

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-5 ИЗ РЕАКЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАДЕКАНА

© 2025 г. Д. В. Серебренников^{1,*}, Н. А. Филиппова¹, А. И. Малунов¹, Р. З. Куватова¹,
О. С. Травкина¹, Б. И. Кутепов¹, М. Р. Аглиуллин¹

Поступило 26.06.2025 г.

После доработки 24.07.2025 г.

Принято к публикации 30.07.2025 г.

Микропористые силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-5 рассматриваются как перспективные кислотные катализаторы для превращения углеводородов. Однако их эффективность ограничена диффузионными затруднениями, которые можно минимизировать уменьшением размера кристаллов и оптимизацией кислотных свойств. Методами РФЛА, РФА, СЭМ, адсорбции–десорбции N_2 , ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопии исследовано влияние исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле на структурно-кислотные характеристики SAPO-5. Установлено, что увеличение содержания кремния снижает размер кристаллов и повышает внешнюю удельную поверхность. Концентрация бренstedовских кислотных центров близка к максимуму при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$, что указывает на ограниченное внедрение Si в каркас. В реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана максимальная активность и селективность по изопарафинам достигаются на образце Pt/SAPO-5 с наименьшим размером кристаллов (200–300 нм), высокой кислотностью (концентрация бренstedовских кислотных центров составляет $137 \text{ мкмоль г}^{-1}$) и высокой степенью кристалличности (не менее 90%). Полученные данные подтверждают возможность управления структурой и кислотными свойствами материала за счет регулирования состава исходного геля.

Ключевые слова: молекулярные сита, силикоалюмофосфат SAPO-5, высокодисперсные кристаллы, Pt-катализаторы, гидроизомеризация *n*-парафинов

DOI: 10.7868/S3034511125040031

ВВЕДЕНИЕ

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-*n* находят все более широкое применение в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии благодаря своей регулируемой кислотности, а также высокой термической и гидротермической стабильности [1, 2]. Так, на основе SAPO-11 реализованы технологии изопарафинизации масляных фракций, направленные на производство высококачественных смазочных материалов [3], тогда как SAPO-34 стал ключевым катализатором в процессе получения низших олефинов из метанола (МТО, *Methanol-To-Olefins*) — одной из наиболее успешных каталитических технологий последних десятилетий [4].

Многообразие структур SAPO-*n* обуславливает их уникальную функциональность. Варьируя состав и условия синтеза, можно получать материалы с различными размерами пор (например, $3.8 \times 3.8 \text{ Å}$ для SAPO-18, $7.3 \times 7.3 \text{ Å}$ для SAPO-5 и $7.9 \times 8.7 \text{ Å}$ для SAPO-8), а также разной пространственной организацией каналов: одномерной (1D, SAPO-11), двухмерной (2D, SAPO-40) и трехмерной (3D, SAPO-37) [5]. Среди всего многообразия SAPO-структур особое внимание заслуживает SAPO-5 (структурный тип AFI), обладающий одномерной системой каналов с эффективным диаметром $\sim 7.4 \text{ Å}$. Такая топология поровой системы делает его перспективным кандидатом для реакций, где важны как доступность активных центров, так и ограничения, связанные с диффузией реагентов и продуктов [6–8].

Кислотные молекулярные сита SAPO-5 являются перспективными для применения в катализе, адсорбции и разделении газов [9]. Они

¹Институт нефтехимии и катализа Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054 Уфа, Россия

*E-mail: d25c25@yandex.ru

эффективны в реакциях изомеризации ксилолов, алкилирования толуола, перегруппировки Бекмана, крекинга ароматических соединений, а также в превращении метанола в углеводороды (МТН, *Methanol-To-Hydrocarbons*), синтезе кумола [10–16], в разложении органических загрязнителей, таких как метилоранж [17], и в фотовосстановлении CO_2 до метана [18].

Кроме того, молекулярные сита SAPO-5 используются как носители для металлокатализаторов, например: Ni/SAPO-5 применяется в частичном окислении метана до синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) [19].

Помимо этого, они эффективны в адсорбционных процессах как селективные сорбенты для удаления ионов тяжелых металлов [20] и разделения газовых смесей, включая N_2 , CO_2 , CH_4 и H_2O [21–27].

Кислотные свойства SAPO-5 формируются за счет внедрения атомов кремния в алюмофосфатную решетку по известным механизмам замещения SM (*Substitution Mechanism*) [1, 28]. При реализации механизма SM2 происходит “одиночное” изоморфное замещение атомов фосфора кремнием, что приводит к образованию бренстедовских кислотных центров. Механизм SM2 + SM3 предполагает формирование так называемых “силикатных островков”, внутри которых Si окружен другими атомами кремния, а активные кислотные центры локализуются преимущественно на их границах. Управление соотношением между этими механизмами открывает возможность целенаправленного изменения как концентрации, так и силы кислотных центров в SAPO-материалах.

В научной литературе описано несколько подходов к контролю распределения кремния и, как следствие, кислотных характеристик SAPO-5. Один из них связан с выбором источника кремния и его физико-химическими свойствами [14, 29], другой – с модификацией темплатной системы, включая природу и количество используемого органического структурообразующего агента [30, 31].

Однако, несмотря на обширные исследования, комплексное влияние исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле на структурно-текстурные и кислотные свойства SAPO-5 до сих пор недостаточно изучено. Между тем, как было показано ранее, этот параметр может существенно влиять не только на кислотные свойства, но и на морфологию, дисперсность и вторичную пористую структуру кристаллов – факторы, которые

напрямую определяют каталитическую эффективность материала [14].

Ранее мы продемонстрировали, что использование золя SiO_2 со средним размером частиц 4 нм и регулирование соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет эффективно управлять морфологией и размером кристаллов SAPO-11 [32–35]. Было установлено, что кремний внедряется в каркас лишь частично, что приводит к изменению концентрации кислотных центров, достигающих максимума при определенном составе геля.

В продолжение этих исследований нами была поставлена задача изучить закономерности кристаллизации SAPO-5 в условиях, аналогичных описанным в работах [32–35], включая применение наноразмерного золя SiO_2 и вариацию соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Цель работы – установить взаимосвязь между составом реакционного геля, особенностями внедрения кремния, морфологией кристаллов и результирующими структурно-кислотными и каталитическими свойствами Pt/SAPO-5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов применяли: ортофосфорную кислоту H_3PO_4 (85%; Реахим, Россия) как источник фосфора, бемит (БМ) (78%; КНТ Групп, Россия) в качестве источника алюминия, коллоидный золь SiO_2 со средним размером частиц ~4 нм, полученный золь-гель методом [36] в роли источника кремния.

Синтез SAPO-5. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-5 были синтезированы гидротермальным методом из реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.0–0.5)\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{ТЭА} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, где ТЭА – триэтиламин, используемый в качестве органического структурообразующего агента (темплата). При комнатной температуре к 10.0 г H_3PO_4 приливали 20.0 г деионизованной воды, после чего добавляли 4.4 г триэтиламина и перемешивали смесь в течение 1 ч до полного растворения амина. Далее при постоянном перемешивании порциями вводили 5.6 г бемита, обеспечивая формирование однородного алюмофосфатного золя. На заключительном этапе подготовки реакционной массы в систему добавляли рассчитанное количество золя SiO_2 , соответствующее заданному соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные реакционные гели интенсивно перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 60 об. мин^{–1} в течение 1 ч для достижения максимальной гомогенности, затем выдерживали при 90°C в течение 24 ч для предварительного

старения. Ранее было установлено, что проведение предварительной стадии старения позволяет избежать образование непористого тридимита [1]. После этого гели переносили в автоклавы из нержавеющей стали, оснащенные тефлоновой футеровкой, и подвергали кристаллизации при 200°C в течение 24 ч. Указанная температура является оптимальной для кристаллизации молекулярных сит SAPO-*n* [1]. После завершения синтеза твердые продукты отделяли центрифугированием, многократно промывали деионизованной водой до достижения нейтрального значения pH фильтрата, после чего сушили при 90°C в течение 24 ч.

Для удобства идентификации образцы реакционных гелей с различным содержанием SiO₂ были обозначены как AlPO₄, SAPO(0.1), SAPO(0.3) и SAPO(0.5), где цифра в скобках соответствует мольному отношению SiO₂/Al₂O₃. Полученные на их основе кристаллические образцы силикоалюмофосфатов обозначали, соответственно, как AlPO₄-5, SAPO-5(0.1), SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5). Полученные образцы прокаливали при 600°C в течение 6 ч.

Методы анализа и характеристики материалов. Химический состав реакционных гелей и полученных продуктов кристаллизации оценивали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА) на приборе Shimadzu EDX-7000P (Япония) с использованием программного обеспечения на основе фундаментальных параметров.

Кристаллическую структуру непрокаленных образцов SAPO-5 исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с CuK_α-излучением. Сканирование проводилось в диапазоне углов 2θ от 5° до 40° с шагом 1° мин⁻¹. Фазовый анализ выполняли с использованием базы данных PDF2 (International Centre for Diffraction Data). Значение кристалличности рассчитывали как отношение суммы площадей пиков выбранных кристаллических рефлексов к общей сумме площадей этих пиков и площади аморфного гало в диапазоне углов 2θ от 20° до 30° с использованием программы XRD Crystallinity.

Морфологию и размер кристаллов SAPO-5 изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией на микроскопе Hitachi Regulus SU8220 (Япония). Изображения регистрировали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ, что позволило получить детализированные данные о форме, размере и степени агрегации частиц.

Удельную поверхность, объем микро- и мезопор прокаленных образцов (600°C, 6 ч) определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на установке Quantachrome Nova 1200e (США). Удельную поверхность рассчитывали по модели БЭТ с использованием многоточного подхода. Объем мезопор в условиях наличия мезопорной структуры и внешнюю удельную поверхность оценивали методом t-Plot; распределение пор по размерам строили по модели ВЈН (Halenda) с учетом ветви десорбции.

Для количественной оценки концентрации бренстедовских (1545 см⁻¹) и льюисовских (1454 см⁻¹) кислотных центров использовали ИК-спектроскопию с адсорбированным пиридином на приборе Bruker Vertex-70V (Германия) с разрешением 4 см⁻¹. Предварительно образцы прокаливали при 450°C в вакууме. Затем пиридин адсорбировали при 2 × 10² Па. Десорбцию физически сорбированного пиридина проводили при 150°C в вакууме. Для расчета концентрации бренстедовских и льюисовских кислотных центров использовали коэффициенты молярной экстинкции из литературы [37].

Дополнительно проводили температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД-NH₃) на установке АМІ-400ТРх (КНР) для анализа распределения кислотных центров по силе: слабые (100–250°C), умеренные (250–400°C) и сильные (400–600°C); скорость нагрева 10°C мин⁻¹.

Приготовление бифункциональных катализаторов. Бифункциональные катализаторы состава Pt/SAPO-5 готовили пропиткой по водопоглощению. Предварительно прокаленные образцы SAPO-5 (600°C, 6 ч) пропитывали водным раствором H₂PtCl₆·6H₂O с доведением содержания платины до 0.5 мас. % с последующей термообработкой при 100°C (24 ч), 550°C (5 ч) и активировали в токе водорода при 400°C (5 ч).

*Испытание в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана.* Активность полученных катализаторов оценивали в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана на проточной установке при температуре 280–360°C, давлении 3.0 МПа, мольном соотношении H₂/*n*-C₁₆H₃₄ = 10 и массовой скорости подачи сырья (WHSV, Weight Hour Space Velocity) 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000 (Россия) с капиллярной колонкой на основе диметилполисилоксана (50 м × 0.2 мм).

Конверсию X n -гексадекана, селективность S и выход Y продуктов гидроконверсии n -гексадекана рассчитывали по формулам (1)–(3):

$$X = \frac{m(nC_{16})_0 - m(nC_{16})}{m(nC_{16})_0} \times 100, \quad (1)$$

$$S_i = \frac{m_i}{m(nC_{16})_0 - m(nC_{16})} \times 100, \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{X S_i}{100}, \quad (3)$$

где $m(nC_{16})_0$ и $m(nC_{16})$ – масса n -гексадекана до и после реакции соответственно; m_i – масса продуктов гидроизомеризации или гидрокрекинга гексадекана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно из литературы, кислотные свойства молекулярных сит семейства SAPO- n тесно связаны с содержанием кремния в каркасе [38]. В табл. 1 представлены химические составы исходных реакционных гелей и продуктов кристаллизации. Анализ данных показывает, что содержание SiO_2 в конечных образцах всегда ниже, чем в исходном геле, независимо от его начальной концентрации. Полученные результаты свидетельствуют о частичном внедрении кремния в каркас SAPO-5, при этом значительная часть кремния остается в маточном растворе. Наблюдается значительное замедление роста содержания кремния в продуктах синтеза при увеличении соотношения SiO_2/Al_2O_3 выше 0.3 в исходном геле. Разница в содержании кремния между образцами, синтезированными при соотношениях $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ и 0.5, оказалась незначительной (табл. 1), что может указывать на приближение к пределу внедрения кремния в решетку SAPO-5.

На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы синтезированных образцов SAPO-5.

Все образцы демонстрируют высокую фазовую чистоту и соответствуют структурному типу AFI. Тем не менее, с увеличением содержания кремния в исходном геле наблюдается снижение степени кристалличности. При мольном соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 0.5$ степень кристалличности составила 82%. Это снижение обусловлено преимущественным внедрением дополнительного кремния в каркас молекулярного сита по механизмам SM2 и SM3 при достижении порогового соотношения $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ и его превышении. Такое внедрение приводит к образованию так называемых “силикатных островков”, что может вызывать нарушения в регулярности кристаллической решетки и снижать общую степень упорядоченности структуры [1, 28].

Как уже отмечалось ранее, каталитические свойства SAPO-5 зависят не только от кислотных характеристик, но также от морфологии, размера кристаллов и их текстурных параметров. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения образцов SAPO-5, синтезированных при различных соотношениях SiO_2/Al_2O_3 , что позволило изучить влияние содержания кремния на морфологию и размер кристаллов. Анализ изображений показывает, что во всех случаях формируются кристаллы шестигранной призматической формы – характерная морфология для структурного типа AFI. Однако с изменением состава реакционного геля наблюдается систематическое изменение как размеров кристаллов, так и их однородности.

Образец $AlPO_4$ -5, не содержащий кремний, представляет собой крупные кристаллы размером 1–3 мкм (рис. 2а). Введение небольшого количества кремния ($SiO_2/Al_2O_3 = 0.1$) приводит к снижению размера кристаллов до 0.5–1 мкм при сохранении общей призматической морфологии (рис. 2б). Это указывает на модифицирующее влияние кремния на процесс кристаллизации, связанное, вероятно, с изменением скорости зародышеобразования и последующего роста кристаллов.

Таблица 1. Химический состав исходных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

Образец	Состав исходного геля, моль $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2$	Образец	Состав SAPO-5, моль $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2$	$KP,^a \%$
$AlPO_4$	1.00 : 0.99 : 0.00	$AlPO_4$ -5	1.00 : 0.99 : 0.00	99
SAPO(0.1)	1.00 : 1.01 : 0.10	SAPO-5(0.1)	1.00 : 0.98 : 0.08	95
SAPO(0.3)	1.00 : 0.99 : 0.29	SAPO-5(0.3)	1.00 : 0.91 : 0.26	92
SAPO(0.5)	1.00 : 1.02 : 0.50	SAPO-5(0.5)	1.00 : 0.95 : 0.29	82

^aKP – степень кристалличности.

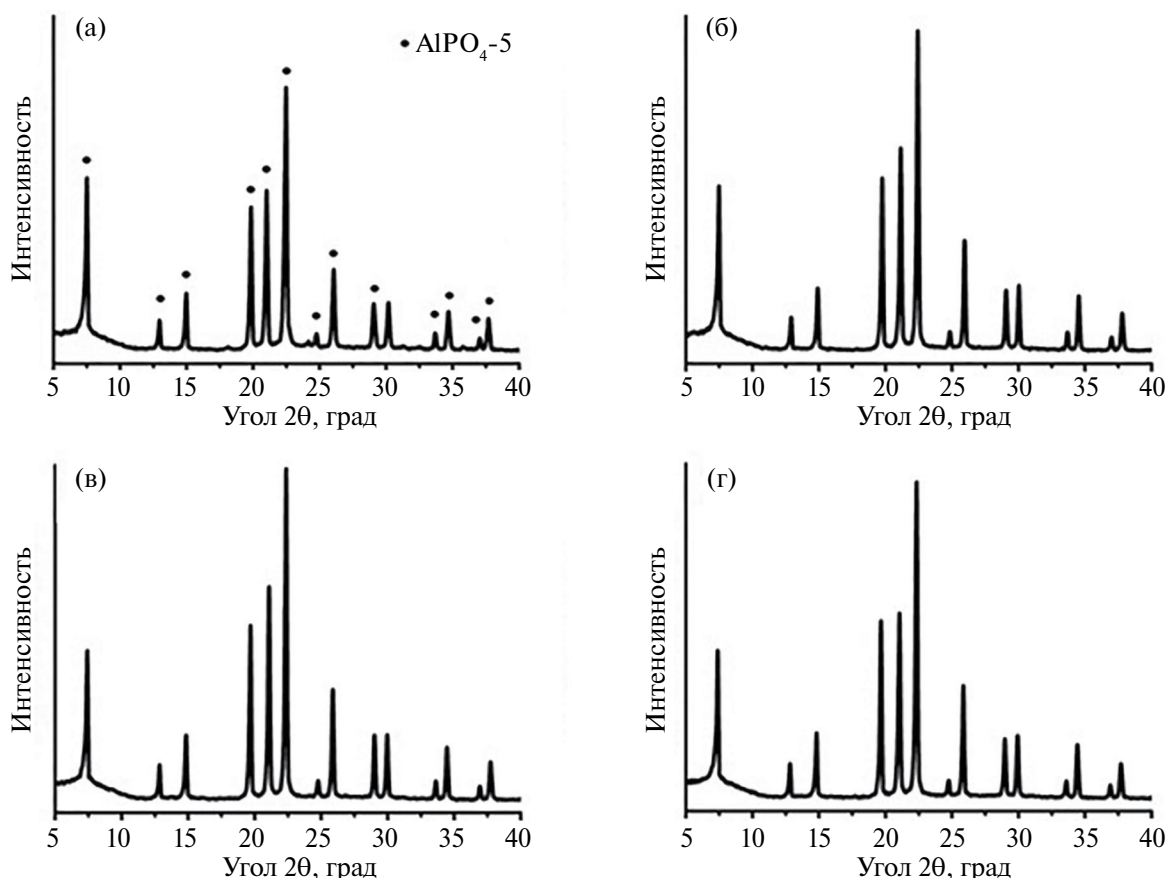


Рис. 1. Рентгенограммы молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) $\text{AlPO}_4\text{-5}$; (б) SAPO-5(0.1) ; (в) SAPO-5(0.3) ; (г) SAPO-5(0.5) .

Дальнейшее увеличение содержания соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.3 приводит к значительному уменьшению размера кристаллов — до 200–300 нм (рис. 2в). При этом сохраняется шестигранная призматическая форма, свидетельствуя о том, что внедрение кремния не нарушает общий механизм роста кристаллов, но способствует формированию более мелких частиц. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.5 не приводит к дальнейшему изменению ни размера, ни морфологии кристаллов (рис. 2г), что может быть связано с насыщением каркаса кремнием и достижением предела его влияния на кристаллообразование.

Таким образом, установлено, что регулирование содержания кремния в реакционном геле позволяет управлять размером кристаллов SAPO-5. Такое изменение открывает возможность оптимизации диффузионных свойств материала и повышения его каталитической активности в реакциях с участием объемных молекул.

Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов

SAPO-5, синтезированных при различных значениях исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях, представлены на рис. 3.

Анализ изотерм показывает, что образцы SAPO-5, полученные при низких значениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (≤ 0.1) (рис. 3а,б), демонстрируют типичную изотерму I типа с едва заметной петлей гистерезиса, характерную для микропористых материалов. Увеличение содержания кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0.3$ приводит к изменению изотермы с образованием более выраженной петли гистерезиса, что указывает на формирование вторичной мезопористой структуры (рис. 3в,г).

Характеристики пористой структуры приведены в табл. 2.

Распределение пор по размерам свидетельствует о преобладании мезопор с размером от 2 до 50 нм. Формирование таких пор можно связать с развитием вторичной пористости, обусловленной частичным срастанием высокодисперсных кристаллов, как это видно на СЭМ-изображениях (см. рис. 2). Особенно высокую степень развития мезопористости демонстрирует образец

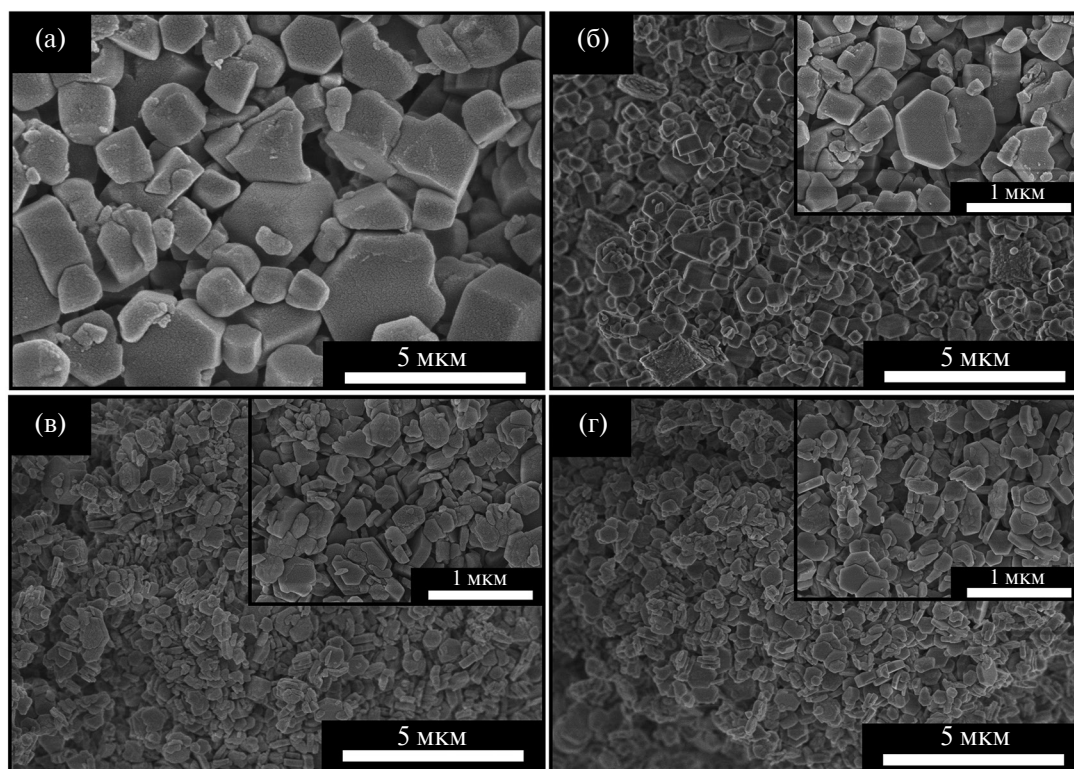


Рис. 2. Снимки СЭМ кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (а), SAPO-5(0.1) (б), SAPO-5(0.3) (в), SAPO-5(0.5) (г).

Таблица 2. Характеристики пористой структуры кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}^a$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{ВН}}^b$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}^c$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}^d$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	266	24	0.13	0.05
SAPO-5(0.1)	278	34	0.12	0.07
SAPO-5(0.3)	332	49	0.12	0.09
SAPO-5(0.5)	328	51	0.11	0.09

$^a S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по БЭТ. $^b S_{\text{ВН}}$ — внешняя удельная поверхность. $^c V_{\text{микро}}$ — удельный объем микропор. $^d V_{\text{мезо}}$ — удельный объем мезопор.

SAPO-5(0.5) , обладающий наибольшей величиной внешней удельной поверхности $51 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$ и объемом мезопор $0.09 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$. Эти параметры свидетельствуют о формировании иерархической пористости за счет самосборки мелких кристаллов в более крупные агрегаты. Напротив, образец $\text{AlPO}_4\text{-5}$, синтезированный без добавления кремния, имеет наименьшие значения внешней удельной поверхности ($24 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$) и объема мезопор ($0.05 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$), что связано с большими размерами кристаллов и отсутствием

межкристаллитной пористости. Данный факт подтверждает ключевую роль кремния в контроле морфологии кристаллов и организации вторичной пористой структуры.

Одной из ключевых особенностей SAPO-5 является наличие брэнстедовских кислотных центров умеренной силы, локализованных в одномерной канальной системе, что делает этот материал уникальным в реакциях изомеризации и других процессах превращения углеводородов.

Данные ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (рис. 4) демонстрируют наличие полос поглощения при 1545 см^{-1} (брэнстедовские кислотные центры) и 1455 см^{-1} (люисовские кислотные центры). Полоса при 1490 см^{-1} отражает суммарный вклад обоих типов центров. Анализ интенсивности пиков позволяет сделать вывод, что концентрация кислотных центров (табл. 3) возрастает с увеличением содержания кремния до соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$. При еще большем увеличении содержания кремния рост кислотности замедляется, что согласуется с переходом от механизма SM2 к комбинированному механизму SM2 + SM3, когда кремний внедряется в виде “силикатных островков” и активные центры формируются преимущественно

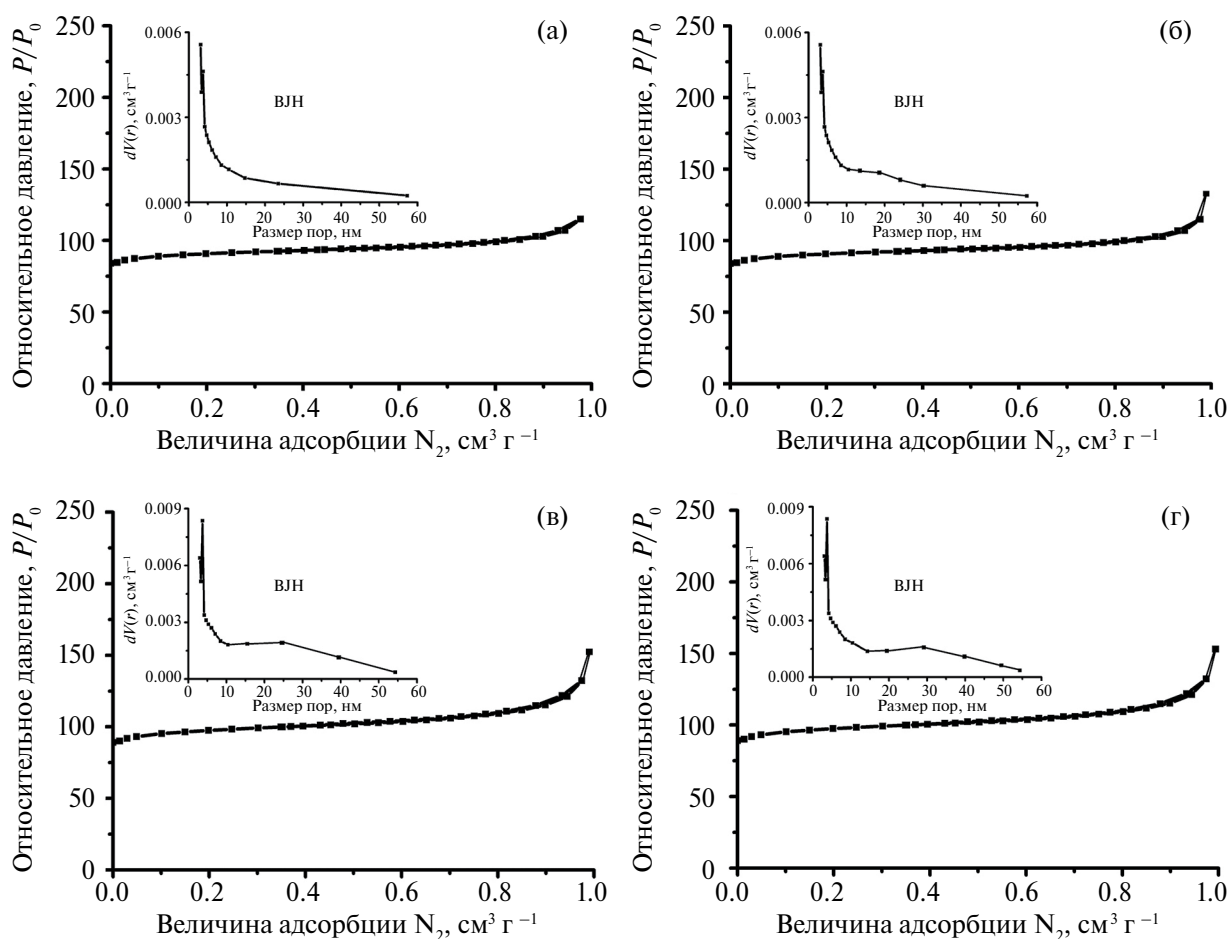


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 и распределение пор по размеру (на вставках) для кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: AlPO_4 -5 (а), SAPO-5(0.1) (б); SAPO-5(0.3) (в), SAPO-5(0.5) (г).

на их границах, тогда как центральные атомы кремния не принимают участия в создании кислотных центров.

Результаты термoproграммированной десорбции аммиака качественно подтверждают эти наблюдения. С ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 0.3 до 0.5 усиливается вклад слабых кислотных центров, в то время как количество средних и сильных центров изменяется незначительно. Это указывает на то, что основное изменение кислотности происходит за счет модификации поверхностной среды и окружения каркасных дефектов.

Таким образом, установлено, что оптимальное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в области ~ 0.3 , где концентрация кислотных центров близка к максимальной при сохранении высокой степени кристалличности (выше 90%) и развитой вторичной пористости. Такое сочетание характеристик делает данный состав наиболее перспективным

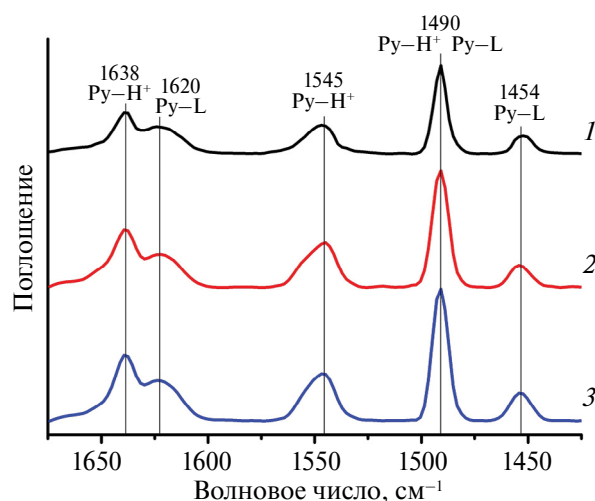


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-5 после десорбции при 150°C : SAPO-5(0.1) (1), SAPO-5(0.3) (2), SAPO-5(0.5) (3).

для применения в каталитических процессах, требующих как высокой кислотности, так и хорошего массопереноса реагентов и продуктов.

Таблица 3. Кислотные свойства AlPO_4 -5 и SAPO-5 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД- NH_3

Образец	Концентрация, ^a мкмоль г ⁻¹		Концентрация, ^b мкмоль г ⁻¹		
	БКЦ ^c	ЛКЦ ^d	Слабые ^e	Средние ^f	Сильные ^g
AlPO_4 -5	—	—	—	—	—
SAPO-5(0.1)	78	24	136	124	9
SAPO-5(0.3)	137	31	195	153	32
SAPO-5(0.5)	142	40	229	146	37

^a Концентрация кислотных центров, по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ^b Концентрация кислотных центров по данным ТПД- NH_3 . ^c БКЦ — брэнстедовские кислотные центры. ^d ЛКЦ — Льюисовские кислотные центры. ^e Слабые — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 100–250°C. ^f Средние — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 250–400°C. ^g Сильные — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 400–600°C.

Образцы катализаторов на основе SAPO-5, содержащих 0.5 мас.% платины, были синтезированы методом пропитки с использованием раствора H_2PtCl_6 . Как показано ранее [39], нанесение не менее 0.5 мас. % Pt на силикоалюмофосфатные носители обеспечивает достаточную концентрацию гидрирующе-дегидрирующих активных центров. В этом случае лимитирующей стадией процесса гидроизомеризации гексадекана становится превращение углеводородов на кислотных центрах силикоалюмофосфата.

Активность полученных катализаторов оценивали на примере реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана. Установлено, что конверсия гексадекана при 280°C возрастает в последовательности: Pt/SAPO-5(0.1) < Pt/SAPO-5(0.3) < Pt/SAPO-5(0.5) (рис. 5а). Это напрямую связано с увеличением содержания кремния и, как следствие, ростом концентрации кислотных центров. При этом разница между SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) невелика — SAPO-5(0.5) проявляет лишь немного более высокую активность. Наиболее высокая активность Pt/SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) объясняется максимальной кислотностью, что способствует более эффективному протонированию алкильной цепи и инициации процесса изомеризации. Наблюдаемый незначительный рост активности в гидроконверсии гексадекана на Pt/SAPO-5 обусловлен малым увеличением содержания кремния и сопутствующим ростом количества кислотных центров. На образцах Pt/SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) достигается полная конверсия уже при 340°C, тогда для Pt/SAPO-5(0.1) степень превращения гексадекана при той же температуре заметно меньше.

Максимальный выход изомеров C_{16} (рис. 5б) в присутствии Pt/SAPO-5(0.5) оказывается слегка ниже, чем для Pt/SAPO-5(0.1) и Pt/SAPO-5(0.3), вероятно, вследствие развития побочных

реакций (например, крекинга), которые начинают преобладать при высокой концентрации кислотных центров и температуре выше 300°C. Кроме того, снижение активности катализатора в реакции изомеризации может быть связано с увеличением диффузионных ограничений для реагирующих молекул, вызванных ухудшенными текстурными характеристиками образца катализатора Pt/SAPO-5(0.5) с более низкой степенью кристалличности. Pt/SAPO-5(0.3) обеспечивает наиболее сбалансированное соотношение между кислотностью, текстурными характеристиками и контролем над вторичными превращениями. С ростом температуры реакции и концентрации кислотных центров в SAPO-5 наблюдается увеличение выхода побочных продуктов крекинга (рис. 5в).

Особенно важным является то, что селективность по изомерам гексадекана остается очень близкой для всех образцов (рис. 5г). Вероятно, это связано с крупными порами SAPO-5 (~0.8 нм), обеспечивающими свободный доступ как реагентов, так и продуктов к кислотным центрам. Стерические ограничения минимальны, поэтому изменения кислотности или текстурных характеристик материала не приводят к заметным изменениям селективности. Например, в случае SAPO-11 [32, 34], который имеет аналогичную одномерную систему каналов, но меньший диаметр пор (~0.56 нм), селективность становится более чувствительной к изменениям пористости и кислотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что варьирование соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле является эффективным

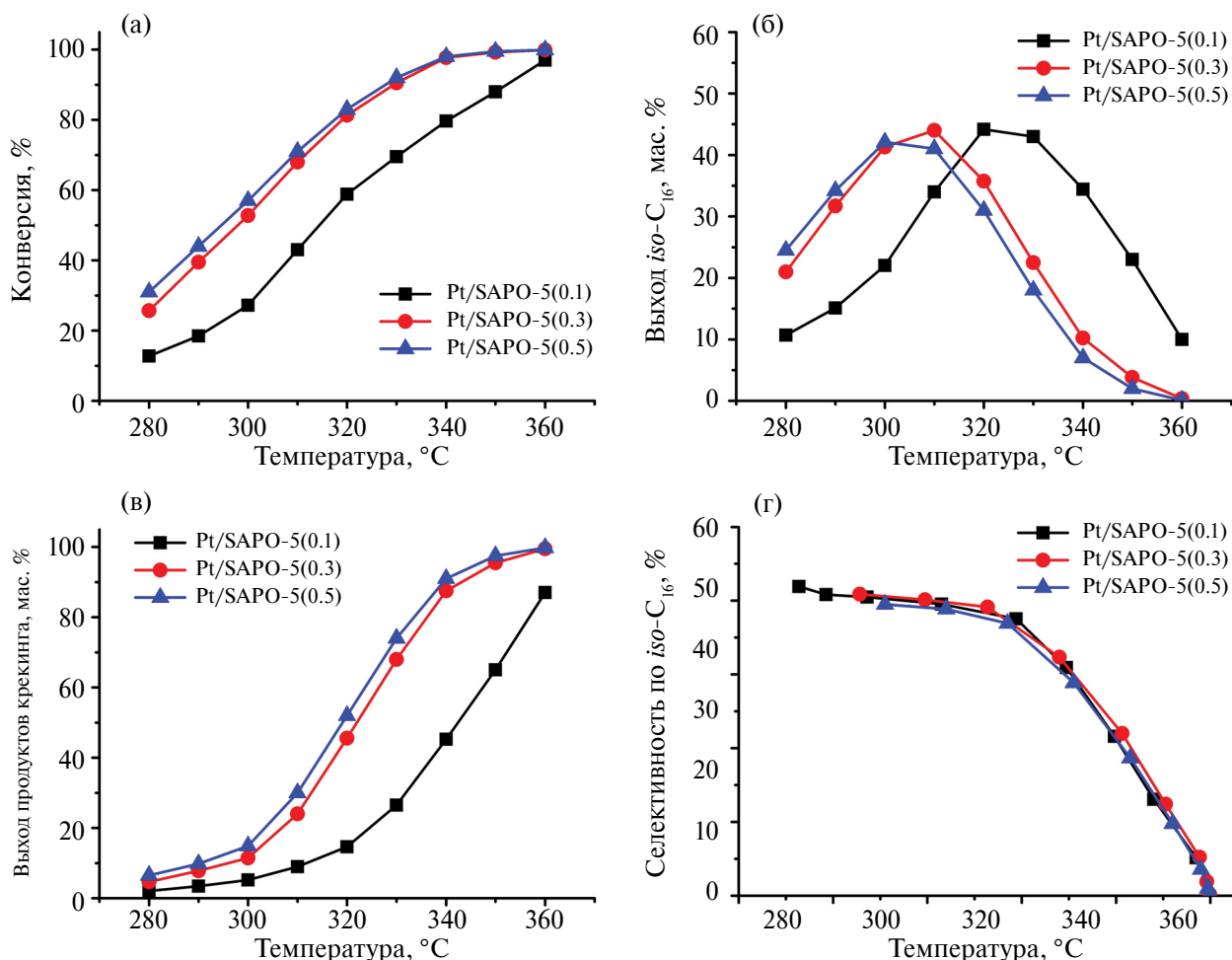


Рис. 5. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-5: (а) зависимость конверсии *n*-гексадекана от температуры реакции; (б) зависимость выхода изомеров C₁₆ от температуры реакции; (в) зависимость выхода продуктов крекинга от температуры реакции; (г) зависимость селективности образования изомеров гексадекана от конверсии *n*-гексадекана.

инструментом управления структурными, текстурными и кислотными характеристиками молекулярных сит SAPO-5. Показано, что при низких значениях SiO₂/Al₂O₃ (≤ 0.1) формируется микропористая структура, а при увеличении содержания кремния (≥ 0.3) иерархическая микро- и мезопористость развивается за счет уменьшения размера кристаллов (с 1–3 мкм до 200–300 нм) и их самосборки в агрегаты, что подтверждается высокой внешней удельной поверхностью (49–51 м² г⁻¹) и объемом мезопор (0.05 см³ г⁻¹) в образцах SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5).

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина и ТПД-NH₃ показали, что концентрация кислотных центров в SAPO-5 возрастает с увеличением соотношения SiO₂/Al₂O₃ до 0.3, после чего рост замедляется из-за перехода к механизму SM2 + SM3 и образования “силикатных

островков”, приводящему к изменению распределения кислотности на поверхности.

Оптимальные каталитические свойства в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана демонстрирует бифункциональный образец Pt/SAPO-5(0.3), характеризующийся высокой кислотностью, развитой мезопористостью и высокой дисперсностью. Данный катализатор обеспечивает полную конверсию при 340°C с максимальным выходом изомеров (до 45%) и минимальным содержанием продуктов крекинга.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки высокоэффективных катализаторов процессов нефтепереработки, таких как изомеризация длинноцепочечных парафинов. Предложенный подход к контролю свойств SAPO-5 через состав реакционного геля открывает

перспективы для создания каталитических систем с заданными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование инициировано при поддержке члена-корреспондента РАН У.М. Джемилева, которому авторы выражают глубокую признательность и благодарность за профессиональное руководство и всестороннее содействие.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема №FMRS-2024-0012 “Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкодзастывающих дизельных топлив”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potter M.E. // ACS Catal. 2020. № 10. P. 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
2. Hartmann M., Elangovan S.P. // Adv. Nanoporous Mater. 2010. V. 1. P. 237–312. [https://doi.org/10.1016/S1878-7959\(09\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2)
3. Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A. // Catalysts. 2023. № 13. P. 1363. <https://doi.org/10.3390/catal13101363>
4. Wang Q., Zhang W., Ma X., Liu Y., Zhang L., Zheng J., Wang Y., Li W., Fan B., Li R. // Fuel. 2023. V. 331. P. 125935. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125935>
5. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. AMS, Elsevier, 2007. 404 p.
6. Potter M.E., Kezina J., Bounds R., Carravetta M., Mezza T.M., Raja R. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 20. P. 5155–5164. <https://doi.org/10.1039/C8CY01370E>
7. Potter M.E., Cholerton M.E., Kezina J., Bounds R., Carravetta M., Manzoli M., Gianotti E., Lefenfeld M., Raja R. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 11. P. 4161–4169. <https://doi.org/10.1021/cs501092b>
8. Potter M.E., O'Malley A.J., Chapman S., Kezina J., Newland S.H., Silverwood I.P. // ACS Catal. 2017. V. 7. № 4. P. 2926–2934. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03641>
9. Jadav D., Bandyopadhyay R., Tsunoji N., Sadakane M., Bandyopadhyay M. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 45. P. 3726–3732. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.986>
10. Qi J., Jin Q., Zhao K., Zhao T. // J. Porous Mater. 2015. V. 22. P. 1021–1032. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9976-y>
11. Danilina N., Krumeich F., Van Bokhoven J.A. // J. Catal. 2010. V. 272. P. 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.03.014>
12. Terasaka K., Imai H., Li X. // J. Adv. Chem. Eng. 2015. V. 5. № 4. 1000138. <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000138>
13. Wang L., Guo C., Yan S., Huang X., Li Q. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 64. P. 63–68. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00482-7)
14. Roldán R., Sánchez-Sánchez M., Sankar G., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C. // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 99. P. 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.035>
15. Newland S.H., Sinkler W., Mezza T., Bare S.R., Carravetta M., Haies I.M., Levy A., Keenan S., Raja R. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 6587–6593. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01595>
16. Westgård Erichsen M., Svelle S., Olsbye U. // J. Catal. 2013. V. 298. P. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.004>
17. Qiu L., Zhou Z., Yu Y., Zhang H., Qian Y., Yang Y., Duo S. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 1457–73. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3675-7>
18. Zhu S., Liang S., Wang Y., Zhang X., Li F., Lin H., Zhang Z., Wang X. // Appl. Catal., B. 2016. V. 187. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.002>
19. Al-Anazi A., Bellahwel O.C.K., Kavitha C., Abu-Dahrieh J., Ibrahim A.A., Santhosh S., Abasaheed A.E., Fakeeha A.H., Al-Fatesh A.S. // Catalysts. 2024. V. 15. № 5. P. 316. <https://doi.org/10.3390/catal14050316>
20. Kang L., Xu B., Li P., Wang K., Chen J., Du H., Liu Q., Zhang L., Lian X. // Nanomaterials. 2025. V. 15. P. 366. <https://doi.org/10.3390/nano15050366>
21. Martin C., Tosi-Pellenq N., Patarin J., Coulomb J.P. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1774–1778. <https://doi.org/10.1021/la960755c>
22. Singh A.K., Yadav R., Sudarsan V., Kishore K., Upadhyayula S., Sakthivel A. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 8727–8734. <https://doi.org/10.1039/C3RA47298A>
23. Hu E., Derebe A.T., Almansoori A., Wang K. // Int. J. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 2. № 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.12720/ijmse.2.1.10-14>
24. Cho K., Kim S.K., Lee E.K., Kim J.-N. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. P. 5869–5877. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13838>
25. Hu E., Lai Z., Wang K. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 3286–3289. <https://doi.org/10.1021/je100093u>
26. Xiao T., An L., Wang H. // Appl. Catal., A. 1995. V. 130. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00107-7)
27. Basina G., AlShami D., Polychronopoulou K., Tzitzios V., Balasubramanian V., Dawaymeh F., Karanikolos G.N., Al Wahedi Y. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 353. P. 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>
28. Barthomeuf D. // Zeolites. 1994. V. 14. P. 394–401. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90164-3)
29. Danilina N., Castelanelli S.A., Troussard E., van Bokhoven J.A. // Catal. Today. 2011. V. 168. P. 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.042>

30. Ali D., Zeiger C.R., Azim M.M., Lein H.L., Mathisen K. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 306. P. 110364.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110364>
31. Ostrowski A., Jankowska A., Tabero A., Janiszewska E., Kowalak S. // Molecules. 2023. V. 28. P. 7312.
<https://doi.org/10.3390/molecules28217312>
32. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Saliev A.N., Yakovenko R.E., Prosochkina T.R., Fayzullina Z.R., Guskov V.Yu., Kutepov B.I., Agliullin M.R. // Gels. 2024. V. 10. P. 792.
<https://doi.org/10.3390/gels10120792>
33. Serebrennikov D., Vlasov M., Travkina O., Filippova N., Mescheryakova E., Kuvatova R., Sabirov D., Agliullin M.R. // Chim. Tech. Acta. 2025. V. 12. № 3. 12301. P. 8676.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2025.12.3.01>
34. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Dement'ev K.I., Agliullin M.R. // Petrol. Chem. 2024. V. 64. P. 1276–1285.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124080188>
35. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Travkina O.S., Kutepov B.I., Agliullin M.R. // Petrol. Chem. 2024. V. 64. P. 1122–1129.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124060197>
36. Agliullin M.R., Arzumanov S.S., Gerasimov E. Yu., Grigorieva N.G., Bikbaeva V.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 3096–3107.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00278K>
37. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. // Appl. Catal., A. 2012. V. 433–434. P. 135–145.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>
38. Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 351–395.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732>
39. Höchtel M., Jentys A., Vinek H. // J. Catal. 2000. V. 190. P. 419–332.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2761>

Dedicated to the jubilee of Usein M. Dzhemilev, Corresponding Member of the RAS

CRYSTALLIZATION OF THE SILICOALUMOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE SAPO-5 FROM REACTION GELS WITH DIFFERENT $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIOS AND ITS APPLICATION IN HYDROISOMERIZATION OF *n*-HEXADECANE

D. V. Serebrennikov^{a,*}, N. A. Filippova^a, A. I. Malunov^a, R. Z. Kuvatova^a,
O. S. Travkina^a, B. I. Kutepov^a, M. R. Agliullin^a

^a*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 450054 Ufa, Russian Federation*

^{*}*E-mail: d25c25@yandex.ru*

Microporous silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-5 are considered promising acidic catalysts for hydrocarbon conversion processes. However, their catalytic performance is hindered by diffusion limitations, which can be mitigated by reducing crystal size and fine-tuning the acidic properties. The effect of the initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the synthesis gel on the structural and acidic features of SAPO-5 was investigated using XPS, XRD, SEM, N_2 adsorption–desorption, NH_3 -TPD, and IR spectroscopy. An increase in silicon content was found to decrease crystal size and enhance the external surface area. The concentration of Brønsted acid sites reaches a maximum, suggesting limited Si incorporation into the framework. In the hydroisomerization of *n*-hexadecane, the highest catalytic activity and selectivity towards isoparaffins were observed for the SAPO-5 sample with the smallest crystals and the highest acidity. These findings demonstrate that the structural and acidic properties of SAPO-5 can be effectively controlled through adjustment of the synthesis gel composition.

Keywords: molecular sieves, silicoaluminophosphate SAPO-5, nanosized crystals, hydroisomerization of *n*-paraffins