с разным соотношением EtOH/SiO_2 и ДСО при $200\ ^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\ ^\circ\text{C}$ в течение 160 ч.

Несмотря на то, что по данным элементного анализа (Таблица 6) образцов, синтезированных в среде этанола, содержание кремния в образце с «шурповидными» кристаллами (образец с $\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 60/0,1$) было ниже, чем в остальных двух образцах, концентрация кислотных центров, измеренная методом ТПД аммиака, для него была наибольшей среди рассматриваемых образцов, что можно объяснить разным вкладом механизмов внедрения кремния в зависимости от состава реакционной смеси.

Таблица 6 – Элементный состав и концентрация кислотных центров образцов, полученных с разным соотношением EtOH/SiO₂ и ДСО при 200 °С в течение 5 ч и 120 °С в течение 160 ч

EtOH/SiO ₂	Элементный состав,			T _{дес,1} , °С;	T _{дес,2} , °С;	T _{дес,3} , °С;	Кислотность, NH ₃ ммоль/г
	вес. %			a ₁ (NH ₃),	a ₂ (NH ₃),	a ₃ (NH ₃),	
	Al	P	Si	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	
60/0,2	20,5	25,4	1,9	127; 0,078	153; 0,075	199; 0,053	0,206
30/0,1	20,8	25,4	1,3	144; 0,043	181; 0,068	260; 0,044	0,155
60/0,1	20,8	25,9	0,9	142; 0,115	175; 0,080	240; 0,067	0,262

Для определения изменений свойств продукта кристаллизации (фазовый состав, морфология, текстура и кислотность) при изменении доли этанола в реакционной смеси были проведены синтезы по получению SAPO-11 в водной среде и эквимолярной среде вода-этанол (мольное соотношение H₂O/EtOH = 25/25). Условия синтеза (предварительная обработка ультразвуком и двухстадийный гидротермальный/сольвотермальный синтез) были аналогичны процедурам, применяемым для образцов, которые были получены в среде H₂O/EtOH = 10/60. Учитывая влияние ультразвуковой обработки на процесс кристаллизации, описанное в том числе в Разделе 3.1, очевидно, что кристаллизация в водной среде с применением ультразвука будет протекать быстрее, чем ГТО без предварительной ультразвуковой обработки. Тем не менее, для определения изменения свойств продукта при смене реакционной среды с сохранением остальных параметров синтеза был синтезирован ряд образцов в водной среде двухстадийным синтезом при 200 °С в течение 3 часов и 120 °С в течение 0–144 часов. Дифрактограммы полученных образцов приведены на Рисунке 13. Все образцы содержали фазу АТО (AlPO-31 и аналоги) в качестве как незначительной примеси (0 и 72 часа на 120 °С), так и более конкурентной примесной фазы (24 и 144 часа), которая, как и структура AEL, может образовываться в присутствии дипропиламина и представляет собой родственную AEL одномерную микропористую структуру.

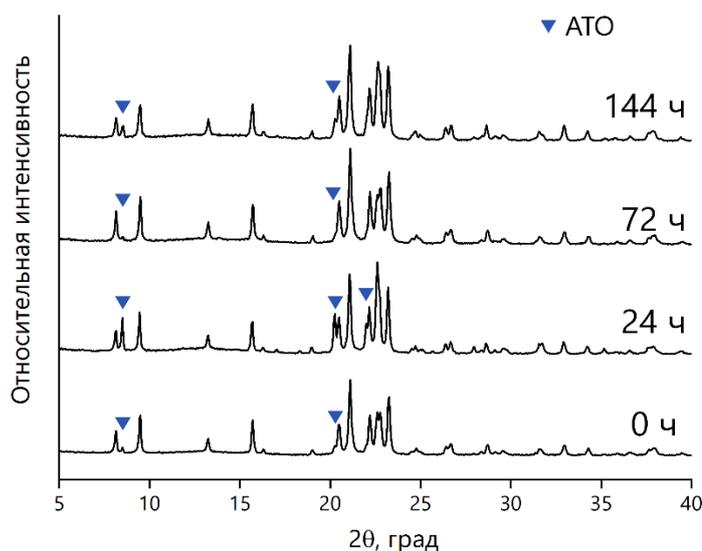


Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов, полученных в водной среде и двухстадийной ГТО при 200 °С в течение 3 ч и 120 °С в течение 0–144 ч.

Образцы, синтезированные в водной среде, представляют собой типичные для SAPO-11 псевдосферические агрегаты (Рисунок 14). По мере увеличения длительности второй стадии ГТО не происходит значительных изменений в морфологии и размерах кристаллов. Палочковидные кристаллы принадлежат структуре АТО (AlPO-31/SAPO-31). Следует отметить, что соотношение $Al_2O_3/ДПА$ составляло 1/0,7, что и могло вызвать конкурентную кристаллизацию структур АЕЛ и АТО.

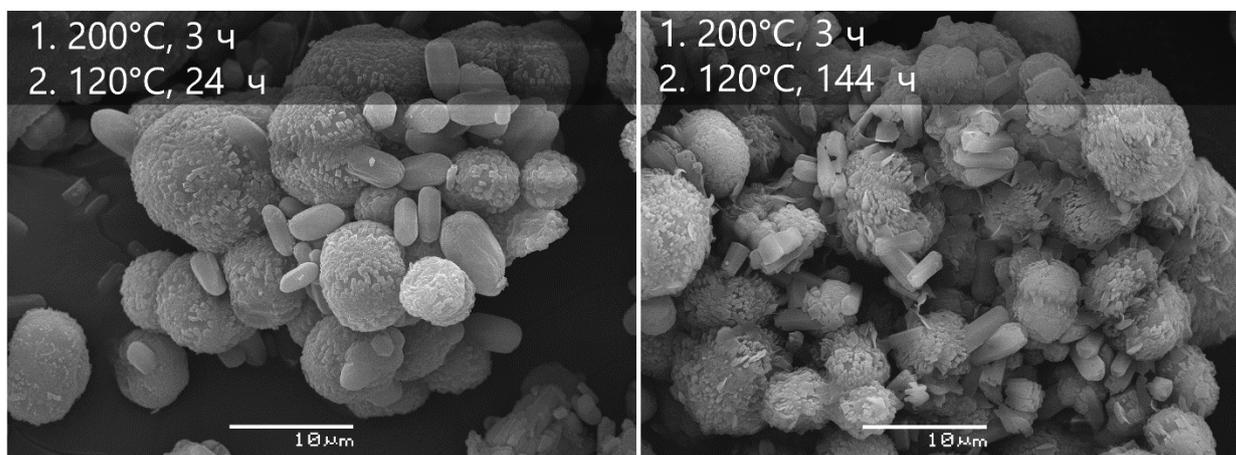


Рисунок 14 – Изображения СЭМ образцов, полученных в водной среде двухстадийной ГТО при 200 °С в течение 3 ч и 120 °С в течение 24 и 144 ч.

Также был проведен ряд синтезов SAPO-11 в эквимольной смеси вода-этанол в среде с соотношением $H_2O/EtOH = 25/25$. Как и в случае синтеза в среде $H_2O/EtOH = 10/60$, высокотемпературная стадия протекала в течение 5 ч, а низкотемпературная стадия протекала в более широком диапазоне времени: от 2 до 144 ч. На дифрактограммах прокаленных образцов

(Рисунок 15) можно видеть, что был получен только один образец, который содержал только фазу АЕЛ (72 часа на низкотемпературной стадии). Полученные продукты состоят в основном из фазы АЕЛ с примесью АТО и/или берлинита.

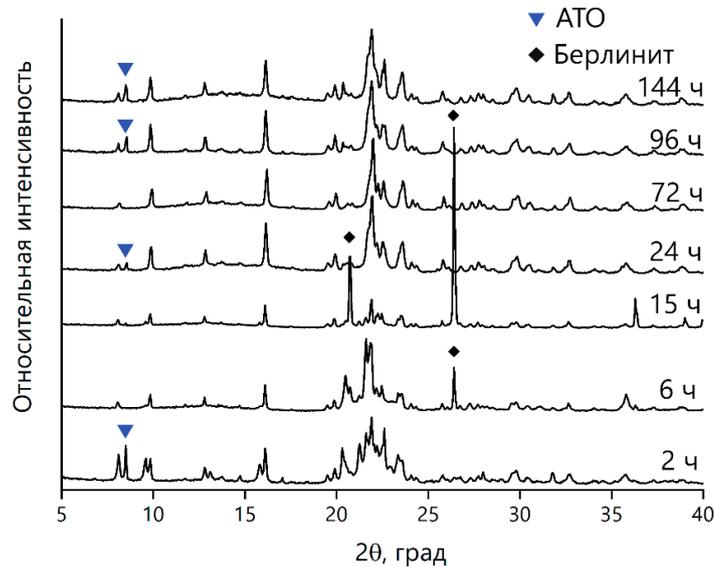


Рисунок 15 – Дифрактограммы образцов, полученных в среде с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 25/25$ и двухстадийным ГТО при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–144 ч.

На Рисунке 16 представлены изображения СЭМ некоторых образцов, полученных из реакционной среды с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 25/25$. При снижении содержания этанола от $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ к $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 25/25$ морфология изменяется от вытянутых «шуроповидных» кристаллов (Рисунок 10) до более традиционных псевдосферических агрегатов. Также можно обнаружить и гексагональные агрегаты, морфология которых напоминает «шуроповидные» (Рисунок 16, 144 ч). Поскольку в основном данные образцы представляют собой смесь фаз, то на изображениях СЭМ отчетливо различимы и вытянутые палочковидные кристаллы структуры АТО и кристаллы берлинита AlPO_4 (аналог кварца SiO_2). Как и в случае кристаллов, синтезированных в водной среде, размер агрегатов не изменился во время дальнейшей сольвотермальной обработки.

ГТО: 1. 200°C, 5 ч
2. 120°C :

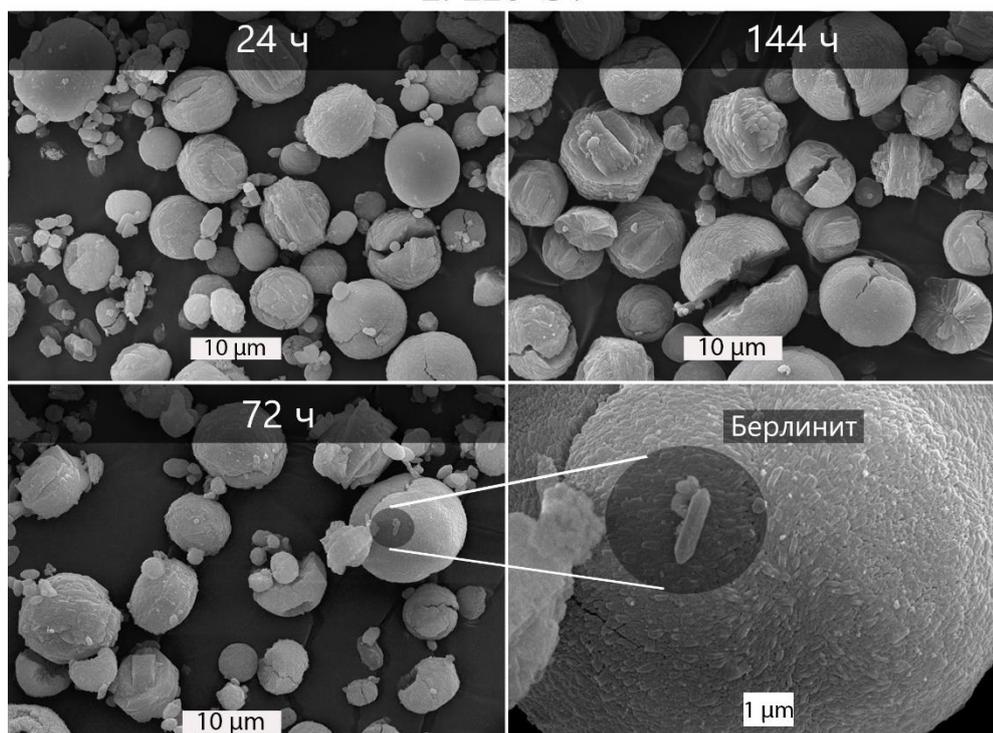


Рисунок 16 – Изображения СЭМ образцов, полученных в среде с соотношением $H_2O/EtOH = 25/25$ и ДСО при 200 °С в течение 5 ч и 120 °С в течение 24–144 ч.

Исходя из проведенных экспериментов, можно заключить, что фаза SAPO-11 легче кристаллизуется в 94 масс. % растворе этанола (включая H_2O из 80 масс.% H_3PO_4), чем в эквимольной водно-этанольной смеси [174]. Двухстадийная сольвотермальная обработка в эквимольной среде вода-этанол приводила к формированию различных фаз наряду с фазой AEL: образовывались смеси как микропористых фаз, так и с примесью непористых фосфатов алюминия, тогда как одностадийный синтез при 200 °С в течение 160 ч приводил к образованию только кристаллов берлинита размером 200–800 мкм (Приложение Б, Рисунок 63). Таким образом, чистая фаза AEL не была получена в эквимольной водно-этанольной смеси ни в результате одностадийной, ни двухстадийной сольвотермальной обработки.

Известно, что некоторые темплаты способствуют формированию нескольких типов молекулярных сит [175, 176]. Например, структуры AEL, ATO и CHA могут быть образованы с использованием ДПА [112, 177, 178]. Кроме того, в своей работе Wan и соавт. [179] показали, что N-метилдиэтанолламин является многофункциональным молекулярным темплатом, который способствует формированию шести типов молекулярных сит (SAPO-5, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, AlPO-9 и AlPO-22) с размерами входных устьев пор от 8 до 12-членных колец. Основываясь на экспериментальных результатах, авторы приходят к выводу, что структурообразующий эффект данной молекулы зависит от условий синтеза, и предполагают,

что молекула темплата принимает определенные пространственные конфигурации в каждом случае в соответствии со структурой микропор. Также Yan и соавт. [180] утверждают, что именно конформация молекул темплата и их взаимодействие с ближайшими неорганическими частицами влияют на образование первичных строительных единиц и приводят к формированию определенной структуры. Интересно отметить, что структуры AEL и ATO имеют абсолютно разные строительные блоки (*afi*, *bog* и *lau*, соответственно), хотя обе структуры могут быть получены с использованием дипропиламина.

Согласно этой гипотезе, молекула дипропиламина может изменять свою конформацию в зависимости от условий синтеза, в особенности от состава среды, что может и приводить к различным структурам. Поскольку между органическим темплатом и неорганическими элементами существуют только нековалентные взаимодействия, то способность органических молекул направлять кристаллизацию определенного молекулярного сита зависит от природы этих взаимодействий. На основании взаимодействий между органическими и неорганическими частицами, упомянутых ранее, различные фазовые составы могут быть объяснены структурными особенностями реакционной среды с различными соотношениями H₂O/EtOH. Хорошо известно, что физико-химические свойства и термодинамика водно-этанольных растворов проявляют множество аномалий [181] в широком диапазоне состава, таких как отрицательная избыточная энтропия [182], неаддитивность парциальных мольных объемов воды и этанола при смешении и вязкость водных растворов спирта, проходящая через максимум [183]. В литературе ведутся споры о микроструктуре бинарных смесей вода-этанол, в частности, об изменениях водородных связей и гидрофобных взаимодействиях с увеличением концентрации этанола [184–190]. Вероятно, некоторые свойства эквимольной водно-этанольной смеси влияют на конформацию ДПА, приводя к образованию различных структурных типов. Таким образом, присутствие смеси фаз (AEL/ATO, AEL/берлинит или AEL/ATO/кристобалит) в эквимольном растворе вода-этанол может быть объяснено неоднородностью растворителя.

3.3 Влияние способа приготовления реакционной смеси на свойства SAPO-34 в широком диапазоне SiO₂/Al₂O₃

Как известно, кислотные свойства силикоалюмофосфатов находятся в сложной зависимости от содержания и расположения кремния в решетке молекулярного сита [14]. Для некоторых структурных типов, таких как AEL, диапазон концентраций кремния, при котором изменяется кислотность, довольно узок (как будет показано далее). Однако для силикоалюмофосфата типа шабазит (СНА) характерна высокая «емкость» по кремнию вплоть до соотношения SiO₂/Al₂O₃ = 1 в реакционной смеси [141]. Несмотря на то, что использование

соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в контексте кислотности SAPO-n является не совсем корректным (поскольку БКЦ образуются не за счет замещения ионов кремния на ионы алюминия как в случае алюмосиликатных цеолитов), в литературе достаточно широко применяется этот параметр как способ описания состава реакционной смеси (чаще всего исходное соотношение $\text{Al/P} = 1$) или продукта SAPO-n. В данном разделе для упрощения также будет использовано соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, однако стоит иметь в виду, что для анализа свойств наиболее показательным является комплексное рассмотрение состава SAPO.

В целях изучения влияния способа приготовления реакционной смеси на физико-химические свойства SAPO-34, а также его каталитическую активность и стабильность в процессе МТО, проведен синтез двух серий силикоалюмофосфатов SAPO-34 с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2, 0,4, 0,6$ и $0,8$ при фиксированных значениях содержания остальных компонентов реакционной смеси. Серии SAPO-34-x (где x - значение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и УЗ-SAPO-34-x отличаются способом приготовления реакционной смеси.

В соответствии с данными рентгеновской дифракции, все синтезированные образцы представляют собой структуру СНА (Рисунок 17). В образце SAPO-34-0,8 рефлекс при $20,6^\circ$ указывает на наличие примесной фазы. Стоит также отметить, что происходит снижение интенсивности рефлексов при $2\theta = 17,90^\circ, 20,70^\circ, 25,05^\circ, 26,00^\circ$ и $30,75\text{--}31,20^\circ$ по мере увеличения содержания кремния в серии SAPO-34-x, в то время как рефлекс при $2\theta = 9,50^\circ, 12,90^\circ$ и $16,10^\circ$ остаются неизменными. Оценить относительную кристалличность образцов внутри одной серии по данным рентгеновской дифракции (по интегральной площади рефлексов) не представляется возможным, поскольку некорректно сравнивать материалы разного химического состава из-за разных значений коэффициентов рассеяния атомов. Однако можно оценить кристалличность, используя другой подход – сравнивая объемы микропор SAPO-34: по данным низкотемпературной сорбции азота объем микропор для силикоалюмофосфатов под маркировками SAPO-34-0,2-0,6 одинаков и составляет $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ (Таблица 8), что может указывать на одинаковую степень окристаллизованности этих образцов.

В случае серии УЗ-SAPO-34-x все рефлекс при соответствующих углах 2θ имеют одинаковую интенсивность, за исключением образца УЗ-SAPO-34-0,8.

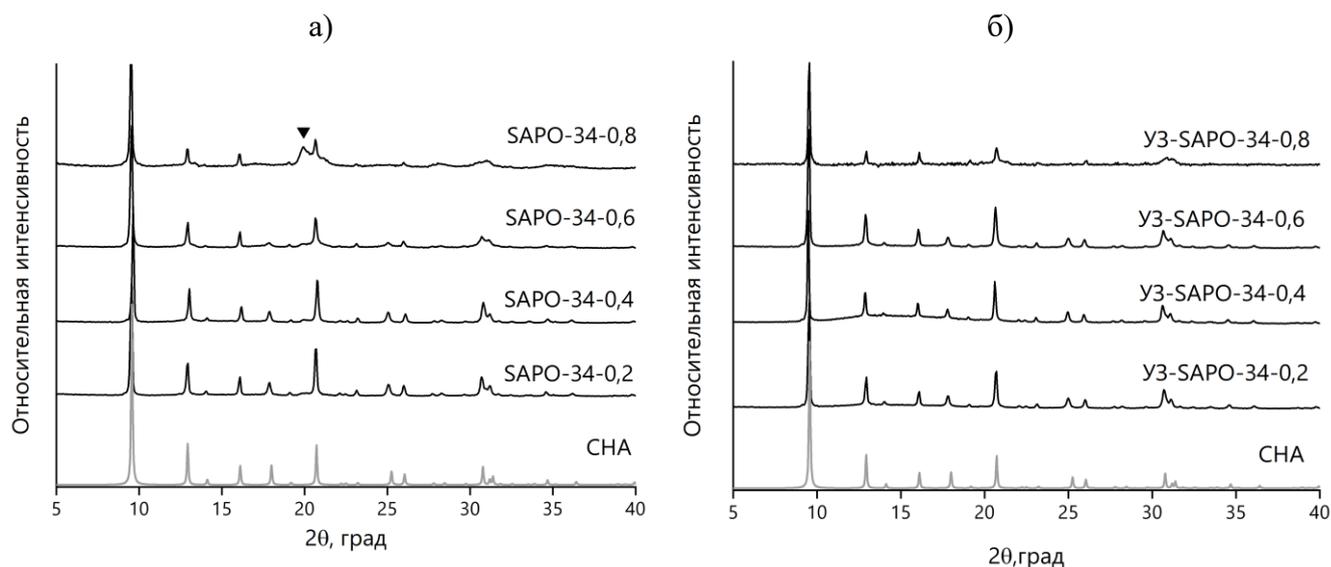


Рисунок 17 – Дифрактограммы образцов серий а) SAPO-34-х и б) U3-SAPO-34-х.

В контексте обсуждения дифрактограмм силикоалюмофосфата SAPO-34 стоит отметить нестабильность структуры при хранении катализатора. В приложении В (Рисунок 64) представлены дифрактограммы прокаленного образца SAPO-34–0,8, полученные в разные годы при его хранении. Так, в 2019 году, в год его получения, дифрактограмма соответствует образцу, представленному на Рисунке 17 а, и содержит фазу CHA и рефлекс от неуставленной фазы. Дифрактограмма, записанная на третий год хранения прокаленного образца (2021 г), практически не содержит рефлексов от структуры CHA, только наиболее интенсивный рефлекс при ок. $9,50^\circ$ указывает на остаточное содержание фазы структуры шабазит. При этом рефлекс от неуставленной фазы также присутствует. Стоит отметить, что дифрактограмма в 2021 г получена без прокаливания образца перед повторной записью. Как упоминается в литературе [50], решетка SAPO-34 подвергается аморфизации за счет взаимодействия молекул адсорбированной воды из воздуха с Т-атомами структуры, но при повторном прокаливании и удалении адсорбированной воды структура восстанавливает свою кристалличность. Так, в 2022 году тот же самый образец был прокален при 600°C с последующей записью дифрактограммы, однако было определено, что микропористая структура полностью разрушилась, а термическая обработка не способствовала восстановлению структуры. При этом рефлекс от неуставленной фазы все еще содержался в образце. По всей видимости, данный рефлекс относится к одной из непористых фаз, которые являются более термодинамически стабильными по сравнению с микропористыми структурами.

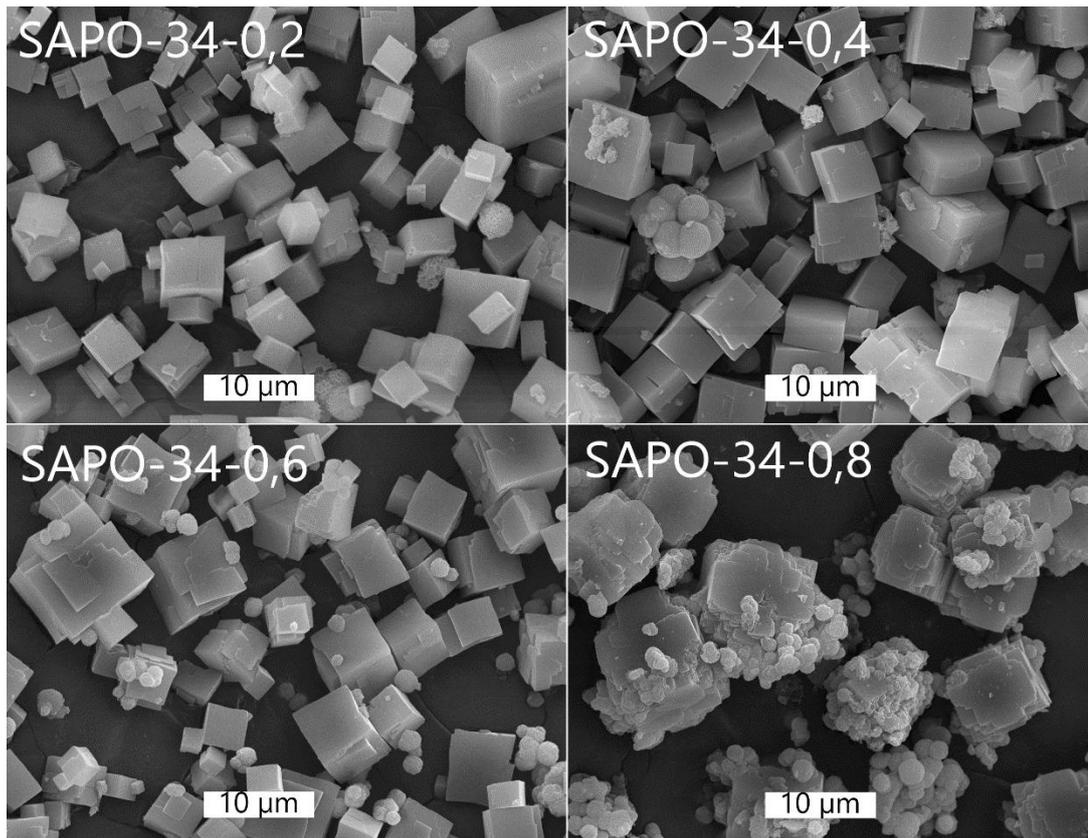
Столь длительный эксперимент показал, что хранение SAPO-34 в прокаленном состоянии (без молекул темплата внутри микропор) разрушительно сказывается на кристалличности

данной микропористой структуры, а повторное прокаливание не способствует ее восстановлению. Таким образом, хранить SAPO-34 следует в непрокаленном виде, поскольку молекулы темплата стабилизируют микропористую структуру; и активировать молекулярное сито следует непосредственно перед использованием.

На Рисунке 18 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частиц обеих серий. Размер кристаллов SAPO-34 практически не изменяется с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Кристаллы SAPO-34, будучи представителями тригональной сингонии, относятся к группе изометрического габитуса, и в литературе подобную форму кристаллов, типичную для США структуры, для упрощения принято называть «кубическая». В целом, SAPO-34 в данной серии образцов представлены кубической морфологией с шероховатой поверхностью и множеством ступеней и трещин на ней. Помимо кубических кристаллов SAPO-34 присутствуют и сферические частицы, которые, по всей видимости, относятся к аморфному SiO_2 . С использованием нейронной сети Cascade-Mask RCNN было оценено приблизительное содержание частиц каждого типа (кубические и сферические), которое рассчитывалось как доля площади поверхности частиц на изображениях СЭМ. В Таблице 7 представлены значения для образцов обеих серий.

В серии SAPO-34-х в образцах силикоалюмофосфатов SAPO-34-0,2-0,6 доля сферических частиц примерно одинакова и составляет ок. 8–10 %; но при повышении значения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$ доля сферических частиц возрастает до 37 %. Использование УЗ обработки позволило снизить долю сферических предположительно аморфных частиц до 0 % в случае исходных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2$ и $0,4$, однако при повышении содержания кремния до $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ и $0,8$ содержание предположительно аморфных частиц возрастает до ок. 8 и 12 %, соответственно. Образец SAPO-34-0,8 представляет собой кубические кристаллы, покрытые сферическими частицами предположительно аморфного SiO_2 . Частиц иной морфологии, которая бы указывала на неустановленную фазу по данным РФА (Рисунок 17 а), не было обнаружено на изображениях СЭМ образца SAPO-34-0,8. Предполагая, что сферические частицы – это аморфный SiO_2 , можно заключить, что ультразвуковая обработка способствует лучшей гомогенизации предшественников и растворению SiO_2 в реакционном геле, а также формированию кристаллов SAPO-34 с более равномерным распределением кремния по образцу.

a)



б)

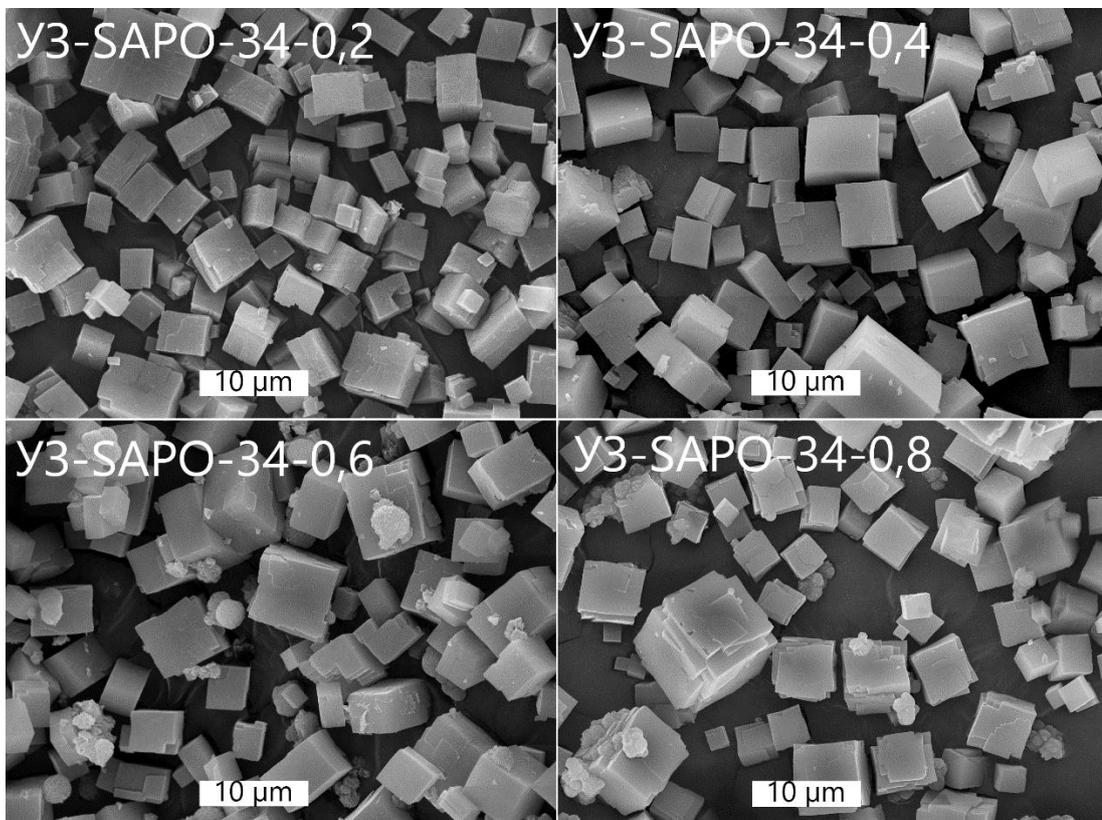


Рисунок 18 – Изображения СЭМ кристаллов серий а) SAPO-34–x и б) Y₃-SAPO-34–x.

Таблица 7 – Приблизительная доля кубических частиц (кристаллических) и сферических частиц (предположительно аморфного SiO₂) в образцах SAPO-34, определенная с использованием нейронной сети

Образец	Доля кубических частиц, %	Доля сферических частиц, %
SAPO-34-0,2	~92	~8
УЗ-SAPO-34-0,2	~100	~0
SAPO-34-0,4	~90	~10
УЗ-SAPO-34-0,4	~100	~0
SAPO-34-0,6	~90	~10
УЗ-SAPO-34-0,6	~92	~8
SAPO-34-0,8	~63	~37
УЗ-SAPO-34-0,8	~88	~12

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 8), образцы SAPO-34-0,2–0,6 обладают одинаковым объемом микропор (0,18 см³/г), в то время как объем микропор образца SAPO-34-0,8 – ниже более чем в два раза и составляет 0,08 см³/г. Причиной такого низкого значения объема микропор является наличие большого количества аморфной фазы и примесь неустановленной предположительно непористой фазы. Силикоалюмофосфаты серии УЗ-SAPO-34-х обладают более высокими значениями объема микропор по сравнению с соответствующими образцами серии SAPO-34-х (0,23–0,26 см³/г). В целом, образцы серии SAPO-34-х, синтезированные без предварительной обработки УЗ, обладают меньшим объемом микропор, но большим объемом мезопор по сравнению с УЗ-серией. Большой объем мезопор может быть результатом присутствия аморфных мезопористых частиц, а также внутрикристаллитной мезопористости в SAPO-34. Принимая во внимание большой объем мезопор образцов SAPO-34-0,2–0,6 (Таблица 8) и небольшое количество аморфных частиц по сравнению с образцом SAPO-34-0,8, можно полагать, что внутрикристаллитная мезопористость является основной причиной большого объема мезопор.

При анализе текстурных свойств не было обнаружено корреляций между составом SAPO-34 и объемом мезопор в серии SAPO-34-х. Объемы мезопор составляют 0,14, 0,07, 0,09 и 0,16 см³/г для SAPO-34-0,2, -0,4, -0,6, -0,8, соответственно; в то время как эти значения находятся в более узком диапазоне 0,02–0,06 см³/г в случае образцов, обработанных УЗ.

Таблица 8 – Текстульные параметры образцов SAPO-34, полученных с разным исходным содержанием SiO₂/Al₂O₃ и подходов к смешению предшественников

Образец	V _{микро} , см ³ /Г	V _{мезо+макро} , см ³ /Г	S _{внеш} , м ² /Г	S _{вст} , м ² /Г
SAPO-34-0,2	0,18	0,14	67	553
УЗ-SAPO-34-0,2	0,26	0,03	14	732
SAPO-34-0,4	0,18	0,07	28	532
УЗ-SAPO-34-0,4	0,27	0,05	27	790
SAPO-34-0,6	0,18	0,09	31	516
УЗ-SAPO-34-0,6	0,26	0,02	18	748
SAPO-34-0,8	0,08	0,16	79	316
УЗ-SAPO-34-0,8	0,23	0,06	62	699

Объемное содержание Si (определенное методом ИСП-АЭС) сопоставимо для образцов разных серий, но с одинаковым исходным содержанием SiO₂/Al₂O₃, (Таблица 9). Принимая во внимание наличие аморфных частиц SiO₂, невозможно проанализировать содержание Si непосредственно в силикоалюмофосфатах SAPO-34, но на основании логических заключений: чем больше аморфных частиц SiO₂ в материале, тем меньше Si в SAPO-34 с определенным соотношением SiO₂/Al₂O₃, можно сделать вывод, что из-за избытка аморфного SiO₂ непосредственно силикоалюмофосфат в образце SAPO-34-0,8 содержит значительно меньше решеточного кремния, чем силикоалюмофосфат в образце УЗ-SAPO-34-0,8. В случае SiO₂/Al₂O₃ = 0,2-0,6 оценка содержания каркасного кремния менее очевидна: образцы SAPO-34-0,2-0,6 имеют чуть большее объемное количество кремния и больше аморфного SiO₂, чем соответствующие силикоалюмофосфаты серии УЗ-SAPO-34-х.

В идеальной структуре AlPO соотношение P/Al = 1 и внедрение гетероатомов, в данном случае кремния, изменяет это соотношение. В образцах SAPO соотношение Si/P зависит от количества кремния в решетке (внедряемого по обоим механизмам SM 2 и SM 3) и наличия внекаркасного SiO₂. Однако соотношение P/Al не зависит от наличия внекаркасного SiO₂; уменьшается, когда происходит замещение фосфора кремнием (механизм SM 2). Таким образом, определяя изменение соотношения P/Al в образцах SAPO, можно качественно определить вклад механизма SM 2 в общий процесс замещения. В данном исследовании мольное соотношение P/Al (определенно из данных химического анализа методом ИСП-АЭС) в серии образцов SAPO-34-х было ниже, чем таковое в серии образцов УЗ-SAPO-34-х в каждой паре материалов (Рисунок 19), что может указывать на уменьшение вклада механизма SM 2 в

общий процесс внедрения кремния при использовании предварительной УЗ обработки (иначе говоря, преобладание силикатных «островков» в структуре).

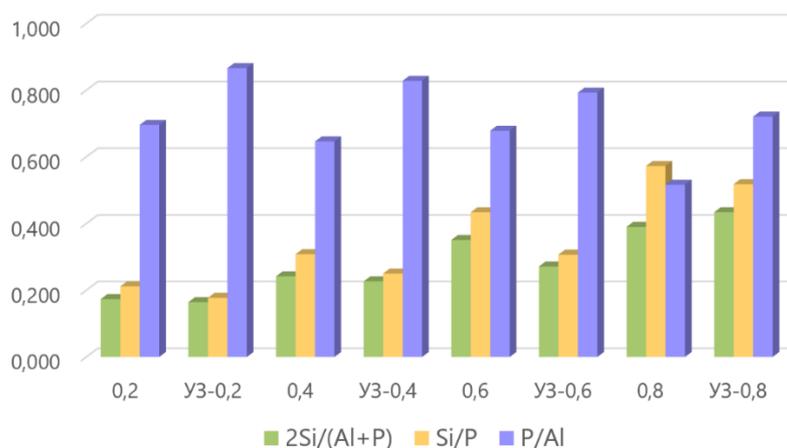


Рисунок 19 – Мольные соотношения элементов в образцах SAPO-34–х и УЗ-SAPO-34–х.

Из-за присутствия аморфных частиц в некоторых катализаторах сложно соотнести концентрацию кислотных центров, определенную методом ТПД аммиака (Таблица 9), как с исходным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и с конечным содержанием кремния в образцах. Кроме того, корреляцию кислотности с мольным отношением P/Al в образцах обеих серий выявить также не удалось.

Таблица 9 – Элементный состав и концентрация кислотных центров SAPO-34 серий SAPO-34–х и УЗ-SAPO-34–х

Образец	Элементный состав,			a^a (Т _{дес}), ммоль NH ₃ /г				
	вес. %			Общее количество	$a(\text{T}_1)^b$	$a(\text{T}_2)^c$	$a(\text{T}_3)^d$	$a(\text{T}_4)^e$
	Al	P	Si					
SAPO-34–0,2	23,4	18,7	3,6	0,82	0,07	0,34	0,30	0,11
УЗ-SAPO-34–0,2	20,9	20,7	3,3	1,19	0,10	0,53	0,41	0,15
SAPO-34–0,4	23,9	17,7	4,9	1,04	0,08	0,39	0,41	0,16
УЗ-SAPO-34–0,4	21,0	20,0	4,5	1,16	0,12	0,50	0,39	0,15
SAPO-34–0,6	21,5	16,7	6,6	1,48	0,31	0,58	0,32	0,27
УЗ-SAPO-34–0,6	20,9	19,0	5,3	1,67	0,28	0,75	0,39	0,25
SAPO-34–0,8	23,6	14,0	7,3	0,83	0,10	0,27	0,17	0,29
УЗ-SAPO-34–0,8	20,4	16,9	7,9	1,55	0,26	0,62	0,37	0,30

^a Количество моль NH₃, десорбированное с кислотного центра и рассчитанное как площадь пика профиля ТПД с максимумом температуры десорбции T_i; ^b T₁ – 144–170 °C; ^c T₂ – 202–228 °C; ^d T₃ – 329–447 °C; ^e T₄ – 460–520 °C

Профили ТПД аммиака (Рисунок 20) образцов УЗ-SAPO-34-0,2 и -0,4, а также УЗ-SAPO-34-0,6 и -0,8 практически совпадают, и увеличение исходного количества кремния не оказывает заметного влияния на количество общих и отдельных типов кислотных центров.

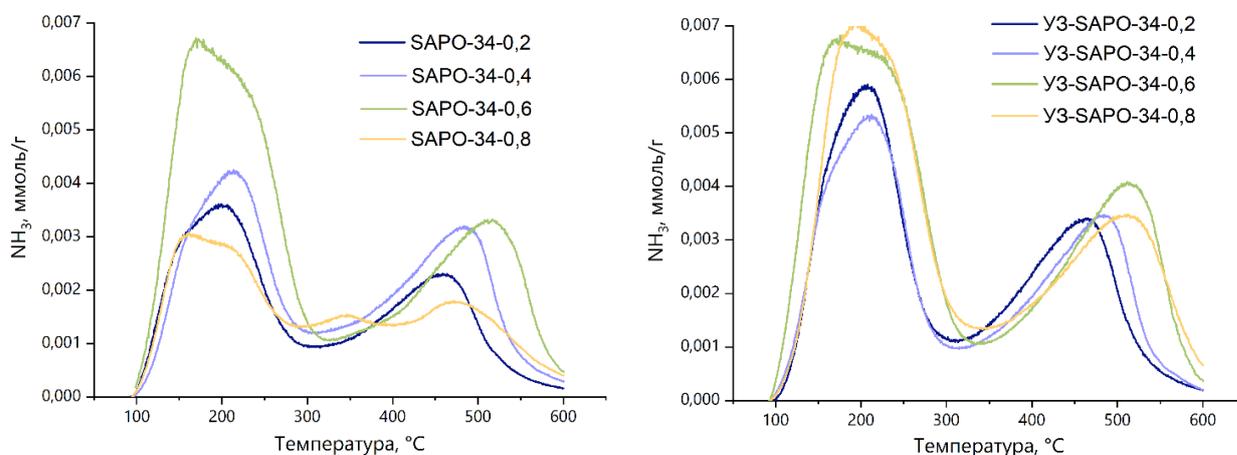


Рисунок 20 – Профили ТПД–NH₃ образцов серий SAPO-34-х (слева) и УЗ-SAPO-34-х (справа).

Предположительно не полностью растворенный SiO₂ в реакционном геле, приготовленном без предварительной обработки УЗ при высоком соотношении SiO₂/Al₂O₃, образует большое количество частиц SiO₂ на поверхности SAPO-34, уменьшая долю SAPO-34 в образце. В результате уменьшаются объем микропор и удельная площадь поверхности материала. Принимая во внимание большой объем мезопор образцов SAPO-34-х и более дефектную поверхность кристаллов (Рисунок 18 а), можно также предположить, что агрегация частиц происходит во время кристаллизации в большей степени, чем в случае кристаллов, обработанных УЗ. Вероятно, из-за неоднородности исходной смеси предшественников.

В целом, ультразвук способствует лучшему перемешиванию предшественников, ускоряя массообмен, что приводит к получению более однородной реакционной смеси. Благодаря этому в объеме формируется и растет большое количество зародышей кристаллов SAPO-34, а получаемые кристаллы обладают лучшей кристалличностью. Напротив, если реакционная смесь плохо гомогенизирована, образуется много частиц для вторичного зародышеобразования, в том числе и аморфных, и кристаллизация протекает неравномерно.

3.4 Влияние концентрации молекулярного темплата на свойства SAPO-34

Для определения влияния концентрации молекулярного темплата тетраэтиламония гидроксида (ТЭАОН) в составе реакционной смеси на физико-химические свойства получаемых молекулярных сит SAPO-34 и их каталитической активности в процессе МТО был проведен ряд синтезов SAPO-34 с исходным содержанием ТЭАОН/Al₂O₃ = 1, 2, 3 при фиксированных значениях содержания остальных компонентов реакционной смеси.

По данным рентгеновской дифракции (Рисунок 21) все синтезированные образцы имеют специфические для структуры СНА, к которому относится SAPO-34, рефлексы, наличие иных примесных кристаллических фаз не отмечено. При уменьшении количества ТЭАОН в смеси от $\text{TЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ до $\text{TЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ происходит уширение дифракционных рефлексов, что наиболее наглядно на перекрывании близко расположенных рефлексов при $2\theta = 31\text{--}32^\circ$.

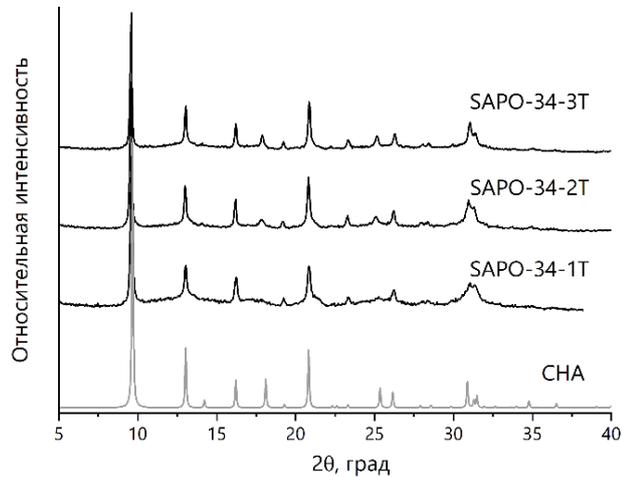


Рисунок 21 – Дифрактограммы прокаленных образцов серии SAPO-34–yT.

В терминах относительной кристалличности по значению интегральной площади всех рефлексов кристалличность SAPO-34 увеличивается с увеличением соотношения $\text{TЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Но при исследовании SAPO-34 методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 10) было обнаружено, что значения объемов микропор образцов SAPO-34–1T и SAPO-34–2T составляют $0,24 \text{ см}^3/\text{г}$, в то время как для образца SAPO-34–3T – $0,20 \text{ см}^3/\text{г}$, что, напротив, доказывает лучшую окристаллизованность первых двух образцов. Снижение объема микропор и увеличение объема мезопор образца SAPO-34–3T по сравнению с остальными, по всей видимости, связано с дефектностью частиц, вызванной неравновесной быстрой кристаллизацией. Наиболее вероятной причиной уширения рефлексов по мере уменьшения содержания ТЭАОН в реакционной смеси является уменьшение размера области когерентного рассеяния кристаллов SAPO-34 в ряду SAPO-34–3T > SAPO-34–2T > SAPO-34–1T.

Таблица 10 – Текстульные параметры образцов серии SAPO-34–yT

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо+макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внут}}, \text{ м}^2/\text{г}$
SAPO-34–1T	0,24	0,07	66	723
SAPO-34–2T	0,24	0,25	60	713
SAPO-34–3T	0,20	0,24	29	591

Полученные SAPO-34 представлены кубической морфологией кристаллов, которая является типичной для данного молекулярного сита (Рисунок 22). При повышении концентрации ТЭАОН в реакционной смеси диапазон размеров кристаллов SAPO-34 значительно уменьшается от 0,5–5 мкм до 0,3–1 мкм.

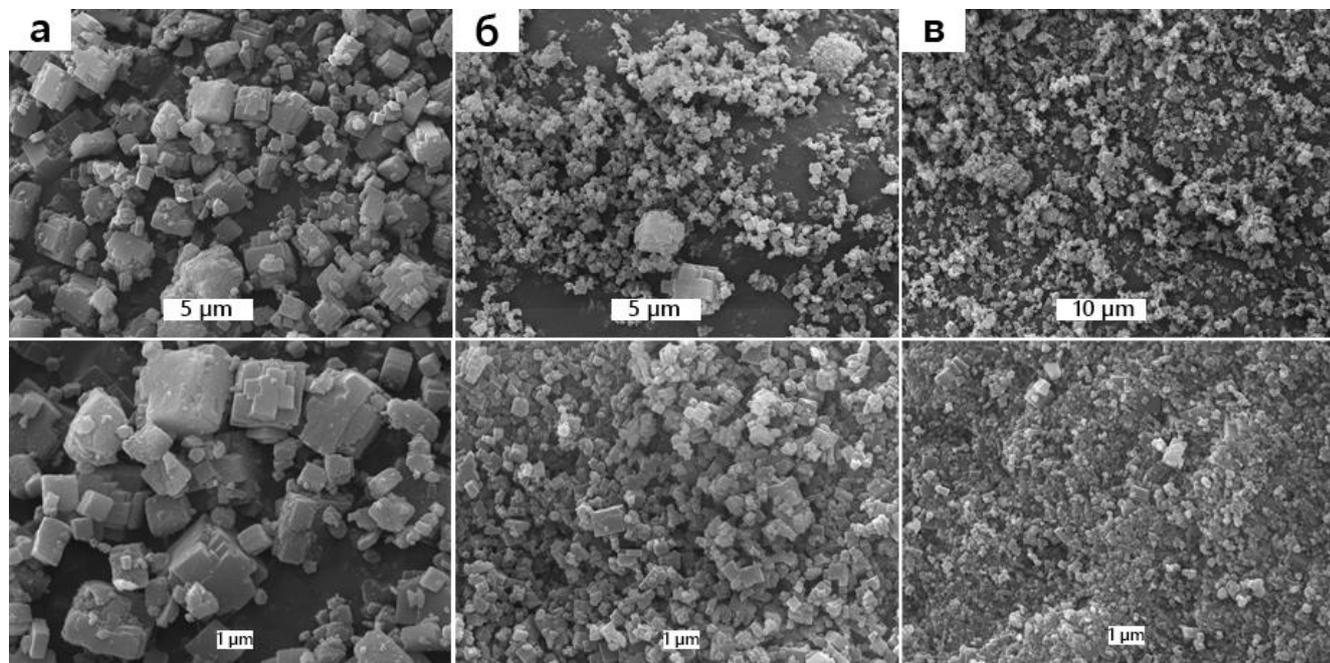


Рисунок 22 – Изображения СЭМ прокаленных образцов а) SAPO-34–1Т, б) SAPO-34–2Т, в) SAPO-34–3Т.

Размер кристаллов определяется соотношением скоростей зародышеобразования и роста кристаллов [191], в свою очередь, на скорость зародышеобразования влияет пересыщение смеси, которое создается рядом параметров (рН, температура, тип предшественников, разбавление) [192]. При синтезе кристаллов SAPO-34, близких к наноразмерным (~ 200 нм), исследователи зачастую используют стратегию, основанную на использовании избытка темплата по отношению к Al_2O_3 [193, 194]. Известно, что повышенное содержание темплата увеличивает скорость зародышеобразования, в результате образец силикоалюмофосфата состоит из множества кристаллов малого размера [193]. В данной работе образец, полученный из смеси с наибольшим содержанием темплата, имеет наиболее узкое распределение частиц по размерам с максимумом около 300 нм, в то время как образцы, полученные из смеси с меньшим количеством темплата, показывают широкое распределение частиц с размерами от 250 нм до нескольких мкм. Значение рН смеси предшественников, из которых получены образцы SAPO-34–1Т, SAPO-34–2Т и SAPO-34–3Т с соотношением $\text{TЭАОН}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5; 1,0$ и $1,5$, соответственно, менялось от слабокислой (6,5) до щелочной (9,0), изменяя соотношение скорости роста кристаллов и зародышеобразования, что в результате привело к различным по

размеру кристаллам. В работах других авторов при синтезе структурного типа AFI [149, 165, 195] показано, что размер кристаллов силикоалюмофосфатов увеличивается при уменьшении значения pH, подобная закономерность прослеживается и в данной работе.

Увеличение содержания ТЭАОН в смеси неоднозначно влияет на физико-химические свойства, в том числе на текстурные характеристики молекулярных сит (Таблица 10). Образцы SAPO-34-1T и SAPO-34-2T обладают близкими удельными значениями поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ и объема микропор $V_{\text{микро}}$, но объем мезопор больше в случае образца SAPO-34-2T. Силикоалюмофосфат SAPO-34-3T обладает наименьшими значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ и $V_{\text{микро}}$, однако значение $V_{\text{мезо}}$ находится на уровне образца SAPO-34-2T. Стоит отметить, что средний размер мезопор составляет 4, 17 и 33 нм для SAPO-34-1T, SAPO-34-2T и SAPO-34-3T, соответственно, то есть наблюдается линейная зависимость размера мезопор от количества выгорающей органической добавки – явление, наблюдаемое ранее в работе [196]. Возможно, при сгорании органического темплата в условиях затрудненной диффузии газов происходит «схлопывание» мелких и формирование крупных мезопор, что приводит к увеличению размера мезопор при неизменной величине объема мезопор, что отражается на сниженной величине внешней удельной поверхности образца SAPO-34-3T.

Профили ТПД аммиака и кислотные свойства данных образцов приведены на Рисунке 23 и в Таблице 11, соответственно. Как общее количество кислотных центров, так и количество средних и сильных центров увеличивается в ряду SAPO-34-3T < SAPO-34-1T < SAPO-34-2T.

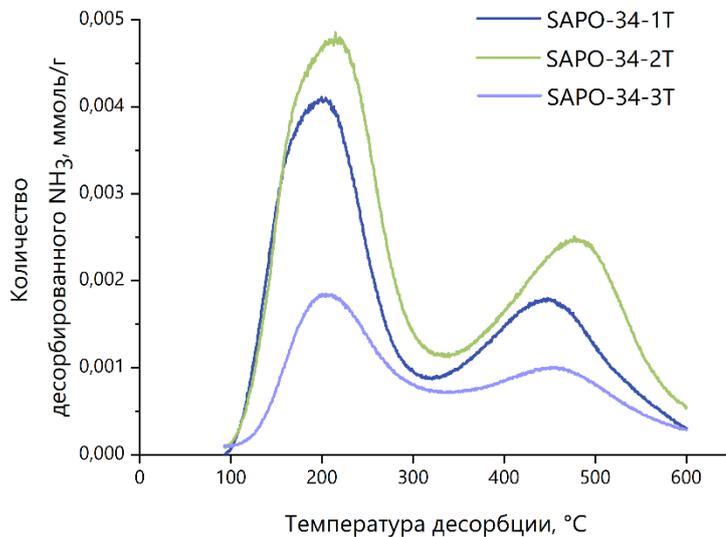


Рисунок 23 – Профили ТПД аммиака образцов серии SAPO-34-уТ.

Таблица 11 – Элементный состав и кислотные свойства образцов серии SAPO-34–yT

Образец	Элементный состав,			Т _{дес,1} , °С;	Т _{дес,2} , °С;	Общее количество NH ₃ , ммоль/г
	вес.%			a ₁ (NH ₃),	a ₂ (NH ₃),	
	Al	P	Si	ммоль/г	ммоль/г	
SAPO-34–1T	19,3	18,1	5,8	199; 0,48	448; 0,37	0,85
SAPO-34–2T	19,5	17,6	6,1	214; 0,61	477; 0,47	1,08
SAPO-34–3T	20,3	18,8	6,4	205; 0,19	456; 0,23	0,42

Стоит отметить, что образцы содержат примерно одинаковое количество кремния (5,8–6,4 вес.%). Различия в кислотных свойствах и отсутствие таковых в элементном составе образцов говорят о различном вкладе механизмов встраивания кремния в алюмофосфатную решетку. В данной работе различное содержание темплата ТЭАОН в смеси предшественников, несомненно, могло вызвать образование силикатных «островков» различного размера. Например, исходя из данных ТПД и элементного анализа, катализатор SAPO-34–3T, возможно, обладает наибольшим количеством атомов кремния, расположенных именно в крупных силикатных «островках», демонстрирующих низкую кислотность образца.

3.5 Свойства SAPO-11, полученного в результате масштабирования синтеза

При масштабировании лабораторных синтезов на первый план выходят вопросы массо-и теплопереноса внутри автоклава и, как следствие, проблема воспроизводимости свойств, полученных в автоклавах меньшего объема (размер кристаллов, морфология, текстурные и кислотные свойства). Учитывая конфигурацию реакторов большего объема и принимая во внимание длительность нагрева и охлаждения сосуда, также требуется подбирать условия синтеза. Объем лабораторных автоклавов составлял 0,10–0,15 л, а масштабирование проводилось в автоклавах объемами 10 и 2 л. Забегая вперед, стоит отметить, что бóльший объем реакционной смеси и ее перемешивание во время гидротермального синтеза при масштабировании привели, по мнению автора, к получению продукта лучшего качества по сравнению с лабораторными аналогичными синтезами.

По результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 24) продукт SAPO-11–1M, полученный в результате гидротермального синтеза в автоклаве объемом 10 л, и все 5 продуктов партии SAPO-11–5M, полученные в автоклаве объемом 2 л, соответствуют фазе AEL [16]; следов иных кристаллических фаз, как микропористых, так и непористых алюмофосфатов, не обнаружено.

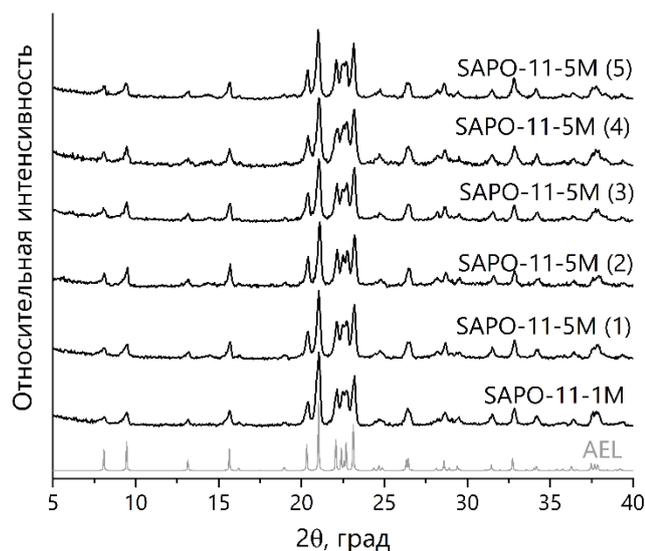


Рисунок 24 – Дифрактограммы непрокаленных образцов SAPO-11, полученных в результате масштабирования синтеза.

Размер и морфология кристаллов образцов SAPO-11-1M и SAPO-11-5M значительно отличаются. Так, силикоалюмофосфат SAPO-11-1M, полученный из реакционной смеси с содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$, представляет собой слабо агрегированные палочковидные кристаллы в диапазоне размеров 0,2–1,5 мкм (Рисунок 25 а). Такая морфология кристаллов SAPO-11 не встречалась в практике лабораторных синтезов (проводимых без использования добавок или модификаций процедуры синтеза), наиболее часто SAPO-11 формируется в виде агрегатов размерами 10–50 мкм. По всей видимости, динамические условия синтеза повлияли на скорость зародышеобразования кристаллов, провоцируя формирование большого количества зародышей по всему объему реакционной смеси. Также, стоит отметить, что на изображениях СЭМ образца SAPO-11-1M не наблюдалось частиц иных морфологий, в том числе следов бесформенной аморфной фазы.

В свою очередь, все пять партий SAPO-11, полученных с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$, представляют собой категорически иную морфологию кристаллов SAPO-11 (Рисунок 25 б). В данном случае кристаллы агрегированы в псевдосферические частицы размером 5–10 мкм, которые состоят из пластинчатых кристалликов менее 1 мкм. Кроме того, в образце присутствуют мельчайшие частицы размером менее 100 нм, покрывающие поверхность агрегатов, которые, скорее всего, являются частицами SiO_2 , не внедренного в алюмофосфатную решетку. Такое отличие в размерах и морфологии кристаллов SAPO-11 вызвано, по всей видимости, разницей в исходном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

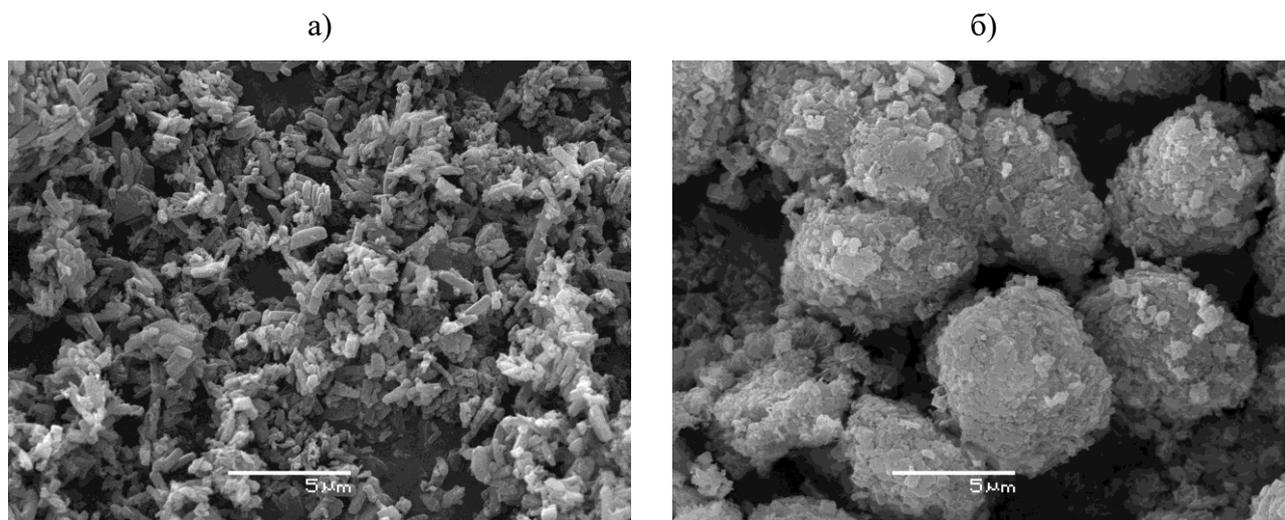


Рисунок 25 – Изображения СЭМ образцов а) SAPO-11–1М и б) первых трех смешанных партий SAPO-11–5М, полученных в результате масштабирования гидротермального синтеза.

На Рисунке 26 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для всех шести образцов силикоалюмофосфатов SAPO-11, текстурные параметры, полученные из данных изотерм приведены в Таблице 12.

Силикоалюмофосфат SAPO-11–1М является более окристаллизованным в терминах объема микропор (Таблица 12), чем SAPO-11–5М. Образец SAPO-11 с исходным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ обладает большим объемом микропор, равным $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$, что близко к теоретическому значению объема микропор для максимально кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-11 в $0,105 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанного методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC) [173]. Значения объемов микропор для партий SAPO-11–5М значительно ниже, чем для SAPO-11–1М, разница составляет 30–50 % в зависимости от партии. Скорее всего, разница в микропористости этих образцов связана с разным автоклавным оборудованием. Используемые в работе автоклавы охлаждались естественным способом и при синтезе SAPO-11–1М охлаждение автоклава объемом 10 л протекало дольше, чем автоклава объемом 2 л при получении SAPO-11–5М, что и могло повлиять на кристалличность продуктов. То есть, возможно, имела место «докристаллизация» при охлаждении более громоздкого оборудования.

В то же время SAPO-11–1М является менее мезопористым образцом по сравнению с образцами SAPO-11–5М (1)-(5). Большой объем мезопор у этих образцов является, скорее всего, результатом наличия межкристаллитного пространства внутри агрегатов (Рисунок 25 б).

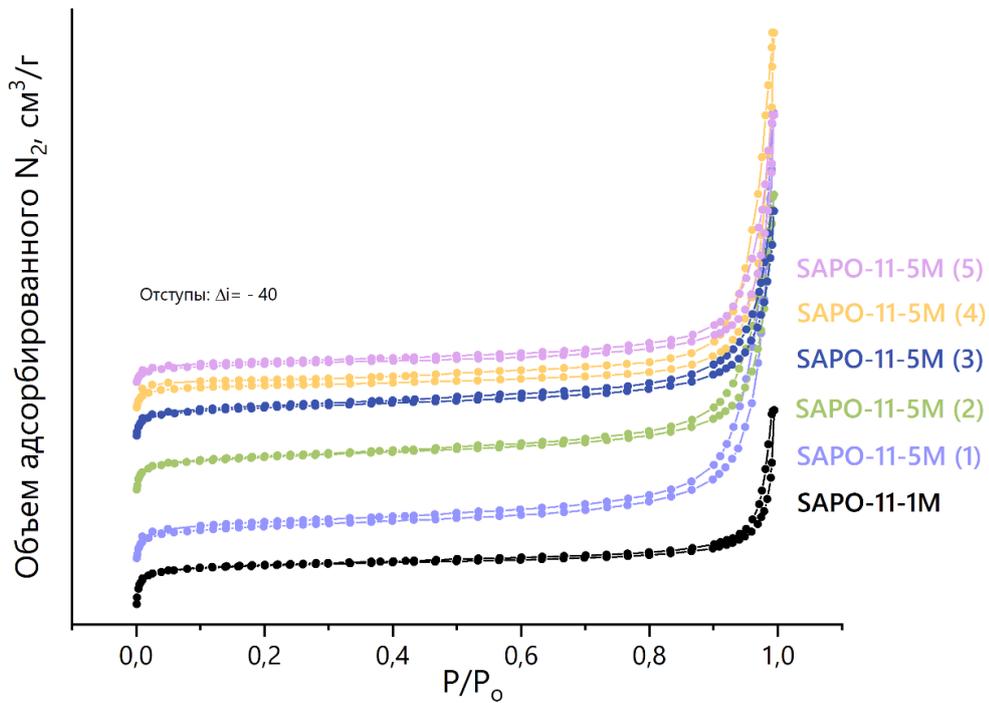


Рисунок 26 – Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов SAPO-11, полученных в результате масштабирования синтеза.

Таблица 12 – Текстульные параметры образцов SAPO-11, полученных в результате масштабирования гидротермального синтеза

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо+макро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внут}}, \text{м}^2/\text{г}$
SAPO-11-1M	0,09	0,08	34	262
SAPO-11-5M (1)	0,05	0,29	49	187
SAPO-11-5M (2)	0,06	0,22	55	204
SAPO-11-5M (3)	0,06	0,18	55	210
SAPO-11-5M (4)	0,05	0,35	41	171
SAPO-11-5M (5)	0,04	0,24	63	168

В результате элементного анализа определено, что содержание кремния в образцах серии SAPO-11-5M находится в диапазоне от 4,4 до 6,6 масс. % (Таблица 13). Подобный разброс по содержанию кремния, скорее всего, связан с разбивкой одной смеси на 5 частей, в результате которой могло произойти расслоение смеси.

На Рисунке 27 представлены профили ТПД NH_3 на образцах серии SAPO-11-5M и образце SAPO-11-1M, а в Таблице 13 отмечены температуры десорбционных максимумов и соответствующее количество десорбированного аммиака. Данные по концентрации кислотных центров не коррелируют с количеством кремния, что является нормальным явлением для SAPO

в следствие сложной картины замещения атомами кремния в решетке AlPO. Стоит отметить, что профили ТПД и значения количества десорбированного аммиака для образцов SAPO-11-1M (исходное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$) и SAPO-11-5M (1) (исходное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$) практически совпадают.

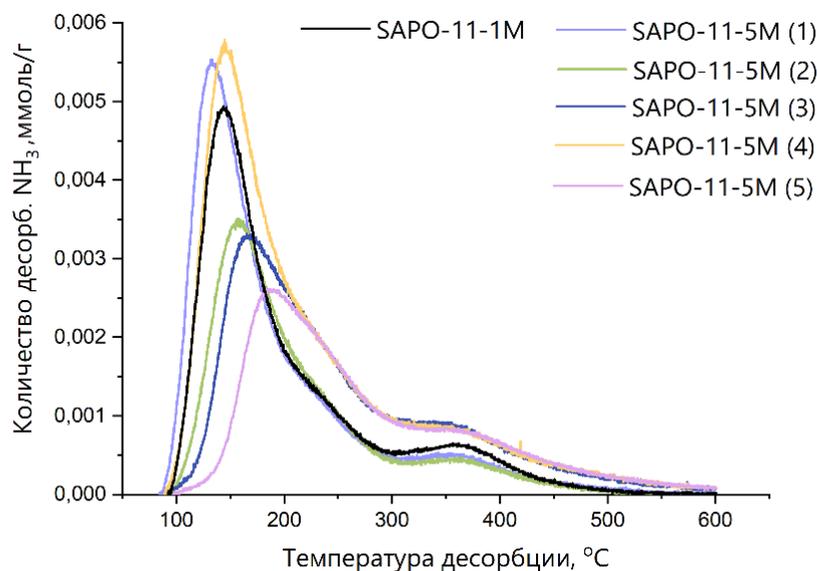


Рисунок 27 – Профили ТПД аммиака на образцах SAPO-11, полученных в результате масштабирования синтеза.

Таблица 13 – Элементный состав и концентрация кислотных центров образцов SAPO-11, полученных в результате масштабирования гидротермального синтеза

Образец	Элементный состав, вес. %			$T_{\text{дес},1}, ^\circ\text{C};$ $a_1 (\text{NH}_3),$ ммоль/г	$T_{\text{дес},2}, ^\circ\text{C};$ $a_2 (\text{NH}_3),$ ммоль/г	$T_{\text{дес},3}, ^\circ\text{C};$ $a_3 (\text{NH}_3),$ ммоль/г	Общее кол-во $\text{NH}_3,$ ммоль/г
	Al	P	Si				
SAPO-11-1M	20,3	24,1	1,2	143; 0,222	196; 0,171	338; 0,098	0,491
SAPO-11-5M (1)	19,5	20,7	4,8	134; 0,225	180; 0,189	306; 0,132	0,546
SAPO-11-5M (2)	20,0	21,9	5,3	154; 0,165	205; 0,157	338; 0,115	0,437
SAPO-11-5M (3)	20,7	21,2	4,4	161; 0,108	207; 0,167	323; 0,166	0,441
SAPO-11-5M (4)	20,4	20,8	6,6	144; 0,222	194; 0,215	355; 0,196	0,663
SAPO-11-5M (5)	20,6	20,8	6,4	179; 0,075	221; 0,135	334; 0,177	0,387

На основании данных физико-химических методов анализа можно заключить, что масштабирование синтеза SAPO-11 (более, чем в 400 раз по сравнению с лабораторными экспериментами), а также воспроизводимость фазы в разных реакторах, объемах и составах реакционной смеси указывает на успешно разработанную методику получения

силикоалюмофосфата SAPO-11 без примеси микропористых структур типа SAPO-31, SAPO-5, SAPO-41, а также непористых фосфатов алюминия.

Глава 4. Исследование распределения атомов кремния в структуре SAPO-11

4.1 Исследование локального окружения атомов Al, P, Si в SAPO-11 методом ЯМР спектроскопии

Расшифровка спектров ^{29}Si MAS ЯМР силикоалюмофосфатов зачастую осложнена из-за большого набора сигналов и их перекрытия, а также вследствие низкого содержания кремния в структуре (для SAPO-11 объемное содержание кремния обычно находится в диапазоне 1–5 вес.%). Помимо низкого содержания кремния в SAPO, малым является и естественное содержание магнитного изотопа ^{29}Si . Все вышеперечисленное приводит к тому, что зачастую спектры ^{29}Si MAS ЯМР силикоалюмофосфатов получаются с низким соотношением сигнал/шум [36, 37, 144, 197].

Для изучения локального окружения атомов Al, P, Si в структуре SAPO-11 были синтезированы силикоалюмофосфаты с использованием предшественника кремния, обогащенного изотопом ^{29}Si . Получено две серии образцов, отличающихся источником алюминия: серия $^{29}\text{SAPO-A}$ (источник Al – изопрропилат алюминия) и серия $^{29}\text{SAPO-B}$ (источник Al – бемит). Каждая серия состоит из четырех образцов: непрокаленные от молекулярного темплата $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, прокаленные при 500°C: $^{29}\text{SAPO-A-500}$ и $^{29}\text{SAPO-B-500}$, прокаленные при 650 °C: $^{29}\text{SAPO-A-650}$ и $^{29}\text{SAPO-B-650}$, а также прокаленные при 900 °C $^{29}\text{SAPO-A-900}$ и $^{29}\text{SAPO-B-900}$. Разная температура обработки использована для установления изменений, происходящих в локальном окружении атомов решетки в SAPO-11 при удалении молекулярного темплата, и при дальнейшем увеличении температуры прокаливания; а различные предшественники алюминия – для установления наличия влияния типа предшественника Al на локальное окружение атомов в структуре SAPO-11, в частности на распределение кремния.

По данным порошковой дифракции (Рисунок 28 а, б) образцы SAPO-11 $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, обогащенные изотопом ^{29}Si , представляют собой фазу AEL без примеси иных кристаллических фаз. Изменение дифрактограмм после прокаливания образцов связано с изменением параметров кристаллической решетки AEL из-за взаимодействия атомов решетки с молекулами воды из воздуха в микропорах, что так же продемонстрировано в работах [35, 44]. При этом обе дифрактограммы относятся к фазе AEL.

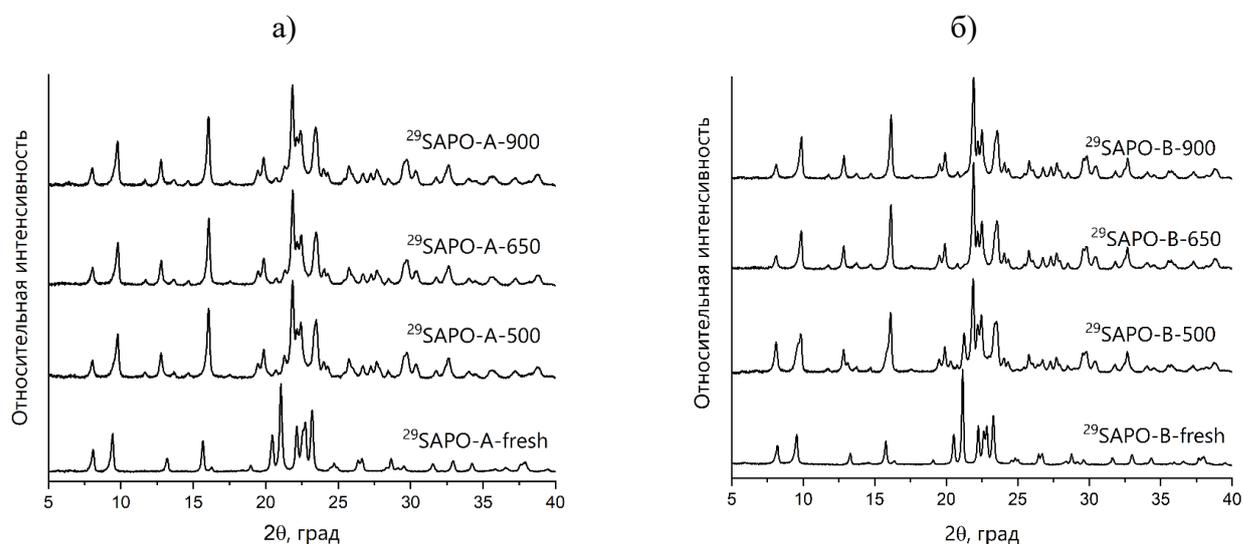


Рисунок 28 – Дифрактограммы образцов серии а) $^{29}\text{SAPO-A}$ и б) $^{29}\text{SAPO-B}$, обогащенных изотопом ^{29}Si .

На Рисунке 29 представлены спектры ^{27}Al MAS ЯМР всех образцов серий $^{29}\text{SAPO-A}$ и $^{29}\text{SAPO-B}$. Из-за квадрупольного взаимодействия второго порядка (^{27}Al – квадрупольное ядро со спином $5/2$) в спектре ^{27}Al MAS ЯМР линии полностью не сужаются, что создает сложности в расшифровке спектра, а именно в наиболее точном определении количества линий и их положения.

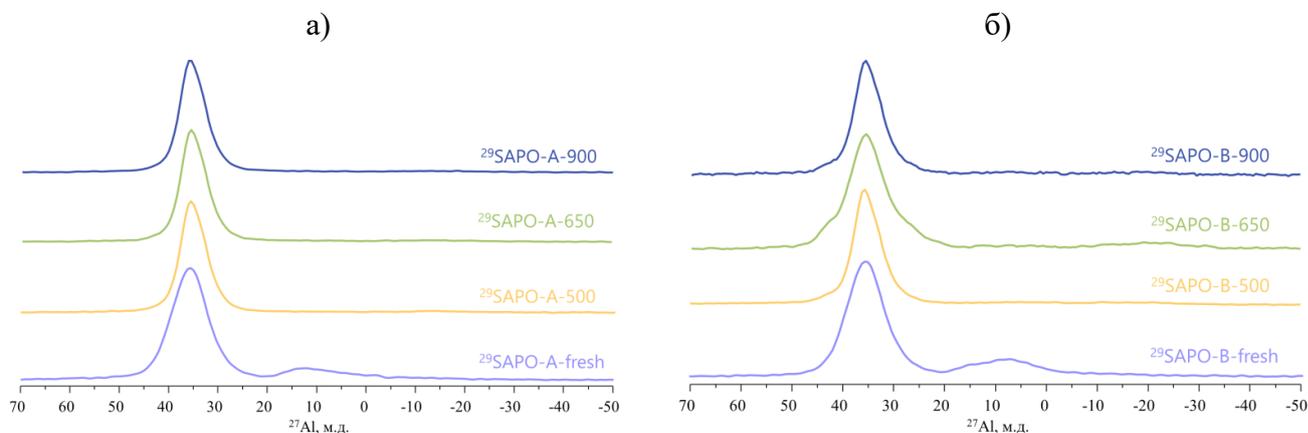


Рисунок 29 – Спектры ^{27}Al MAS ЯМР образцов SAPO-11 серий а) $^{29}\text{SAPO-A}$ и б) $^{29}\text{SAPO-B}$.

Для определения более точного положения сигналов в ^{27}Al MAS ЯМР спектрах и определения ^{27}Al ЯМР параметров образцов SAPO-11 использована методика MQMAS, которая приводит к устранению уширения ядерного квадрупольного взаимодействия второго порядка. В ^{27}Al 3QMAS спектре образца $^{29}\text{SAPO-B-650}$ (Рисунок 30) присутствуют 4 различных тетраэдрически координированных алюминия. Оцененные изотропные значения ХС δ_{iso} и константы P_Q , включающие в себя связь между параметром асимметрии и квадрупольной

константой, приведены в Таблице 14. Моделирование спектров проводилось с использованием данных параметров.

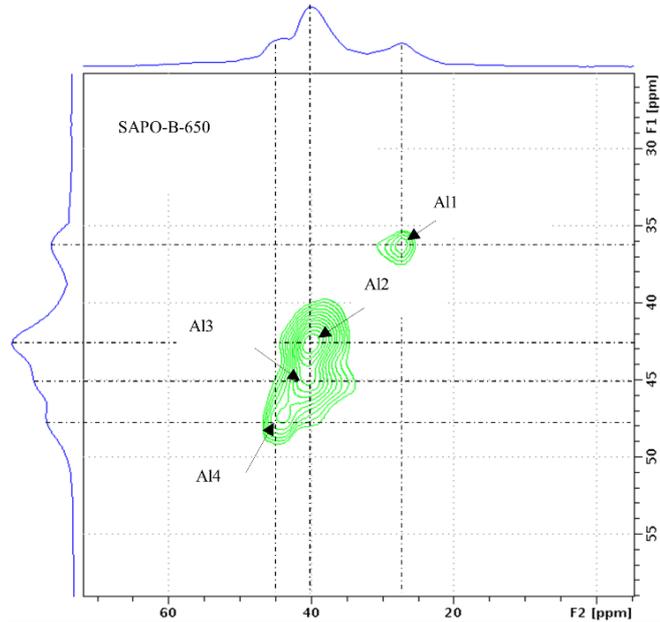


Рисунок 30 – ^{27}Al 3QMAS ЯМР спектр образца $^{29}\text{SAPO-B-650}$.

Таблица 14 – ^{27}Al ЯМР параметры тетраэдрических центров, рассчитанные для образца $^{29}\text{SAPO-B-650}$

Алюминиевый центр	δ_1 , м.д.	δ_2 , м.д.	δ_{iso} , м.д.	P_Q , МГц
Al1	36	27	33	3,2
Al2	43	39	42	2,1
Al3	47	43	46	2,1
Al4	45	39	43	2,6

В соответствии с определенными ^{27}Al ЯМР параметрами образца $^{29}\text{SAPO-B-650}$ проведено разложение одномерных ^{27}Al MAS ЯМР спектров SAPO-11 для определения количественного вклада каждого Al центра. Более подробно спектры каждого из образцов с моделированием сигналов представлены на Рисунке 31 (серия $^{29}\text{SAPO-A}$) и Рисунке 32 (серия $^{29}\text{SAPO-B}$). Спектры ^{27}Al MAS ЯМР для некоторых образцов силикоалюмофосфата SAPO-11, полученного с использованием АИП, отличаются от соответствующих спектров SAPO-11, полученного из бемита, прежде всего, наличием дополнительных сигналов.

а)

б)

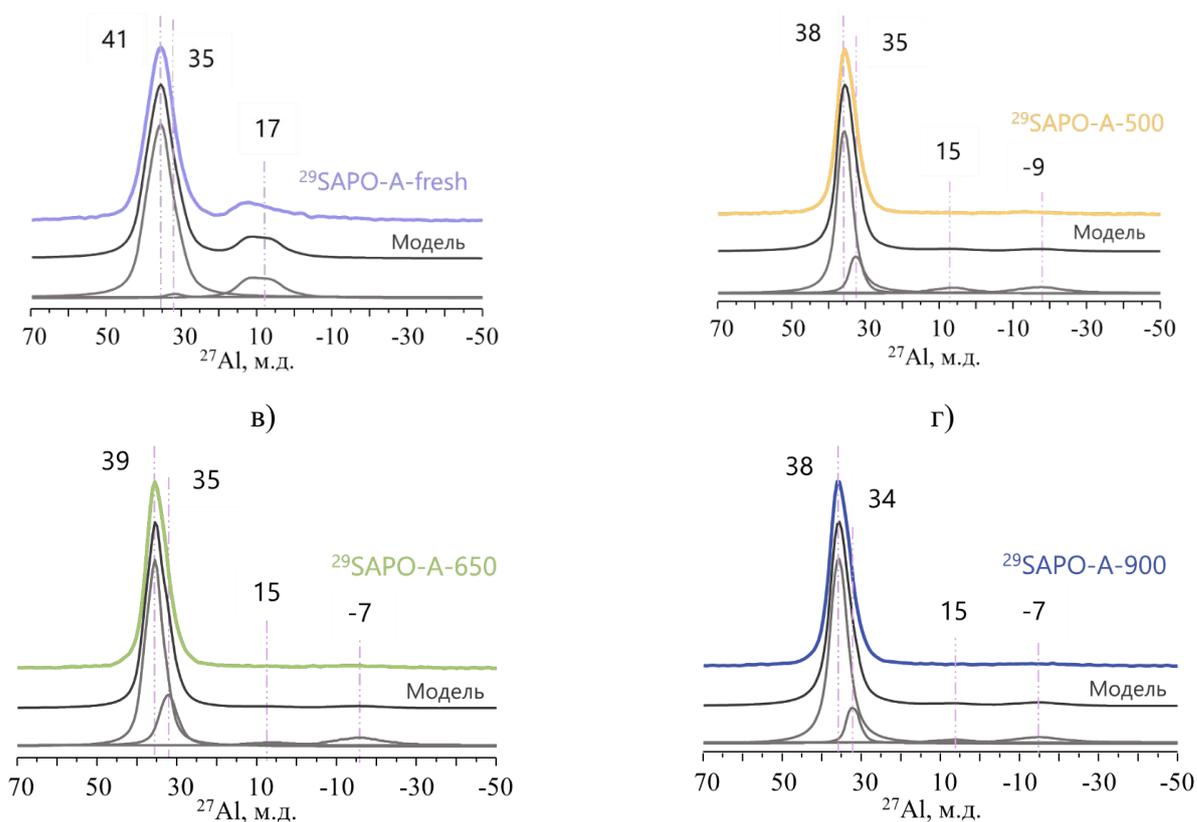


Рисунок 31 – Моделирование спектров ^{27}Al MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-A-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-A-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-A-900}$. Модель – спектры с учетом параметров тензора химического сдвига и квадрупольного взаимодействия.

Спектры ^{27}Al MAS ЯМР непрокаленных образцов SAPO-11 $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ (Рисунок 31 а) и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$ (Рисунок 32 а) имеют одинаковый набор сигналов при 41, 35 и 17 м.д. Первые два сигнала (41 м.д. и 35 м.д.) отражают тетраэдрическую конфигурацию атомов алюминия типа $\text{Al}(\text{OP})_4$ [198, 199], при этом два различных сигнала в тетраэдрической области указывают на наличие как минимум двух кристаллографически неэквивалентных атомов алюминия в решетке SAPO-11. Сигнал в области 17 м.д. относится к пента-координированным атомам алюминия [31, 198, 199]. Стоит отметить, что для образца $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ сигнал в области пента-координации представлен сложной формой, которая, скорее всего, описывается суперпозицией линий, что может указывать на возникновение нескольких пента-координированных центров алюминия. Сигналов от атомов алюминия в октаэдрической координации для непрокаленных образцов обнаружено не было. В Таблице 15 приведено соотнесение экспериментальных линий в спектрах ^{27}Al MAS ЯМР с типом координации атомов алюминия, взятых из литературных данных.

После прокаливания $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ с целью удаления молекулярного темплата (Рисунок 31 б-г) происходят следующие изменения спектров: увеличивается интенсивность сигналов при 35 м.д., происходит смещение сигнала при 41 м.д. в область 38-39 м.д., а также уменьшение

интенсивности вплоть до полного исчезновения сигналов от пента-координированных атомов алюминия с появлением сигналов от атомов алюминия в октаэдрической координации.

В случае прокаленных и «гидратированных» образцов пента- и октаэдрическая координация атомов алюминия соответствуют дополнительной координации атомов в конфигурации $\text{Al}(\text{OP})_4$ одной и двумя молекулами воды, соответственно. Для непрокаленного SAPO-11 интенсивный сигнал при ок. 17 м.д., возможно, соответствует дополнительной координации молекулой дипропиламина.

Также происходит изменение положения сигнала в тетраэдрической области: смещение линии при 41 м.д. в спектрах образцов $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$ в область 38–39 м.д. для прокаленных силикоалюмофосфатов. В работе [200] наличие химического сдвига при 42 м.д. в спектре $^{27}\text{Al MAS ЯМР}$ авторы наблюдали только в промежуточных фазах на этапе формирования AIPO-11, спектр в области тетра-координированного алюминия окристаллизованного непрокаленного AIPO-11 состоял из сигнала при 37 м.д. Такое изменение было объяснено авторами различной конфигурацией тетра-координированных атомов алюминия в реакционной смеси и в AIPO-11. По всей видимости, интенсивный сигнал при 41 м.д. соответствует атомам алюминия, которые находятся в тетра-координации при дополнительном взаимодействии кислорода фрагментов $-\text{Al-O-P}-$ с молекулами темплата с искажением углов в структуре и изменением электронного состояния алюминия.

В прокаленных «гидратированных» образцах серии $^{29}\text{SAPO-A}$ (Рисунок 31 б-г) в тетраэдрической области наблюдаются два сигнала при 34–35 и 38–39 м.д., указывающих на наличие как минимум двух кристаллографически неэквивалентных атомов алюминия в структуре. Спектры $^{27}\text{Al MAS ЯМР}$ образцов $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, $^{29}\text{SAPO-A-500}$ и $^{29}\text{SAPO-B-500}$ идентичны по набору и положению линий, в то время как в спектрах образцов $^{29}\text{SAPO-B-650}$ (Рисунок 32 в) и $^{29}\text{SAPO-B-900}$ (Рисунок 32 г) появляется дополнительный сигнал в области тетра-координации при 45 м.д. относительно соответствующих образцов серии $^{29}\text{SAPO-A}$.

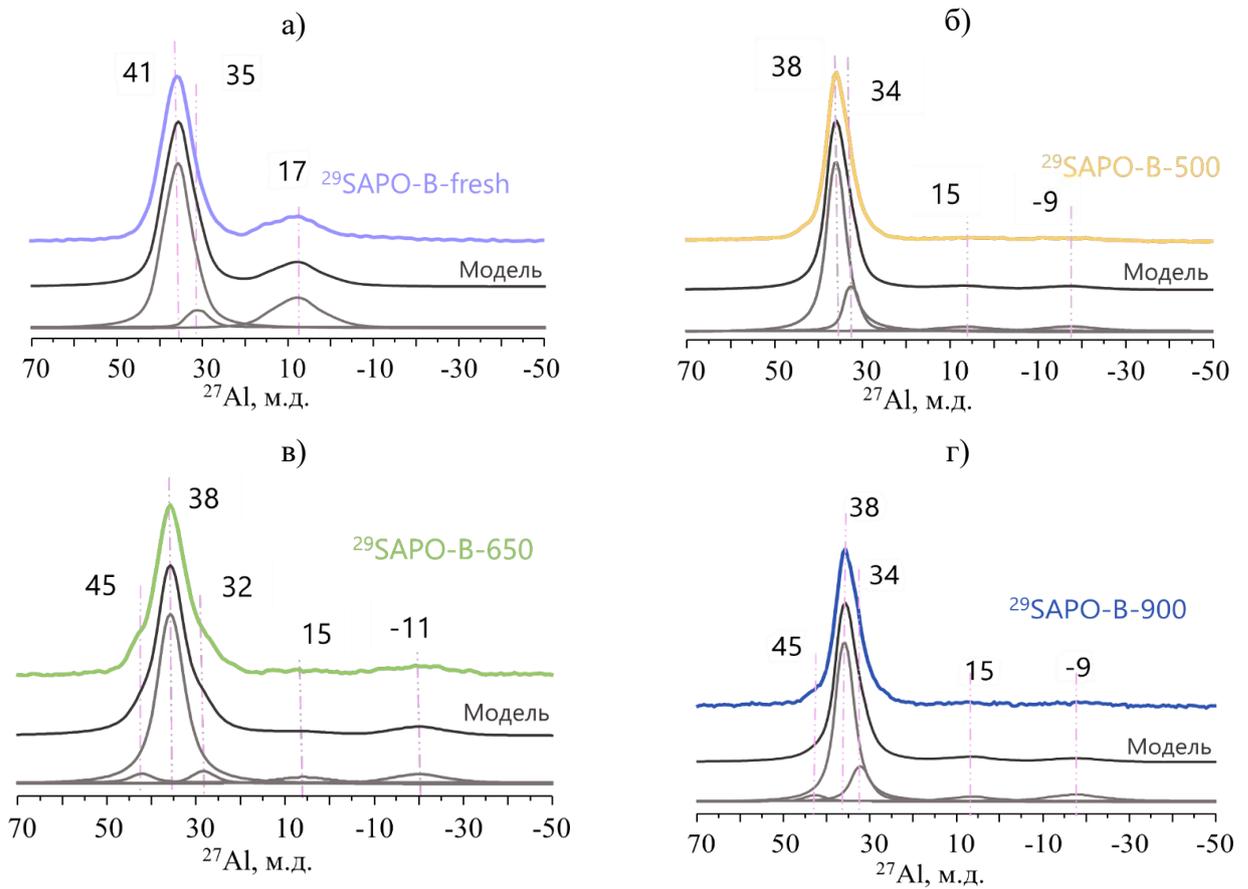


Рисунок 32 – Моделирование спектров ^{27}Al MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-B-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-B-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-B-900}$. Моделирование спектров проводилось с учетом квадрупольных эффектов.

Таблица 15 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр ^{27}Al MAS ЯМР SAPO-11 серий $^{29}\text{SAPO-A}$ и $^{29}\text{SAPO-B}$

ХС, м.д.	Интенсивность сигналов, %								Тип координации
	$^{29}\text{SAPO-A-}$				$^{29}\text{SAPO-B-}$				
	fresh	500	650	900	fresh	500	650	900	
41–45	86	0	0	0	83	0	2	1	$\text{Al}(\text{OP})_4$
38–39	0	85	80	90	0	84	94	88	$\text{Al}(\text{OP})_4$
32–35	2	14	19	7	5	6	2	9	$\text{Al}(\text{OP})_4$
15–17	12	0,5	0,5	1	12	4	1	1	$\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})$
-(7–11)	0	0,5	0,5	2	0	6	1	1	$\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

На Рисунке 33 представлены спектры ^{31}P MAS ЯМР обеих серий, а более подробно с моделированием сигналов представлены на Рисунке 34 (серия $^{29}\text{SAPO-A}$) и Рисунке 35 (серия $^{29}\text{SAPO-B}$).

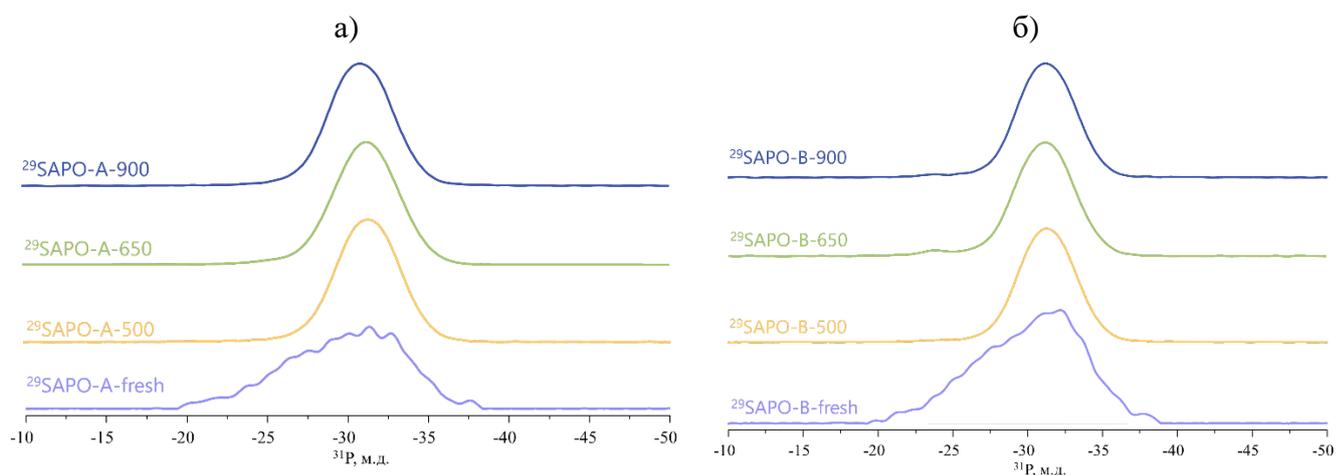


Рисунок 33 – Спектры ^{31}P MAS ЯМР образцов SAPO-11 серий а) $^{29}\text{SAPO-A}$ и б) $^{29}\text{SAPO-B}$.

Спектры ^{31}P MAS ЯМР непрокаленных образцов $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ (Рисунок 34 а) и $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$ (Рисунок 35 а) представляют собой суперпозицию не менее пяти сигналов в диапазоне от -27 до -35 м.д., что указывает на наличие как минимум пяти неэквивалентных центров фосфора, и может быть связано с взаимодействием тетраэдров $[\text{PO}_4]$ с молекулами дипропиламина. Широкий набор химических сдвигов в спектре ^{31}P MAS ЯМР непрокаленного образца структуры AFO (AlPO-41) в диапазоне ок. $-(12-36)$ м.д. наблюдался в работах [39–41]. Сигналы были приписаны к различным кристаллографическим центрам и дефектам в структуре AFO. Похожий спектр наблюдался и для «гидратированной» фазы AlPO-34 [42].

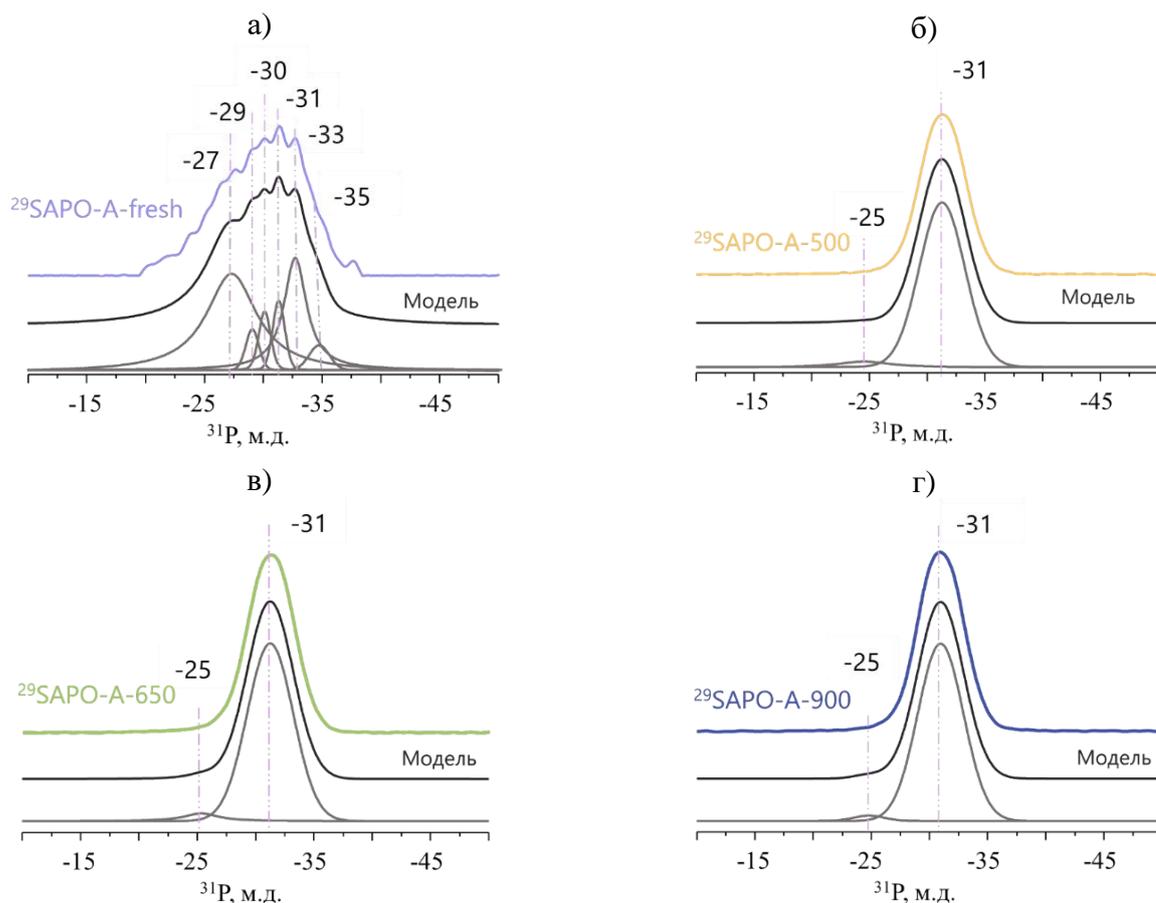


Рисунок 34 – Моделирование спектров ^{31}P MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-A-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-A-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-A-900}$.

В свою очередь, спектры ^{31}P MAS ЯМР прокаленных образцов $^{29}\text{SAPO-A}$ (Рисунок 34 б-г) и $^{29}\text{SAPO-B}$ (Рисунок 35 б-г) состоит как минимум из двух сигналов: малоинтенсивный сигнал при $-(24-25)$ м.д. и более интенсивный при ок. -31 м.д. Первый относят к фосфору, координированному по типу $\text{P}(\text{OAl})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ (дефекты структуры) [31]. При этом, данный сигнал явно присутствует в образцах $^{29}\text{SAPO-A-500...900}$ и $^{29}\text{SAPO-B-500...900}$, но в спектрах непрокаленных силикоалюмофосфатов едва может быть различим из-за большого набора сигналов, наличия водородных связей и обмена. А сигнал при -31 м.д. относится к тетраэдрически-координированным атомам фосфора, связанным с алюминием во второй координационной сфере $\text{P}(\text{OAl})_4$ [31].

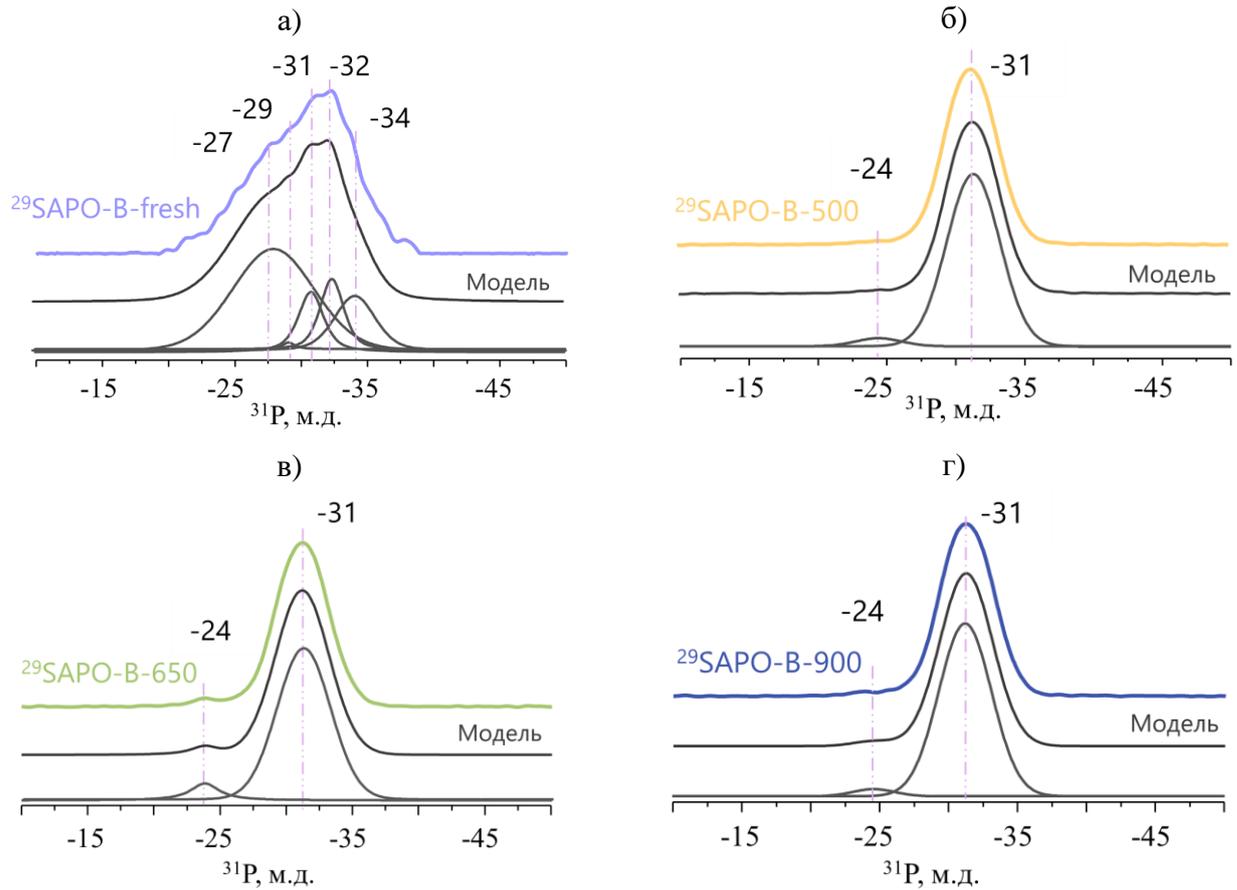


Рисунок 35 – Моделирование спектров ^{31}P MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-B-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-B-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-B-900}$.

Исходя из спектров ^{31}P MAS ЯМР для двух серий SAPO-11, можно заключить, что локальное окружение атомов фосфора не зависит от источника алюминия (в данной работе изопропилат алюминия или бемит), и при повышении температурной обработки от 500 до 900 °С локальное окружение атомов фосфора структуры SAPO-11 не изменяется, структура остается термически стабильной с точки зрения состояния атомов фосфора.

На Рисунке 36 представлены спектры ^{29}Si MAS ЯМР образцов серии $^{29}\text{SAPO-A}$ (Рисунок 36 а) и серии $^{29}\text{SAPO-B}$ (Рисунок 36 б). Даже при рассмотрении спектров без разложения сигналов видно, что они в значительной мере изменяются при повышении температуры прокаливании, а также в зависимости от используемого предшественника алюминия.

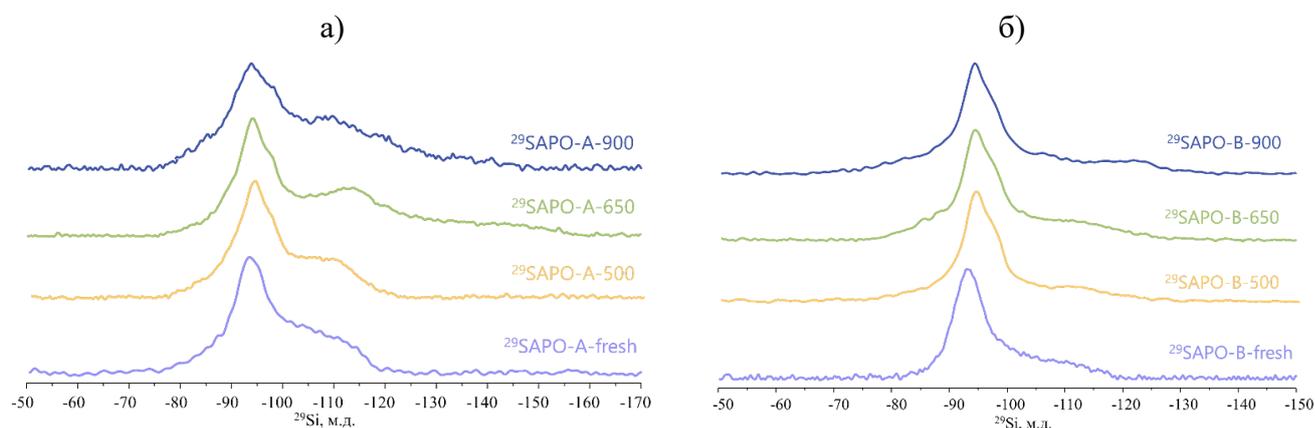


Рисунок 36 – Спектры ^{29}Si MAS ЯМР образцов SAPO-11 серий а) $^{29}\text{SAPO-A}$ и б) $^{29}\text{SAPO-B}$.

Спектры ^{29}Si MAS ЯМР силикоалюмофосфатов серии $^{29}\text{SAPO-A}$ содержат как минимум 4 (для непрокаленного SAPO-11) или 6 (для прокаленных SAPO-11) сигналов.

Так, непрокаленный образец $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$ (Рисунок 37 а) содержит атомы кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$, образованные по механизму внедрения SM 2, на что указывает наличие сигнала при -92 м.д. Сигналы при -94, -96 и -101 м.д. характерны для атомов кремния в следующих координациях: $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ и $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ и $\text{Si}(\text{OAl})_1(\text{OSi})_3$, соответственно. Наличие интенсивного сигнала при -94 м.д. (координация $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$) указывает на присутствие большого количества силикатных «островков» размера 5Si даже в непрокаленном силикоалюмофосфате. Смоделированный спектр хорошо описывает экспериментальный спектр непрокаленного образца, но, вероятно, также имеет место сигнал, характерный для атомов кремния в окружении $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (ок. -(108–110) м.д.), который сложно выделить из-за широкого сигнала в области от -96 до -120 м.д., поскольку при следовании теории механизмов внедрения кремния высокий вклад сигнала от атомов Si в координации $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ с одновременным отсутствием вклада от сигналов атомов Si в координации $\text{Si}(\text{OSi})_4$ в общий спектр является маловероятным.

Аналогична и ситуация для спектра ^{29}Si MAS ЯМР образца $^{29}\text{SAPO-A-500}$. Разложение спектра на отдельные линии (Рисунок 37 б) демонстрирует наличие интенсивного сигнала от атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, которая, как и координация $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$, может давать малый вклад в общий спектр по сравнению с координациями типа $\text{Si}(\text{OSi})_4$ и $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$.

На основании рассчитанных интенсивностей различных более узких сигналов (до -100 м.д.) можно сделать вывод, что в непрокаленном образце преимущественно содержится кремний в тетраэдрическом окружении атомов алюминия, то есть окружение типа $\text{Si}(\text{OAl})_4$, а также уже присутствуют малые силикатные «островки», которые, вероятнее всего,

представлены «островками» с числом атомов 5Si (из-за большого вклада «краевых» атомов кремния, в координации $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$).

При удалении молекулярного темплата посредством термической обработки происходят следующие изменения в спектре ^{29}Si MAS ЯМР (Рисунок 37 б-г). Интенсивность сигнала при -91 – -92 м.д., отвечающего координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$, постепенно уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания (вклад в общий спектр от 40 до 17 %), сигнал при -94 м.д. (координация $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$) остается примерно такой же интенсивности как в непрокаленном образце и сохраняется во всех температурных точках (24–30 %), вклад интенсивности сигнала в спектр ^{29}Si MAS ЯМР при -97 м.д. (координация $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$) резко увеличивается от 3 до 20 уже при 500°C и сохраняется таковым до 900°C . Область сигналов от -100 до -120 м.д. уширена, вследствие чего сложна для интерпретации. В спектре ^{29}Si MAS ЯМР образца $^{29}\text{SAPO-A-500}$ явно прослеживается увеличение интенсивности сигналов, характеризующих координацию кремния типа $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ и $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (ок. -107 и -110 м.д.). В спектрах образцов, обработанных термически при 650 и 900°C (Рисунок 37 в,г), более интенсивными становятся сигналы в области сильного поля, характерные для атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Значения вклада индивидуальных сигналов в общий спектр в соответствии с моделью и соотнесение с локальным окружением представлены в Таблице 16.

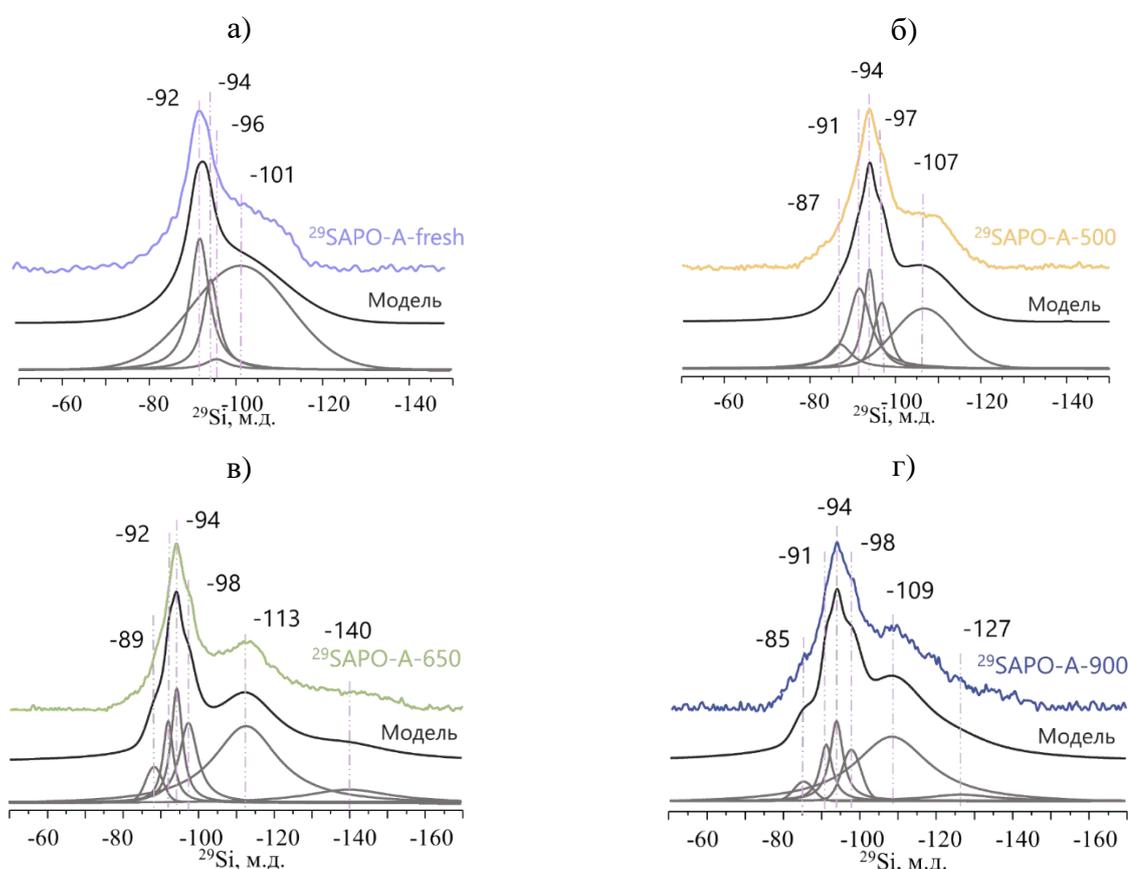


Рисунок 37 – Моделирование спектров ^{29}Si MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-A-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-A-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-A-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-A-900}$.

Стоит отдельно выделить появление новых сигналов и в области слабого поля при $-(85-89)$ м.д. В работах Zhang L. [26, 54, 201] сигнал при -85 м.д. был обнаружен в спектрах с кросс-поляризацией (CP) $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР силикоалюмофосфата SAPO-34 (синтез методом «сухого геля») и был отнесен к $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ и/или $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$ (импульсная последовательность кросс-поляризации используется для усиления сигнала от ядер, находящихся вблизи протонов, особенно эффективна в случае редких ядер к которым относится и кремний). Поскольку координации подобного типа $\text{Si}(\text{AlO})_3(\text{OH})$ и $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$ характерны для алюмосиликатов [202], то авторами было выдвинуто предположение, что внедрение Si в решетку происходит посредством образования небольшого количества алюмосиликатных частичек. Однако в случае SAPO-34 дальнейший процесс кристаллизации приводит к образованию более характерного набора сигналов для силикоалюмофосфатов. Сигналы при ок. -85 м.д. были также обнаружены в спектрах ^{29}Si MAS ЯМР прокаленных силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-31, которые также были отнесены авторами к структурам типа $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ или $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$ [55–57]. В данной же работе сигналы, характерные для алюмосиликатных цеолитов, наблюдаются в при -87 м.д. спектрах ^{29}Si MAS ЯМР образца $^{29}\text{SAPO-A-500}$ (Рисунок 37 б), при -89 м.д. в спектре образца $^{29}\text{SAPO-A-650}$ (Рисунок 37 в) и при -85 м.д. для образца $^{29}\text{SAPO-A-900}$ (Рисунок 37 г), а также при -87 м.д. в спектре $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР этого же образца (Рисунок 39 а). Поскольку имеет место предположение о наличии некоторых алюмосиликатных областей в силикоалюмофосфатах, стоит отметить так же, что в области сигналов, характерных для SAPO-n структур могут быть и сигналы от алюмосиликатных областей с соответствующими координациями, которые представлены в Таблице 16. По этой причине большая интенсивность сигнала при $-(96-98)$ м.д. может указывать на наличие не только координации $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, характерной для структур SAPO, но и координации $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$, характерной для алюмосиликатов, разделить которые не представляется возможным без дополнительного моделирования. Сигналы при -127 и -140 м.д. в спектрах образцов $^{29}\text{SAPO-A-650}$ и $^{29}\text{SAPO-A-900}$ могут быть также отнесены к атомам кремния в виде вне решеточного SiO_2 .

Таблица 16 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр в ^{29}Si MAS ЯМР SAPO-11 серии $^{29}\text{SAPO-A}$

ХС, м.д.	Интенсивность сигналов, %				Тип координации в SAPO	Тип координации в цеолитах
	$^{29}\text{SAPO-A-}$					
	fresh	500	650	900		
-(85–89)	0	7	9	6	-	Si(OAl) ₃ (OH) Si(OSi)(OAl)(OH) ₂ Si(OAl) ₃ (OSi)
-(91–92)	40	24	20	17	Si(OAl) ₄	Si(OAl) ₂ (OSi) ₂
-94	27	30	28	24	Si(OAl) ₃ (OSi)	-
-(96–98)	3	20	20	15	Si(OAl) ₂ (OSi) ₂	Si(OAl)(OSi) ₃
-101	30	0	0	0	Si(OAl)(OSi) ₃	Si(OSi) ₄
-(107–109)	0	19	20	20	Si(OSi) ₄	Si(OSi) ₄
-(113–140)	0	0	3	18	Si(OSi) ₄	Si(OSi) ₄

Исходя из рассмотренных изменений в спектрах ^{29}Si MAS ЯМР и $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР можно сделать следующие выводы об изменении локального окружения атомов Si в SAPO-11, полученного из изопропилата алюминия, при повышении температуры прокаливания. Исходно в структуре SAPO-11 большая часть атомов кремния находится в окружении Si(OAl)₄, а также в виде силикатных «островков» малого размера («островок» состоит из 5 атомов Si). При удалении молекулярного темплата прокаливанием на воздухе уже при 500 °C происходит перераспределение атомов кремния по решетке: одиночно расположенные атомы кремния Si(OAl)₄ мигрируют с дополнительным образованием силикатных «островков» бóльшего размера (например, 8 атомов Si) и с образованием дефектов алюмосиликатной природы (Si(OAl)₃(OH)/ Si(OSi)(OAl)(OH)₂ / Si(OAl)₂(OSi)₂ / Si(OAl)(OSi)₃). При последующем повышении температурной обработки до 650 и 900 °C дополнительно происходит образование внеклеточных частиц SiO₂. О подвижности атомов кремния при повышенных температурах и термодинамической стабильности силикатных «островков» в силикоалюмофосфатах сообщается в ряде работ [22, 203].

Спектры ^{29}Si MAS ЯМР образцов SAPO-11, полученного с использованием бемита, представлены на Рисунке 38. Непрокаленный образец $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$ (Рисунок 38 а) содержит атомы кремния в координации Si(OAl)₄, на что указывает наличие сигнала при -92 м.д. Также хорошо различимы сигналы при -94, -98 и -108 м.д., которые характерны для атомов кремния в координациях Si(OAl)₃(OSi), Si(OAl)₂(OSi)₂ и Si(OSi)₄, соответственно. Наибольший вклад в общий спектр ^{29}Si MAS ЯМР приходится на сигналы от атомов кремния в координации Si(OAl)₄, «краевых» атомов кремния силикатных «островков» в координации Si(OAl)₃(OSi), а также от атомов кремния в координации Si(OAl)₂(OSi)₂ (Таблица 17). Интенсивность сигнала от координации Si(OAl)₂(OSi)₂ составляет почти 1/3 от интенсивности сигнала координации Si(OAl)₃(OSi), что указывает на наличие «островков» из 8 атомов Si (в «островке» 8Si возможно

следующее распределение атомов кремния: 2 атома в координации $\text{Si}(\text{OSi})_4$, 4 атома – $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ и 2 атома – $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ и «островков» из 5 атомов Si в структуре.

При нагревании $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$ происходят похожие изменения в локальном окружении атомов кремния, как и в случае SAPO-11, полученного с использованием изопропилата. При нагревании до 500 °C происходит резкое снижение интенсивности сигнала при -92 м.д. (от 47 до 11%), но интенсивность сигнала при -94 м.д. от атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ увеличивается и остается таковой и при дальнейшем повышении температуры. Также происходит увеличение интенсивности сигнала от атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ и $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ и слабо изменяется далее при повышении температуры прокаливания. Как и в случае образцов серии $^{29}\text{SAPO-A}$ уже при 500 °C можно обнаружить сигналы при -(87–88) м.д., которые, как определено ранее, более характерны для алюмосиликатных цеолитов. Стоит отметить, что в спектре $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР образца $^{29}\text{SAPO-B-650}$ (Рисунок 39 б) помимо сигнала при -87 м.д., обнаруженного на спектре ^{29}Si MAS ЯМР (Рисунок 38 в), присутствуют также сигналы при -85 и -82 м.д. Последний в работе [202] был приписан $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$. Доля атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OSi})_4$ почти не изменяется и составляет ок. 7% вклада в общий спектр в трех температурных точках, однако при повышении температуры прокаливания происходит смещение положения сигнала в область высокого поля, что может указывать на образование внекристаллических частиц SiO_2 за счет выхода части атомов Si из решетки SAPO-11.

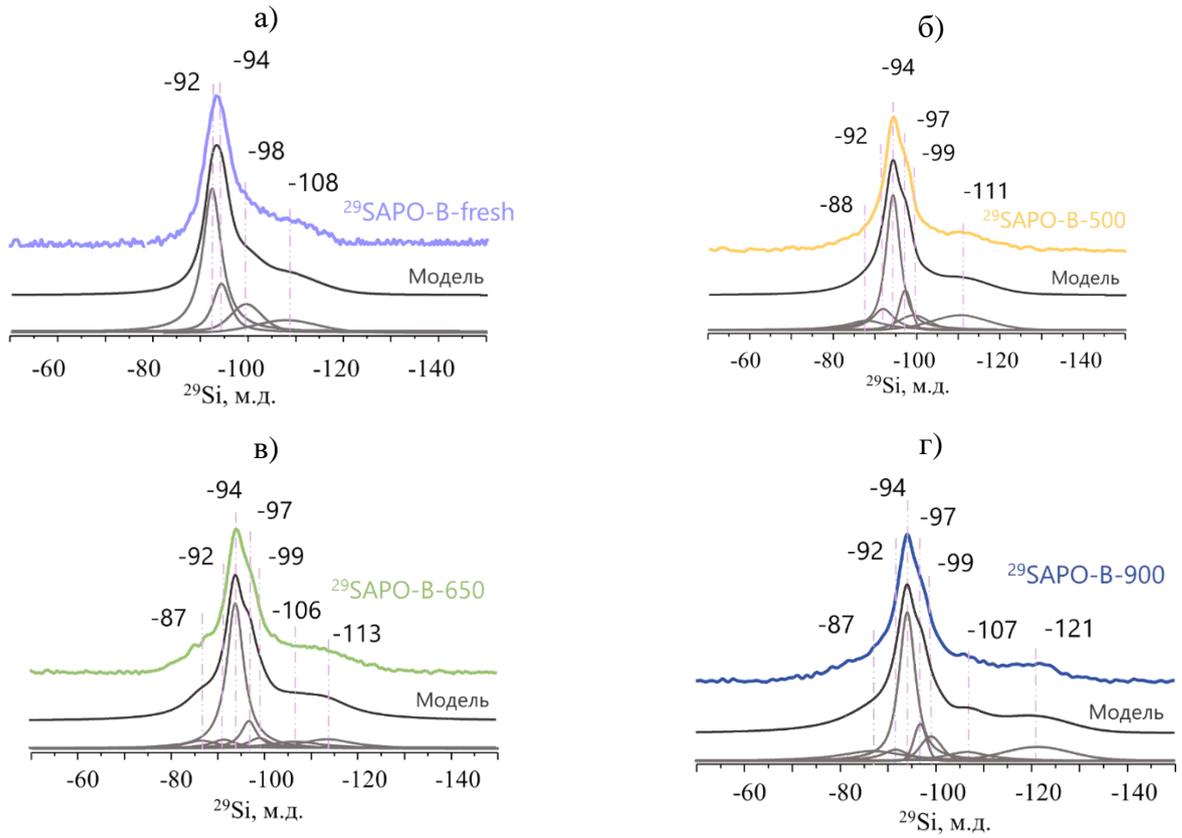


Рисунок 38 – Моделирование спектров ^{29}Si MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-B-fresh}$, б) $^{29}\text{SAPO-B-500}$, в) $^{29}\text{SAPO-B-650}$ и г) $^{29}\text{SAPO-B-900}$.

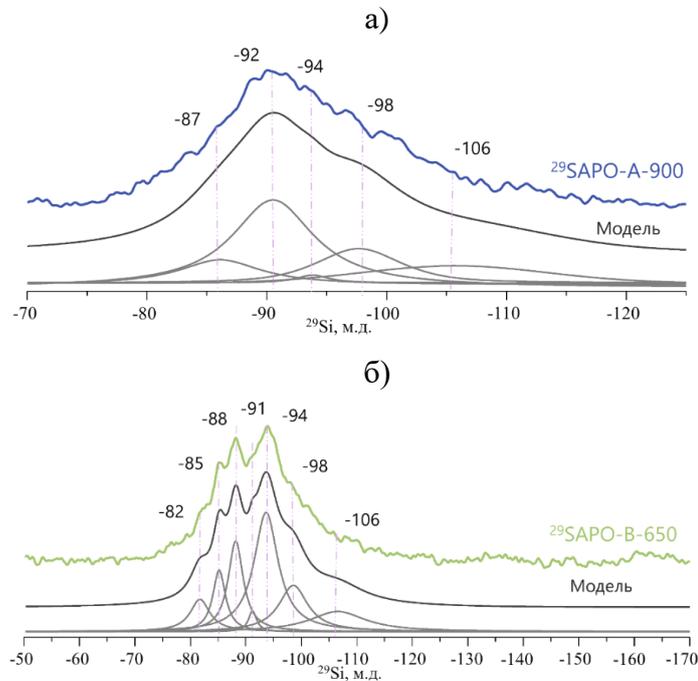


Рисунок 39 – Моделирование спектра $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР образцов а) $^{29}\text{SAPO-A-900}$ и б) $^{29}\text{SAPO-B-650}$.

На основании разложения спектров ^{29}Si MAS ЯМР (Рисунок 38, Таблица 17) на отдельные линии и спектра $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS ЯМР (Рисунок 39 б) SAPO-11, полученного из бемита, можно сделать похожие предположения об изменениях в локальном окружении атомов кремния при нагревании SAPO-11 до 900 °С, как и в случае SAPO-11, полученного из изопропилата алюминия. Исходно в структуре SAPO-11, содержащей дипропиламин, большая часть атомов кремния находится в окружении $\text{Si}(\text{OAl})_4$, а также в виде силикатных «островков» размера 8Si и 5Si. При удалении молекулярного темплата прокаливанием при 500 °С происходит перераспределение атомов кремния по решетке: одиночно расположенные атомы кремния $\text{Si}(\text{OAl})_4$ мигрируют с дополнительным образованием силикатных «островков» (размер «островка» – более 5 атомов Si) и дефектов алюмосиликатной природы ($\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})/\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2 / \text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2 / \text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$). Последующее повышение температурной обработки до 650 и 900 °С приводит к частичному выходу атомов кремния из силикатных «островков» решетки с образованием вне решеточного SiO_2 .

Таблица 17 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр в ^{29}Si MAS ЯМР SAPO-11 серии $^{29}\text{SAPO-B}$

ХС, м.д.	Интенсивность сигналов, %				Тип координации в SAPO	Тип координации в цеолитах
	$^{29}\text{SAPO-B-}$					
	fresh	500	650	900		
-(87–88)	0	5	7	7	-	$\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})(\text{OH})_2$ $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$
-92	47	11	2	8	$\text{Si}(\text{OAl})_4$	$\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$
-94	34	50	51	48	$\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$	-
-(97–98)	10	20	20	14	$\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$	$\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$
-99	0	7	8	10	$\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$	$\text{Si}(\text{OSi})_4$
-(106–108)	9	7	5	7	$\text{Si}(\text{OSi})_4$	$\text{Si}(\text{OSi})_4$
-(111–121)	0	0	7	6	$\text{Si}(\text{OSi})_4$	$\text{Si}(\text{OSi})_4$

По результатам проведенных исследований ряда образцов SAPO-11, полученных с использованием обогащенного изотопом ^{29}Si источника кремния, при варьировании источника алюминия и температурной обработки можно сделать следующие выводы: нагревание силикоалюмофосфата SAPO-11 при 500 °С с целью удаления молекулярного темплата приводит к основным изменениям в локальном окружении атомов кремния и дальнейшее повышение температуры прокаливания до 650 и 900 °С сказывается в меньшей мере. В случае использования изопропилата алюминия в качестве источника алюминия при синтезе SAPO-11 в структуре непрокаленного SAPO-11 кремний находится преимущественно в виде изолированных атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков» малого размера (5Si). В случае использования бемита – кремний находится преимущественно в виде

$\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков» 8Si и 5Si . В обоих случаях удаление темплата путем нагревания на воздухе при $500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к миграции атомов кремния из координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$ с образованием более крупных по размеру силикатных «островков» (8Si и более). Наряду с этим происходит образование и других дефектов решетки – небольшого количества характерных для алюмосиликатных цеолитов форм таких как $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ / $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})(\text{OH})_2$ / $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$. Также может иметь место образование и иных алюмосиликатных координаций: $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$, $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ и $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$. Нагрев до 650 и $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит в основном к выходу атомов кремния из силикатных «островков» решетки SAPO-11 с образованием внеклеточного SiO_2 .

Кроме того, использование изопропилата алюминия при синтезе привело к получению SAPO-11 с бóльшим количеством изолированных атомов кремния $\text{Si}(\text{OAl})_4$ в прокаленных силикоалюмофосфатах, чем в соответствующих прокаленных образцах SAPO-11, полученных с использованием бемита.

4.2 Адсорбционный метод для исследования размещения атомов Si в структуре SAPO-11

Адсорбционные методы исследования пористых материалов могут предоставлять информацию как о пористой структуре, так и о параметрах твердого тела. Изотерма адсорбции в области малых давлений определяется межмолекулярным взаимодействием адсорбента и адсорбата. В области малых давлений адсорбата выполняется закон Генри, и константа Генри K_H является макроскопической характеристикой, которая зависит от структуры молекулы адсорбата и адсорбента. Использование константы Генри K_H для систем адсорбат–адсорбент позволяет решить обратную задачу, а именно определить параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия. Однако использование традиционных адсорбатов, например, N_2 при 77K или Ar при 87K , для решения такой задачи ведет к появлению экспериментальных трудностей: область Генри для адсорбции азота при 77K на микропористых молекулярных ситах недоступна для точного измерения. Оценка верхней границы по давлению для области Генри на микропористых AIPO-n составляет 10^{-1} Па, а повышение температуры измерений приводит к снижению адсорбции и, как следствие, к уменьшению чувствительности K_H к структурным особенностям адсорбента. Диапазон равновесных давлений изотермы Генри для адсорбции H_2 при 77K намного выше и может быть достоверно измерен: экспериментально определено ранее, что порядок величины верхней границы по давлению для области Генри на AIPO-n составляет 10^2 Па (условия: линейная область изотермы с количеством точек не менее 8).

В данном разделе представлены результаты исследования распределения кремния в структуре SAPO-11 на основе расчетных и экспериментальных адсорбционных методов. Для

этого был проведен синтез ряда образцов SAPO-11 с различной концентрацией кремния (исходное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0, 0,05, 0,1, 0,3$) и их характеристика физико-химическими методами, а также проведено исследование адсорбции H_2 при 77 К на данных образцах и по экспериментальным адсорбционным данным решена обратная задача по определению концентрации Si, внедренного посредством механизма SM 2 в структуре SAPO-11.

Моделирование размещения кремния в структуре SAPO-11

Предварительно с учетом симметрии были сгенерированы³ все возможные конфигурации размещения одной (случай 1Si), двух (случай 2Si) и трех (случай 3Si) пар Si и H^+ на элементарную ячейку (ЭЯ), соответственно (формирование одиночно расположенного кремния по механизму SM 2). Затем были сгенерированы все возможные конфигурации размещения пяти атомов Si и трех H^+ на ЭЯ (случай 5Si), т. е. моделирование силикатного «островка», который формируется комбинацией механизмов SM 2 и SM 3.

Вследствие увеличения числа возможных конфигураций при увеличении Si на ЭЯ в первую очередь для всех полученных структур была проведена оптимизация геометрии методами периодической молекулярной механики (ММ), а затем для наиболее устойчивых из них конечная геометрия и энергия были уточнены с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

При геометрической оптимизации структур SAPO-11 были рассмотрены две модели силовых полей (FF, force field) методом молекулярной механики (ММ): core-shell [21] и atomic [204]. Данные модели были применены для всех возможных 12 конфигураций в случае размещения одной пары Si и H^+ в решетке AlPO-11 и сравнены с результатами DFT расчетов (Рисунок 65, Приложение Г). Определено, что значения энергий, полученные с использованием atomic FF, слабо согласуются с DFT результатами. А значения энергий, полученные с использованием core-shell FF, качественно повторяют тренд DFT результатов – изменение значений энергии при рассмотрении *i*-ой конфигурации (Рисунок 65, Приложение Г). К аналогичному выводу так же пришли в работе [205], где было показано, что относительные энергии различных структур для случая «островкового» размещения 5 атомов Si на ЭЯ в структуре SAPO-34, рассчитанные методом ММ с использованием core-shell FF, качественно повторяют тренд, полученный из DFT расчетов. Несмотря на то, что количественно результаты, полученные ММ методом с использованием core-shell FF, могут отличаться от DFT

³ Автор благодарит к.ф.-м.н. И. В. Гренева, Н. Д. Климкина, к.ф.-м.н. А. А. Шубина и д.х.н. В. Ю. Гаврилова за моделирование структур, проведение расчетных работ и адсорбционные измерения

результатов, первые две наиболее энергетически выгодные структуры предсказаны верно. Стоит также отметить, что в [206] полученные энергии размещения пары Si и H⁺ на ЭЯ в структуре SAPO-11 для случая размещения протона только внутри основного микроканала методами DFT, с использованием функционала ω B97X-D, обладают тем же трендом, что и результаты DFT, полученные в данной работе. Это позволяет предполагать, что выбор функционала для DFT расчетов будет влиять на относительные энергии различных структур, но не будет влиять на тренд.

При расчете относительных энергий методом ММ на первом этапе для определения наиболее вероятных конфигураций размещения атомов Si и H⁺ использовали распределение Больцмана по энергиям. В модели предполагалось, что в результате прокаливания SAPO-11 атомы кремния занимают свои позиции в структуре, которые в последствии не изменяются, а протоны остаются подвижными и вероятность их локализации зависит от температуры. Таким образом, вероятность обнаружить атомы Si в *i*-ой конфигурации и атомы H в *j*-ой конфигурации при температуре проведения адсорбционного эксперимента будет определяться выражением (8):

$$P_{ij} = P_i P_j = \frac{n_i e^{-\Delta E_i / kT_{cal}}}{\sum_{i=1}^{N_{Si}} n_i e^{-\Delta E_i / kT_{cal}}} \cdot \frac{e^{-\Delta E_{ji} / kT_{ads}}}{\sum_{j=1}^{N_{H_i}} e^{-\Delta E_{ji} / kT_{ads}}} \quad (8)$$

где N_{Si} обозначает количество всех возможных конфигураций размещения атомов Si на ЭЯ;

n_i – кратность *i*-ой конфигурации размещения атомов Si, определенная из симметрии ЭЯ;

ΔE – относительная энергия конфигурации, Дж;

N_{H_i} – количество всех возможных конфигураций размещения протонов при фиксированной *i*-ой конфигурации размещения атомов Si;

T_{cal} и T_{ads} – температуры прокаливания и адсорбционного эксперимента, 923 К и 77 К, соответственно.

Для случая 1Si вероятность определялась на основании энергий, полученных непосредственно методом DFT. Наиболее вероятными оказались конфигурации T1-O6 (70,35 %) и T2-O51 (28,47 %), где номер Т обозначает кристаллографическую позицию замещенного атома фосфора, а номер О обозначает кристаллографическую позицию атома кислорода, на котором локализован протон. В случае T2-O51 протон располагается в основном десятичленном канале, а в случае T1-O6 в недоступном для адсорбции шестичленном канале (Рисунок 40).

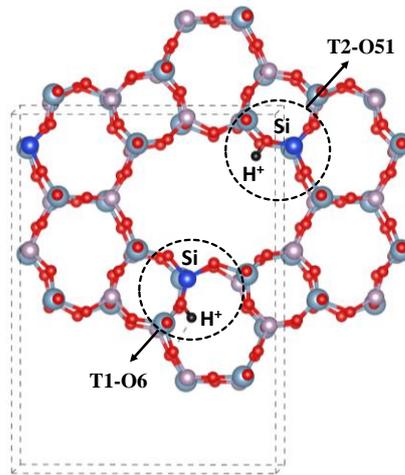


Рисунок 40 – Схематическое представление наиболее вероятных позиций размещения одной пары Si и H⁺ на ЭЯ в структуре SAPO-11.

Для случая 2Si на первом этапе были рассчитаны вероятности с использованием относительных энергий, полученных методом ММ. Определены 20 наиболее вероятных структур (суммарная вероятность 75,31 %), в число которых вошли только различные комбинации первых трех наиболее вероятных конфигураций (T1-O6, T2-O51 и T2-O61), полученных для случая 1Si. Причем в наиболее вероятных конфигурациях атомы Si располагались через один Т-атом алюминия друг от друга (конфигурация типа Si-O-Al-O-Si). Примеры таких структур представлены на Рисунке 41. Похожие структуры были обнаружены в [207] для случая двух пар Si и H⁺ на ЭЯ в структуре SAPO-34.

Таким образом, можно предположить, что наиболее вероятные конфигурации в случае изолированного размещения Si (координация Si(OAl)₄) для большего количества замен будут являться комбинациями наиболее вероятных конфигураций для случая 1Si. Это позволило уменьшить количество рассматриваемых конфигураций для случая 3Si на первом этапе с 58880 до 1848 структур. Анализ 10 наиболее вероятных структур (суммарная вероятность 68,66 %) для случая 3Si показал, что в основном атомы Si формируют алюмосиликатные участки размером либо в 2, либо в 3 атома Si. Для случая 5Si («островковое» размещение) были выделены 4 структуры с суммарной вероятностью 90,23 %. На втором этапе для всех отобранных структур была проведена оптимизация геометрии и уточнены относительные энергии методом DFT.

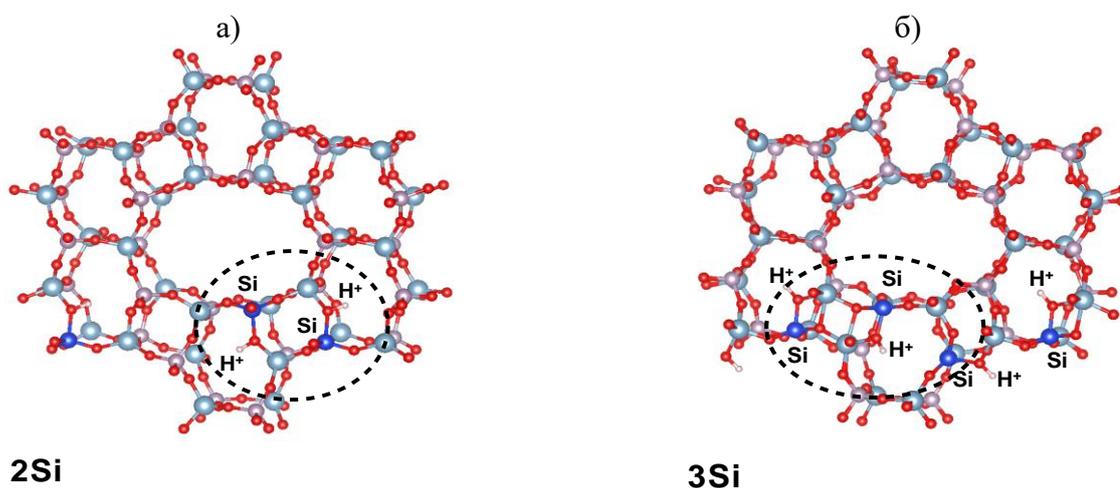


Рисунок 41 – Примеры формирования алюмосиликатных участков в структуре SAPO-11 для случая а) двух и б) трех пар Si и H⁺ на ЭЯ.

Определение эффективных зарядов в структуре SAPO-11

Эффективные заряды для последующего построения силового поля моделируемых структур SAPO-11 были определены из DFT расчетов с помощью двух методов REPEAT [208] и DDEC [209]. В предположении, что локальное окружение атомов кислорода будет влиять на их эффективные заряды, атомы кислорода были разделены на четыре типа: соединенные с Al и P (O_{AlP}), соединенные с Al и Si (без протона) (O_{SiAl}), соединенные с Al, Si и протоном (O_H), а также кислород, соединенный с двумя атомами Si (O_{SiSi}). Так же были рассчитаны заряды для атомов Al, P, Si и H. Так как эффективные заряды зависят от геометрии ЭЯ структуры SAPO-11, то расчеты проводились для ряда DFT оптимизированных структур с различной концентрацией, размещением и конфигурацией Si, с последующим усреднением полученных результатов.

Таким образом, были рассмотрены 12 структур для случая 1Si, 20 структур для случая 2Si и 4 структуры с «островковым» размещением Si для случая 5Si. Данные, полученные обоими методами, показывают одинаковый тренд (Таблица 18), но величины зарядов, определенные методом REPEAT, меньше, чем заряды, определенные методом DDEC. Оба метода показали, что изменения эффективных зарядов в случае изоморфного замещения T-атома на Si происходят только в месте расположения T-атомов и окружающих их атомов кислорода, а эффективные заряды в остальной структуре остаются прежними. Также обнаружено, что в случае реализации механизма SM 3 заряды практически не изменяются, так как $q(O_{AlP}) \approx q(O_{SiSi})$ и $q(Al) \approx q(P) \approx q(Si)$. С другой стороны, в [210] рассчитанные эффективные заряды методом REPEAT для структур AlPO-17 и AlPO-34 практически идентичны зарядам, полученным в данной работе. Так как дисперсионная часть потенциала определялась путем калибровки расчетной изотермы адсорбции водорода при 77 К в AlPO-11 на

экспериментальных данных, то различия в эффективных зарядах, полученных различными методами, будут компенсироваться за счет констант дисперсионного взаимодействия. Таким образом, в дальнейшем в работе использовались заряды, рассчитанные методом DDEC.

Таблица 18 – Эффективные заряды (в атомных единицах), рассчитанные методами REPEAT и DDEC

Метод	O _{AlP}	O _{SiAl}	O _H	O _{SiSi}	Al	P	Si	H
REPEAT	-0,6055	-0,7250	-0,6276	-0,6129	1,1856	1,2362	1,2257	0,3913
DDEC	-0,8765	-1,0463	-0,8731	-0,8989	1,7710	1,7351	1,7978	0,4434

Построение силового поля

Моделирование дисперсионного взаимодействия в системе адсорбент – адсорбат выполнялось в приближении Киселева [211]. Особенность данного приближения состоит в том, что вклад от взаимодействия адсорбата с Т-атомами структуры учитывается в эффективном потенциале взаимодействия адсорбата с кислородом. Так как в данной работе адсорбционные измерения выполнялись с использованием водорода при 77 К, для моделирования дисперсионного взаимодействия использовался эффективный потенциал Леннарда-Джонса с поправкой Фейнмана-Гиббса. Параметры силового поля для моделирования взаимодействия с молекулами водорода взяты из работы [212]. Квадрупольный момент молекулы водорода представлялся тремя зарядами: по два заряда в центрах атомов водорода (+0,468) и удвоенный заряд в центре масс молекулы (-0,936). Константы взаимодействия O_{AlP}–H₂ определялись путем описания расчетной изотермы экспериментальных изотерм адсорбции H₂ при 77 К для двух образцов AlPO-11.

Для описания изменения дисперсионного взаимодействия, вызванного замещением Т-атомов на атомы Si, был учтен дополнительный вклад, возникающий от атомов Si. В данном подходе принимается, что дисперсионные взаимодействия для атомов О не зависят от типа их окружения, а параметры такие же, как и для взаимодействия O_{AlP} – H₂. Исходные константы взаимодействия для Т-атомов SAPO были взяты из UFF (Universal Force Field) [213], далее были определены потенциалы взаимодействия Al–H₂, Si–H₂ и P–H₂. Таким образом, разница между потенциалами Si–H₂ и P–H₂ соответствует дополнительному вкладу при замещении P на Si (Si_P), а разница Si–H₂ и Al–H₂ соответствует вкладу при замещении Al на Si (Si_{Al}). Стоит отметить, что из-за разницы в поляризуемости Т-атомов, замещение P на Si будет увеличивать адсорбцию, а замещение Al на Si – уменьшать, причем соответствующая константа ϵ для взаимодействия Si_{Al}–H₂ будет отрицательная. Для корректного описания дополнительного

вклада в дисперсионное взаимодействие в последнем случае потенциал обрезался при $r < 3,8 \text{ \AA}$ и уходил на бесконечность.

Таким образом, рассматривая как электростатическую, так и дисперсионные части потенциалов (параметры дисперсионного взаимодействия представлены в Таблице 19) взаимодействия, в случае SM 2 ($P \rightarrow Si + H^+$) можно ожидать, что величина адсорбции будет увеличиваться, а в случае SM 3 ($Al + P \rightarrow 2Si$) величина адсорбции практически не изменится.

Таблица 19 – Параметры силового поля для моделирования взаимодействий адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент

	O_{AlP}	Si_{Al}	Si_P	H_2
ϵ (К)	59,0	-15,9	13,8	36,7
σ (Å)	3,129	3,715	3,58	2,958

Зависимость константы Генри от количества Si, внедренного по механизму SM 2

С использованием разработанного силового поля для всех DFT оптимизированных структур SAPO-11 из списка конфигураций для случаев 1Si, 2Si, 3Si и 5Si были рассчитаны константы Генри (K_H) адсорбции H_2 при 77 К. Для расчета усредненных констант Генри для каждого случая nSi была использована модель аддитивной адсорбции:

$$\overline{K_H(nSi)} = \sum K_H^i(nSi)P_i \quad (9)$$

где P_i – вероятность i -ой конфигурации размещения атомов Si;

$K_H^i(nSi)$ – константа Генри i -ой конфигурации размещения атомов Si для случая nSi , моль/(кг·Па).

Для оценки влияния распределения вероятности на адсорбционные свойства было использовано несколько вариантов расчета вероятности: распределение Больцмана, рассчитанное для относительных энергий структур, которые были определены из DFT расчетов, и равномерное распределение. Из Рисунка 42 видно, что тип распределения вероятностей влияет на усредненные значения констант Генри, однако общий тренд сохраняется. Как было упомянуто ранее, внедрение Si по механизму SM 3 практически не сказывается на константах Генри. Это подтверждается тем, что усредненные константы Генри для случая 3Si (внедрение 3 атомов Si по механизму SM 2) и случая 5Si (замещение 3 атомов Si с помощью механизма SM 2 и 2 атомов Si с помощью механизма SM 3) близки друг к другу. Таким образом, полученная зависимость позволяет проводить количественные оценки концентрации Si, внедренного по механизму SM 2, на основе экспериментальных данных по адсорбции H_2 при 77 К.

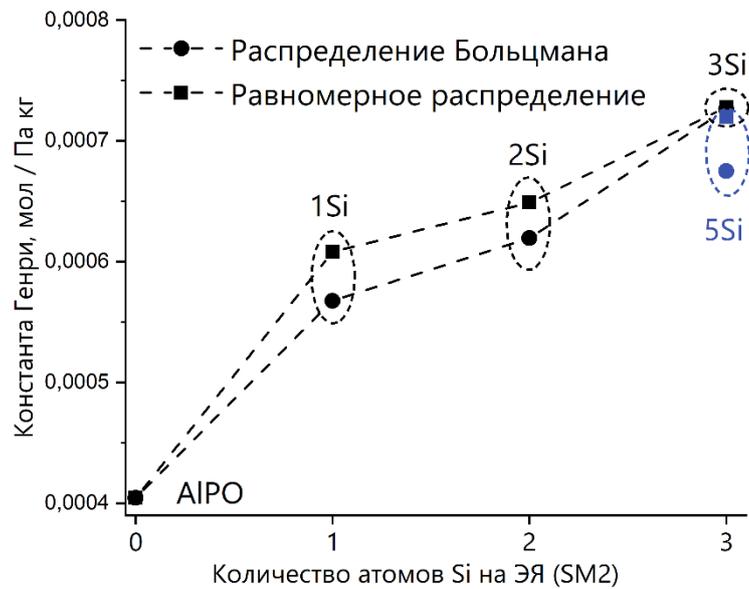


Рисунок 42 – Зависимость усредненных значений констант Генри от количества внедренного Si по механизму SM 2. Черные точки соответствуют изолированному размещению Si, синие точки соответствуют «островковому» размещению.

Характеризация синтезированных (силико)алюмофосфатов

С использованием нового адсорбционного метода, ранее опробованного на алюмосиликатных цеолитах, был изучен ряд силикоалюмофосфатов SAPO-11 с исходным содержанием кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0; 0,05; 0,1; 0,3$ для установления закономерностей изменения констант Генри при адсорбции H_2 при 77 К в зависимости от химического состава и локального расположения атомов кремния в структуре.

Исходно молекулярные сита были исследованы рядом физико-химических методов анализа. Так, все образцы представляют собой только фазу AEL, без примеси иных микропористых фаз (Рисунок 43). Наличие только одной микропористой фазы является необходимым условием для применения метода низкотемпературной адсорбции H_2 , в то время как наличие непористых фаз (например, непористые AlPO_4) напрямую не влияет на результаты измерений и расчетов, однако может помешать на стадии первичного исследования нового материала.

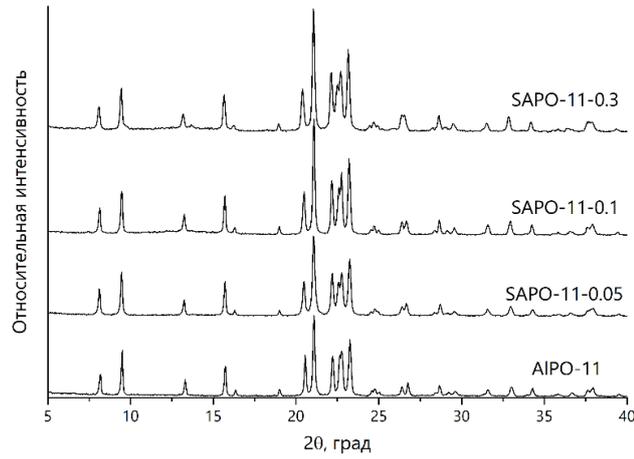


Рисунок 43 – Дифрактограммы непрокаленных образцов AlPO-11 и SAPO-11-(0,05–0,3).

Также был исследован химический состав поверхности силикоалюмофосфатов методом РФЭС. Значения энергий связи для Al2p и P2p (Рисунок 44 а,б) соответствуют каркасным атомам Al и P в структуре SAPO-11 для всех трех образцов. В случае спектра Si кумулятивный пик образца SAPO-11–0,3 (Рисунок 44 в) может быть разложен на два характерных спектра: кремний в структуре SiO₂ с характерным значением энергии связи 103,2 эВ и кремний в структуре SAPO-11 с характерным значением энергии связи 102,6 эВ. При таком разложении пиков получено, что доля кремния для SiO₂ фазы составляет $Si/\Sigma = 0,305$ (Σ – сумма атомов Si, Al и P), а доля Si в структуре SAPO-11 – $Si/\Sigma = 0,045$, то есть большая часть кремния на поверхности содержится во внекаркасной фазе SiO₂.

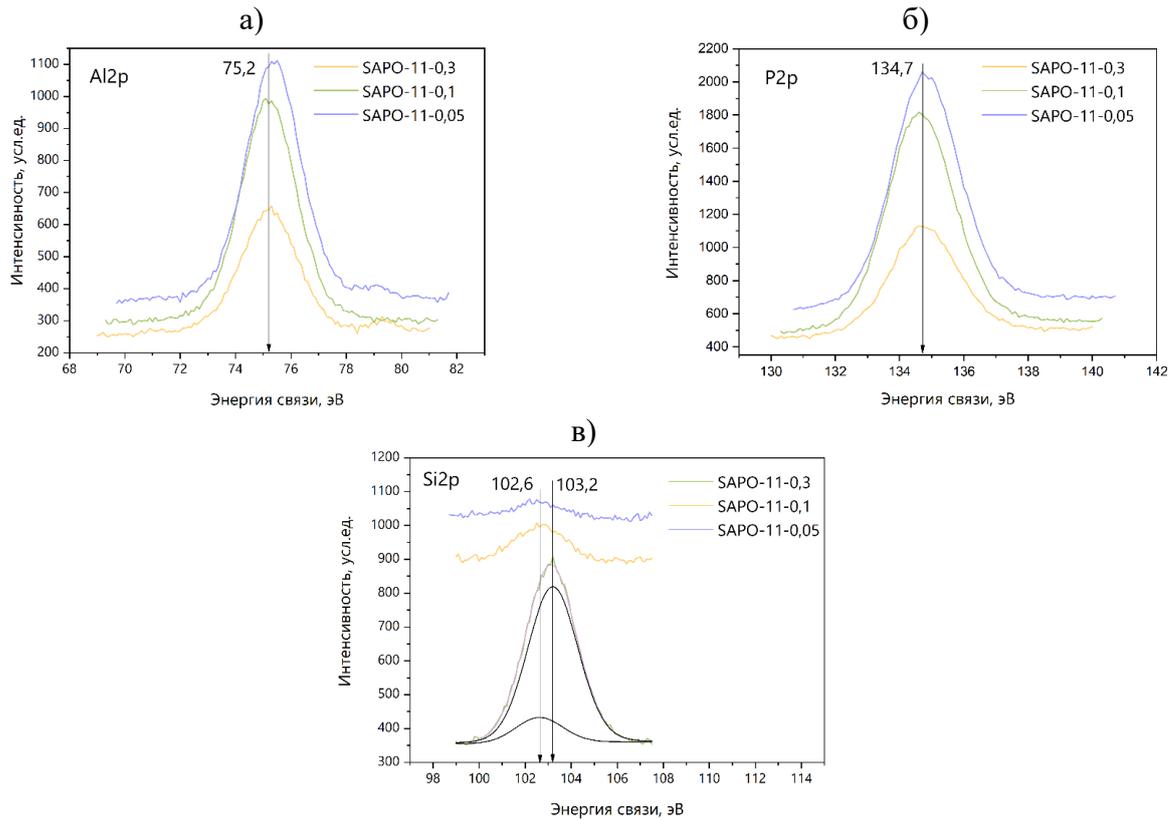


Рисунок 44 – РФЭ спектры линий а) Al₂p, б) P₂p и в) Si₂p образцов SAPO-11–(0,05–0,3).

Сравнение результатов по данным ИСП АЭС и РФЭС (Таблица 20) показывает, что концентрация кремния на поверхности кристаллитов в 2–2,5 раза выше средней концентрации Si по всему объему образца. Это позволяет предполагать, что концентрация атомов кремния на поверхности существенно больше концентрации Si внутри объема кристаллитов, что так же подтверждается литературными данными [214–216]. Однако, большая концентрация Si на поверхности может быть вызвана присутствием внекристаллического кремния в виде рентгеноаморфной фазы SiO₂. По всей видимости, существует предел возможной концентрации Si в структуре SAPO-11, а часть кремния, не вошедшего в структуру SAPO при синтезе, образует фазу SiO₂. Аналогичная ситуация может происходить и для SAPO-11 с меньшей концентрацией Si, однако из-за малой интенсивности сигнала, разделить состояния не представляется возможным.

Таблица 20 – Поверхностный и объемный элементный состав образцов AlPO-11 и SAPO-11-(0,05–0,3)

Образец	Химический состав поверхности (Al _x P _y Si _z)O ₂			Объемный химический состав (Al _x P _y Si _z)O ₂		
	x	y	z	x	y	z
AlPO-11		н.д.		0,518	0,482	0
SAPO-11- 0,05	0,514	0,461	0,025	0,484	0,544	0,011
SAPO-11-0,1	0,498	0,448	0,054	0,470	0,458	0,026
SAPO-11-0,3	0,361	0,287	0,352	0,451	0,428	0,068

Изотермы адсорбции азота при 77 К для всех исследуемых AlPO/SAPO-11 представлены на Рисунке 45.

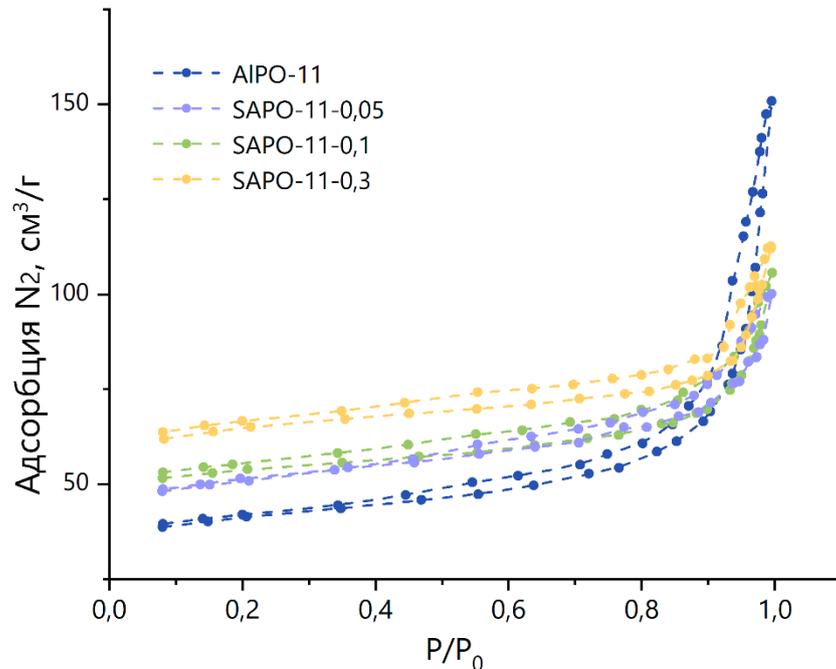


Рисунок 45 – Изотермы адсорбции N₂ при 77 К на AlPO-11 и SAPO-11-(0,05–0,3).

Величины внешней удельной поверхности ($S_{\text{внеш}}$), объемы микропор ($V_{\text{микро}}$) и адсорбционная емкость микропор ($a_{\text{микро}}$) были определены сравнительным методом, где в качестве изотермы сравнения использовалась изотерма адсорбции N₂ на мезо-макропористом образце со структурой тридимита и химическим составом AlPO₄ [217] и представлены в Таблице 21.

Таблица 21 – Адсорбционные параметры образцов AlPO-11 и SAPO-11-(0,05–0,3) по данным сорбции N₂ при 77 К

Образец	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	a _{микро} , см ³ /г	$\gamma = a_{\text{микро}} / a_{\text{макс}}$
AlPO-11	22	0,05	34,8	0,479
SAPO-11-0,05	33	0,06	40,2	0,553
SAPO-11-0,1	37	0,07	43,3	0,596
SAPO-11-0,3	46	0,08	52,0	0,715

В данной адсорбционной методике вводится понятие степени доступности микропор γ , определяемое как отношение величины адсорбции азота в микропорах, установленной сравнительным методом из эксперимента, к предельной теоретической величине адсорбции в микропорах, полученной из изотермы адсорбции, рассчитанной методом Монте-Карло (GCMC) для данной структуры. Параметр γ показывает долю образца с доступными для адсорбции микропорами. Так как цеолиты топологии AEL обладают узкими одномерными микропорами, то любая частичная блокировка входа в канал делает весь канал недоступным для адсорбции. В предположении, что адсорбционные емкости микропор по азоту при 77 К в AlPO-11 и SAPO-11 практически не различаются, предельная величина адсорбции была рассчитана только для AlPO-11. Предельная расчетная величина адсорбции N₂ при 77 К в микропорах AlPO-11, $a_{\text{макс}}(P/P_0=1)$ равна 72,7 см³/г. В Таблице 21 так же представлены полученные величины γ .

Адсорбция водорода при 77 К

Экспериментальные изотермы адсорбции H₂ при 77 К на исследуемых образцах представлены на Рисунке 46. Адсорбция H₂ на микро-мезопористых образцах может быть представлена в следующем виде [218]:

$$A(P) = A^0 + S_{\text{внеш}} \alpha(P) + A_{\text{микро}}(P) \quad (10)$$

где A^0 – суммарная величина специфической сорбции на поверхностных центрах, см³/г;

$S_{\text{внеш}}$ – величина внешней удельной поверхности, м²/г;

$\alpha(P)$ – величина адсорбции H₂ на единицу внешней поверхности, см³/м²;

$A_{\text{микро}}(P)$ – величина адсорбции в микропорах, см³/г.

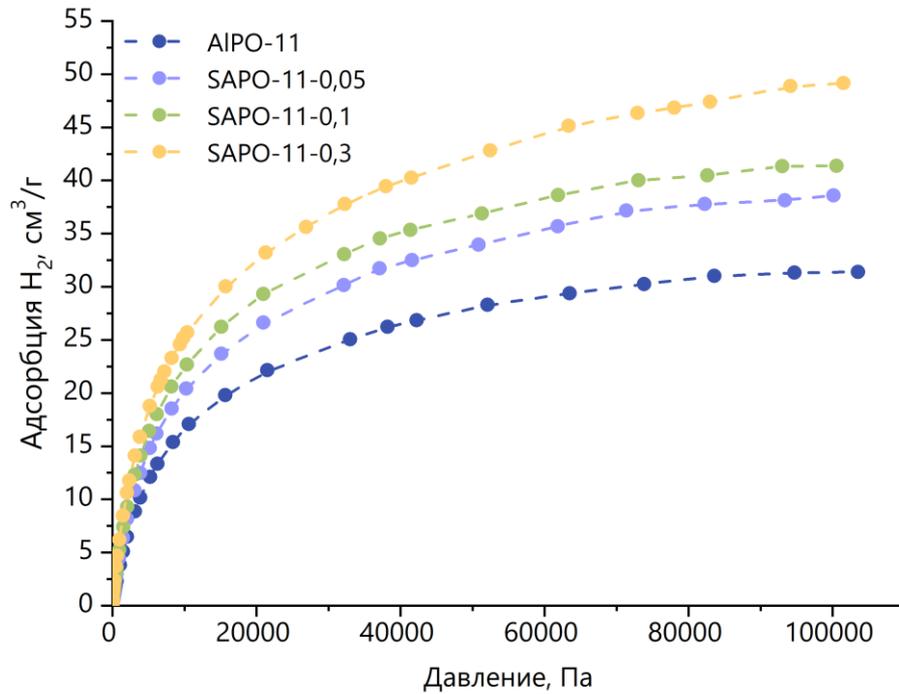


Рисунок 46 – Изотермы адсорбции H_2 при 77 К на AlPO-11 и SAPO-11-(0,05–0,3).

С использованием величины внешней удельной поверхности $S_{внеш}$, полученной по данным адсорбции N_2 (Таблица 21), величины адсорбции H_2 на единицу внешней поверхности $\alpha(P)$, определенной в работе [218], и в предположении отсутствия специфической сорбции, в соответствии с выражением (10), получены изотермы адсорбции водорода при 77 К в микропорах ($A_{микро}(P)$) SAPO-11. Так, если в случае адсорбции водорода на цеолитах при комнатной температуре величиной адсорбции на мезопористой поверхности можно пренебречь, то в случае адсорбции при температуре 77 К этот вклад достаточно велик и может составлять более 15 % от общей величины адсорбции при 1 атм. Так как моделирование изотерм адсорбции H_2 при 77 К в микропорах AlPO/SAPO-11 методом GCMC проводится в модели идеальной структуры, то для сопоставления результатов эксперимента и расчета, полученные изотермы $A_{микро}(P)$ были нормированы на параметр γ . На Рисунке 47 представлены восстановленные изотермы адсорбции H_2 при 77К на микропористых AlPO/SAPO-11 при полной доступности микропор, а на вставке представлена область низких давлений.

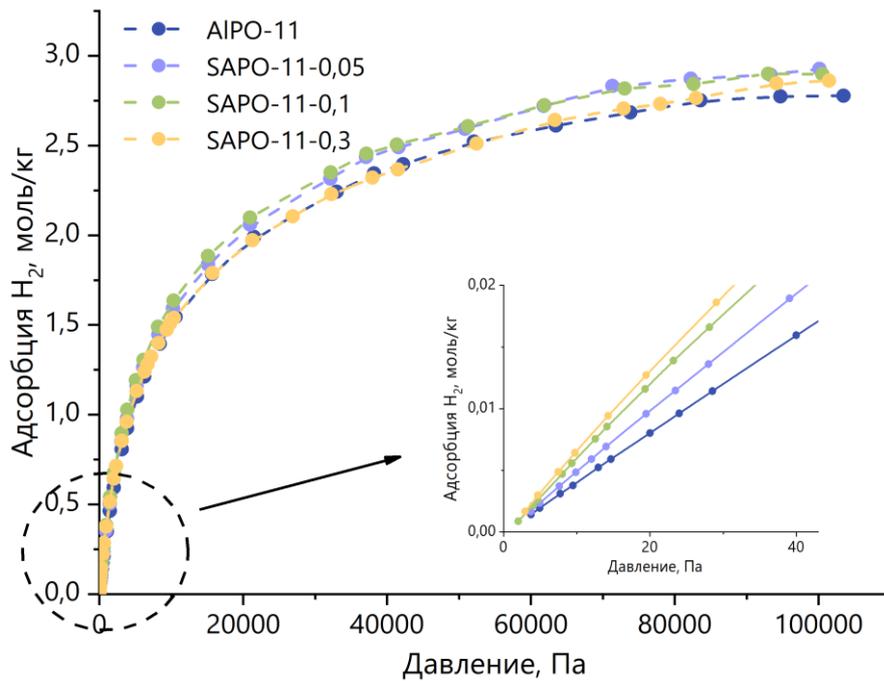


Рисунок 47 – Восстановленные изотермы адсорбции H_2 при 77К при полной доступности микропор.

В Таблице 22 представлены константы Генри адсорбции H_2 в микропорах AlPO/SAPO-11, определенные из начальных линейных участков изотерм в диапазоне давлений до 0,1 кПа, и величины адсорбции H_2 при давлении 100 кПа. Как видно из Таблицы 22 и Рисунка 47 константы Генри восстановленных изотерм адсорбции водорода в микропорах существенно различаются и увеличиваются с повышением содержания Si. По всей видимости, это связано с тем, что с повышением содержания Si увеличивается количество компенсационных протонов внутри микроканалов, Бренstedовских кислотных центров, что ведет к дополнительному вкладу во взаимодействие адсорбат-адсорбент от электростатического взаимодействия зарядов протонов и квадрупольного момента молекулы водорода. Как видно из полученных результатов, константа Генри является крайне чувствительным параметром к количественному содержанию Si в структуре, так как определяется только взаимодействием адсорбат-адсорбент. При увеличении давления в системе начинают превалировать взаимодействия адсорбат-адсорбат, что приводит к тому, что при больших давлениях величина адсорбции практически не будет зависеть от концентрации Si, а будет определяться только топологией молекулярного сита.

Рисунок 46 подтверждает данное предположение для всех образцов, кроме SAPO-11-0,1, при давлении 100 кПа величины адсорбции различаются менее чем на 8%. Такой разброс может быть объяснен наличием экспериментальных погрешностей при измерении изотерм адсорбции и применением сравнительного метода для определения параметра γ . Причина отличительного поведения образца SAPO-11-0,1 до конца не понятна. По результатам рентгенофазового

анализа не выявлено присутствия посторонних фаз. Однако при проведении РФЭС образец изменил свой цвет - почернел (все остальные образцы сохранили белый цвет), а в спектре присутствовали посторонние углеродные пики. Из чего было сделано предположение, что образец содержит в микропорах не удаленный в полной мере органический темплат.

Таблица 22 – Экспериментальные константы Генри K_H , и величина адсорбции H_2 при 100 кПа, a_{H_2} , в микропорах AlPO/SAPO-11 при 77 К

Образец	K_H , моль/(кг·Па)	a_{H_2} , моль/кг
AlPO-11	$4,0 \cdot 10^{-4}$	2,78
SAPO-11-0,05	$4,9 \cdot 10^{-4}$	2,93
SAPO-11-0,1	$5,9 \cdot 10^{-4}$	2,90
SAPO-11-0,3	$6,5 \cdot 10^{-4}$	2,86

Используя полученную зависимость (Рисунок 42) усредненных значений констант Генри от количества Si, внедренного по механизму SM 2, и экспериментально определенные значения констант Генри адсорбции H_2 при 77 К в микропорах SAPO-11 при условии их полной доступности (Таблица 22), была проведена количественная оценка Si, внедренного по механизму SM 2, для всех SAPO-11 (Таблица 23).

Предлагаемый метод может быть скомбинирован с данными по химическому составу для оценки количества Si, внедренного в решетку алюмофосфата посредством механизма SM 3. Однако при больших концентрациях Si часть кремния может быть в виде вне решеточного аморфного SiO_2 , что также необходимо учесть.

Для образцов SAPO-11-0,05 и SAPO-11-0,1 с относительно невысоким содержанием Si было обнаружено, что практически весь Si внедрен по механизму SM 2, а значит находится в структуре в виде изолированного размещения. Данный метод, по всей видимости, дает завышенную оценку для Si, внедренного по механизму SM 2, однако это может быть отрегулировано выбором способа расчета вероятностей распределения конфигураций и способа аппроксимации зависимости усредненных значений констант Генри от количества Si. В случае SAPO-11-0,3 часть атомов кремния может находиться в составе аморфного не микропористого SiO_2 , который так же, как и Si, внедренного по механизму SM 3, в SAPO не будет оказывать влияния на K_H . Возвращаясь к данным РФЭС образца SAPO-11-0,3 (Рисунок 44 в), видно, что в образце помимо кремния в решетке алюмофосфата присутствует и вне решеточный SiO_2 .

Таблица 23 – Содержание кремния, внедренного по механизмам SM 2 и SM 3, определенное с помощью разработанного метода

Образец	Содержание Si, вес.%				
	ИСП-АЭС	Адсорбционный метод			
		Распределение Больцмана		Равномерное распределение	
		SM 2	SM 3*	SM 2	SM 3*
SAPO-11-0,05	0,5	0,57	-	0,42	0,08
SAPO-11-0,1	1,2	1,43	-	1,10	0,10
SAPO-11-0,3	3,2	2,07	1,13	1,65	1,55

*Si по SM 3 и/или SiO₂ внедренный

В рамках расчетной части работы рассмотрены модели изолированного размещения Si, внедренного по механизму SM 2, для случая 1, 2 и 3 атомов Si на элементарную ячейку SAPO-11 и модель «островкового» размещения Si, внедренного путем комбинации механизмов SM 2 и SM 3, для 5 атомов Si на элементарную ячейку. На первом этапе оптимизация геометрии и расчет энергии полученных структур были проведены методом молекулярного моделирования, далее для наиболее стабильных структур результаты были уточнены методом DFT. Для каждой рассматриваемой модели выбраны наиболее вероятные конфигурации размещения Si и H⁺. Разработано силовое поле для количественного описания адсорбционных свойств в системе H₂–SAPO при 77 К. Показано, что значения адсорбционных констант Генри увеличиваются при увеличении количества Si на элементарную ячейку, внедренного по механизму SM 2, и практически не зависят от количества Si на элементарную ячейку, внедренного по механизму SM 3. Рассчитана зависимость усредненных констант Генри от количества Si на элементарную ячейку SAPO-11, внедренного по механизму SM 2. Показано, что адсорбционные свойства микропористых SAPO-11 в отношении адсорбции H₂ при 77 К в области низких давлений чувствительны не только к количественному содержанию Si в структуре, но и к способу его размещения. Полученная зависимость может быть использована для решения обратной задачи по определению количества Si, внедренного по SM 2, из экспериментальных данных по адсорбции H₂ при 77 К на SAPO-11. В работе продемонстрировано практическое применение разработанного подхода на примере ряда образцов SAPO-11 с различным брутто-содержанием Si. Используя полученную расчетную зависимость усредненных значений констант Генри от количества Si, внедренного по механизму SM 2, и экспериментально определенные значения констант Генри адсорбции H₂ при 77 К в микропорах SAPO-11 при условии их полной

доступности, была проведена количественная оценка Si, внедренного по механизму SM 2, для образцов SAPO-11-0,05...0,3 [219].

Применение метода на других образцах SAPO-11

Данный адсорбционный метод был опробован на ряде различных образцов SAPO-11, описанных в других разделах данной работы. Образцы отличались содержанием и источником кремния, источником алюминия, способом синтеза. Ключевые для данного метода адсорбционные характеристики для ряда образцов представлены в Таблице 24.

Таблица 24 – Адсорбционные параметры ряда образцов SAPO-11

Образец	$S_{внеш}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{микро}, \text{ см}^3/\text{г}$	γ	$K_H, \text{ моль}/(\text{кг}\cdot\text{Па})$
SAPO-11-0,1 ^a	37	0,067	0,596	$5,9 \cdot 10^{-4}$
SAPO-11-1M ^б	22	0,075	0,668	$5,5 \cdot 10^{-4}$
²⁹ SAPO-B-650 ^в	21	0,066	0,584	$5,8 \cdot 10^{-4}$
SAPO-11-0,3 ^a	46	0,080	0,715	$6,5 \cdot 10^{-4}$
SAPO-11-5M (2) ^б	50	0,066	0,584	$6,2 \cdot 10^{-4}$
SAPO-11-5M (5) ^б	51	0,056	0,499	$6,7 \cdot 10^{-4}$

^aОбразцы, описанные в разделе 4.2

^бОбразцы, описанные в разделе 3.5

^вОбразцы, описанные в разделе 4.1

Значения K_H для образцов SAPO-11-0,1, SAPO-11-1M и ²⁹SAPO-B-650 близки и находятся в диапазоне $(5,5-5,9) \cdot 10^{-4}$ моль/(кг·Па). Все три образца содержат ок. 1 вес.% Si (Таблица 25). В свою очередь, образцы SAPO-11-0,3, SAPO-11-5M (2), SAPO-11-5M (5) с бóльшим содержанием кремния (Таблица 25) также характеризуются близкими значениями константы Генри $(6,2-6,7) \cdot 10^{-4}$ моль/(кг·Па). При рассмотрении равномерного распределения в первой группе образцов разница в количестве кремния, внедренного по механизму SM 2, составляет до 37,5 %, но в целом, кремний, внедренный по механизму SM 2, превалирует в данной группе образцов. Для второй группы образцов характерен подобный разброс значений содержания кремния, внедренного по механизму SM 2 (разница до 39 %), но доля Si, внедренного по механизму SM 2, становится много меньше. При объемном содержании Si в образце SAPO-11-5M(5) 6,4 % рассчитанное количество, внедренное через SM 2, составило 1,88 %. Оставшийся кремний, по всей видимости, образует как силикатные «островки», так и внедренный не микропористый SiO₂.

Таблица 25 – Содержание кремния, внедренного по механизмам SM 2 и SM 3, определенное с помощью разработанного метода, для ряда образцов SAPO-11

Образец	Содержание Si, вес. %				
	ИСП-АЭС	Адсорбционный метод			
		Распределение Больцмана		Равномерное распределение	
		SM 2	SM 3*	SM 2	SM 3*
SAPO-11-1M	1,2	1,06	0,14	0,80	0,40
SAPO-11-0,1	1,2	1,43	-	1,10	0,10
²⁹ SAPO-B-650	1,4	1,34	0,06	1,02	0,38
SAPO-11-0,3	3,2	2,07	1,13	1,65	1,55
SAPO-11-5M (2)	5,3	1,73	3,57	1,35	3,95
SAPO-11-5M (5)	6,4	2,31	4,09	1,88	4,52

*Si по SM 3 и/или SiO₂ внедренный

Образец ²⁹SAPO-B-650 был изучен методом ²⁹Si MAS ЯМР в Разделе 4.1. Наиболее простой случай для рассмотрения – координация Si(OAl)₄, которая образуется в результате одиночного замещения, – тогда сопоставлять результаты адсорбционного метода и результаты ЯМР спектроскопии довольно просто. Однако исходя из результатов ЯМР исследований, определено, что образец ²⁹SAPO-B-650 содержит преимущественно кремний в окружении Si(OAl)₃(OSi) (вклад сигнала в общий спектр – 51 %) и Si(OAl)₂(OSi)₂ (вклад сигнала в общий спектр – 20 %). Координация Si(OAl)₃(OSi) может принадлежать как «островку» 5Si, так и «островку» бóльшего размера; первый может быть образован путем внедрения 3 атомов кремния с помощью SM 2 механизма (3 атома Si координации Si(OAl)₃(OSi)) и 2 атомов Si посредством SM 3 механизма (1 атом Si в координации Si(OAl)₃(OSi) и 1 атом – Si(OSi)₄). Атомы кремния в «островке» 5Si, внедренные посредством этих механизмов, представлены на Рисунке 48 слева (решетка SAPO представлена схематично без атомов кислорода). Таким образом, в «островке» 5Si три четверти от количества кремния в координации Si(OAl)₃(OSi) образуется посредством механизма SM 2.

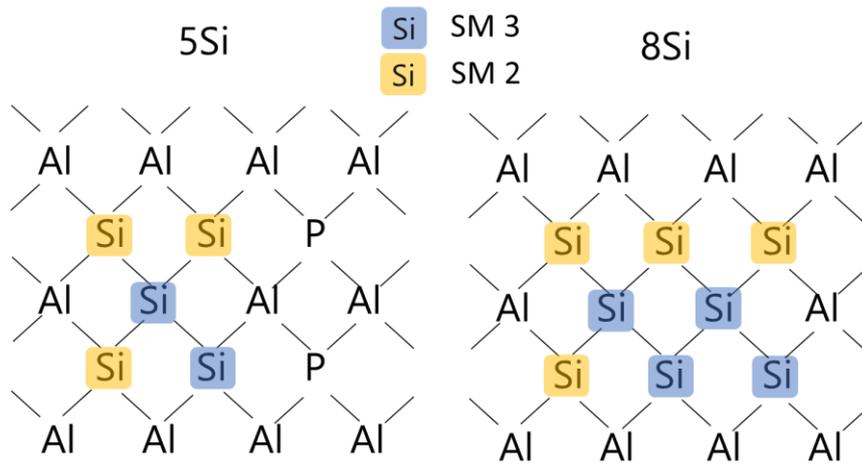


Рисунок 48 – Схематичное представление атомов Si, внедренных с помощью механизмов SM 2 и SM 3, в силикатных «островках» размером в 5 и 8 атомов кремния.

При рассмотрении «островка» 8Si доля атомов Si, внедренных посредством SM 2, в указанной координации такая же – три четверти; кроме того, один из двух атомов кремния в координации $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ также может быть получен с помощью механизма внедрения SM 2. Имеет место существование и более крупных «островков», схематичное представление которых усложняется, как и подобные предположения о доли Si, внедренного через механизм SM 2, в них. Таким образом, спектроскопию ЯМР и адсорбционный метод стоит рассматривать как взаимодополняющие, но не заменяющие один другого. Для сравнения данных методов требуется провести большой объем работы по моделированию «островков» различного размера в SAPO-11, поскольку только из экспериментальных данных ЯМР получить распределение «островков» по размеру не представляется возможным.

Глава 5. Каталитические испытания силикоалюмофосфатов

5.1 Результаты испытаний SAPO-11 в составе катализатора ГПМ

В качестве защитного слоя в процессе гидропереработки мазута – катализатора 1-й стадии – выступал мезо-макропористый оксид алюминия. Катализаторы 2-й и 3-й стадий содержали каталитические активные компоненты в виде сульфидов молибдена, промотированных никелем и кобальтом. Катализатор 3-й стадии отличался тем, что в носитель был введен силикоалюмофосфат SAPO-11, выполняющий роль кислотного компонента катализатора.

Условия проведения процесса 3-й стадии гидропереработки мазута были следующие: температура процесса 390 °С, давление водорода 120 атм, ОСПС = 0,25 ч⁻¹, длительность наработки нефтепродукта – 56 часов. На Рисунке 49 представлены результаты фракционного состава и плотности как исходного сырья, так и полученных нефтепродуктов.

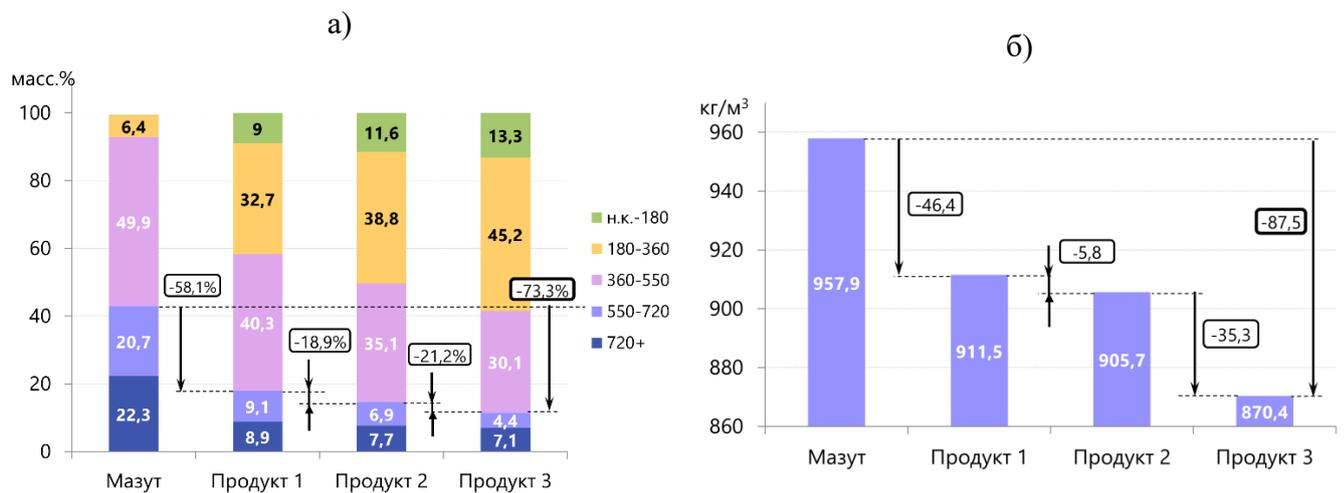


Рисунок 49 – (а) Фракционный состав и (б) плотность при 20 °С мазута и нефтепродуктов ГПМ.

В результате проведения 3-й стадии ГПМ продолжилась тенденция снижения неэлюируемого (720 °С +), вакуумного (550–720 °С) остатков и фракции вакуумного газойля (ВГО, 360-550 °С), а также увеличения доли дизельной (180-360 °С) и бензиновой (н.к.-180 °С) фракций. Конечный нефтепродукт содержал более 55 масс.% бензиновой и дизельной фракции при суммарном начальном содержании таковых 6,5 масс.%. Также значительно снизилась плотность продукта 3 (на 35,3 кг/м³) по сравнению с изменением плотности, произошедшим на 2-й стадии (5,8 кг/м³) ГПМ. Анализируя данные фракционного анализа и плотности нефтепродуктов, можно заключить, что снижение плотности в результате проведения 3-й стадии ГПМ произошло преимущественно не из-за крекинга тяжелых фракций и переходом

продуктов крекинга в ранг более легких продуктов, а с конверсией соединений, составляющих фракцию ВГО.

Значительные изменения наблюдаются и в содержании серы и металлов в продукте 3 (Рисунок 50).

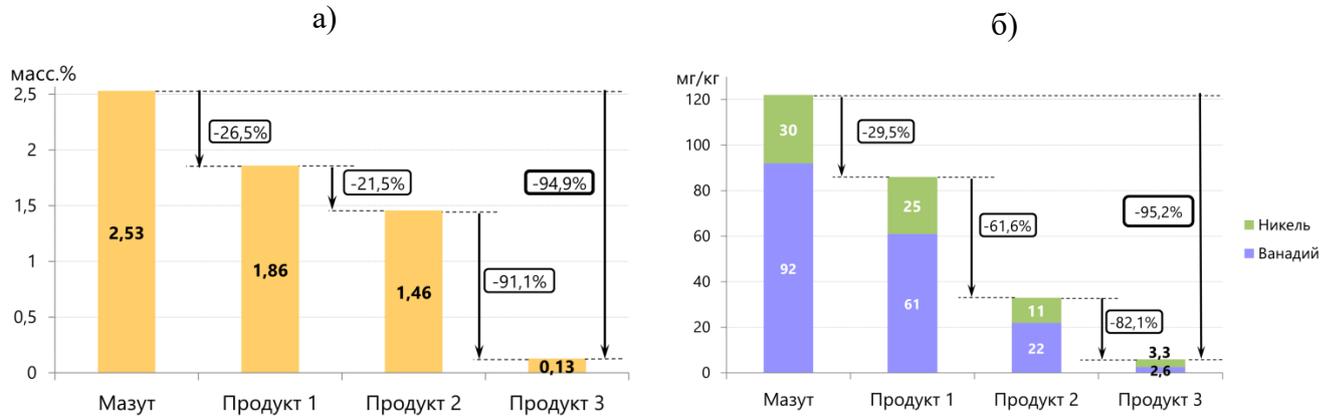


Рисунок 50 – (а) Содержание серы и (б) металлов (никель, ванадий) в мазуте и нефтепродуктах ГПМ.

Так, в результате проведения 3-й стадии ГПМ содержание серы снизилось на 91 %, что является максимальным значением конверсии по сере среди всех стадий процесса. Учитывая, что катализатор 3-й стадии отличается от катализатора 2-й стадии только наличием SAPO-11 в составе носителя, можно заключить, что кислотная функция композитного носителя достаточно высока для проведения крекинга и, одновременно с этим, умеренная для предотвращения быстрого зауглероживания катализатора [220]. На Рисунке 51 показаны дифрактограммы катализаторов до и после процесса ГПМ, из которых видно, что спустя 56 часов процесса, проводимого при 390 °С, структура SAPO-11 в катализаторе сохраняется.

Аналогичная тенденция на снижение содержания в нефтепродукте наблюдается и для металлов, никеля и ванадия: наибольшее снижение произошло после проведения 3-й стадии.

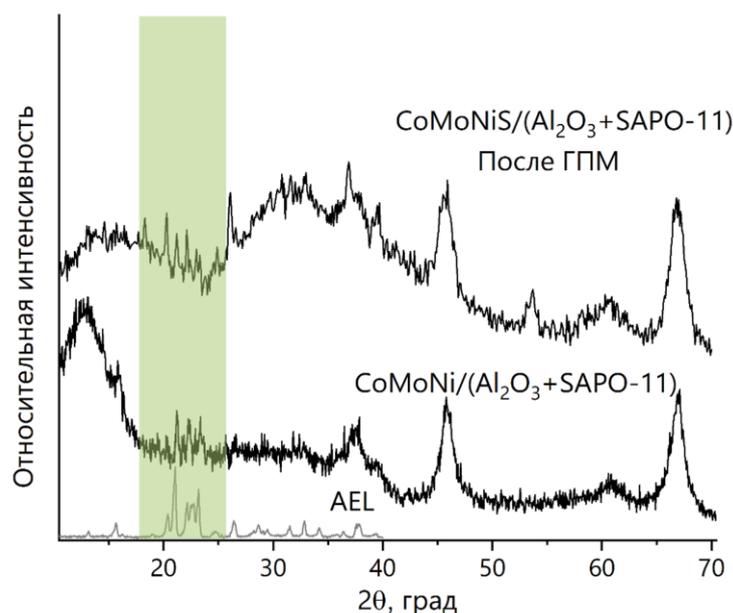


Рисунок 51 – Дифрактограммы катализаторов $\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$ до и после процесса гидропереработки мазута.

Таким образом, полученные показатели свойств нефтепродукта 3-й стадии и данные по стабильности катализатора в течение указанного срока его эксплуатации указывают на перспективность применения SAPO-11 в качестве кислотного компонента 3-й стадии гидропереработки мазута.

5.2 Результаты испытаний SAPO-11 в составе катализатора ГПГ

Свойства нефтепродукта 3 в процессе ГПГ позволили перейти на исследование гидропереработки более тяжелого нефтяного сырья – гудрона – с использованием SAPO-11 на 3-й стадии ГПГ.

Ранее в лаборатории проводились исследования катализаторов процесса ГПГ, где в качестве кислотного компонента применялся цеолит NaY. Na-форма цеолита была использована осознанно для снижения кислотности цеолита Y, поскольку такое высоковязкое сырье как гудрон содержит большое количество асфальтенов, полициклических ароматических конденсированных соединений, крайне чувствительных к кислотности катализатора: боковые алкильные группы асфальтенов отщепляются с последующей конденсацией полициклической ароматики, что в результате приводит к образованию углеродистых отложений и дезактивации катализатора. Поскольку SAPO в целом обладают более низкой кислотностью, чем алюмосиликатные цеолиты [13, 15], использование SAPO-11 в процессе ГПГ представлялось многообещающим.

Так, катализаторы, содержащие SAPO-11, $\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$ испытаны в 3-й стадии ГПГ на пилотной установке. Сравнение результатов ГПГ проводится с результатами,

полученными на лабораторном стенде на катализаторе NiMo/(Al₂O₃+NaY). Условия проведения процесса 3-й стадии гидропереработки мазута на лабораторном стенде: были следующие: температура процесса 420 °С, давление водорода 120 атм, ОСПС 0,25 ч⁻¹. Условия проведения процесса 3-й стадии на пилотной установке: температура процесса 390 °С, давление водорода 140 атм, ОСПС 0,25 ч⁻¹, общая длительность работы катализатора – до прекращения экспериментов в соответствии с планом работ – 1040 часов.

Для анализа роли цеолитных структур следует сравнивать продукты 2-й и 3-й стадии ГПГ. На Рисунке 52 представлены результаты фракционного анализа гудрона и продуктов каждой стадии гидропереработки на лабораторной и пилотной установках. Вклад 3-й стадии в уменьшение доли незлюируемого и вакуумного остатков на катализаторе CoMoNi/(Al₂O₃+SAPO-11) выше, чем в случае лабораторных испытаний на катализаторе NiMo/(Al₂O₃+NaY), даже при условии исходно более тяжелого состава гудрона.

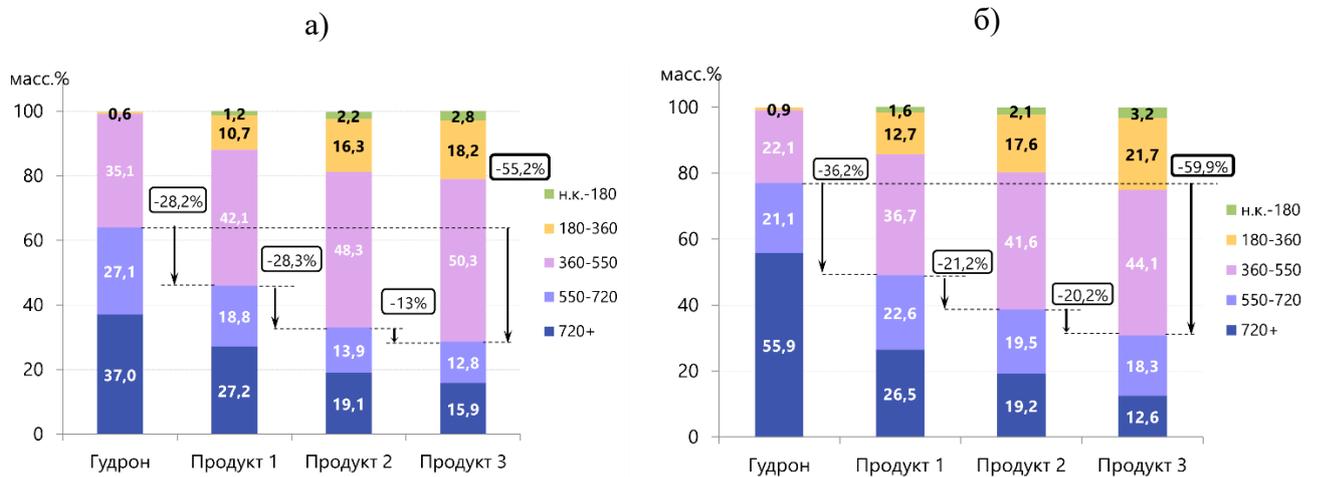


Рисунок 52 – Фракционный состав (а) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в лабораторных испытаниях (кислотный компонент – NaY) (б) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в пилотных испытаниях (кислотный компонент – SAPO-11).

Также большее снижение плотности (Рисунок 53) нефтепродукта происходит в результате проведения 3-й стадии ГПГ на катализаторе CoMoNi/(Al₂O₃+SAPO-11) (снижение плотности на 18 кг/м³), чем в случае лабораторных испытаний на катализаторе NiMo/(Al₂O₃+NaY) (снижение плотности всего на 3 кг/м³).

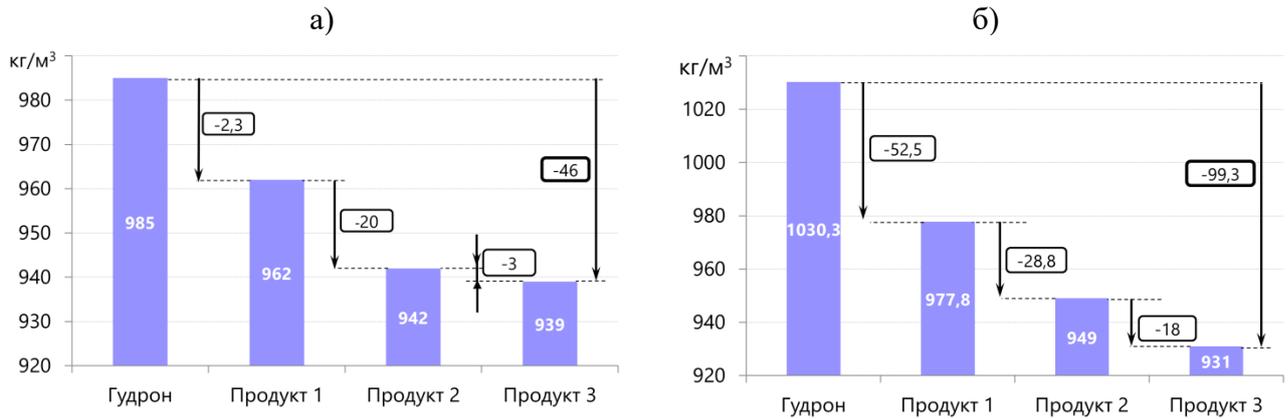


Рисунок 53 – Плотность (а) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в лабораторных испытаниях (кислотный компонент – NaY) (б) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в пилотных испытаниях (кислотный компонент – SAPO-11).

Сопоставляя результаты плотности и фракционного состава нефтепродуктов, можно заключить, что гидрокрекинг углеводородов активнее протекает на катализаторе $\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$. Вязкость продукта 3-й стадии на катализаторе $\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$ также снижена в большей степени по сравнению с продуктом 3-й стадии на катализаторе $\text{NiMo}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NaY})$ (Рисунок 54). В случае вязкости нефтепродуктов ее снижение может указывать на уменьшение молекулярной массы углеводородов, однако наличие боковых заместителей в молекулах алканов и нафтеносов повышает вязкость [221].

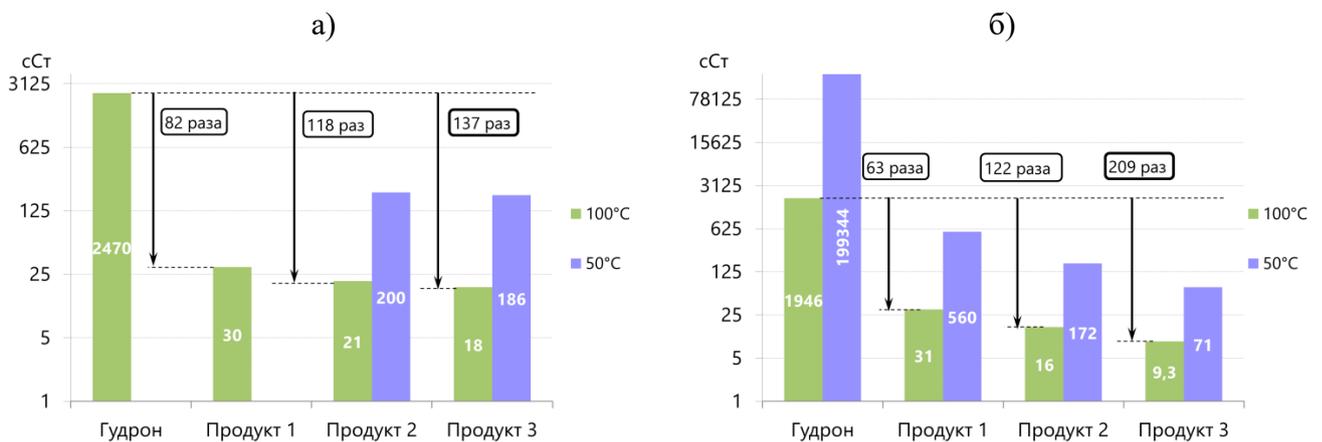


Рисунок 54 – Вязкость (а) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в лабораторных испытаниях (кислотный компонент – NaY) (б) гудрона и нефтепродуктов ГПГ, полученных в пилотных испытаниях (кислотный компонент – SAPO-11).

Одним из ключевых показателей свойств нефтепродуктов является содержание в них серы. Как и в случае процесса ГПМ (Раздел 5.1), общее удаление серы на катализаторе $\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$ за весь гидропроцесс переработки гудрона составило более 91 %, а

абсолютное содержание в нефтепродукте составило 0,25 масс.% (Рисунок 55 б). В случае лабораторных испытаний на катализаторе NiMo/(Al₂O₃+NaY) содержание серы в нефтепродукте 3 составило 0,49 масс.% (Рисунок 55 а). Более высокое содержание серы в лабораторных испытаниях может быть связано с менее активным гидрокрекингом.

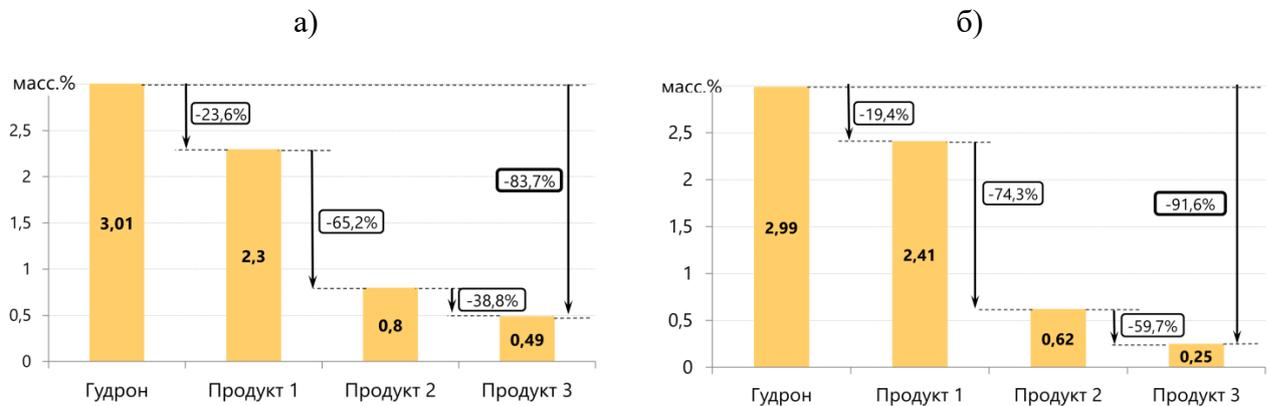


Рисунок 55 – Содержание серы в (а) гудроне и нефтепродуктах ГПП, полученных в лабораторных испытаниях (кислотный компонент – NaY) (б) гудроне и нефтепродуктах ГПП, полученных в пилотных испытаниях (кислотный компонент – SAPO-11).

Стоит также учесть, что реактора пилотной установки соединены последовательно и H₂S, выделявшийся в результате ГОС, переносился из каждого предыдущего реактора в следующий. Несмотря на такие технологические свойства установки, глубина удаления серы оказалась достаточной для получения нефтепродукта, представляющего собой основной продукт судового топлива, соответствующего требованиям MARPOL.

Таким образом, результаты, полученные в гидропроцессах переработки сверхтяжелых нефтяных остатков, демонстрируют перспективность использования SAPO-11 в катализаторах переработки сложного по свойствам сырья. Помимо получения судового топлива из гудрона можно получать ряд ценных нефтепродуктов, интегрируя процесс гидропереработки с иными процессами по улучшению свойств разных фракций. Подробнее об этом описано в диссертационной работе Федотова К. В. [222].

5.3 Результаты каталитических испытаний SAPO-34 в процессе МТО

11 образцов катализаторов силикоалюмофосфата SAPO-34, полученных в сериях: SAPO-34-х и УЗ-SAPO-34-х и описанные в Разделе 3.3, а также образцы SAPO-34 серии SAPO-34-уТ, описанные в Разделе 3.4, был протестированы в процессе превращения метанола в низшие олефины (МТО). Процесс МТО проводили при температуре 400 °С и атмосферном давлении с подачей сырья 10 мл/час. Более подробное описание проведения каталитических испытаний приведено в Разделе 2.4.4.

5.3.1 Сравнение каталитической активности катализаторов SAPO-34 серий SAPO-34-x и УЗ-SAPO-34-x

В данном разделе приводится сравнение каталитической активности и стабильности 8 образцов катализаторов SAPO-34, полученных при варьировании исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и подходов к получению реакционной смеси при синтезе силикоалюмофосфатов. На Рисунке 56 представлены значения конверсии MeOH и селективности по олефинам $\text{C}_2\text{-C}_4$ во времени (аппроксимация кривыми представлена для наглядности тренда), а в Таблице 26 обобщены основные данные каталитического процесса.

Значения конверсии метанола и селективности по олефинам $\text{C}_2\text{-C}_4$ снижаются быстрее при использовании катализаторов серии SAPO-34-x. Со временем селективность смещается от образования олефинов к диметиловому эфиру (ДМЭ). Наибольшее суммарное содержание ДМЭ в продукте (8,2–9,2 масс.%) характерно для катализаторов серии SAPO-34-x при $x = 0,4, 0,6$ и $0,8$ (Таблица 26). Значение конверсии ниже 100% в первые минуты может быть связано с присутствием каталитически неактивной аморфной фазы в катализаторах с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,4$. Примечательно также, что с увеличением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ из всех образующихся алканов в процессе увеличивается содержание именно пропана, что характерно для обеих серий (кроме образца УЗ-SAPO-34-0,4). Однако не было обнаружено каких-либо корреляции между количеством пропана и общим количеством кислотных центров в катализаторах SAPO-34. Содержание пропана в продукте увеличивается в следующем ряду катализаторов: УЗ - $0,2 > 0,2 > 0,4 > \text{УЗ-}0,6 > 0,6 > 0,8 > \text{УЗ-}0,8 > \text{УЗ-}0,4$. Полученные результаты полностью согласуются с результатами Wilson и др. [138], которые продемонстрировали положительный эффект низкого содержания кремния в SAPO-34: в процессе МТО выход пропана и скорость дезактивации также снижались.

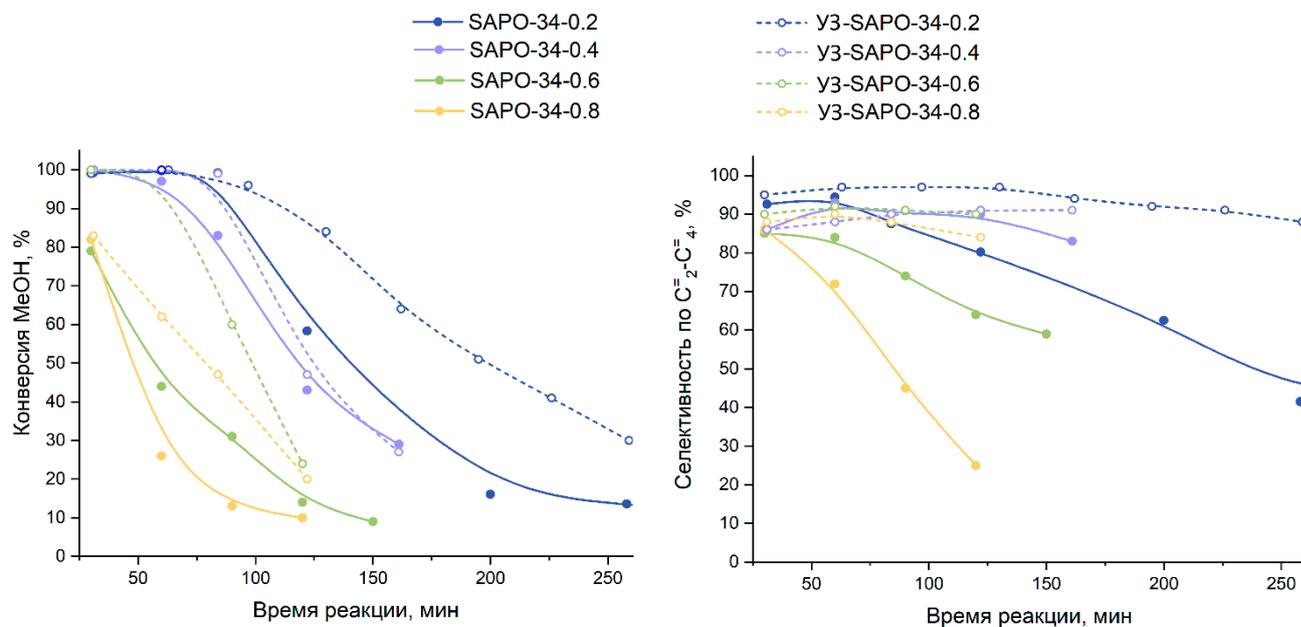


Рисунок 56 – Изменение показателей процесса во время экспериментов: конверсия метанола (слева), селективность образования олефинов C₂-C₄ (справа) на катализаторах серий SAPO-34-х и U3-SAPO-34-х.

Иллюстрация стабильности катализаторов представлена на Рисунке 57. В данной работе стабильность определялась как время, за которое конверсия метанола снизилась до 50% от ее максимального значения для каждого катализатора. Наряду с высоким выходом ДМЭ катализаторы SAPO-34-0,4-0,8 характеризуются высокой скоростью дезактивации. В процессе МТО на катализаторах SAPO-34 на первой стадии метанол дегидратируется до ДМЭ, а уже на последующих стадиях ДМЭ подвергается дальнейшим превращениям [223]. По всей видимости, после дезактивации сильных кислотных центров катализаторов SAPO-34-0,4-0,8, с участием которых реализуются превращения для получения олефинов, остались кислотные центры слабой силы, которые все еще были способны вести межмолекулярную дегидратацию метанола до ДМЭ. Подобное поведение наблюдалось также и другими исследователями [224, 225]. Скорость дезактивации катализаторов увеличивается в следующем ряду: U3-0,2 > 0,2 > U3-0,4 > 0,4 > U3-0,6 > U3-0,8 > 0,6 > 0,8.

Таблица 26 – Состав продуктов реакции и основные показатели процесса превращения метанола в олефины на катализаторах серии SAPO-34-х и УЗ-SAPO-34-х

	SAPO-34-				УЗ-SAPO-34-			
	0,2	0,4	0,6	0,8	0,2	0,4	0,6	0,8
Интегральный выход C₂-C₃								
олефинов, Г _{олефинов} /Г _{кат}	5,4	3,0	1,4	1,0	6,7	3,3	2,4	1,7
Селективность								
образования олефинов, %	96,5	89,8	85,0	78,8	95,9	88,1	91,1	88,8
Мольн. C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆	1,36	1,29	1,17	1,11	1,32	1,34	1,29	1,15
Состав продуктов (масс. %):								
C ₂ -C ₄ олефины:	91,7	84,7	81,7	83,1	95,0	88,2	90,0	86,8
в т.ч. этилен	37,4	36,6	29,3	29,3	38,9	37,8	35,6	31,1
в т.ч. пропилен	41,3	38,2	38,7	39,8	44,1	40,5	42,1	41,4
в т.ч. бутены	13,0	9,9	13,7	14,0	12,0	9,9	12,3	14,3
Алканы:	4,2	4,9	8,9	8,4	3,0	8,6	7,3	8,6
в т.ч. метан	0,7	0,8	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,6
в т.ч. этан	0,4	0,6	1,0	0,3	0,3	0,7	0,7	0,7
в т.ч. пропан	1,7	2,4	5,5	5,8	1,6	6,9	5,3	6,4
Диметилловый эфир	3,5	9,2	8,2	8,2	1,7	2,3	2,1	4,2
H ₂	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
CO+CO ₂	0,5	0,8	0,9	0,3	0,1	0,7	0,4	0,4

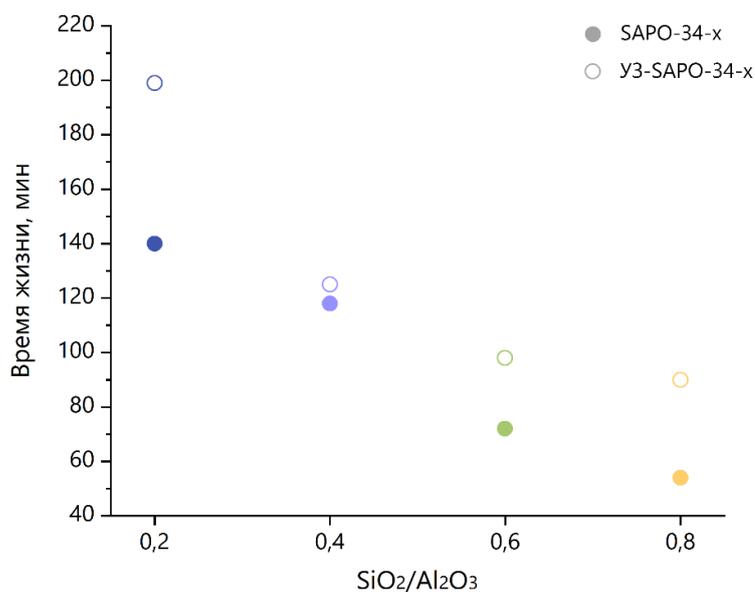


Рисунок 57 – Стабильность катализаторов серий SAPO-34-х и УЗ-SAPO-34-х.

Выход олефинов C_2-C_3 был намного больше на катализаторе УЗ-SAPO-34-0,2 ($6,7 \text{ Г}_{\text{олефинов}}/\text{Г}_{\text{кат}}$) (Таблица 26) вследствие самой высокой селективности по олефинам (95,1 %) и самой низкой скорости дезактивации, что видно из Рисунков 56, 57. Катализатор SAPO-34-0,2 также показал лучшие характеристики среди образцов, не обработанных ультразвуком, давая выход олефинов $C_2-C_3 - 4,4 \text{ Г}_{\text{олефинов}}/\text{Г}_{\text{кат}}$. Общий выход олефинов снижается в следующем ряду: УЗ-0,2 > 0,2 > УЗ-0,4 > 0,4 > УЗ-0,6 > УЗ-0,8 > 0,6 > 0,8. Данный ряд похож на ряд снижения стабильности катализаторов. Катализаторы УЗ-SAPO-34-0,2 и SAPO-34-0,2 демонстрируют наилучшие характеристики среди катализаторов, представленных в данном разделе.

Образцы, полученные при обработке реакционной смеси ультразвуком, демонстрируют как лучшую стабильность, так и селективность по олефинам [226]. Причиной этому может быть улучшенная кристалличность силикоалюмофосфатов (объем микропор больше в серии УЗ-SAPO-34-х). Более кристаллический материал более стабилен с точки зрения разрушения каркаса, и, если SAPO плохо кристаллизован, он будет разрушаться легче и быстрее, чем хорошо кристаллизованный SAPO.

Таким образом, предварительная обработка УЗ наряду с пониженным содержанием Si в катализаторе способствует повышению стабильности катализатора SAPO-34.

5.3.2 Сравнение каталитической активности катализаторов SAPO-34 серии SAPO-34-УТ

Результаты испытаний активности катализаторов серии SAPO-34-УТ в процессе МТО приведены в Таблице 27. Катализаторы этой серии характеризуются близкими составами полученных продуктов, однако выход олефинов намного больше на образце SAPO-34-2Т (Рисунок 58 а), что позволило интегрально получить больше целевых продуктов на уровне $4,1 \text{ Г}_{\text{олефинов}}/\text{Г}_{\text{кат}}$, тогда как для SAPO-34-1Т и SAPO-34-3Т этот показатель имел близкие значения $1,8-1,9 \text{ Г}_{\text{олефинов}}/\text{Г}_{\text{кат}}$. Кроме того, SAPO-34-2Т характеризуется меньшей селективностью образования побочных продуктов - алканов C_1-C_3 , что снижает энергозатраты процесса концентрирования этилена и пропилена в случае промышленной реализации.

Таблица 27 – Состав продуктов реакции и основные показатели процесса превращения метанола в олефины на катализаторах серии SAPO-34-уТ

Образец катализатора	SAPO-34-1Т	SAPO-34-2Т	SAPO-34-3Т
Интегральный выход C_2-C_3 олефинов, $G_{\text{олефинов}}/G_{\text{кат}}$	1,9	4,1	1,8
Селективность образования олефинов, %	80,0	85,0	83,3
Мольн. C_2H_4/C_3H_6	1,50	1,45	1,63
Состав продуктов (масс. %):			
Олефины C_2-C_4	86,7	93,1	87,3
в т.ч. этилен	38,2	40,8	42,1
в т.ч. пропилен	39,0	42,2	39,1
в т.ч. бутены	9,5	10,0	6,2
Алканы	8,8	4,9	7,5
в т.ч. метан	1,1	0,6	0,8
в т.ч. этан	0,7	0,5	1,0
в т.ч. пропан	6,6	3,2	5,6
Диметилвый эфир	1,3	1,1	3,6
H_2	0,3	0,1	0,1
$CO+CO_2$	2,2	0,2	0,3

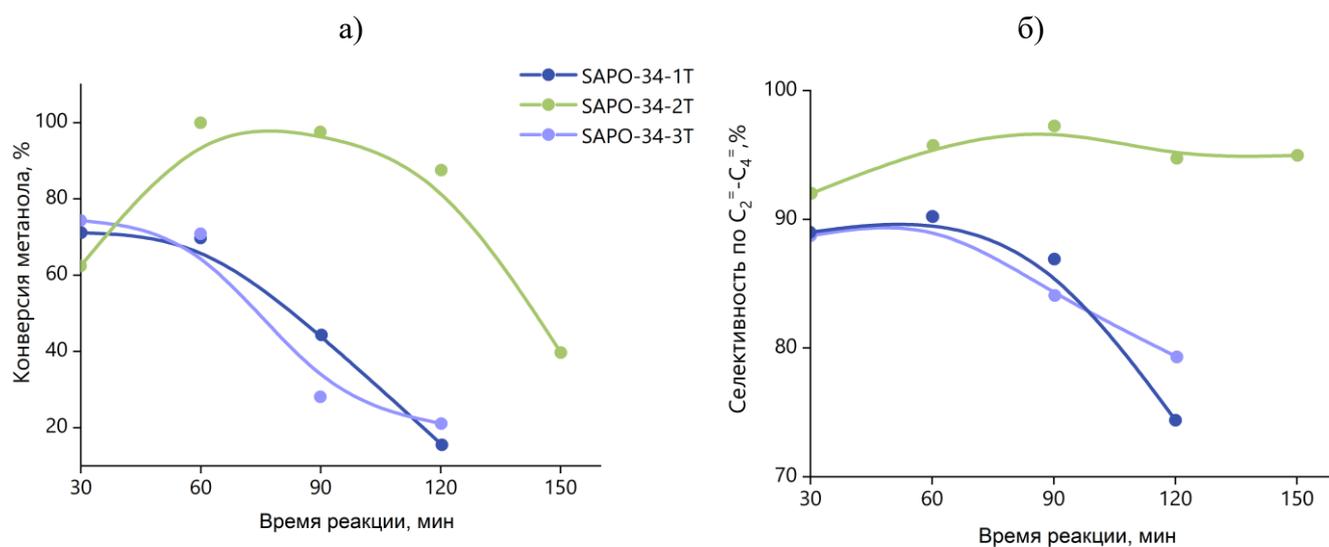


Рисунок 58 – Изменение показателей процесса во время экспериментов: а) конверсия метанола, б) селективность образования олефинов C_2-C_4 на катализаторах серии SAPO-34-уТ.

Основываясь на литературных данных [29], можно предположить, что эффективным катализатором процесса превращения метанола в олефины будет такой катализатор SAPO-34, который обладает достаточной кислотностью для проведения реакций метилирования и крекинга промежуточных продуктов, находящихся в полостях кристаллической решетки силикоалюмофосфата, но относительно низким содержанием сильных кислотных центров, приводящих к зауглероживанию, а также обладающий развитой поверхностью, в частности, большим объемом мезопор для отвода олефинов от центров реакции и предотвращения зауглероживания катализатора. Это положение и подтверждается результатами данной работы.

Для наглядного представления роли текстуры и кислотности катализаторов в реакции МТО в настоящем исследовании построены диаграммы-визуализации (Рисунок 59). На диаграммах текстурные, кислотные и каталитические свойства образцов нормированы на наибольшее значение показанного параметра в серии SAPO-34-1Т, SAPO-34-2Т, SAPO-34-3Т и приведены в отн. %.

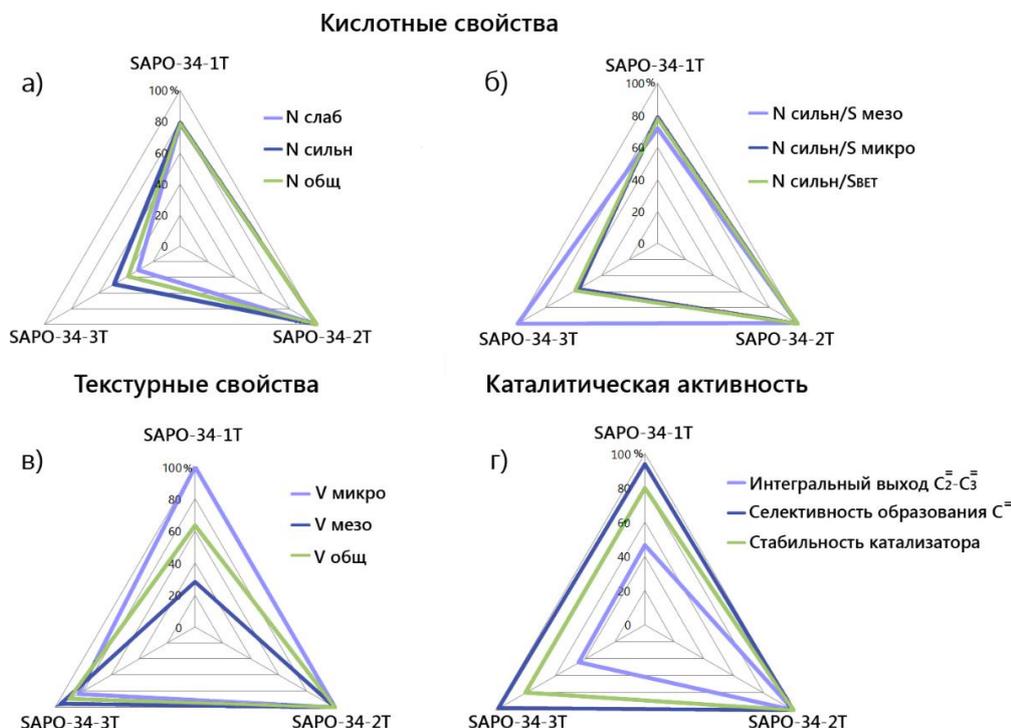


Рисунок 59 – Визуализация физико-химических свойств SAPO-34-1Т, SAPO-34-2Т, SAPO-34-3Т и основных показателей процесса превращения метанола в олефины.

Из Рисунка 59 видно, что параметры каталитической активности (интегральный выход олефинов C_2-C_3 , селективность по олефинам) образцов SAPO-34-1Т и SAPO-34-3Т, а также стабильность катализаторов располагаются на диаграмме почти параллельно (ок. 80 % и 45 % от параметров катализатора SAPO-34-2Т по выходу $C_2^=-C_3^=$ и селективности по $C^=$ и стабильности, соответственно), при этом катализаторы SAPO-34-1Т и SAPO-34-3Т значительно отличаются между собой по кислотным и текстурным свойствам, в частности объемом мезопор

(Рисунок 59 а, в), отнесенным на 1 г материала. Однако при нормировке кислотности на 1 м^2 поверхности катализаторов происходит выравнивание показателей. Таким образом, при сравнении SAPO-34-1Т и SAPO-34-3Т меньшая кислотность последнего компенсируется более развитой пористой структурой. Отличительные показатели каталитической активности и стабильности катализатора SAPO-34-2Т связаны с одновременным влиянием, как высокой кислотности, так и развитой текстуры с большим объемом мезопор, облегчающих отвод продуктов реакции.

Дополнительно в проведенном исследовании можно отметить увеличение селективности образования этилена при увеличении содержания ТЭАОН в реакционной смеси (Таблица 27). Соотношение этилен/пропилен в продуктах увеличивается от 1,45–1,50 до 1,63 и одновременно снижается содержание бутенов.

Таким образом, были исследованы каталитические свойства силикоалюмофосфатов SAPO-34, приготовленных из смеси с различным содержанием молекулярного темплата ТЭАОН ($\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1, 2, 3$) в процессе превращения метанола в олефины. Показано, что среди полученных катализаторов образец, полученный с соотношением $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, имеет наибольшее число кислотных центров, а также большое значение объема мезопор, что в своей комбинации повлияло на высокую каталитическую активность и стабильность катализатора. Несмотря на значительные отличия в текстурных и кислотных свойствах, катализаторы, полученные с $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ и $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ имеют схожие значения по селективности по олефинам и интегральному выходу олефинов $\text{C}_2\text{-C}_3$, что объясняется уравновешиванием низкой кислотности катализатора с $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ его текстурными параметрами и, наоборот - малый объем мезопор катализатора с $\text{ТЭАОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ компенсируется его относительно высокой кислотностью. Следовательно, для эффективного проведения процесса превращения метанола в олефины катализатор должен обладать как высокой кислотностью, так и развитой поверхностью с высоким удельным объемом мезопор [227]. Текстура и кислотные свойства образца SAPO-34-2Т аналогичны образцу катализатора SAPO-34-0,2, описанному в Разделах 3.3 и 5.3.1.

Выводы

1. Определено, что гомогенизация реакционной смеси предшественников SAPO-11 состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1 \text{ ДПА} : 0,1 \text{ SiO}_2 : 50 \text{ H}_2\text{O}$ с помощью ультразвука (УЗ) позволяет сократить время гидротермальной обработки (ГТО) при 200°C с 24 часов до 1 часа для получения фазово чистого материала. Показано, что гомогенизация смеси предшественников SAPO-34 с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2-0,8$ УЗ обработкой позволяет получать высококристаллические образцы; в отсутствие УЗ обработки в тех же условиях образцы содержат примесь аморфного SiO_2 .

2. Показано, что в смеси с высоким содержанием этанола состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,7 \text{ ДПА} : 0,1 \text{ SiO}_2 : 10 \text{ H}_2\text{O} : 60 \text{ EtOH}$ фаза AEL формируется только при двухстадийном сольвотермальном синтезе: 1) 200°C в течение 5 ч, 2) 120°C в течение 96-160 ч. Полученный продукт обладает пониженной кислотностью по сравнению с продуктом кристаллизации аналогичного состава, полученным в водной среде. Указанный способ синтеза при 1) 200°C в течение 5 ч, 2) 120°C в течение 160 часов приводит к получению кристаллов SAPO-11 новой «шуруповидной» формы.

3. Выявлено, что в ряду образцов SAPO-34, синтезированных при $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,6 \text{ SiO}_2 : y \text{ ТЭАОН} : 76 \text{ H}_2\text{O}$, где $y = 1, 2, 3$, наибольшей каталитической активностью и стабильностью в процессе превращения метанола в олефины обладает образец, полученный при $y = 2$, вследствие наибольшей кислотности и объема мезопор.

4. Методом ^{29}Si MAS ЯМР выявлены различия в маршрутах формирования локального окружения Si в структуре SAPO-11, полученного из различных предшественников Al в процессе термической обработки: в структуре свежеприготовленного SAPO-11 с использованием $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ Si находится в виде $\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков», состоящих из 5 атомов Si, а при использовании бемита – в виде $\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков», состоящих из 5 и 8 атомов Si. Удаление темплата нагреванием на воздухе при 500°C приводит к миграции атомов Si из координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$ с образованием дополнительных силикатных «островков», при этом миграция протекает интенсивнее в образцах SAPO-11, полученных из бемита. Термическая обработка при 900°C приводит к образованию вне решеточного SiO_2 в обоих случаях.

5. Разработан метод определения кремния, встроенного в структуру SAPO-11 посредством механизма SM 2. Теоретически и экспериментально показано, что в ряду образцов SAPO-11 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0, 0,05, 0,1, 0,3$ значения констант Генри адсорбции H_2 увеличиваются при повышении количества Si, внедренного по механизму SM 2, и не зависят от количества Si, внедренного по механизму SM 3.

6. Разработана воспроизводимая методика синтеза укрупненных партий (более 1 кг) SAPO-11 с содержанием Si ~1 вес.% и ~5 вес.%, позволяющая получать фазовоочищенный SAPO-11. Мезо-макропористый алюмооксидный CoMoNi катализатор, содержащий SAPO-11, сохранял высокую активность в течение 1040 часов при 420 °С и давлении H₂ 120 атм в процессе гидрооблагораживания гудрона.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю с.н.с., к.х.н. Пархомчук Екатерине Васильевне за помощь при выполнении данной диссертационной работы. А также за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов: Юй Чжичао, м.н.с. Е. Е. Воробьевой, м.н.с. А. В. Полухину, с.н.с., к.х.н. А. И. Лысикову, н.с., к.ф.-м.н. И. В. Грневу, к.ф.-м.н. А. А. Шубину, в.н.с., д.х.н. О.Б. Лапиной, м.н.с. И. В. Яковлеву, Н. Е. Черепановой, к.т.н. Д. А. Сладковскому (СПбГТИ) и н.с., к.х.н. М. В. Парфенову.

Автор благодарен сотрудникам Института катализа СО РАН за выполнение физико-химических анализов: Н. А. Алексеевой, к.х.н. А. А. Леоновой, Н. А. Рудиной, н.с., к.х.н. И. А. Четырину, Н. П. Яцко и Л. А. Сергеевой, н.с., к.х.н. П. П. Дику, н.с., к.х.н. А. А. Почтарь.

Диссертационная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90254 «Разработка методов синтеза кремний- и бор-содержащих микропористых алюмофосфатов с последующим определением роли гетероатомов в процессе гидрооблагораживания тяжелых нефтей»).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Tiuliukova I.A.** Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium / **Tiuliukova I.A.**, Rudina N.A., Lysikov A.I., Cherepanova S.V., Parkhomchuk E.V. // *Materials Letters* – 2018. – Т. 228 – С.61–64.
2. **Shamanaeva I.A.** Influence of the Precursor Preparation Procedure on the Physicochemical Properties of Silicoaluminophosphate SAPO-11 / **Shamanaeva I.A.**, Parkhomchuk E. V // *Petroleum Chemistry* – 2019. – Т. 59 – № 8 – С.854–859.
3. **Shamanaeva I.A.** Role of Texture and Acidity of SAPO-34 in Methanol to Olefins Conversion / **Shamanaeva I.A.**, Yu Z., Utemov A. V., Wu W., Sladkovskiy D.A., Parkhomchuk E. V. // *Petroleum Chemistry* – 2020. – Т. 60 – № 4 – С.471–478.
4. Grenev I. V. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: The case of SAPO-11 / Grenev I. V., Klimkin N.D., **Shamanaeva I.A.**, Shubin A.A., Chetyrin I.A., Gavrilov V.Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2021. – Т. 328 – С.111503.
5. **Shamanaeva I.A.** Variability of molecular sieve SAPO-11 crystals: acidity, texture, and morphology / **Shamanaeva I.A.**, Parkhomchuk E. V. // *Journal of Porous Materials* – 2022. – Т. 29 – № 2 – С.481–492.
6. Parkhomchuk E. V. Technology for the Multifunctional Hydrothermal Treatment of Oil Residues (Mazut and Tar) on Catalysts with a Hierarchical Structure of Pores / Parkhomchuk E. V., Fedotov K. V., Lysikov A.I., Polukhin A. V., Vorob'eva E.E., **Shamanaeva I.A.**, San'kova N.N., Shestakova D.O., Chikunova Y.O., Kuznetsov S.E., Kleimenov A. V., Parmon V.N. // *Catalysis in Industry* – 2022. – Т. 14 – № 1 – С.86–114.
7. **Shamanaeva I.A.** The Way to Enhance Sapo-34 Activity and Stability in Methanol-to-Olefin Conversion / **Shamanaeva I.A.**, Yu Z., Golodnova D.A., Sladkovskiy D.A., Babina K.A., Parkhomchuk E.V. // *Journal of Porous Materials* – 2022.
8. Патент РФ № 2733973. Несульфидированный катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья/ Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В., **Шаманаева И. А.**, Санькова Н. Н., Воробьева Е. Е., Федотов К. В., Клейменов А. В.; АО «Газпромнефть - МНПЗ». – № RU2733973; заявл. 05.03.2020; опубл. 08.10.2020, Бюл. № 28, 2020109701. – 19 с.

Список сокращений и условных обозначений

- 3QMAS – англ. Triple-quantum magic-Angle spinning with zero-quantum filter (трех-импульсная последовательность)
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- ВЖН – Barrett-Joyner-Halenda
- СВУ – англ. Composite Building Units (составная структурная единица)
- СР – англ. Cross-polarization (кросс-поляризация)
- DFT – англ. Density Functional Theory (теория функционала плотности)
- FF – англ. Force Field (силовое поле)
- GCMC – англ. Grand canonical Monte Carlo simulation (метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле)
- MAS – англ. Magic-Angle Spinning (вращение образца под магическим углом)
- ММ – англ. Molecular mechanics (молекулярная механика)
- МТО – англ. Methanol-to-olefins (процесс превращения метанола в олефины)
- SBU – англ. Secondary Building Units, вторичная структурная единица
- SM – англ. Substitution Mechanism (механизм замещения)
- АИП – Изопропилат алюминия
- БКЦ – Бренстедовский кислотный центр
- ВГО – Вакуумный газойль
- ВМ – Верхнеприводная мешалка
- ГНО – Гидрооблагораживание нефтяных остатков
- ГПГ – Гидропереработка гудрона
- ГПМ – Гидропереработка мазута
- ГОС – Гидрообессеривание
- ГТО – Гидротермальная обработка
- ДИПА – Ди-изо-пропиламин
- ДМЭ – Диметиловый эфир
- ДПА – Дипропиламин
- ДПЭА – Ди-изо-пропилэтиламин
- ДСО – Двухстадийная сольвотермальная обработка
- ДЭА – Диэтиламин
- ИСП АЭС – Атомно эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ИСП МС – масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой

МагМ – Магнитная мешалка

м.д. – Миллионная доля

МОР – Морфолин

н.д. – нет данных

н.к. – Начало кипения

ОСПС – Объемная скорость подачи сырья

ПАВ – Поверхностно-активные вещества

ПЭГ – Полиэтиленгликоль

РФА – Рентгенофазовый анализ

РФЭС – Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

С.О. – Степень окисления

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

ТБАОН – Тетрабутиламмония гидроксид

ТМАОН – Тетраметиламмония гидроксид

ТМЭДА – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин

ТПАОН – Тетрапропиламмония гидроксид

ТПД NH₃ – Термопрограммируемая десорбция аммиака

ТЭА – Триэтиламин

ТЭАОН – Тетраэтиламмония гидроксид

УЗ – Ультразвук, ультразвуковой

ХС – Химический сдвиг

ЭГ – Этиленгликоль

ЭЯ – Элементарная ячейка

ЯМР – Ядерный магнитный резонанс

Список литературы

1. Wilson S.T. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids / Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Т. 104 – № 4 – С.1146–1147.
2. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Secondary Building Units [Электронный ресурс]. – URL: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html> (дата обр. 22.03.2022).
3. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker D.H.O. Atlas of Zeolite Framework Types / D. H. O. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker – , 2007. Вып. 6 – 405с.
4. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Composite Building Units [Электронный ресурс]. – URL: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBUList.html> (дата обр. 22.03.2022).
5. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Chains [Электронный ресурс]. – URL: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ChainList.html> (дата обр. 22.03.2022).
6. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates / Loewenstein W. // *American Mineralogist* – 1954. – Т. 39 – № 1–2 – С.92–96.
7. Catlow C.R.A. Ab initio and molecular-mechanics studies of aluminosilicate fragments, and the origin of Lowenstein's rule / Catlow C.R.A., George A.R., Freeman C.M. // *Chemical Communications* – 1996. – Т. 11 – С.1311–1312.
8. Flanigen E.M. Structural, Synthetic and Physicochemical Concepts in Aluminophosphate-Based Molecular Sieves / Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1988. – Т. 37 – С.13–27.
9. Strohmaier K.G. *Synthesis Approaches*, 2010. – 57–86с.
10. Newland S.H. Influence of dopant substitution mechanism on catalytic properties within hierarchical architectures / Newland S.H., Sinkler W., Mezza T., Bare S.R., Raja R. // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* – 2016. – Т. 472 – С.20160095.
11. Sankar G. *Metal-Substituted Microporous Aluminophosphates* New York: Springer International Publishing, 2018. – 251–303с.
12. Pastore H.O. Porous Aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts / Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. // *Annual Review of Materials Research* – 2005. – Т. 35 – № 1

– C.351–395.

13. Katada N. Acidic properties of cage-based, small-pore zeolites with different framework topologies and their silicoaluminophosphate analogues / Katada N., Nouno K., Lee J.K., Shin J., Hong S.B., Niwa M. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2011. – Т. 115 – № 45 – C.22505–22513.

14. Sastre G. Modelling of Brønsted acidity in AFI and CHA zeotypes / Sastre G., Lewis D.W. // *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* – 1998. – Т. 94 – № 19 – C.3049–3058.

15. Shah R. Comparing the acidities of zeolites and SAPOs from first principles / Shah R., Gale J.D., Payne M.C. // *Chemical Communications* – 1997. – C.131–132.

16. Сайт международной цеолитной ассоциации, база данных цеолитных структур [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.iza-structure.org/databases/> (дата обр. 22.03.2022)

17. Li L. Necessity of Heteroatoms for Realizing Hypothetical Aluminophosphate Zeolites: A High-Throughput Computational Approach / Li L., Slater B., Yan Y., Wang C., Li Y., Yu J. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2019. – Т. 10 – № 6 – C.1411–1415.

18. Flanigen E.M. Aluminophosphate molecular sieves and the Periodic Table / Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L., Wilson S.T. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1986. – Т. 28 – № C – C.103–112.

19. Martens J.A. Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents / Martens J.A., Jacobs P.A. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1994. – Т. 85 – C.653–685.

20. Sastre G. Mechanisms of silicon incorporation in aluminophosphate molecular sieves / Sastre G., Lewis D.W., Catlow C.R.A. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 1997. – Т. 119 – № 1–3 – C.349–356.

21. Sastre G. Structure and stability of silica species in SAPO molecular sieves / Sastre G., Lewis D.W., Catlow C.R.A. // *Journal of Physical Chemistry* – 1996. – Т. 100 – № 16 – C.6722–6730.

22. Sastre G. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves / Sastre G., Lewis D.W., Catlow A.R.C. // *Journal of Physical Chemistry B* – 1997. – Т. 101 – № 27 – C.5249–5262.

23. Barthomeuf D. Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites / Barthomeuf D. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science* – 1994. – Т. 50 – № 3 – C.290–294.

24. Martens J.A. Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of

the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type / Martens J.A., Grobet P.J., Jacobs P.A. // *Journal of Catalysis* – 1990. – T. 126 – № 1 – C.299–305.

25. Tan J. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 / Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He C., Zhai R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2002. – T. 53 – № 1–3 – C.97–108.

26. Zhang L. Crystallization and catalytic properties of molecular sieve SAPO-34 by a vapor-phase transport method / Zhang L., Huang Y. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2015. – T. 3 – № 8 – C.4522–4529.

27. Li B. Study of crystallization process of SAPO-11 molecular sieve / Li B., Tian P., Qi Y., Zhang L., Xu S., Su X., Fan D., Liu Z. // *Chinese Journal of Catalysis* – 2013. – T. 34 – № 3 – C.593–603.

28. Yang Z. Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of n-octane on Pt-based catalysts / Yang Z., Li J., Liu Y., Liu C. // *Journal of Energy Chemistry* – 2017. – T. 26 – № 4 – C.688–694.

29. Vomscheid R. The role of the template in directing the Si distribution in SAPO zeolites / Vomscheid R., Briend M., Peltre M.J., Man P.P., Barthomeuf D. // *Journal of Physical Chemistry* – 1994. – T. 98 – № 38 – C.9614–9618.

30. Yang J. Influence of the template on the properties of SAPO-31 and performance of Pd-loaded catalysts for n-paraffin isomerization / Yang J., Kikhtyanin O. V., Wu W., Zhou Y., Toktarev A. V., Echevsky G. V., Zhang R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. – T. 150 – № 1 – C.14–24.

31. Buchholz A. Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy / Buchholz A., Wang W., Xu M., Arnold A., Hunger M. – 2002. – T. 56 – C.267–278.

32. Andrew E.R. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed / Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G. // *Nature* – 1958. – T. 182 – № 4650 – C.1659.

33. Blackwell C.S. Solid-State NMR of Silicoaluminophosphate Molecular Sieves and Aluminophosphate Materials / Blackwell C.S., Patton R.L. // *J. Phys. Chem* – 1988. – T. 92 – C.3965–3970.

34. Goepper M. Effect of Template Removal And Rehydration on The Structure of AlPO_4 and AlPO_4 -Based Microporous Crystalline Solids / Goepper M., Goth F., Delmotte L., Guth J.L., Kessler H. //

Studies in Surface Science and Catalysis – 1989. – T. 49 – C.857–866.

35. Barrie P.J. Double-rotation ^{27}Al NMR studies of the aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-11}$ / Barrie P.J., Smith M.E., Klinowski J. // *Chemical Physics Letters* – 1991. – T. 180 – № 1–2 – C.6–12.

36. Li L. SAPO-11 with preferential growth along the a-direction as an improved active catalyst in long-alkane isomerization reaction / Li L., Shen K., Huang X., Lin Y., Liu Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2021. – T. 313.

37. Lutz W. Hydrothermal stability of zeolite SAPO-11 / Lutz W., Kurzhals R., Sauerbeck S., Toufar H., Buhl J.C., Gesing T., Altenburg W., Jäger C. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2010. – T. 132 – № 1–2 – C.31–36.

38. Jahn E. Characterization of the local environment of Si atoms incorporated into $\text{AlPO}_4\text{-11}$ by means of ^{27}Al , ^{31}P and ^{29}Si MAS n.m.r. spectroscopy / Jahn E., Müller D., Becker K. // *Zeolites* – 1990. – T. 10 – № 3 – C.151–156.

39. Chakraborty D. Incorporation of zirconium in medium-pore aluminophosphate molecular sieves with AFO framework / Chakraborty D., Ganguli J.N., Satyanarayana C.V.V. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2011. – T. 137 – № 1–3 – C.65–71.

40. Sinha A.K. Location of Mn(II) ions in manganese aluminophosphate molecular sieves: A comparative study of MnAPO-11 and MnAPO-41 / Sinha A.K., Satyanarayana C.V.V., Srinivas D., Sivasanker S., Ratnasamy P. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2000. – T. 35–36 – C.471–481.

41. Caldarelli S. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microporous Aluminophosphate / Caldarelli S., Meden A., Tuel A. // *Society* – 1999. – C.5477–5487.

42. Tuel A. NMR Characterization and Rietveld Refinement of the Structure of Rehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ / Tuel A., Caldarelli S., Meden A., McCusker L.B., Baerlocher C., Ristic A., Rajic N., Kaucic V. // *J. Phys. Chem. B* – 2000. – T. 104 – C.5697–5705.

43. Khouzami R. X-ray diffraction and solid state nmr studies of AEL molecular sieves: Effect of hydration / Khouzami R., Coudurier G., Lefebvre F., Vedrine J.C., Mentzen B.F. // *Zeolites* – 1990. – T. 10 – C.183–188.

44. Peeters M.P.J. Hydration of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ studied with X-ray powder diffraction and ^{27}Al and ^{31}P NMR / Peeters M.P.J., Haan J.W. De, Ven L.J.M. Van De, Hooff J.H.C. Van // *Journal of Physical Chemistry* – 1993. – T. 97 – № 20 – C.5363–5369.

45. Rocha J. Solid-state NMR Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of the Low-Temperature

Structural Transformation of Hydrated Porous Aluminophosphate VPI-5 / Rocha J., Kolodziejcki W., Gameson I., Klinowski J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – T. 2 – № 5 – C.610–612.

46. Yang H. Experimental observations of water-framework interactions in a hydrated microporous aluminum phosphate / Yang H., Walton R.I., Biedasek S., Antonyevic S., Wimperis S., Ramirez-Cuesta A.J., Li J., Kolesnikov A.I. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – T. 109 – № 10 – C.4464–4469.

47. Poulet G. A Combined Experimental and Theoretical Evaluation of the Structure of Hydrated Microporous Aluminophosphate AlPO₄-18 / Poulet G., Tuel A., Sautet P. // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – T. 109 – C.22939–22946.

48. Poulet G. Structure of Hydrated Microporous Aluminophosphates: Static and Molecular Dynamics Approaches of AlPO₄-34 from First Principles Calculations / Poulet G., Sautet P., Tuel A. // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – T. 106 – C.8599–8608.

49. Varlec J. Dehydration of AlPO₄-34 studied by variable-temperature NMR, XRD and first-principles calculations / Varlec J., Vanatalu K., Ristic A., Oss A., Samoson A. // *New J. Chem.* – 2016. – T. 40 – C.4178–4186.

50. Buchholz A. Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy / Buchholz A., Wang W., Arnold A., Xu M., Hunger M. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2003. – T. 57 – C.157–168.

51. Marchese L. Formation of H₃O⁺ at the Bronsted Site in SAPO-34 Catalysts / Marchese L., Chen J., Wright P.A., Thomas J.M. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1993. – T. 97 – № 31 – C.8109–8112.

52. Briend M. Influence of the Choice of the Template on the Short- and Long-Term Stability of SAPO-34 Zeolite / Briend M., Peltre M.J., Barthomeuf D. // *J. Phys. Chem* – 1995. – T. 99 – № 20 – C.8270–8276.

53. Minchev C. Effect of the rehydration on the acidity and catalytic activity of SAPO molecular sieves / Minchev C., Neinska Y., Valtchev V., Minkov V., Tsoncheva T. // *Catalysis Letters* – 1993. – T. 18 – C.125–135.

54. Zhang L. New Insights into Formation of Molecular Sieve SAPO-34 for MTO Reactions / Zhang L., Huang Y. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2016. – T. 120 – № 45 – C.25945–25957.

55. Yue T. Crystallization of ATO silicoaluminophosphates nanocrystalline spheroids using a phase-transfer synthetic strategy for n-heptane hydroisomerization / Yue T., Liu W., Li L., Zhao X., Zhu K.,

Zhou X., Yang W. // *Journal of Catalysis* – 2018. – T. 364 – C.308–327.

56. Jin D. Hierarchical Silicoaluminophosphate Catalysts with Enhanced Hydroisomerization Selectivity by Directing the Orientated Assembly of Premanufactured Building Blocks / Jin D., Ye G., Zheng J., Yang W., Zhu K., Coppens M.O., Zhou X. // *ACS Catalysis* – 2017. – T. 7 – № 9 – C.5887–5902.

57. Zhang P. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance / Zhang P., Liu H., Yue Y., Zhu H., Bao X. // *Fuel Processing Technology* – 2018. – T. 179 – № April – C.72–85.

58. Dai X. Small-crystal and hierarchical SAPO-11 molecular sieve synthesized via three-stage crystallization method and hydroisomerization performance of corresponding NiWS supported catalyst / Dai X., Cheng Y., Wei Q., Si M., Zhou Y. // *Fuel* – 2022. – T. 324 – C.124610.

59. Liu Y. Catalytically active and hierarchically porous SAPO-11 zeolite synthesized in the presence of polyhexamethylene biguanidine / Liu Y., Qu W., Chang W., Pan S., Tian Z., Meng X., Rigutto M., Made A. van der, Zhao L., Zheng X., Xiao F.-S. // *Journal of colloid and interface science* – 2014. – T. 418 – C.193–9.

60. Huang X. Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H₂O-CTAB-butanol system / Huang X., Wang L., Kong L., Li Q. // *Applied Catalysis A: General* – 2003. – T. 253 – № 2 – C.461–467.

61. Guo L. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to di-methyl hexanes / Guo L., Bao X., Fan Y., Shi G., Liu H., Bai D. // *Journal of Catalysis* – 2012. – T. 294 – C.161–170.

62. Mériaudeau P. Isomorphous substitution of silicon in the AlPO₄ framework with AEL structure: n-octane hydroconversion / Mériaudeau P., Tuan V., Lefebvre F., Nghiem V., Naccache C. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1998. – T. 22 – № 1 – C.435–449.

63. ZHANG S. Synthesis and Catalytic Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Molecular Sieve with Small Crystals / ZHANG S., CHEN S.-L., DONG P., JI Z., Junying Z., Keqi X. // *Chinese Journal of Catalysis* – 2007. – T. 28 – № 10 – C.857–864.

64. Yu G. Melting-assisted solvent-free synthesis of SAPO-11 for improving the hydroisomerization performance of n-dodecane / Yu G., Chen X., Xue W., Ge L., Wang T., Qiu M., Wei W., Gao P., Sun Y. // *Chinese Journal of Catalysis* – 2020. – T. 41 – № 4 – C.622–630.

65. Blasco T. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the

hydroisomerization/dewaxing properties / Blasco T., Chica A., Corma A., Murphy W.J., Agúndez-Rodríguez J., Pérez-Pariente J. // *Journal of Catalysis* – 2006. – Т. 242 – № 1 – С.153–161.

66. Zhan W. The direct synthesis of Ni/SAPO-11 hydroisomerization catalyst via a novel two-step crystallization strategy / Zhan W., Lyu Y., Liu X., Fan L., Li F. // *Petroleum Science* – 2022. – Т. 19 – № 5 – С.2448–2459.

67. Liu P. Influence of template on Si distribution of SAPO-11 and their performance for n-paraffin isomerization / Liu P., Ren J., Sun Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2008. – Т. 114 – № 1–3 – С.365–372.

68. Zhang S. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media / Zhang S., Chen S.L., Dong P., Yuan G., Xu K. // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – Т. 332 – № 1 – С.46–55.

69. Ge L. Designed synthesis of single-crystalline silicoaluminophosphate zeolite via interzeolite transformation for n-dodecane hydroisomerization / Ge L., Li W., Li S., Yu G., Li W., Qiu M. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2022. – Т. 330 – С.111568.

70. Chen N. Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of *Jatropha* oil / Chen N., Gong S., Shirai H., Watanabe T., Qian E.W. // *Applied Catalysis A: General* – 2013. – Т. 466 – С.105–115.

71. Rabaev M. Improvement of hydrothermal stability of Pt/SAPO-11 catalyst in hydrodeoxygenation-isomerization-aromatization of vegetable oil / Rabaev M., Landau M. V., Vidruk-Nehemya R., Goldbourt A., Herskowitz M. // *Journal of Catalysis* – 2015. – Т. 332 – С.164–176.

72. Yadav R. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes / Yadav R., Sakthivel A. // *Applied Catalysis A: General* – 2014. – Т. 481 – С.143–160.

73. Yunfeng H. Effects of channel structure and acidity of molecular sieves in hydroisomerization of n-octane over bi-functional catalysts / Yunfeng H., Xiangsheng W., Xinwen G., Silue L., Sheng H., Haibo S., Liang B. // *Catalysis Letters* – 2005. – Т. 100 – № 1–2 – С.59–65.

74. Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization / Miller S.J. // *Microporous Materials* – 1994. – Т. 2 – № 5 – С.439–449.

75. Герасимов Д.Н. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: Часть I / Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. // *Катализ в промышленности* – 2015. – Т. 1 – С.27–54.

76. Du Y. Design of Pt/SAPO-11 bifunctional catalyst with superior metal-acid balance constructed via a novel one-step pre-loading strategy for enhancing n-dodecane hydroisomerization performance / Du Y., Yao H., Hu W., Tan Y., Xu Y., Fu W., Yuan L., Li J. // *Catalysis Science and Technology* – 2020. – Т. 10 – № 17 – С.5953–5963.
77. Pimerzin A.A. Isomerization of Linear Paraffin Hydrocarbons in the Presence of Sulfide CoMo and NiW Catalysts on Al₂O₃–SAPO-11 Support / Pimerzin A.A., Savinov A.A., Ishutenko D.I., Verevkin S.P., Pimerzin A.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry* – 2019. – Т. 92 – № 12 – С.1772–1779.
78. Кондрашев Д.О. Исследование эффективности процесса изодепарафинизации дизельного топлива никель-молибденового катализатора / Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Красильникова Л.А., Груданова А.И., Храпов Д.В., Панов А.В., Газпром П.А.О. // *Инновации в производстве дизельных топлив* – 2016. – Т. 16 – № 6 – С.14–22.
79. Yu R. Toward n-Alkane Hydroisomerization Reactions: High-Performance Pt–Al₂O₃/SAPO-11 Single-Atom Catalysts with Nanoscale Separated Metal-Acid Centers and Ultralow Platinum Content / Yu R., Tan Y., Yao H., Xu Y., Huang J., Zhao B., Du Y., Hua Z., Li J., Shi J. // *Cite This: ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2022. – Т. 14 – С.44377–44388.
80. Khan S. Role of Ni–Fe/ZSM-5/SAPO-11 bifunctional catalyst on hydrodeoxygenation of palm oil and triolein for alternative jet fuel production / Khan S., Qureshi K.M., Kay Lup A.N., Patah M.F.A., Wan Daud W.M.A. // *Biomass and Bioenergy* – 2022. – Т. 164 – № January – С.106563.
81. Vlasova E.N. Co-processing of rapeseed oil – straight run gas oil mixture: Comparative study of sulfide CoMo/Al₂O₃-SAPO-11 and NiMo/Al₂O₃-SAPO-11 catalysts / Vlasova E.N., Porsin A.A., Aleksandrov P. V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A. // *Catalysis Today* – 2021. – Т. 378 – № November 2020 – С.119–125.
82. Yakovenko R.E. Bifunctional Cobalt-Containing Catalytic Systems Based on SAPO-11 Molecular Sieves in Fischer–Tropsch Synthesis of Fuels / Yakovenko R.E., Agliullin M.R., Zubkov I.N., Papeta O.P., Khliyan G.T., Savostyanov A.P. // *Petroleum Chemistry* – 2021. – Т. 61 – № 3 – С.378–387.
83. Xing C. Syngas to isoparaffins: Rationalizing selectivity over zeolites assisted by a predictive isomerization model / Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C. // *Fuel* – 2021. – Т. 285 – № May 2020 – С.119233.
84. Liu X. Synthesis of mesoporous Pt@KIT-6/SAPO-11 via in situ encapsulation to catalyze the decarboxylation of oleic acid to C₈–C₁₇ alkanes / Liu X., Ma J., Wang M., Yuan H. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* – 2022. – Т. 97 – № 8 – С.2055–2067.

85. Noreen A. One-Pass Hydrogenation of CO₂ to Multibranched Isoparaffins over Bifunctional Zeolite-Based Catalysts / Noreen A., Li M., Fu Y., Amoo C.C., Wang J., Maturura E., Du C., Yang R., Xing C., Sun J. // *ACS Catalysis* – 2020. – T. 10 – № 23 – C.14186–14194.
86. Nguyen T.T. Hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization over CoMo/SAPO-11-Al₂O₃ catalysts / Nguyen T.T., Shinozaki A., Qian E.W. // *Journal of the Japan Petroleum Institute* – 2017. – T. 60 – № 6 – C.301–310.
87. Keil F.J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology / Keil F.J. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1999. – T. 29 – № 1–2 – C.49–66.
88. Sarabi E.B. Preparation of Cerium-Hierarchical SAPO-34 Catalyst and Presentation of a Kinetic Model for Methanol to Propylene Process (MTP) / Sarabi E.B., Reza M., Ghasri A., Parsa A. – 2021.
89. Cui Y. Pore-structure-mediated hierarchical SAPO-34: Facile synthesis, tunable nanostructure, and catalysis applications for the conversion of dimethyl ether into olefins / Cui Y., Zhang Q., He J., Wang Y. // *Particuology* – 2013. – T. 11 – № 4 – C.468–474.
90. Yang M. Recent Progress in Methanol-to-Olefins (MTO) Catalysts / Yang M., Fan D., Wei Y., Tian P., Liu Z. – 2019. – T. 1902181 – C.1–15.
91. Usman M. A Review on SAPO-34 Zeolite Materials for CO₂ Capture and Conversion / Usman M., Ghanem A.S., Niaz Ali Shah S., Garba M.D., Yusuf Khan M., Khan S., Humayun M., Laeeq Khan A. // *Chemical Record* – 2022. – T. 202200039.
92. Ojelade O.A. A review on CO₂ hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems / Ojelade O.A., Zaman S.F. // *Journal of CO₂ Utilization* – 2021. – T. 47 – № January – C.101506.
93. Weber D. Recent advances in the mitigation of the catalyst deactivation of CO₂ hydrogenation to light olefins / Weber D., He T., Wong M., Moon C., Zhang A., Foley N., Ramer N.J., Zhang C. // *Catalysts* – 2021. – T. 11 – № 12.
94. Jabłońska M. Recent progress in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-SAPO-34 catalysts / Jabłońska M. // *Molecular Catalysis* – 2022. – T. 518 – C.112111.
95. He J. Efficient one-pot synthesis of Cu-SAPO-34 catalysts for NH₃-SCR of NO_x / He J., Mao D., Hou J., Zhong C., Yin C., Zhao Z., Yang R.T. // *Fuel* – 2022. – № November – C.126927.
96. Calabrese L. SAPO-34 based zeolite coatings for adsorption heat pumps / Calabrese L., Bonaccorsi L., Bruzzaniti P., Proverbio E., Freni A. // *Energy* – 2019. – T. 187 – C.115981–115988.

97. Freni A. SAPO-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers / Freni A., Bonaccorsi L., Calabrese L., Capri A., Frazzica A., Sapienza A. // *Applied Thermal Engineering* – 2015. – T. 82 – C.1–7.
98. Rehman R.U. A facile coating to intact SAPO-34 membranes for wet CO₂/CH₄ mixture separation / Rehman R.U., Song Q., Peng L., Wu Z., Gu X. // *Chemical Engineering Research and Design* – 2020. – T. 153 – C.37–48.
99. Zong Z. Highly permeable N₂/CH₄ separation SAPO-34 membranes synthesized by diluted gels and increased crystallization temperature / Zong Z., Feng X., Huang Y., Song Z., Zhou R., Zhou S.J., Carreon M.A., Yu M., Li S. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2016. – T. 224 – C.36–42.
100. Chen Z. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether // *Catal. Commun.* – 2018. – T. 103. – 1–4c.
101. Chen Z. Low-temperature synthesis of hierarchical architectures of SAPO-11 zeolite as a good hydroisomerization support / Chen Z., Dong Y., Jiang S., Song W., Lai W., Yi X., Fang W. // *Journal of Materials Science* – 2017. – T. 52 – № 8 – C.4460–4471.
102. Chellappa T. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve synthesized in hydrothermal media using di-isopropylamine as template / Chellappa T., Costa M.J.F., Nascimento W.A., Lima L.F. De, Bassan A., Tavares M., Fernandes V.J., Menezes A., Meira L.G., Medeiros J.T.N. De, Nascimento R.M. Do // *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* – 2014. – T. 62 – № 3 – C.481–488.
103. Popova M. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium / Popova M., Minchev C., Kanazirev V. // *Applied Catalysis A: General* – 1998. – T. 169 – № 2 – C.227–235.
104. Sedighi M. Effect of phosphorus and water contents on physico-chemical properties of SAPO-34 molecular sieve / Sedighi M., Towfighi J., Mohamadalizadeh A. // *Powder Technology* – 2014. – T. 259 – C.81–86.
105. Wang C. Dual template-directed synthesis of SAPO-34 nanosheet assemblies with improved stability in the methanol to olefins reaction / Wang C., Yang M., Tian P., Xu S., Yang Y., Wang D. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2015. – T. 3 – C.5608–5616.
106. Dumitriu E. Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent / Dumitriu E., Azzouz A., Hulea V., Lutic D., Kessler H. // *Microporous Materials* – 1997. – T. 10 – № 96 – C.1–12.

107. Najafi N. Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates / Najafi N., Askari S., Halladj R. // Powder Technology – 2014. – T. 254 – C.324–330.
108. Zhao D. Synthesis of SAPO-18/34 intergrowth zeolites and their enhanced stability for dimethyl ether to olefins / Zhao D., Zhang Y., Li Z., Wang Y., Yu J. // RSC Advances – 2017. – T. 7 – № 2 – C.939–946.
109. Wang Y. Influence of template content on selective synthesis of SAPO-18, SAPO-18/34 intergrowth and SAPO-34 molecular sieves used for methanol-to-olefins process / Wang Y., Chen S.L., Jiang Y.J., Cao Y.Q., Chen F., Chang W.K., Gao Y.L. // RSC Advances – 2016. – T. 6 – № 107 – C.104985–104994.
110. LIU P. Effect of template content on the physicochemical characterization and catalytic performance of SAPO-11 for the hydroisomerization of n-tetradecane / LIU P., REN J., SUN Y. // Journal of Fuel Chemistry and Technology – 2008. – T. 36 – № 5 – C.610–615.
111. Liu P. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 with high silicon dispersion / Liu P., Ren J., Sun Y. // Catalysis Communications – 2008. – T. 9 – C.1804–1809.
112. Fan D. SAPO-34 templated by dipropylamine and diisopropylamine: synthesis and catalytic performance in the methanol to olefin (MTO) reaction / Fan D., Tian P., Xu S., Wang D., Yang Y., Li J., Wang Q., Yang M., Liu Z. // New J. Chem. – 2016. – T. 40 – № 5 – C.4236–4244.
113. Ye L. Synthesis optimization of SAPO-34 in the presence of mixed template for MTO process / Ye L., Cao F., Ying W., Fang D., Sun Q. // Advanced Materials Research – 2010. – T. 132 – C.246–256.
114. Valizadeh B. Effect of synthesis conditions on selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 / Valizadeh B., Askari S., Halladj R., Haghmoradi A. // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry – 2014. – T. 44 – № 1 – C.79–83.
115. Fan D. A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template / Fan D., Tian P., Xu S., Xia Q., Su X., Zhang L., Zhang Y., He Y., Liu Z. // Journal of Materials Chemistry – 2012. – T. 22 – № 14 – C.6568–6574.
116. Wu T. Synthesis of SAPO-56 with controlled crystal size / Wu T., Feng X., Carreon M.L., Carreon M.A. // Journal of Nanoparticle Research – 2017. – T. 19 – № 3 – C.93–101.
117. Philippou A. Structural investigation of ETS-4 / Philippou A., Anderson M.W. // Zeolites – 1996. – T. 16 – № 2–3 – C.98–107.

118. Fan D. Aminothermal synthesis of CHA-type SAPO molecular sieves and their catalytic performance in methanol to olefins (MTO) reaction / Fan D., Tian P., Su X., Yuan Y., Wang D., Wang C., Yang M., Wang L., Xu S., Liu Z. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2013. – T. 1 – C.14206–14213.
119. Wen C. A novel route to synthesize SAPO-11 molecular sieves with a high external surface area in the presence of ethylene glycol and supercritical carbon dioxide for 1-octene hydroisomerization to dimethylhexanes / Wen C., Han S., Xu J., Fan Y. // *Journal of Catalysis* – 2017. – T. 356 – C.100–110.
120. Wang Z. Hydroisomerization of long-chain alkane over Pt/SAPO-11 catalysts synthesized from nonaqueous media / Wang Z., Tian Z., Teng F., Wen G., Xu Y., Xu Z., Lin L. // *Catalysis Letters* – 2005. – T. 103 – № 1–2 – C.109–116.
121. Sinha A.K. Hydroisomerization of n-hexane over Pt–SAPO-11 and Pt–SAPO-31 molecular sieves / Sinha A.K., Sivasanker S. // *Catalysis Today* – 1999. – T. 49 – № 1–3 – C.293–302.
122. Venkatathri N. Synthesis of SAPO-35 in non-aqueous gels / Venkatathri N., Hegde S.G., Rajamohanan P.R., Sivasanker S. // *Faraday* – 1997. – T. 93 – № 18 – C.3411–3415.
123. Jiao X. Solvothermal synthesis and characterization of TiAPO-41 / Jiao X., Chen D., Pang W., Yue Y. // *Materials Letters* – 2001. – T. 51 – № 3 – C.236–239.
124. Tian D. Morphology Changes of Transition-Metal-Substituted Aluminophosphate Molecular Sieve $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Crystals / Tian D., Yan W., Cao X., Yu J., Xu R. // *Chemistry of Materials* – 2008. – T. 20 – № 6 – C.2160–2164.
125. Sinha A.K. Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media / Sinha A.K., Seelan S. // *Applied Catalysis A: General* – 2004. – T. 270 – № 1–2 – C.245–252.
126. Venkatathri N. Synthesis of high silica content silicoaluminophosphate-5 (SAPO-5) from non-aqueous medium using hexamethyleneimine template / Venkatathri N. // *Journal of Scientific and Industrial Research* – 2005. – T. 64 – № 7 – C.509–514.
127. Huo Q. Syntheses of $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, and $\text{AlPO}_4\text{-21}$ from non-aqueous systems / Huo Q., Xu R. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – C.783–784.
128. Wang Z. Synthesis and characterization of SAPO-11 molecular sieves from alcoholic systems / Wang Z., Tian Z., Wen G., Teng F., Xu Y., Xu Z., Lin L. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* – 2006. – T. 88 – № 1 – C.81–88.
129. Clark H.W. Synthesis and characterization of $\text{AlPO}_4\text{-41}$ in a mixed solvent system / Clark H.W.,

Rievert W.J., Olken M.M. // *Microporous Materials* – 1996. – T. 6 – C.115–124.

130. Guo L. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization / Guo L., Fan Y., Bao X., Shi G., Liu H. // *Journal of Catalysis* – 2013. – T. 301 – C.162–173.

131. Dai X. SAPO-11 molecular sieves synthesized in alcohol-water concentrated gel system with improved acidity, mesoporous volume and hydroisomerization performance / Dai X., Cheng Y., Si M., Wei Q., Chen D., Huang W., Zhou Y. // *Fuel* – 2022. – T. 314 – № November 2021 – C.123131.

132. Montoya-Urbina M. Characterization and catalytic evaluation of SAPO-5 synthesized in aqueous and two-liquid phase medium in presence of a cationic surfactant / Montoya-Urbina M., Cardoso D., Pérez-Pariente J., Sastre E., Blasco T., Fornés V. // *Journal of Catalysis* – 1998. – T. 173 – № 2 – C.501–510.

133. Han X.S. Synthesis of high silicon content SAPO₄₋₅ using anionic surfactants in a hexanol / aqueous two phase media / Han X.S., Williams C.D., Lee F., Round C.I. – 2002. – C.166–167.

134. Venkatathri N. Synthesis and NMR characterization of SAPO-35 from non-aqueous systems using hexamethyleneimine template / Venkatathri N. // *Materials Research Bulletin* – 2005. – T. 40 – № 7 – C.1157–1165.

135. Jelfs K.E. The role of organic templates in controlling zeolite crystal morphology / Jelfs K.E., Slater B., Lewis D.W., Willock D.J. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 2007. – T. 170 – C.1685–1692.

136. Liu Z. New insights into the crystallization mechanism of microporous AlPO₄₋₂₁ / Liu Z., Xu W., Yang G., Xu R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1998. – T. 22 – № 1–3 – C.33–41.

137. Boronat M. Factors Controlling the Acidity of Zeolites / Boronat M., Corma A. // *Catalysis Letters* – 2015. – T. 145 – № 1 – C.162–172.

138. Wilson S. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins / Wilson S., Barger P. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1999. – T. 29 – № 1–2 – C.117–126.

139. Xing A. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction / Xing A., Yuan D., Tian D., Sun Q. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2019. – T. 288 – C.109562.

140. Ghavipour M. Investigating the mixing sequence and the Si content in SAPO-34 synthesis for selective conversion of methanol to light olefins using morpholine/TEAOH templates / Ghavipour M.,

Mehr A.S., Wang Y., Behbahani R.M., Hajimirzaee S., Bahrami K. // RSC Adv. – 2016. – T. 6 – № 21 – C.17583–17594.

141. Izadbakhsh A. Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process / Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z. // Applied Catalysis A: General – 2009. – T. 364 – № 1–2 – C.48–56.

142. Alam S.F. Synthesis of SAPO-34 Nanoplates with High Si/Al Ratio and Improved Acid Site Density / Alam S.F., Kim M., Rehman A., Arepalli D., Sharma P. // Nanomaterials – 2021. – T. 11 – C.1–17.

143. Rahimi K. The effects of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios on SAPO-34 catalysts in methanol to olefins (MTO) process using experimental design / Rahimi K., Towfighi J., Sedighi M., Masoumi S., Kooshki Z. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry – 2016. – T. 35 – C.123–131.

144. Xiao X. Solvent-Free Synthesis of SAPO-34 Zeolite with Tunable $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratios for Efficient Catalytic Cracking of 1-Butene / Xiao X., Xu Z., Wang P., Liu X., Fan X., Kong L., Xie Z., Zhao Z. // Catalysts – 2021. – T. 11 – № 835 – C.1–14.

145. Anjos W.L. dos Effect of silica/alumina ratio and structure-directing agent on the physical and chemical properties of SAPO-34 / Anjos W.L. dos, Morales S.A.V., Oliveira N.M.B., Valença G.P. // Journal of Sol-Gel Science and Technology – 2021. – C.466–476.

146. Alfonzo M. Effect of the synthesis conditions on the crystallinity and surface acidity of SAPO-11 / Alfonzo M., Goldwasser J., Lopez C.M., Machado F.J., Matjushin M., Mendez B., Agudelo M.M.R. De // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 1995. – T. 98 – C.35–48.

147. Yang L. The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances / Yang L., Wang W., Song X., Bai X., Feng Z., Liu T., Wu W. // Fuel Processing Technology – 2019. – T. 190 – C.13–20.

148. Verboekend D. Hierarchical silicoaluminophosphates by postsynthetic modification: Influence of topology, composition, and silicon distribution / Verboekend D., Milina M., Pérez-Ramírez J. // Chemistry of Materials – 2014. – T. 26 – № 15 – C.4552–4562.

149. Roldán R. Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts / Roldán R., Sánchez-Sánchez M., Sankar G., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C. // Microporous and Mesoporous Materials – 2007. – T. 99 – № 3 – C.288–298.

150. Askari S. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: A review / Askari S., Miar Alipour S., Halladj R., Davood Abadi Farahani M.H. // *Journal of Porous Materials* – 2013. – Т. 20 – № 1 – С.285–302.
151. Hagenson L.C. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system / Hagenson L.C., Doraiswamy L.K. // *Chemical Engineering Science* – 1998. – Т. 53 – № 1 – С.131–148.
152. Harzali H. Sono-crystallization of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / Harzali H., Espitalier F., Louisnard O., Mgaidi A. // *Physics Procedia* – 2010. – Т. 3 – № 1 – С.965–970.
153. Askari S. Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals / Askari S., Halladj R. // *Ultrasonics Sonochemistry* – 2012. – Т. 19 – № 3 – С.554–559.
154. Charghand M. The beneficial use of ultrasound in synthesis of nanostructured Ce-doped SAPO-34 used in methanol conversion to light olefins / Charghand M., Haghghi M., Aghamohammadi S. // *Ultrasonics Sonochemistry* – 2014. – Т. 21 – № 5 – С.1827–1838.
155. Askari S. Effects of ultrasound-related variables on sonochemically synthesized SAPO-34 nanoparticles / Askari S., Halladj R. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2013. – Т. 201 – С.85–92.
156. Wang B. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure / Wang B., Wu J., Yuan Z.-Y., Li N., Xiang S. // *Ultrasonics Sonochemistry* – 2008. – Т. 15 – № 4 – С.334–338.
157. Патент РФ № 2733973. Несульфидированный катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья/ Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В., Шаманаева И.А., Санькова Н.Н., Воробьева Е.Е., Федотов К.В., Клейменов А.В.; АО «Газпромнефть - МНПЗ». – № RU2733973; заявл. 05.03.2020; опубл. 08.10.2020, Бюл. № 28, 2020109701. – 19 с.
158. Wada, K. LabelMe: Image Polygonal Annotation with Phyton.2016. [Электронный ресурс]. – URL: <https://github.com/wkentaro/labelme> (дата обр. 08.07.2021).
159. Liz M.F. Using Computer Vision and Deep Learning for Nanoparticle Recognition on Scanning Probe Microscopy Images: Modified U-net Approach / Liz M.F., Nartova A. V., Matveev A. V., Okunev A.G. // *Proceedings - 2020 Science and Artificial Intelligence Conference, S.A.I.ence 2020* – 2020. – С.13–16.
160. Okunev A.G. Artificial intelligence for imaging data analysis in materials science: microscopy and behind / Okunev A.G., Yu Mashukov M., Sankova N.N., Nartova A. V, Matveev A. V // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2021. – Т. 1155 – № 1 – С.012015.

161. Shamanaeva I.A. Influence of the Precursor Preparation Procedure on the Physicochemical Properties of Silicoaluminophosphate SAPO-11 / Shamanaeva I.A., Parkhomchuk E. V // *Petroleum Chemistry* – 2019. – T. 59 – № 8 – C.854–859.
162. Bermúdez-aguirre D. *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing* / D. Bermúdez-aguirre, T. Mobbs, G. V Barbosa-cánovas / под ред. H. Feng, G. V. Barbosa-Cánovas. – Springer, 2011.– 65–105c.
163. Uguina M.A. Synthesis of ZSM-5 from Ethanol-Containing Systems . Influence of the Gel Composition / Uguina M.A., Lucas A. De, Ruiz F., Serrano D.P. // *Ind. Eng.Chem. Res.* – 1995. – T. 34 – № 2 – C.451–456.
164. Xu X.T. Synthesis of large single crystals of SAPO-47 in the presence of diethylamine using two-step temperature process / Xu X.T., Zhai J.P., Li I.L., Tang J.N., Ruan S.C. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. – T. 148 – № 1 – C.122–130.
165. Jhung S.H. Effect of acidity and anions on synthesis of AFI molecular sieves in wide pH range of 3-10 / Jhung S.H., Hwang Y.K., Chang J.S., Park S.E. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2004. – T. 67 – № 2–3 – C.151–157.
166. Chernov A.A. *Modern crystallography III Crystal growth* / A. A. Chernov – Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-verlag, 1984.– 517c.
167. Cubillas P. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*, 2010. – 1–55c.
168. Tiuliukova I.A. Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium / Tiuliukova I.A., Rudina N.A., Lysikov A.I., Cherepanova S.V., Parkhomchuk E.V. // *Materials Letters* – 2018. – T. 228 – C.61–64.
169. Razavian M. Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effects on particle size distribution / Razavian M., Halladj R., Askari S. // *Rev. Adv. Mater. Sci* – 2011. – T. 29 – C.83–99.
170. Liu Y. Silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) molecular sieves synthesized via a grinding synthesis method / Liu Y., Lyu Y., Zhao X., Xu L., Mintova S., Yan Z., Liu X. // *Chemical Communications* – 2018. – T. 54 – № 78 – C.10950–10953.
171. Grand J. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions / Grand J., Awala H., Mintova S. // *CrystEngComm* – 2016. – T. 18 – № 5 – C.650–664.
172. Niederberger M. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / Niederberger M., Cölfen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – T.

8 – № 28 – C.3271–3287.

173. Grenev I. V. Silicon distribution in SAPO-11 molecular sieves: Simulation and experimental adsorption study / Grenev I. V., Gavrilov V.Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2020. – T. 294 – C.109906.

174. Shamanaeva I.A. Variability of molecular sieve SAPO-11 crystals: acidity, texture, and morphology / Shamanaeva I.A., Parkhomchuk E. V. // *Journal of Porous Materials* – 2022. – T. 29 – № 2 – C.481–492.

175. Xin L. Origin of the structure-directing effect resulting in identical topological open-framework materials / Xin L., Sun H., Xu R., Yan W. // *Scientific Reports* – 2015. – T. 5 – № October – C.14940.

176. Yu J. Insight into the construction of open-framework aluminophosphates. / Yu J., Xu R. // *Chemical Society reviews* – 2006. – T. 35 – C.593–604.

177. Sinha A.K. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 synthesized from aqueous and nonaqueous media / Sinha A.K., Sivasanker S., Ratnasamy P. // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* – 1998. – T. 37 – C.2208–2214.

178. Agliullin M.R. Crystallization of AlPO₄-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources / Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A. V., Kutepov B.I. // *Petroleum Chemistry* – 2019. – T. 59 – № 3 – C.349–353.

179. Wang D. N-methyldiethanolamine: A multifunctional structure-directing agent for the synthesis of SAPO and AIPO molecular sieves / Wang D., Tian P., Fan D., Yang M., Gao B., Qiao Y., Wang C., Liu Z. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2015. – T. 445 – C.119–126.

180. Yan W. Molecular engineering of microporous crystals: (I) New insight into the formation process of open-framework aluminophosphates / Yan W., Song X., Xu R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2009. – T. 123 – № 1–3 – C.50–62.

181. Franks F. The Structural Properties of Alcohol-Water Mixtures / Franks F., Ives D.J.G. // *Quarterly Reviews* – 1966. – T. 20 – № 1 – C.1–44.

182. Soper A.K. Excess Entropy in Alcohol-Water Solutions: A Simple Clustering Explanation / Soper A.K., Dougan L., Crain J., Finney J.L. // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – T. 110 – C.3472–3476.

183. Khattab I.S. Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323 K / Khattab I.S., Bandarkar F., Amin M., Fakhree A., Jouyban A. // *Korean Journal of Chemical Engineering* – 2012. – T. 29 – № 6 – C.812–817.

184. Petong P. Water-ethanol mixtures at different compositions and temperatures. A dielectric relaxation study / Petong P., Pottel R., Kaatze U. // *Journal of Physical Chemistry A* – 2000. – T. 104 – № 32 – C.7420–7428.
185. Nishi N. Hydrogen-Bonded Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous Solutions of Ethanol / Nishi N., Takahashi S., Matsumoto M., Tanaka A., Muraya K., Takamuku T., Yamaguchi T. // *The Journal of Physical Chemistry* – 2005. – T. 99 – № 1 – C.462–468.
186. Burikov S. Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water-ethanol systems / Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S., Starokurov Y., Yuzhakov V. // *Molecular Physics* – 2010. – T. 108 – № 18 – C.2427–2436.
187. Matsumoto M. Structure of clusters in ethanol-water binary solutions studied by mass spectrometry and x-ray diffraction / Matsumoto M., Nishi N., Furusawa T., Saita M., Takamuku T., Yamagami M., Yamaguchi T. // *Bull.Chem.Soc.Jpn.* – 1995. – T. 68 – № 7 – C.1775–1783.
188. Dong Q. Near-infrared spectroscopic study of molecular interaction in ethanol-water mixtures / Dong Q., Yu C., Li L., Nie L., Li D., Zang H. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2019. – T. 222 – C.117183.
189. Mizuno K. NMR and FT-IR studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures / Mizuno K., Miyashita Y., Shindo Y., Ogawa H. // *Journal of Physical Chemistry* – 1995. – T. 99 – № 10 – C.3225–3228.
190. Egashira K. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol–Water Binary Solution: Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules / Egashira K., Nishi N. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 1998. – T. 102 – № 21 – C.4054–4057.
191. Renzo F. Di Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size / Renzo F. Di // *Catalysis Today* – 1998. – T. 41 – № 1–3 – C.37–40.
192. Jung S.H. Crystal size control of transition metal ion-incorporated aluminophosphate molecular sieves: Effect of ramping rate in the syntheses / Jung S.H., Lee J.H., Chang J.S. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2008. – T. 112 – № 1–3 – C.178–186.
193. Heyden H. Van Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions / Heyden H. Van, Mintova S., Bein T. // *Chemistry of Materials* – 2008. – T. 20 – № 9 – C.2956–2963.
194. Chen X. A top-down approach to hierarchical SAPO-34 zeolites with improved selectivity of olefin / Chen X., Xi D., Sun Q., Wang N., Dai Z., Fan D., Valtchev V., Yu J. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2016. – T. 234 – C.401–408.

195. Kodaira T. Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ powder by microwave heating: Influence of starting gel pH and reaction time / Kodaira T., Miyazawa K., Ikeda T., Kiyozumi Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1999. – T. 29 – № 3 – C.329–337.
196. Parkhomchuk E. V. Polystyrene microsphere-template method for textural design of alumina – an effective catalyst support for macromolecule conversion / Parkhomchuk E. V., Fedotov K. V., Semeykina V.S., Lysikov A.I. // *Catalysis Today* – 2020. – T. 353 – C.180–186.
197. Pan Y. Efficient post-synthesis of hierarchical SAPO-34 zeolites via organic amine etching under hydrothermal conditions and their enhanced MTO performance / Pan Y., Chen G., Yang G., Chen X., Yu J. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2019. – T. 6 – № 5 – C.1299–1303.
198. Haouas M. Recent advances in application of ^{27}Al NMR spectroscopy to materials science / Haouas M., Taulelle F., Martineau C. // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* – 2016. – T. 94–95 – C.11–36.
199. Nagashima H. Recent Developments in NMR Studies of Aluminophosphates, 2018. – 113–185c.
200. Zhang B. Molecular engineering of microporous crystals: (III) the influence of water content on the crystallization of microporous aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-11}$ / Zhang B., Xu J., Fan F., Guo Q., Tong X., Yan W., Yu J., Deng F., Li C., Xu R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. – T. 147 – № 1 – C.212–221.
201. Zhang L. Investigations of formation of molecular sieve SAPO-34 / Zhang L., Bates J., Chen D., Nie H.Y., Huang Y. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2011. – T. 115 – № 45 – C.22309–22319.
202. Doremieux-Morin C. Multinuclear high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance studies of amorphous silica-aluminas / Doremieux-Morin C., Martin C., Bregeault J., Fraissard J. // *Applied Catalysis* – 1991. – T. 77 – C.149–161.
203. Briend M. Modifications of structure and Si environment upon heating of SAPO-5, SAPO-34 and SAPO-37 / Briend M., Peltre M.J., Massiani P., Man P.P., Vomscheid R., Derewinski M., Barthomeuf D. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1994. – T. 84 – C.613–620.
204. Ghysels A. Shape-Selective Diffusion of Olefins in 8-Ring Solid Acid Microporous Zeolites / Ghysels A., Moors S.L.C., Hemelsoet K., Wispelaere K. De, Waroquier M., Sastre G., Speybroeck V. Van // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – T. 119 – № 41 – C.23721–23734.
205. Zokaie M. Stabilization of Silicon Islands in silicoaluminophosphates by proton redistribution / Zokaie M., Olsbye U., Lillerud K.P., Swang O. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – T. 116 – № 13 – C.7255–7259.

206. Sierralta A. New theoretical insight on the acid sites distribution, their local structures and acid strength of the SAPO-11 molecular sieve / Sierralta A., Añez R., Coll D.S., Alejos P. // *International Journal of Quantum Chemistry* – 2017. – № October 2017 – C.1–12.
207. Zokaie M. A computational study on heteroatom distribution in zeotype materials / Zokaie M., Olsbye U., Lillerud K.P., Swang O. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. – T. 158 – C.175–179.
208. Campaña C. Electrostatic potential derived atomic charges for periodic systems using a modified error functional / Campaña C., Mussard B., Woo T.K. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2009. – T. 5 – № 10 – C.2866–2878.
209. Manz T.A. Chemically meaningful atomic charges that reproduce the electrostatic potential in periodic and nonperiodic materials / Manz T.A., Sholl D.S. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2010. – T. 6 – № 8 – C.2455–2468.
210. Fischer M. Computational evaluation of aluminophosphate zeotypes for CO₂/N₂ separation / Fischer M. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – T. 19 – № 34 – C.22801–22812.
211. Bezus A.G. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. Part 1. - Adsorption of methane by zeolite NaX / Bezus A.G., Kiselev A. V., Lopatkin A.A., Du P.Q. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* – 1978. – T. 74 – C.367–379.
212. Darkrim F. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes / Darkrim F., Levesque D. // *Journal of Chemical Physics* – 1998. – T. 109 – № 12 – C.4981–4984.
213. Rappe A.K. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations / Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – T. 114 – C.10024–10035.
214. Liu G. Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals / Liu G., Tian P., Zhang Y., Li J., Xu L., Meng S., Liu Z. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2008. – T. 114 – № 1–3 – C.416–423.
215. Akolekar D.B. Formation of small pore SAPO-44 type molecular sieve / Akolekar D.B., Bhargava S.K., Gorman J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 1999. – T. 146 – C.375–386.
216. Singh P.S. Characterization of SAPO-11 synthesized conventionally and in the presence of fluoride ions / Singh P.S., Bandyopadhyay R., Rao B.S. // *Faraday* – 1996. – T. 92 – № 11 – C.2017–

2026.

217. Meriaudeau P. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 Molecular Sieves: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties in n-Octane Hydroisomerization / Meriaudeau P., Tuan V.A., Nghiem V.T., Lai S. Y., Hung L.N., Naccache C. // *Journal of Catalysis* – 1997. – Т. 66 – С.55–66.

218. Grenev I. V. Calculation of microchannel parameters in aluminophosphate zeolites / Grenev I. V., Gavrilov V.Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2015. – Т. 208 – С.36–43.

219. Grenev I. V. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: The case of SAPO-11 / Grenev I. V., Klimkin N.D., Shamanaeva I.A., Shubin A.A., Chetyrin I.A., Gavrilov V.Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2021. – Т. 328 – С.111503.

220. Parkhomchuk E. V. Technology for the Multifunctional Hydrothermal Treatment of Oil Residues (Mazut and Tar) on Catalysts with a Hierarchical Structure of Pores / Parkhomchuk E. V., Fedotov K. V., Lysikov A.I., Polukhin A. V., Vorob'eva E.E., Shamanaeva I.A., San'kova N.N., Shestakova D.O., Chikunova Y.O., Kuznetsov S.E., Kleimenov A. V., Parmon V.N. // *Catalysis in Industry* – 2022. – Т. 14 – № 1 – С.86–114.

221. Капустин, В. Технология переработки нефти. Часть 1/В. Капустин. – КолосС, 2012. – 451 с.

222. Федотов, К. В. Разработка технологии многофункциональной переработки тяжелых нефтяных остатков на катализаторах с иерархической системой пор: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.12 / Федотов Константин Владимирович. – СПб, 2021. – 214 с.

223. Aghaei E. Enhancement of catalytic lifetime of nanostructured SAPO-34 in conversion of biomethanol to light olefins / Aghaei E., Haghghi M. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2014. – Т. 196 – С.179–190.

224. Charghand M. Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: Physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins / Charghand M., Haghghi M., Saedy S., Aghamohammadi S. // *Advanced Powder Technology* – 2014. – Т. 25 – № 6 – С.1728–1736.

225. Masoumi S. Tri-templates synthesis of SAPO-34 and its performance in MTO reaction by statistical design of experiments / Masoumi S., Towfighi J., Mohamadalizadeh A., Kooshki Z., Rahimi K. // *Applied Catalysis A: General* – 2015. – Т. 493 – С.103–111.

226. Shamanaeva I.A. The Way to Enhance Sapo-34 Activity and Stability in Methanol-to-Olefin Conversion / Shamanaeva I.A., Yu Z., Golodnova D.A., Sladkovskiy D.A., Babina K.A.,

Parkhomchuk E. V. // Journal of Porous Materials – 2022.

227. Shamanaeva I.A. Role of Texture and Acidity of SAPO-34 in Methanol to Olefins Conversion / Shamanaeva I.A., Yu Z., Utemov A. V., Wu W., Sladkovskiy D.A., Parkhomchuk E. V. // Petroleum Chemistry – 2020. – T. 60 – № 4 – C.471–478.

Приложение А. К разделу 2.4

А.1 Описание лабораторной установки переработки мазута

Газо-жидкостная схема лабораторного стенда гидропереработки мазута состоит из пяти основных блоков: блок подготовки и подачи газовых реагентов, блок подготовки и подачи жидких реагентов, каталитический блок, блок разделения продуктов и блок вывода и анализа газообразных продуктов.

Каждый блок содержит свой набор оборудования, работающего комплексно с другими частями установки. Общая газо-жидкостная схема представлена на Рисунке 60. В число основных компонентов газо-жидкостной линии стенда входят:

1 – емкость с сырьем; 2 – запорные клапаны для отбора сырья в жидкостные насосы; 3 – насосы на высоковязкие жидкости с рубашкой обогрева; 4 – обратные клапаны для устранения противоточного хода сырья; 5 – запорные вентили на высокое давление; 6 – регулятор расхода газа; 7 – газовый счетчик; 8 – криотермостат; 9 – реактор с катализатором; 10 – газовый хроматограф; 11 – сатуратор для отделения жидких продуктов от газов; 12 – пневмоклапаны для плавного отвода жидких продуктов из реакционной среды; 13 – пробоотборник; 14 – взрывобезопасный редуктор на высокое давление; 15 – водородный редуктор с манометром; 17 – крестовина; 18, 19 – баллоны с водородом; 20 – пробоприемник; 21 – датчики давления электронные.

В том числе, в газо-жидкостную схему вошли насос на высоковязкие жидкости (3) для организации непрерывной подачи сырья в реактор, газовый счетчик (7) и хроматограф (10) для анализа газовых продуктов и корректного учета материального баланса процесса гидропереработки мазута, криотермостат (8) для поддержания постоянной температуры сатуратора (11) путем циркуляции хладагента через рубашку термостатирования.



Рисунок 61 – Пилотная установка гидропереработки гудрона.

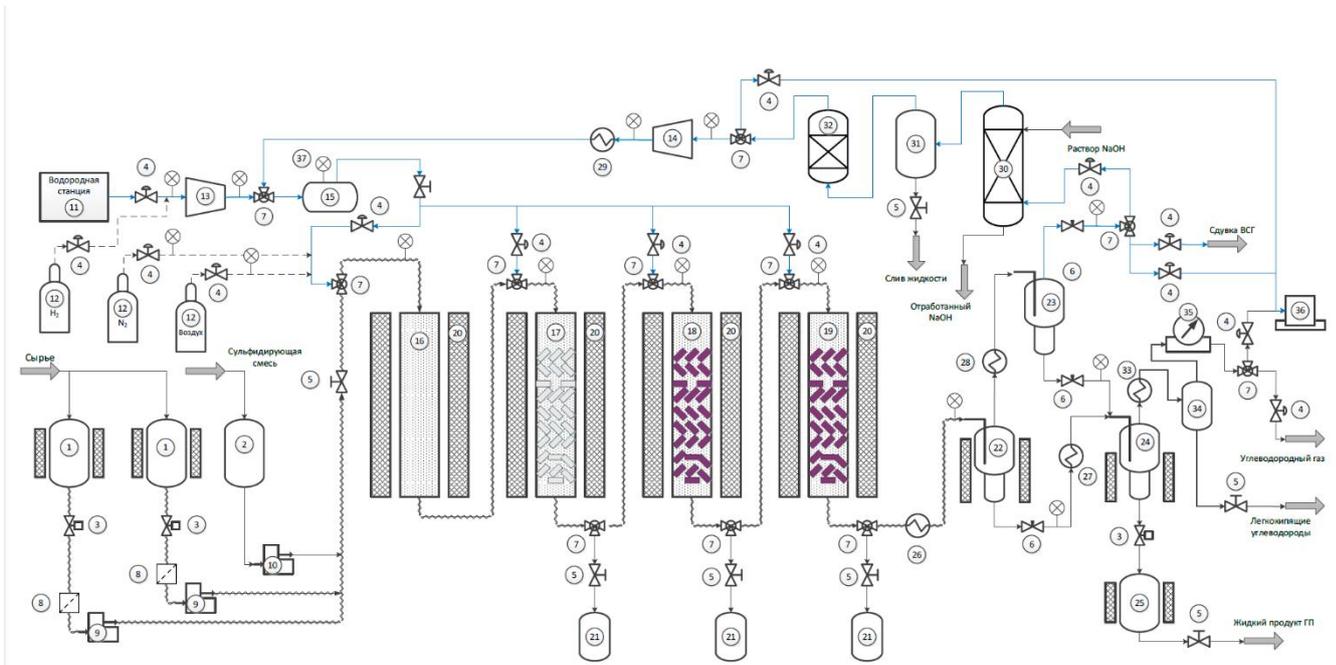


Рисунок 62 – Схема пилотной установки гидропереработки гудрона.

Основными компонентами стенда являются: 1 – обогреваемые емкости с сырьем; 2 – емкость для сульфидирующего раствора; 3 – запорные клапаны для отбора жидких нефтепродуктов; 4 – регуляторы расхода газа; 5 – запорные вентили на высокое давление; 6 – редукторы для сброса давления; 7 – тройники; 8 – фильтры сырья; 9 – обогреваемые насосы для высоковязких жидкостей; 10 – насос для подачи сульфидирующей смеси; 11 – станция для производства водорода; 12 – баллоны с техническими газами; 13 – дожимной компрессор для водорода; 14 – обогреваемые линии для подачи сырья; 15 – ресивер водород-содержащего газа (ВСГ); 16 – нагреватель сырья, заполненный карбидом кремния; 17, 18, 19 – реактора с катализаторами гидропереработки; 20 – многозонные печи для обогрева реакторов и нагревателя сырья; 21 – съемные пробоотборники для отбора промежуточных продуктов; 22 – горячий (обогреваемый) сепаратор высокого давления; 23 – холодный сепаратор высокого давления; 24 – холодный (обогреваемый) сепаратор низкого давления; 25 – обогреваемая емкость для сбора продуктов реакции; 26 – холодильник для охлаждения газопродуктовой смеси; 27 – холодильник; 28 – холодильник-конденсатор (креостат); 29 – холодильник для ЦВСГ; 30 – адсорбер для очистки ВСГ от H_2S ; 31 – сепаратор ВСГ; 32 – осушитель ВСГ; 33 – холодильник-конденсатор (креостат); 34 – емкость для легкокипящих продуктов; 35 – газовый счетчик; 36 – газовый хроматограф; 37 – электронные датчики давления.

Приложение Б. К разделу 3.2

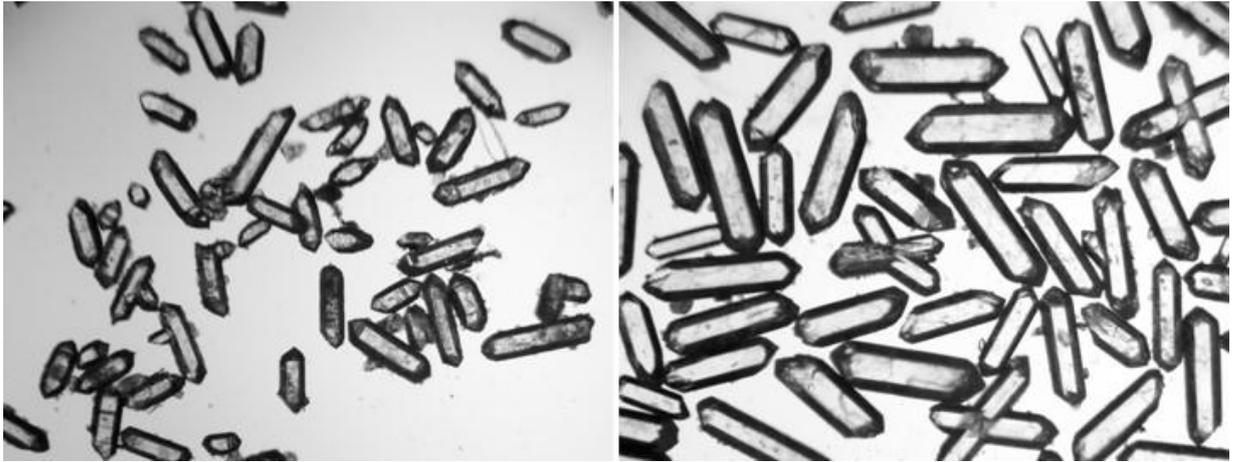


Рисунок 63 – Изображения оптической микроскопии образцов, полученных одностадийной сольвотермальной обработкой при $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 25/25$ (слева) и $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ (справа).

Увеличение $\times 25$.

Приложение В. К разделу 3.3

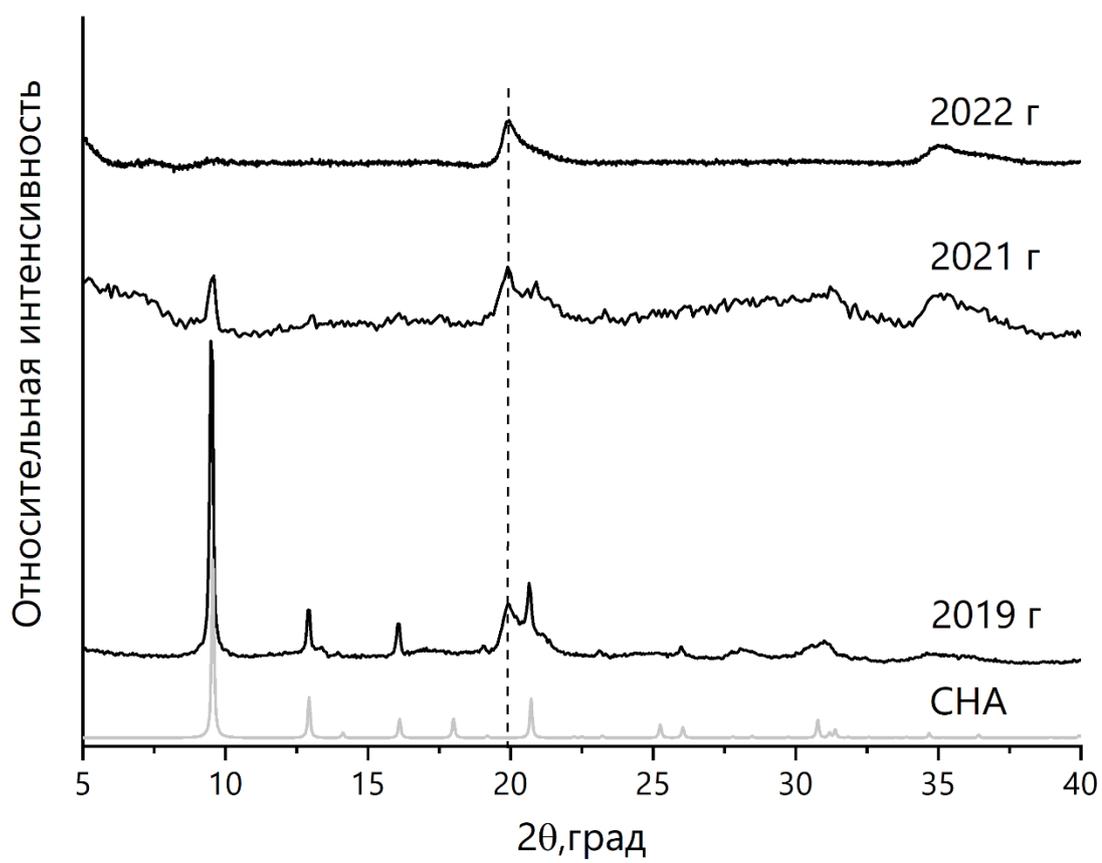


Рисунок 64 – Дифрактограммы прокаленного при 600 °С образца SAPO-34-0,8, полученные в период 2019–2022 гг. Пунктирная вертикальная линия указывает на наличие неизвестной фазы.

Приложение Г. К разделу 4.2

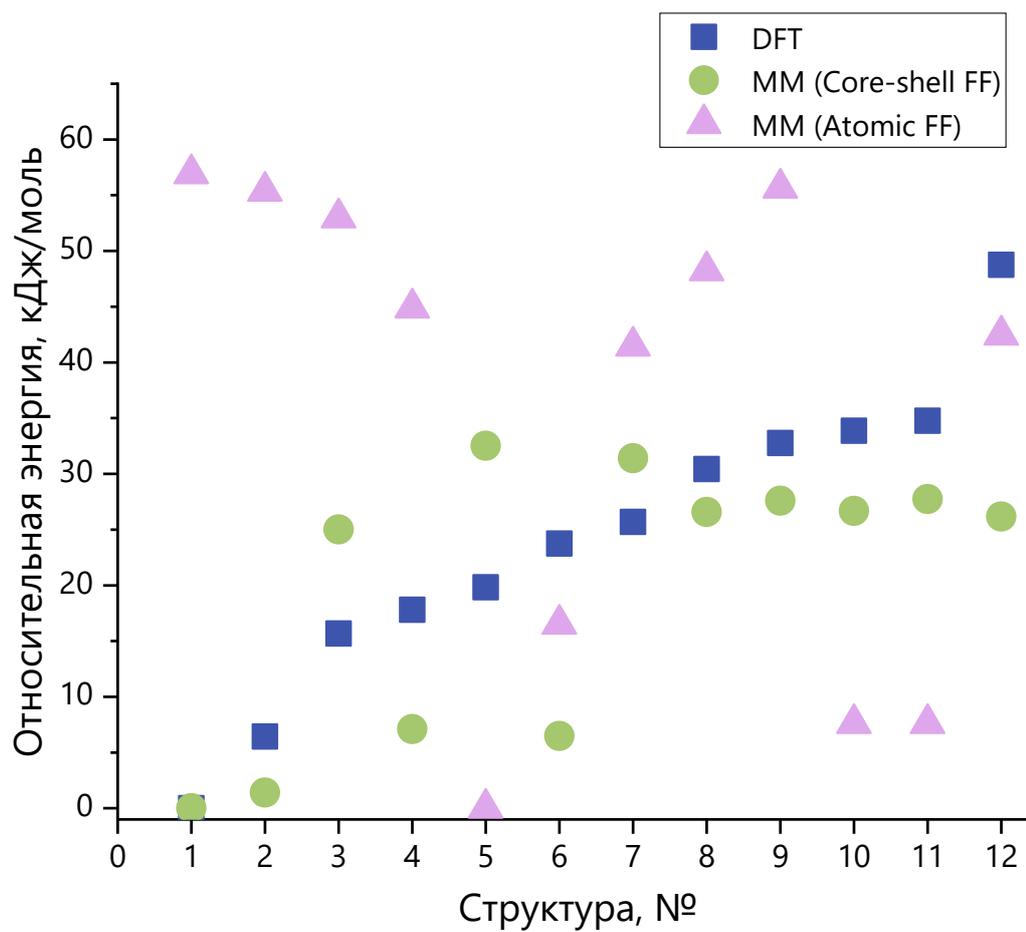


Рисунок 65 – Относительные энергии всех возможных конфигураций структур в случае размещения одной пары Si и H⁺ на ЭЯ, рассчитанные с помощью методов DFT и MM.