

УДК 544.43,544.47

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДНЕПОРИСТЫХ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

© 2016 г. Г. В. Ечевский<sup>1</sup>, Ци Вэйсинь<sup>2</sup>, А. В. Токтарев<sup>1</sup>, У. Вэй<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского Отделения РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Хэйлунцзянский университет

E-mail: egv@catalysis.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Синтезированы силикоалюмофосфаты со структурой типа АТО с использованием двух типов источника кремния (метакаолина и силиказоль). С целью определения состава, морфологических и кислотных свойств образцы SAPO-31 были охарактеризованы различными методами. Обнаружено, что синтезированные с разными источниками кремнезема образцы обладают сильно различающимися свойствами. Образцы SAPO-31, синтезированные с метакаолином, имеют более высокую кислотность и более активны в каталитической гидроизомеризации *n*-декана по сравнению с их аналогами, полученными с силиказолем. Различие во влиянии природы источника кремния объяснено морфологическими особенностями частиц кремнезема, образующихся в ходе растворения источников кремния (сферические частицы размером ~10 нм в случае силиказоля, и нанопластины ~1 нм в случае метакаолина). На основании данных по нарастанию кислотных свойств в образцах SAPO-31 с увеличением в них концентрации кремния было высказано сомнение в реальности существования SM3 механизма (в любом его виде) внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку со структурой АТО. Показано, что вместо этого реализуется только SM2 механизм, сопровождаемый независимым образованием областей с алюмосиликатным составом.

**Ключевые слова:** силикоалюмофосфаты, SAPO-31, механизм интеграции изоморфно-замещающих элементов.

DOI: 10.7868/S0028242116030047

Системы на основе микропористых алюмофосфатов привлекают повышенный интерес с момента их открытия и в настоящее время являются объектами интенсивного исследования, поскольку их структурные и химические свойства аналогичны свойствам цеолитов, что ведет к разнообразному применению этих материалов в качестве адсорбентов и катализаторов.

Вскоре после открытия силикоалюмофосфатов были также синтезированы элементосодержащие микропористые алюмофосфаты (EiAPO-*n*), в которых атомы алюмофосфатной решетки были замещены II–IV-валентными элементами: Co, Fe, Mg, Zn, Cd, Mn, Be, V, Ga, Ge, As, Ti [1–3]. Вследствие нескомпенсированности заряда кристаллической решетки большинство материалов EiAPO-*n* также обладает ионообменными, кислотными, а, следовательно, и каталитическими свойствами.

К настоящему времени известны успешные примеры введения в алюмофосфатную решетку более 15 элементов со степенями окисления от +1 до +5 [4]. Изоморфное замещение атомов фосфо-

ра или алюминия этими элементами доказано различными структурными и спектроскопическими исследованиями. В случае материалов SAPO кремний замещает или только атомы фосфора, или пару соседних атомов Al и P. Двухвалентные и трехвалентные элементы занимают положения атомов алюминия.

Изменяя количество изоморфно-замещающего катиона в решетке, можно увеличивать или уменьшать количество кислых центров. В соответствии с общепринятыми обозначениями образование кислых центров, обусловленное вхождением дополнительных атомов в алюмофосфатную решетку, осуществляется в соответствии с тремя различными механизмами замещения: SM1, SM2 и SM3 [5–8].

Замещение по механизму SM1 (схема 1) происходит при одиночном замещении атомов алюминия в кристаллической решетке на атомы металлов с зарядом (2+).

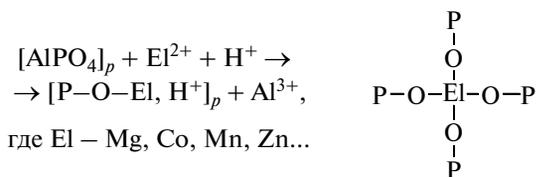


Схема 1.

В случае замещения атомов кристаллической решетки на атомы кремния картина представляется более сложной. Свидетельств замещения атомов алюминия в микропористой решетке на атомы кремния с образованием связи Si–O–P к настоящему времени не обнаружено, поэтому механизм SM1 в данном случае неприемлем. Вхождение атомов кремния в алюмофосфатную решетку осуществляется в соответствии с механизмами SM2 (Si<sup>4+</sup> → P<sup>5+</sup>) и SM3 (2Si<sup>4+</sup> → Al<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup>).

Механизм SM2 (схема 2) обычно реализуется при небольших концентрациях кремния и представляет собой единичное замещение атомов фосфора на атомы кремния с образованием изолированных брэнстедовских кислотных центров (БКЦ).

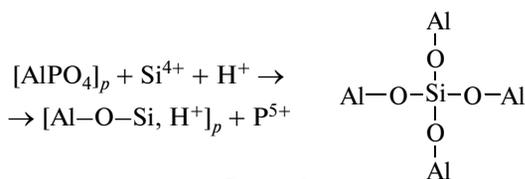


Схема 2.

Существует устоявшееся мнение, что с увеличением концентрации кремния вхождение этих ато-

мов в алюмофосфатную матрицу может происходить также и по механизму SM3: замещение пары соседних атомов Al и P на два атома кремния с образованием так называемых “силикатных островков”. В результате такого замещения изменения общего заряда решетки и, следовательно, образования БКЦ не происходит (схема 3).

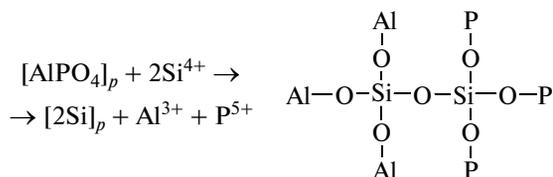


Схема 3.

Поскольку в структуре силикоалюмофосфатов связи Si–O–P не обнаружены, утверждается, что вхождение атомов кремния в кристаллическую решетку в виде “островков” с одновременным образованием кислых центров может осуществляться только в результате комбинации двух механизмов: SM2 + SM3, а минимальное количество атомов кремния, которые образуют силикатный островок, равно пяти.

В этом случае количество образующихся внекаркасных зарядов (протонов) меньше, чем количество атомов кремния, вошедших в кристаллическую решетку, а различное соотношение вкладов механизмов замещения SM2 и SM3 в образование совокупной решетки силикоалюмофосфатов приводит к образованию силикатных островков различного состава (схема 4).

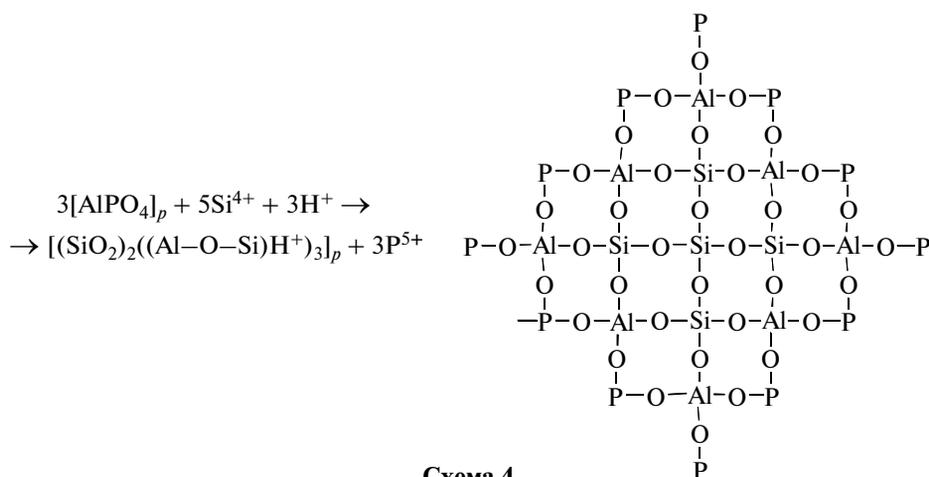
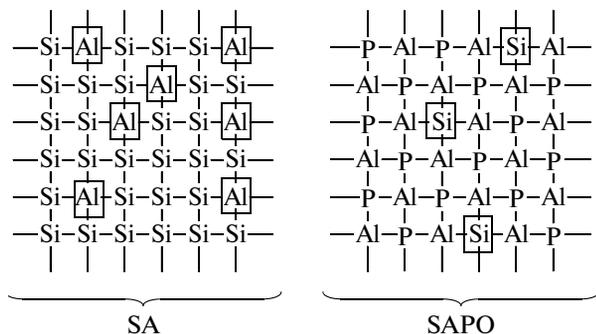


Схема 4.

В соответствии с представлениями, предложенными в [9], совокупную кристаллическую решетку силикоалюмофосфата можно представить в

виде двух основных частей: алюмосиликатных участков (SA), в которых сконцентрированы атомы кремния, могут находиться атомы алюминия, но

отсутствуют атомы фосфора; силикоалюмофосфатных участков (SAPO), в которых атомы кремния распределены в алюмофосфатной матрице.



Участок SAPO является производной исходной кристаллической решетки  $AlPO_4$  со строгой очередностью атомов Al и P, в которой часть атомов фосфора замещена атомами кремния. Участок SA кристаллической решетки не содержит атомов фосфора. В первой и второй координационной сфере от атома кремния могут находиться как атомы кремния, так и атомы алюминия. Имеющиеся в литературе сведения о механизмах вхождения кремния в состав алюмофосфатной кристаллической матрицы носят часто противоречивый характер [9, 10].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния природы источника кремния, используемого при синтезе силикоалюмофосфатов, и их химического состава на физико-химические и каталитические свойства получаемого кристаллического продукта, а также попытка выяснения реально существующих механизмов внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку со структурой АТО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реагенты для синтеза молекулярных сит.** В работе в качестве источника фосфора использовалась ортофосфорная кислота (82.58%, Реахим). В качестве источника алюминия и кремния для приготовления SAPO-31 использовался метакеолин ( $\omega_{(SiO_2)} = 54.8\%$ ,  $\omega_{(Al_2O_3)} = 42.1\%$ ), прокаленный при высокой температуре. В качестве дополнительного источника алюминия использовался псевдобемит (72.4%), в качестве темплата — ди-*n*-бутиламин (ДБА, 99%, Aldrich). Все реагенты использовались в оригинальном виде без специальной очистки. В экспериментах добавлялись затравочные кристаллы предварительно полученного материала со структурным типом АТО.

**Приготовление SAPO-31 с использованием в качестве источника кремния силиказоля и с метакеолина.** В настоящее время для синтеза SAPO-31 в качестве источника кремния используют аэросил или силиказоль, в качестве источника алюминия —

псевдобемит или изопропоксид алюминия, в качестве темплата ДПА или ДБА [11–14]. Известно использование каолина в синтезе цеолитов в щелочных условиях [15, 16] и в синтезе силикоалюмофосфатов SAPO-5 [17] и SAPO-34 [18]. Сведений о синтезе SAPO-31 с использованием каолина в качестве источника кремния и алюминия в опубликованных статьях не обнаружено.

Установлено, что при использовании метакеолина необходимо деполимеризовать его в щелочной среде [15, 16]. Для приготовления силикоалюмофосфатов со структурой АТО наиболее часто используется прямой порядок загрузки реагентов (P + Al + Si + темплат), в результате проводится деполимеризация источников алюминия и кремния в кислотной среде. По литературным данным [15, 16] в синтезе микропористых материалов каолин часто растворяют в щелочных условиях, поэтому при синтезе серии образцов с каолином был выбран следующий порядок загрузки реагентов с целью повышения воспроизводимости синтеза SAPO-31: (Si + темплат) + (P + Al).

В случае использования в качестве источника кремния силиказоля порядок загрузки реагентов был следующим: ортофосфорная кислота, вода, источник алюминия, источник кремния, темплат и затравка. В раствор, полученный смешением ортофосфорной кислоты и дистиллированной воды, добавляли источник алюминия с перемешиванием до однородности, после чего к нему добавлялось необходимое количество силиказоля с последующим перемешиванием полученной смеси в течение дополнительных 20 мин, затем добавлялось необходимое количество ДБА, и полученный силикоалюмофосфатный гель окончательно перемешивался в течение 20 мин. На заключительной стадии в реакционную смесь добавлялись затравочные кристаллы с перемешиванием в течение 10 мин. После приготовления реакционного геля его переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и подвергали гидротермальной обработке при температуре  $180 \pm 1^\circ C$  и длительности синтеза 48 ч. После окончания эксперимента автоклав охлаждался в проточной воде, продукт кристаллизации отделялся от маточного раствора центрифугированием, промывался дистиллированной водой и высушивался в термощкафу при  $110^\circ C$  в течение ночи. Для удаления темплата из пористого пространства силикоалюмофосфатов образцы прокалили в муфельной печи в атмосфере воздуха при  $600^\circ C$  в течение 4–6 ч. Для исследования физико-химических свойств приготовленных образцов использовались как темплатные, так и прокаленные формы микропористых материалов.

В случае использования в качестве источника кремния метакеолина, каолин предварительно прокаливался при  $600\text{--}800^\circ C$  в течение 2 ч в му-

фельной печи для получения метакаолина. Методика приготовления SAPO-31 в этом случае основывалась на прибавлении разбавленной ортофосфорной кислоты к псевдобемиту, затем перемешивании смеси до однородности, после чего добавлении к ней смеси, полученной перемешиванием смеси метакаолина и ДБА. Различное время перемешивания смеси метакаолина и ДБА приводило к различной степени деполимеризации источника кремния. Полученный гель размешивался до однородного состояния, после чего к нему добавлялась затравка с перемешиванием в течение 10 мин. Остальные процедуры были такими же, как и при синтезе образцов SAPO-31 с использованием силиказоля.

**Приготовление бифункциональных катализаторов.** Модифицированные палладием образцы SAPO-31, синтезированные с использованием различных источников кремния, готовили методом пропитки по влагоемкости прокаленных образцов раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  с концентрацией, необходимой для получения катализаторов с содержанием палладия 0.5 вес. %. После проведения процедуры пропитки образцы высушивали на воздухе и затем прокаливали в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Восстановление металлического компонента проводили в каталитическом реакторе непосредственно перед проведением каталитического эксперимента.

**Исследование физико-химических свойств микропористых материалов со структурным типом АТО.** Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен с использованием дифрактометра высокого разрешения HZG-4C в диапазоне углов  $2\theta$   $4\text{--}40^\circ$  (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Кристалличность материалов со структурным типом АТО оценивали исходя из площадей рефлексов в диапазоне дифракционных углов  $2\theta$   $19\text{--}24$ . Для этого в качестве эталонного выбрали синтезированный с силиказолем образец с наиболее высокой кристалличностью. Такой выбор эталонного образца обусловлен тем, что до сих пор синтез материалов со структурным типом АТО с использованием метакаолина в качестве источника кремния в литературе не описан. Погрешность определения кристалличности оценивается примерно в  $\pm 5\%$ .

Морфология полученных кристаллических материалов была исследована сканирующей электронной микроскопией на аппаратах Leo 1430 (Германия) и Hitachi S-4800 (Япония). Величина удельной поверхности (метод БЭТ) и объем пор (метод  $t$ -plot) были рассчитаны из изотерм адсорбции высокого разрешения в диапазоне давлений  $p/p_0$  между  $10^{-6}$  и 0.995 на приборе Autosorb-1-C/TCD (Quantachrome Instruments, США). Химический состав определялся с помощью метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

Для отдельного определения БКЦ и ЛКЦ (льюисовские кислотные центры) в приготовлен-

ных образцах была также использована ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина (Ру-ИКС). Эти эксперименты проводились на ИК-Фурье спектрометре PESpectrum 100 (США), снабженном высокотемпературной ячейкой с окнами из  $\text{CaF}_2$ . Образцы силикоалюмофосфатов прессовались в таблетки с поверхностной плотностью  $0.009\text{--}0.014$  г/см<sup>2</sup> и после помещения в ячейку продувались в токе гелия высокой чистоты при давлении  $1.33 \times 10^{-2}$  Па с повышением температуры со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $350^\circ\text{C}$ . При этой температуре образцы продувались в течение 2 ч, а затем охлаждались до комнатной температуры. Адсорбция пиридина осуществлялась при комнатной температуре вводом порции очищенного пиридина с помощью шприца в газовую линию через специальный порт. После введения пиридина, исследуемый образец отдувался в токе гелия при  $150^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, после чего температура снижалась до комнатной и происходила запись ИК-спектра. Относительные количества БКЦ и ЛКЦ в приготовленных образцах оценивались на основании площадей соответствующих сигналов на ИК-спектре в диапазоне частот  $1400\text{--}1600$  см<sup>-1</sup>, используя  $\epsilon$ -молярные коэффициенты экстинкции для полос пиридина, адсорбированного на БКЦ и ЛКЦ [19].

**Методика каталитического эксперимента.** Исследование каталитических свойств микропористых материалов со структурным типом АТО, модифицированных палладием, проводилось на проточной каталитической установке со стальным реактором с неподвижным слоем катализатора (загрузка катализатора — 1 г, фракция 0.3–0.8 мм). Эксперименты проводились в температурном диапазоне  $280\text{--}380^\circ\text{C}$  при давлении  $P = 2.0$  МПа, весовой скорости подачи  $n$ -декана ( $\text{WHSV}$ ) =  $2.5\text{--}2.7$  ч<sup>-1</sup>, мольном отношении  $\text{H}_2/n$ -декан =  $5\text{--}6$ . В качестве исходного сырья для исследований использовался  $n$ -декан (99%, Реахим). До начала экспериментов для восстановления металлического компонента катализатор активировался в реакторе в потоке водорода при  $400 \pm 1^\circ\text{C}$  и давлении реакции в течение 1 часа. После выхода из реактора продукты превращения охлаждали в холодильнике-сепараторе. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе Agilent-6850 с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной хроматографической колонки HP-1 с последующей компьютерной обработкой полученных результатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные анализа химического состава образцов, синтезированных с метакаолином (табл. 1), показывают, что содержание кремния в образцах SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2 почти оди-

**Таблица 1.** Относительная кристалличность и химический состав образцов, синтезированных с силиказолем (SAPO-31) и метакаолином (SAPO-31-МК)

Образцы	Состав исходного геля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : SiO <sub>2</sub> : DBA : H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мол.)		Относительная кристалличность, %
		в исх. геле	в продукте	
SAPO-31-0.6	1 : 1 : 0.6 : 1.4 : 50	0.6	0.34	100
SAPO-31-МК-0.1	1 : 1 : 0.1 : 1.4 : 50	0.1	0.14	106
SAPO-31-МК-0.2	1 : 1 : 0.2 : 1.4 : 50	0.2	0.15	103

**Таблица 2.** Площадь поверхности и объем пор образцов SAPO-31 с различным содержанием кремния, синтезированных с силиказолем и метакаолином

Образцы	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г			Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
	удельная поверхность	микропоры	внешняя поверхность	общий	микропоры	мезопоры
SAPO-31-0.6	190.4	145.3	45.1	0.139	0.058	0.081
SAPO-31-МК-0.1	207.9	146.8	61.1	0.110	0.058	0.051
SAPO-31-МК-0.2	202.4	111.1	91.3	0.140	0.047	0.093

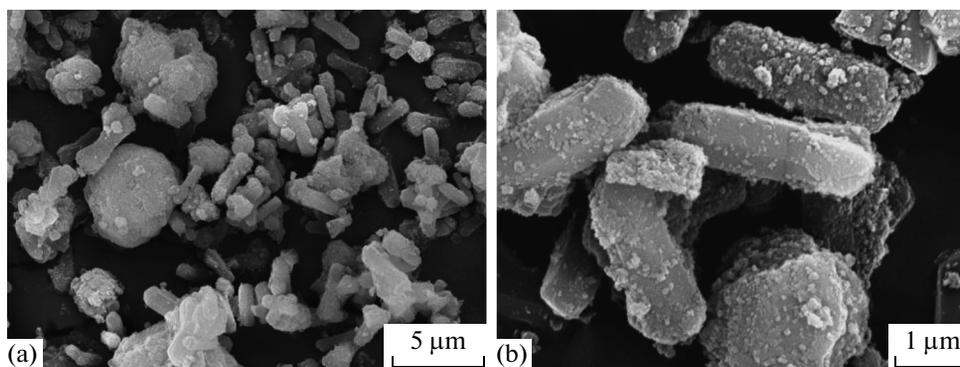
наково в продуктах кристаллизации, несмотря на различие в 2 раза в исходном геле.

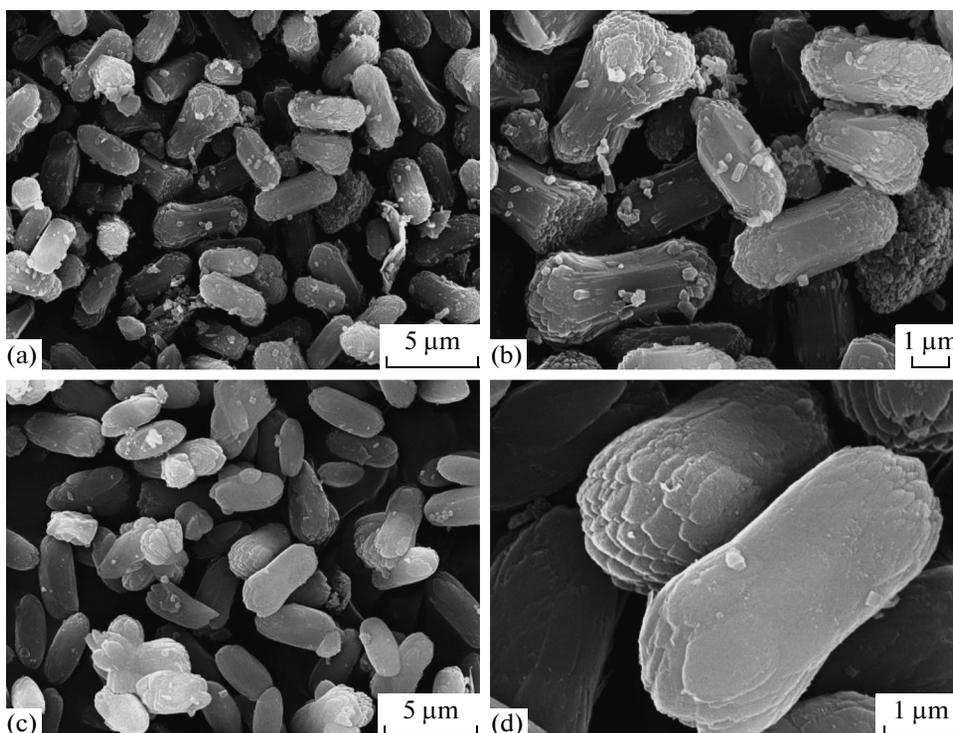
В продукте SAPO-31-МК-0.1 мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше, чем в исходном геле, а для образца SAPO-31-МК-0.2 наблюдается обратная картина. При использовании силиказоля в продукте SAPO-31-0.6 мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также меньше, чем в исходном геле. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном геле наблюдается неполное вхождение кремния в каркас силикоалюмофосфатов. Относительная кристалличность образцов синтезированных с метакаолином выше, чем кристалличность образца, синтезированного с силиказолем.

Предварительными экспериментами было показано, что увеличение времени деполимеризации источника кремния приводит к улучшению

физико-химических характеристик синтезируемых SAPO-31.

Образец SAPO-31-0.6 представляет собой стержневидные агломераты длиной 1.5–3 мкм, в образце присутствует также некоторое количество аморфной или мелкокристаллической фазы (рис. 1). Фотографии образцов SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), показывают, что все образцы представляют собой стержневидные агломераты размером 3.5–5 мкм. Морфология образцов SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2, полученных с метакаолином, совершеннее морфологии образца SAPO-31-0.6, синтезированного с силиказолем. На поверхности образцов SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2 практически отсутствуют аморфная или мелкокристаллическая примеси, в результате они обладают высокой степенью кристалличности.

**Рис. 1.** Микрофотографии образца SAPO-31-0.6, синтезированного с силиказолем.



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов SAPO-31 с различным содержанием кремния, синтезированных с использованием метакаолина: а и б (SAPO-31-МК-0.1), с и d (SAPO-31-МК-0.2).

Данные по определению площади поверхности и объема пор (табл. 2), показывают, что образцы SAPO-31, синтезированные с метакаолином, обладают высокой площадью поверхности, превышающей площадь поверхности образца SAPO-31-0.6, синтезированного с силиказолем. Кроме того, увеличение содержания кремния в этих образцах приводит к увеличению общего объема пор за счет объема мезопор, при этом объем микропор уменьшается.

Данные по измерению концентрации БКЦ в образцах SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2, синтезированных с метакаолином, по сравнению с концентрацией БКЦ в образце SAPO-31-0.6, синтезированном с силиказолем, представлены в табл. 3. При увеличении содержания кремния увеличивается количество БКЦ. Мольные отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  для образцов SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-МК-0.2 меньше, чем для образца SAPO-31-0.6, синтезированного с силиказолем. Несмотря на меньшее количество кремния, введенного в образцы с метакаолином, количество БКЦ в образцах SAPO-31-МК-0.1 и SAPO-31-0.6 практически не различается, а в образце SAPO-31-МК-0.2 количество БКЦ заметно больше, чем в образце SAPO-31-0.6.

Это может быть объяснено следующим образом. Атомы кремния входят в каркас силикоалюмофосфатов SAPO-31, синтезированных с метакаолином

по механизму SM2, который представляет собой единичное замещение атомов фосфора на атомы кремния с образованием изолированных брэнстедовских кислых центров (БКЦ). В образце SAPO-31-0.6, синтезированном с силиказолем, атомы кремния входят в состав силикоалюмофосфатов с образованием так называемых “силикатных островков”.

С помощью химической адсорбции водорода была измерена степень дисперсности металлического палладия в бифункциональных катализаторах Pd/SAPO-31-0.6, Pd/SAPO-31-МК-0.1 и Pd/SAPO-31-МК-0.2.

Как видно из табл. 4, степень дисперсности металлического палладия на всех образцах ката-

**Таблица 3.** Концентрация брэнстедовских кислотных центров SAPO-31, синтезированных с силиказолем и метакаолином

Образцы	Концентрация брэнстедовских кислотных центров, мкмоль/г		
	общая	слабые	сильные
SAPO-31-0.6	133	29	76
SAPO-31-МК-0.1	129	41	70
SAPO-31-МК-0.2	150	42	82

**Таблица 4.** Степень дисперсности металлического палладия в катализаторах Pd/SAPO-31, синтезированных с силиказолем и метакаолином

Образцы	Степень дисперсности металла, %
Pd/SAPO-31-0.6	8
Pd/SAPO-31-МК-0.1	10
Pd/SAPO-31-МК-0.2	11

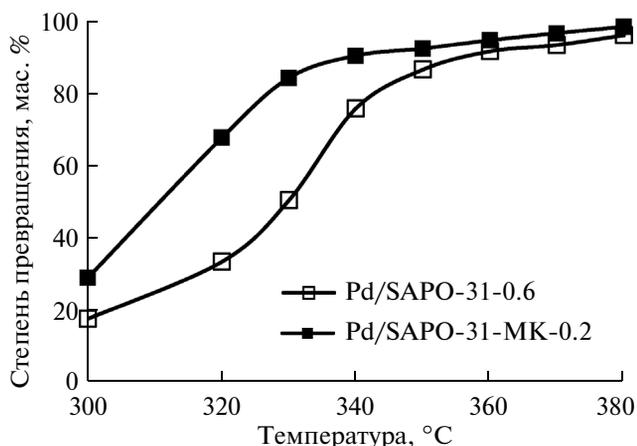
лизаторов имеет довольно низкое значение и мало различается для разных образцов.

Проведено сравнение каталитических свойств бифункциональных катализаторов, приготовленных на основе этих SAPO-31, в реакции гидроизомеризации *n*-декана в диапазоне температур 300–380 °С при прочих равных условиях (загрузка катализатора 1 г,  $P = 2$  МПа, скорость подачи водорода = 40 мл/мин,  $WHSV = 2.6$  ч<sup>-1</sup>, время реакции 180 мин).

Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что синтез SAPO-31 с использованием метакаолина приводит к получению более активных катализаторов (при введении меньшего количества кремния температура достижения одинаковой степени превращения уменьшается на 20 °С), что обусловлено большей кислотностью SAPO-31-МК-0.2.

Из данных, приведенных на рис. 4 видно, что с ростом температуры в исследованном диапазоне для обоих катализаторов наблюдается переход механизма образования побочных продуктов от гидрогенолиза к гидрокрекингу.

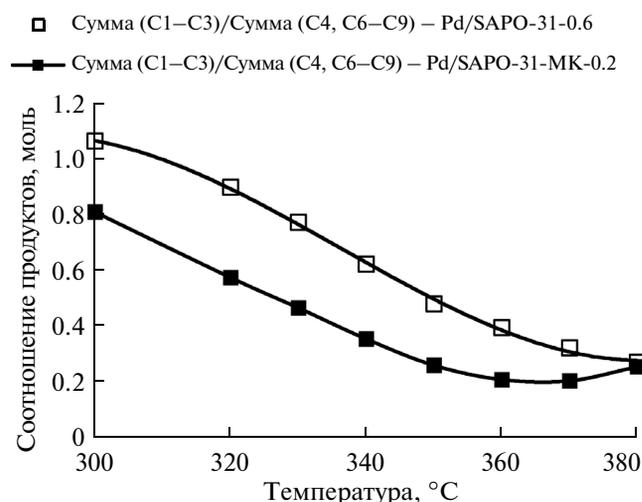
Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что большая кислотность катализатора, синтезированного на основе метакаолина, позволяет понизить оптимальную с точки зрения селективности область температур гидроизомеризации на 20–30 °С.



**Рис. 3.** Степень превращения *n*-декана в зависимости от температуры реакции.

Если не рассматривать различия в степени кристалличности и кислотности, то можно видеть, что основные каталитические характеристики образцов, синтезированных с различными источниками кремния, зависят практически только от величины внешней поверхности кристаллов (рис. 6). Это такие характеристики, как степень превращения *n*-декана, селективность по изомерам C<sub>10</sub> и мольное отношение моно-изо-C<sub>10</sub> и ди-изо-C<sub>10</sub>. На рис. 6 приведены данные для трех описанных выше образцов Pd/SAPO-31-0.6, Pd/SAPO-31-МК-0.1 и Pd/SAPO-31-МК-0.2, а также приведен еще один образец Pd/SAPO-31-0.6\* с уменьшенным до 7 ч временем синтеза. Этот образец имеет степень кристалличности около 80% и размер внешней поверхности 20 м<sup>2</sup>/г. Очевидно, что при поверхности кристаллического компонента, стремящейся к нулю, степень превращения и селективность по изомерам C<sub>10</sub> будут равны нулю.

Проведенные нами исследования микропористых силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-31 методами химического анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с зондовым микроанализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывают, что увеличение степени деполимеризации источника кремния, используемого для синтеза, увеличивает долю механизма SM2 (табл. 5). При большей степени деполимеризации источника кремния (синтез с метакаолином) мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определенное методом ПЭМ с зондовым микроанализом в объеме кристаллов, совпадает с мольным отношением, определенным по химическому анализу. В образцах же, синтезированных с силиказолем, в структуре кристалла входит гораздо меньше атомов кремния. Поэтому образцы, синтезированные



**Рис. 4.** Мольное отношение легких и тяжелых продуктов расщепления *n*-декана.

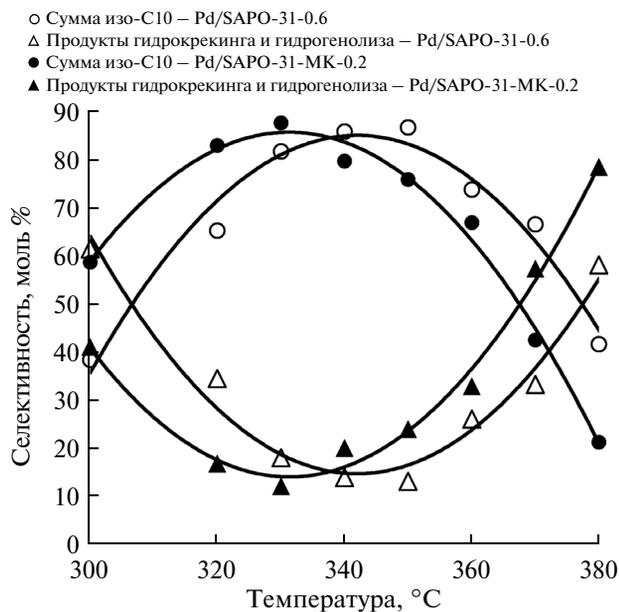


Рис. 5. Селективность превращения *n*-декана по направлениям изомеризации бифункциональных катализаторов, и гидрогенолиза/гидрокрекинга в зависимости от температуры реакции.

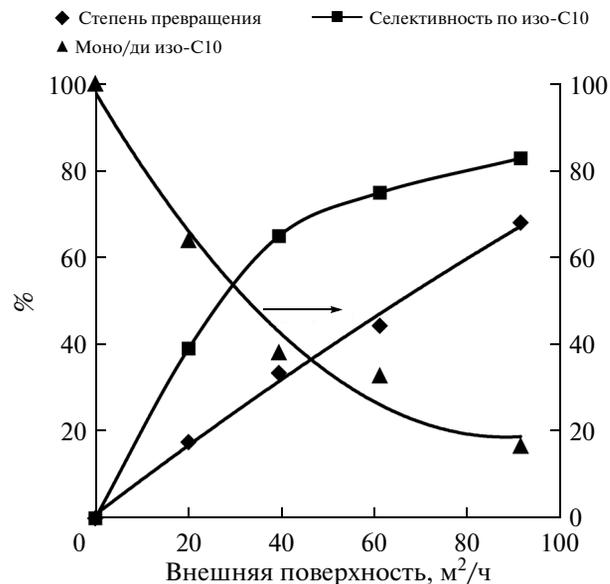


Рис. 6. Каталитические характеристики синтезированных с силиказолем и метакаолином в зависимости от размера внешней поверхности SAPO-31.

ные с метакаолином, при меньшем содержании кремния обладают большей кислотностью.

Таким образом, концентрация кислотных центров и их сила в определяющей степени зависят не от концентрации кремния, а от природы источника кремния, используемого для синтеза SAPO-31. Поскольку образование связей Si—O—P невозможно (и никем из исследователей не обнаружено), то механизм SM3 не может быть реализован. Для выхода из данной ситуации был придуман комбинированный механизм SM2 + SM3 (островковый механизм). Это повлекло за собой много на наш взгляд ненужных и, вероятно, ошибочных утверждений, затрудняющих понимание происходящих процессов.

Опыт показывает, что при использовании источников кремния различной природы (силиказоль, метакаолин) свойства синтезированных образцов различаются и сильно зависят от условий и длительности стадии растворения (деполимеризации) кремниевого источника. Вероятнее

всего, это связано с различной морфологией частиц исходного соединения (сферические частицы размером 30–40 нм в случае силиказоля, и очень тонкие нанопластины в случае метакаолина), приводящей к различной степени деполимеризации на стадии растворения и, соответственно, к различной степени участия кремния в построении кристаллического каркаса.

Чем более диспергирован источник кремния, тем больше атомов кремния может участвовать в построении силикоалюмофосфатного каркаса путем изоморфного замещения атомов алюминия по механизму SM2. Но для силикоалюмофосфатных кристаллических материалов существует очень низкий предел по количеству вошедших в каркас атомов изоморфно-замещающих элементов, в частности кремния, без нарушения фазового состава или степени кристалличности. В связи с этим в случаях, когда источник кремния молекулярно диспергирован, исследователи обнаруживают вхождение по механизму SM2 в чистом виде. Не вошедший в

Таблица 5. Мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах SAPO-31, синтезированных с силиказолем и метакаолином по данным различных методов

Образцы	Хим. анализ	РФЭС	ПЭМ	
			кристалл	аморфные включения
SAPO-31-0.6	0.34	1.12	0.10	2.05
SAPO-31-МК-0.1	0.14	0.06	0.13	0.02
SAPO-31-МК-0.2	0.15	0.02	0.15	—

структуру кремний просто остается в маточном растворе, либо в составе не деполимеризованной части источника кремния.

Нерастворившаяся часть источника кремния видна в химическом составе, но на самом деле находится в массе частицы  $\text{SiO}_2$  или алюмосиликатной частицы и не участвует в образовании кристаллического силикоалюмофосфатного каркаса и кислотных центров. В последнем случае будет происходить кристаллизация этой частицы (алюмосиликатный участок SA), и степень ее кристаллизации будет зависеть от условий и времени синтеза. Внутри алюмосиликатного участка может оставаться неперекристаллизованная часть, поэтому исследователи наблюдают множество различных состояний атомов кремния. Все это происходит одновременно с кристаллизацией по механизму SM2 силикоалюмофосфатного кристаллического материала.

Пока остается невыясненным, по какой причине алюмосиликатный участок SA, кристаллизующийся рядом с силикоалюмофосфатом со структурой АТО, не нарушает фазовой чистоты суммарного материала. Это будет являться предметом дальнейших исследований.

Многочисленные экспериментальные исследования, представленные в литературе, а также эксперименты, проведенные авторами и описанные в данной статье, дают основания утверждать, что в реальности SM3 механизма внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку со структурой АТО (в любом его виде) не существует. На основании экспериментальных данных сделаны следующие основные выводы:

1. Отработан синтез фазово-чистых образцов SAPO-31 при использовании в качестве источника кремния метакаолина вместо силиказоля;

2. С ростом температуры реакции гидроизомеризации *n*-декана на бифункциональных катализаторах на основе SAPO-31 наблюдается переход механизма образования побочных продуктов от гидрогенолиза к гидрокрекингу независимо от природы источника кремния, использованного для синтеза SAPO-31;

3. Основные каталитические характеристики бифункциональных катализаторов гидроизомеризации на основе SAPO-31, синтезированных с источниками кремния различной природы, зависят практически только от величины внешней поверхности кристаллов;

4. В кристаллических силикоалюмофосфатах концентрация кислотных центров и их сила зависят не от концентрации, а от природы источника кремния, используемого для синтеза (силиказоль, мета-

каолин), от условий и длительности стадии растворения (деполимеризации) кремниевого источника, а также от длительности и условий проведения гидротермального синтеза;

5. При синтезе кристаллических силикоалюмофосфатов со структурой АТО реализуется только SM2 механизм интеграции изоморфно-замещающих элементов в структуру алюмофосфата и происходит независимое образование алюмосиликатных участков SA.

Научные исследования по синтезу силикоалюмофосфатов со структурой АТО проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификатор научных исследований RFMEFI61314X0001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson S.T., Flanigen E.M.* // US Pat. 4.567.029 Union Carbide Corporation. January 28. 1986.
2. *Wilson S.T., Mercer W.C.* // US Pat. 4.853.197 UOP. August 1. 1989.
3. *Pellet R.J., Coughlin P.K., Springer A.R., Gajek R.T.* // US Pat. 4.861.739 UOP. August 29. 1989.
4. *Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, 2007. 398 p.
5. *Sastre G., Lewis D.W., Catlow C.R.A.* // J. Molec. Catal. 1997. V. 119. P. 349.
6. *Cox D.F., Davis M.E.* // ACS Symposium Series. 1990. V. 437. P. 38.
7. *Sierra de Saldarriaga L., Saldarriaga C., Davis M.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2686.
8. *Hasha D., Sierra de Saldarriaga L., Saldarriaga C., Hathawya P.E., Cox D.F., Davis M.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2127.
9. *Martens J.A., Grobet P., Jacobs P.* // J. Catal. 1990. V. 126. P. 299.
10. *Borade R.B., Clearfield A. A.* // J. Molec. Catal. 1994. V. 88. P. 249.
11. *Kikhtyanin O.V., Toktarev A.V., Ayupov A.B., Echevsky G.V.* // J. Appl. Catal. A: General. 2010. V. 378 (1). P. 96.
12. *Kikhtyanin O.V., Echevsky G.V.* // J. Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. V. 158. P. 1771.
13. *Sinha A.K., Seelan S.* // J. Appl. Catal. A: General. 2004, V. 270 (1–2). P. 245.
14. *Seelan S., Sinha A.K.* // J. of Molec. Catal. A: Chem. 2004. V. 215 (1–2). P. 149.
15. *Shuhong Sun, Jiantai Ma, Xinmei Pang, Gao X., Song M.* // J. Chin. Ceram. Soc. 2006. V. 34 (6). P. 757.
16. *Li Xiao* // J. Appl. Clay Science. V. 50. 2010. P. 81.
17. *Wang Tizhuang, Lu Xuchen, Yan Yan* // Microporous and Mesoporous Materials. V. 136. 2010. P. 138.
18. *Zhu Jie, Cu Yu.* // J. Chem. Commun. 2009. P. 3282.
19. *Emeis C.A.* // J. Catal. 1993. V. 141. P. 347.