

УДК 54-44; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-6.14>

<https://orcid.org/0000-0002-5407-6751>

<https://orcid.org/0000-0002-9560-6464>

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСТОЧНИКА АЛЮМИНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Г.К. ВАСИЛИНА^{1,2},
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник,
gulzira.vasilina@kaznu.edu.kz



А.К. АБДРАСИЛОВА^{1,2},
докторант,
младший научный сотрудник,
albina06.07@mail.ru

¹НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ,
Республика Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Толе би, 96а

²КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ,
Республика Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

В нефтеперерабатывающей промышленности Республики Казахстан в основном используют катализаторы на основе синтетических цеолитов. Однако, было обнаружено что катализаторы этого типа имеют ряд недостатков. Например, большинство из них имеют размеры пор в диапазоне микропор, что является причиной диффузионных ограничений. Решение этой проблемы может быть найдено путем создания катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата. Мезоструктурированные алюмосиликаты нашли широкое применение в качестве катализаторов для нефтехимических процессов благодаря высокой удельной поверхности, высокоупорядоченной структуре пор и узкому распределению пор по размерам и возможности регулирования размера их пор во время синтеза.

В статье представлен синтез мезопористых алюмосиликатов путем сополиконденсации тетраэтилортосиликата с различными источниками алюминия: вторичным бутаоксидом алюминия (MAS-1) и триизопропоксидом алюминия (MAS-2). Наличие мезопористой и упорядоченной структуры в синтезированных алюмосиликатах подтверждены данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, дифракции рентгеновских лучей и FT-IR. Кислотные данные были исследованы методом инфракрасной спектроскопии преобразования Фурье с диффузным отражением (DRIFT). Показано, что природа источ-

ника алюминия влияет как на удельную поверхность и пористость, так и на кислотные характеристики синтезированных мезопористых алюмосиликатов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мезопористый алюмосиликат, источник алюминия, пористость, темплат, кислотность мезопористого алюмосиликата.

АЛЮМИНИЙ КӨЗІ ТАБИҒАТЫНЫҢ МҰНАЙХИМИЯ ӨНЕРКӘСІБІ ҮШІН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ТАСЫМАЛДАУШЫСЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫНА ӘСЕРІ

Г.К. ВАСИЛИНА^{1,2}, химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер,
gulzira.vasilina@kaznu.edu.kz

А.К. АБДРАСИЛОВА^{1,2}, докторант, кіші ғылыми қызметкер, albina06.07@mail.ru

¹ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР
ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ,
Толе би көшесі, 96а, 050012, Алматы, Қазақстан

²ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
әл-Фараби даңғылы, 71, 050040, Алматы, Қазақстан

Қазақстан Республикасының мұнай өңдеу өнеркәсібінде негізінен синтетикалық цеолиттер негізіндегі катализаторлар пайдаланылады. Алайда, осы типтегі катализаторлардың бірқатар кемшіліктері бар екендігі анықталды. Мысалы, кеуектердің көпшілігінің өлшемдері микрокеукті диапазонда болғандықтан диффузиялық шектеулер болады. Бұл мәселенің шешімі мезокеукті алюмосиликат негізінде катализаторлар жасау арқылы табуға болады. Мезокеукті алюмосиликат жоғары меншікті бетінің, жоғары реттелген кеук құрылымының, кеуектердің мөлшері бойынша тар таралуының және синтез кезінде олардың кеуектерінің мөлшерін реттеу мүмкіндігінің арқасында мұнайхимия процестері үшін катализатор ретінде кеңінен қолданылды.

Мақалада тетраэтилортосиликат және алюминийдің әртүрлі көздері: екіншілік алюминий бутоксиді (MAS-1) және алюминий үшизопропоксиді (MAS-2) арқылы сополиконденсациялау әдісімен мезокеукті алюмосиликаттың синтезі келтірілген. Синтезделген алюмосиликаттарда мезокеукті және реттелген құрылымның болуы төмен температуралы азот адсорбциясы/десорбциясы, рентгендік дифракция және FT-IR әдістерімен расталған. Қышқыл деректері диффузиялық шағылысқан Фурье түрлендіруінің инфрақызыл спектроскопиясы (DRIFT) әдісімен зерттелді. Алюминий көзінің табиғаты синтезделген мезокеукті алюмосиликаттың меншікті беті мен кеуктілігіне, сондай-ақ, қышқылдық сипаттамаларына да әсер ететіні көрсетілген.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: мезокеукті алюмосиликат, алюминий көзі, кеуктілік, темплат, мезокеукті алюмосиликат қышқылдығы.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE ALUMINUM SOURCE ON THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE CARRIER OF CATALYTIC SYSTEMS FOR THE PETROCHEMICAL INDUSTRY

G.K. VASSILINA^{1,2}, Candidate of Chemical Sciences, leading researcher,
gulzira.vasilina@kaznu.edu.kz

A.K. ABDRASSILOVA^{1,2}, PhD student, junior researcher, albina06.07@mail.ru

¹SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE
FOR NEW CHEMICAL TECHNOLOGIES AND MATERIALS,
96a, Tole bi str., 050012, Almaty, Kazakhstan

²AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY,
71, al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Kazakhstan

In the oil refining industry of the Republic of Kazakhstan, catalysts based on synthetic zeolites are mainly used. However, it was found that catalysts of this type have a number of disadvantages. For example, most of them have pore sizes in the micropore range, which is the reason for diffusion limitations. The solution to this problem can be found by creating catalysts based on mesoporous aluminosilicate. Mesoporous aluminosilicates are widely used as catalysts for petrochemical processes due to their high specific surface area, highly ordered pore structure and narrow pore size distribution and the possibility of regulating the size of their pores during synthesis. Mesoporous aluminosilicates are widely used as catalysts for petrochemical processes due to their high specific surface area, highly ordered pore structure and narrow pore size distribution and the possibility of regulating the size of their pores during synthesis.

The article presents the synthesis of mesoporous aluminosilicates by copolycondensation of tetraethylortosilicate with various sources of aluminum: secondary aluminum butoxide (MAS-1) and aluminum triisopropoxide (MAS-2). The presence of a mesoporous and ordered structure in the synthesized aluminosilicates was confirmed by the data of low-temperature nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction and FT-IR. Acidic data were investigated by the method of infrared spectroscopy of the Fourier transform with diffuse reflection (DRIFT). It is shown that the nature of the aluminum source affects both the specific surface area and porosity, and the acidic characteristics of the synthesized mesoporous aluminosilicates.

KEY WORDS: mesoporous aluminosilicate, aluminum source, porosity, template, acidity of mesoporous aluminosilicate.

Введение. О синтезе каталитически активных мезопористых материалах, имеющих упорядоченную структуру, впервые было сообщено более 30 лет назад [1-3]. Упорядоченные мезопористые материалы с регулируемым размером пор привлекли большое внимание из-за их уникальной структуры с упорядоченной пористостью, большой площадью поверхности и объемом пор, а также потенциальным применением, в основном, в области катализа, биомедицины, адсорбции, сепарации, сенсоров и топливных элементов [4]. Например, мезопористые гексоганальные алюмосиликатные материалы – Al-MCM-41, имеют широкое применение в области катализа [5-8].

В зависимости от формы пор мезопористые материалы можно разделить на открытые и закрытые. Открытые поры непосредственно соединены с материалом снаружи и в основном применяются в области катализа. Закрытые поры изолируются снаружи широко используются в теплоизоляционных материалах [9, 10].

Одними из мезопористых материалов, которые вызывают большой интерес для изучения, являются мезопористые алюмосиликаты, т.к. они нашли широкое применение в качестве катализаторов для нефтехимических процессов. С помощью применения различных методов синтеза мезопористых алюмосиликатов, появляется возможность регулирования размера их пор и, как следствие, получения размера молекул больше, чем у цеолитов и других катализаторов [11-13].

В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность Республики Казахстан представлена процессами, которые подразумевают использование катализаторов на основе синтетических цеолитов. Однако, катализаторы этого типа имеют диффузионные ограничения при транспортировке крупных молекул, что приводит к снижению селективности процесса по полиразветвленным изоалканам. Авторы работы [14] сообщили, о высокой эффективности применения катализаторов на основе мезоструктурированных алюмосиликатов, позволяющих превратить высшие n-алканы, входящие в состав исходных дизельных фракций, в изомерные углеводороды разветвленного строения.

Мезопористые алюмосиликаты могут быть синтезированы с использованием темплатов и их дальнейшем удалении прокаливанием при 450-600 °С. Впервые синтезированных мезопористых материалах в качестве структурообразующих темплатов использовалась мицелла четвертичной аммониевой соли, которая продемонстрировала следующие преимущества катионных шаблонов: относительно большой и однородный размер пор, большое значение удельной поверхности, высокоупорядоченные структуры пор и очень узкое распределение пор по размерам [15]. Также, материалы, синтезированные на основе катионного гексадециламина, имеют самую высокую удельную площадь поверхности по сравнению с другими широко используемыми шаблонами, например, триблок-сополимерами полиэтилена и оксида полипропилена [16].

Кроме этого, выбор источника алюминия является одним из важных моментов в синтезе, который определяют структуру мезопористого алюмосиликата. Внедрение источников алюминия в структуру мезопористого кремнезема приводит к образованию кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Благодаря кислотным центрам полученный мезопористый материал может быть использован в качестве катализатора для гетерогенных процессов. Также, внедрение алюминия в каркас мезопористых материалов обеспечивает возможность использования регулярных пористых структур и наряду с этим проведение реакций с молекулами больших размеров за счет специально подобранной пористости, намного большей, чем у цеолитов [3].

Связи с вышеизложенным, в данной работе представлены результаты исследования влияния природы источников алюминия на физико-химические характеристики мезопористых алюмосиликатов.

Материалы и методы исследований. Мезопористые алюмосиликаты были синтезированы методом сополиконденсации тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и триизопропилата алюминия $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ (MAS-1) и вторичного буюксида алюминия $(\text{втор-BuO})_3\text{Al}$ (MAS-2) в щелочной среде. Гексадециламин был использован в качестве темплата для получения упорядоченной системы мезопор с узким распределением пор. Полученные мезопористые алюмосиликаты прокаливали в потоке воздуха в течение 3 часов при 550 °С.

Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К проводили с помощью оборудования Micromeritics TriStar 3000 (США). Удельные площади поверхности были рассчитаны по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ). Относительные давления использовались в диапазоне 0,05–0,20. Общая пористость определялась при относительном парциальном давлении $P/P_0=0,98$. Распределения пор по размерам

были получены методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВН) с использованием уравнения Харкинса–Джуры, примененного к адсорбционной ветви.

Упорядоченность пористой структуры синтезированных мезопористых материалов была исследована с помощью рентгеновской дифракции (XRD) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ на дифрактометре Philips X'pert MPD (Нидерланды). Данные рентгеновской дифракции регистрировались в диапазоне $10\text{--}90^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и временем счета 10 с.

Для оценки кислотности мезопористых алюмосиликатов использовали метод инфракрасной спектроскопии преобразования Фурье с диффузным отражением (DRIFT) на установке FTIR-спектрометра Perkin Elmer Spectrum One.

ИК-спектр синтезированных образцов определены на ИК-спектрометре Nicolet iS50 FTIR, оснащенный детектором МСТ/В. Все спектры были записаны с разрешением 4 см^{-1} .

Результаты и обсуждение. Схема получения мезопористых алюмосиликатов из разных источников алюминия представлено на *рисунке 1*. Более подробное описание синтеза представлено в следующей работе [17].

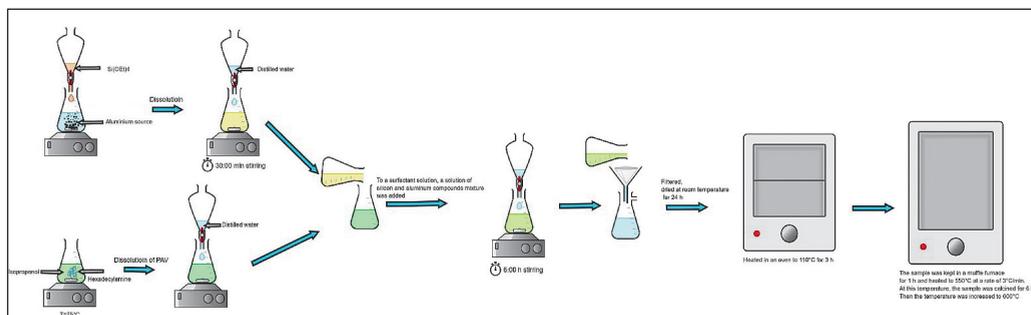


Рисунок 1 – Схема синтеза мезопористого алюмосиликата с разными источниками алюминия

Результаты обработки экспериментальных данных пористости и удельной поверхности мезопористого алюмосиликата с и без удаления темплата представлены на *рисунках 2-3* и в *таблице 1*.

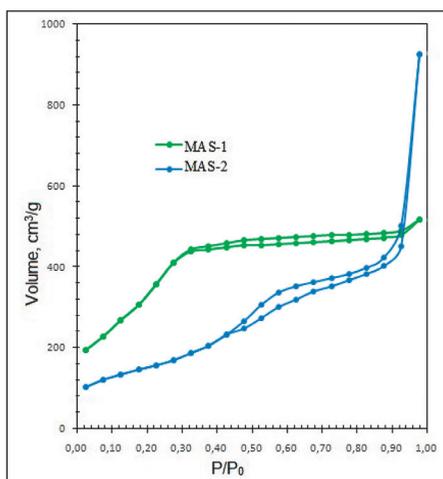


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на прокаленных MAS-1 и MAS-2

На *рисунке 2* показаны изотермы адсорбции-десорбции азота прокаленных мезопористых алюмосиликатов MAS-1 и MAS-2. Согласно классификации ИЮПАК, полученные изотермы относятся к IV типу по классификации БЭТ [18]. Наличие петли гистерезиса при относительных давлениях, превышающих $P/P_0=0,4$ характерно для мезопористых материалов [19]. Однако они отличаются по типу петли гистерезиса. Если на изотерме образца MAS-1 петля гистерезиса относится к H1 типу, свидетельствующая об узком распределении пор по размерам и упорядоченной структуре, то на изотерме образца MAS-2 – H4, свидетельствующая об узких щелевидных порах [20].

Также синтезированные материалы резко отличаются и по удельной поверхности, среднему диаметру и объему пор (*таблица 1*). Обнаруживаемый, после прокаливания, рост указанных величин, синтезированных образцов связан с особенностями его текстуры – наличием высокого объема и высокой однородности мезопор, увеличивающих доступ молекул азота во внешние открытые поры образца.

Таблица 1 – Физические свойства образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
MAS-1 (не прокаленный)	64,6	0,094	2,431
MAS-1 (прокаленный)	1170,0	0,875	2,188
MAS-2 (не прокаленный)	291,8	0,4158	1,933
MAS-2 (прокаленный)	511,0	1,469	3,82

Согласно данным, приведенным на *рисунке 3*, кривые распределения пор по размерам не прокаленных образцов MAS-1 и MAS-2 характеризуются меньшими дифференциальными объемами пор и удельной поверхностью. Следует отметить, что на кривых распределения пор по размерам не прокаленных образцов MAS-1 и MAS-2 проявляются би- и тримодальные распределения, соответственно, с невысоким пиком и преобладающим диаметром мезопор $\approx 2-5$ нм, а также размытым пиком шириной $\approx 4-30$ нм. По сравнению с видом кривых распределения пор по эффективным диаметрам не прокаленных образцов, у прокаленных при 500 °C образцов, обнаруживается мономодальное распределение мезопор с небольшим пиком и преобладающим диаметром при 3,5-4,2 нм. Появление тонкого пика на кривой распределения говорит об узком распределении пор по размерам. Средний размер пор для всех четырех образцов обусловлен присутствием в небольшом количестве макропор.

Для подтверждения мезопористости и упорядоченности пористой структуры синтезированных материалов был использован метод рентгеновского рассеяния. Рентгенограммы малоуглового рассеяния мезопористых образцов на примере MAS-2 представлены на *рисунках 4 и 5*.

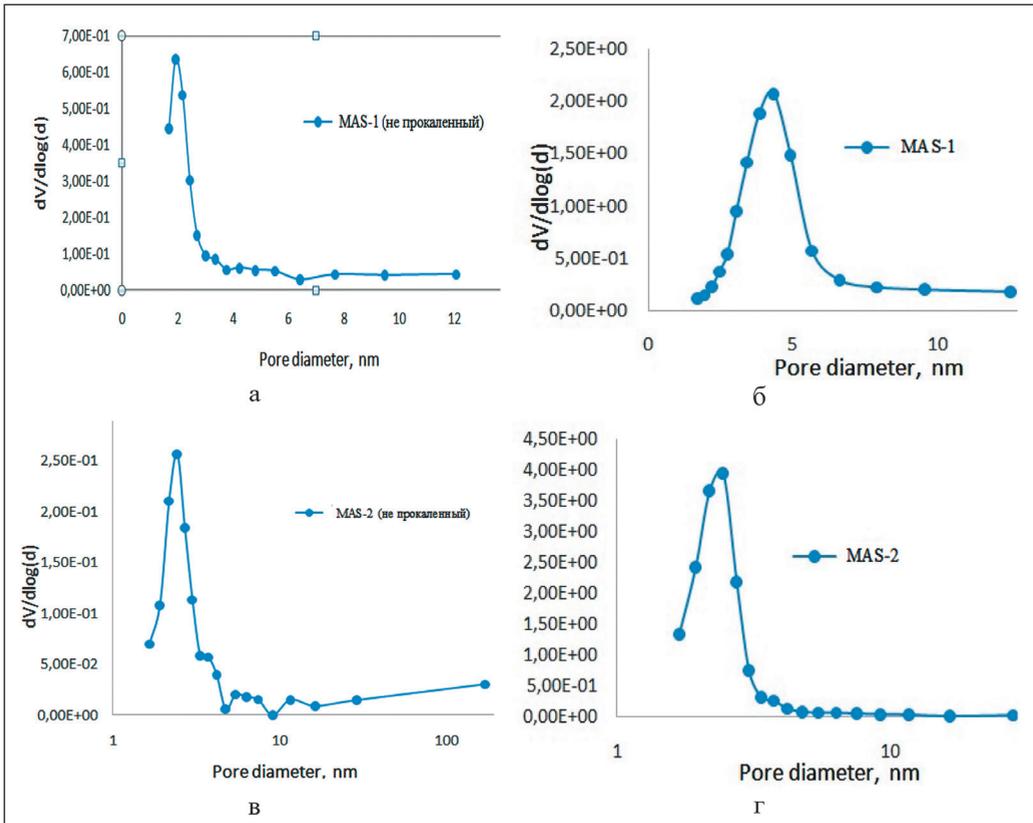


Рисунок 3 – Распределение пор по размерам не прокаленных (а и в) и прокаленных (б, г) образцов MAS-1 и MAS-2

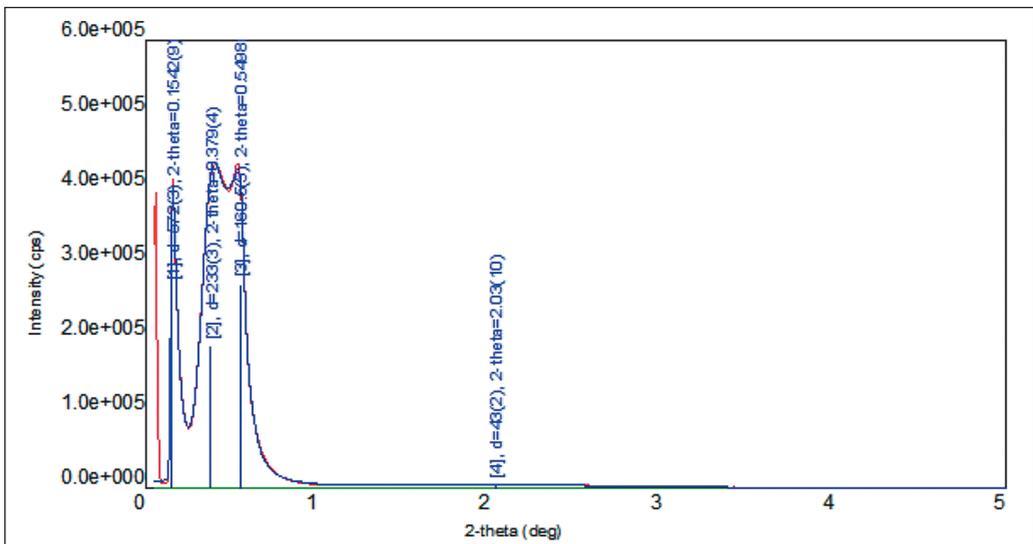


Рисунок 4 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния не прокаленного мезопористого алюмосиликата MAS-2

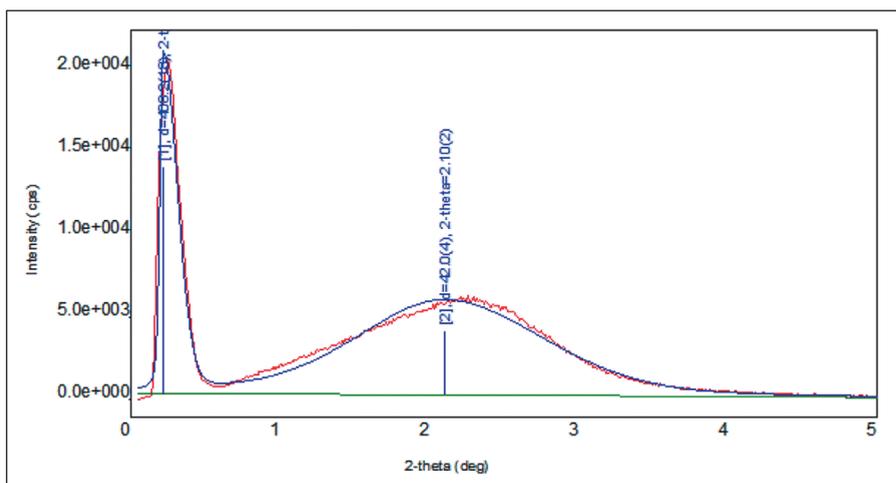


Рисунок 5 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния прокаленного мезопористого алюмосиликата MAS-2

Согласно данным *рисунка 4*, малоугловая рентгеновская картина для не прокаленного мезопористого алюмосиликата MAS-2 показывает три хорошо разрешенных пика, которые индексируются как (100), (110) и (200) отражения, связанные с гексагональной симметрией $rbmm$. Один дополнительный слабый пик в диапазоне 2θ от 1° до $2,5^\circ$ соответствует отражению рассеяния (220), указывая на то, что прокаленный мезопористый алюмосиликат MAS-2 обладает высокой степенью гексагональной мезоскопической организации. После прокаливания на воздухе при 500°C в течение 6 часов, рентгенограмма (*рисунок 5*) показывает, что морфология сохраняется, хотя пики появляются при несколько больших значениях 2θ . Два рентгеновских пиков все еще наблюдаются, подтверждая, что гексагональный MAS-2 термически устойчив.

Таким образом, присутствие выраженного пика в области значений углов 2θ $2,1^\circ$ свидетельствует о наличии мезопористой структуры. Для образца MAS-2 пик интенсивности находится в области $2,1^\circ$, что при длине волны используемого излучения соответствует межплоскостному расстоянию 4,2 нм.

Для определения относительной прочности кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности мезопористых алюмосиликатов был проведен анализ ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием диффузного отражения (DRIFT) адсорбированных образцов пиридина. DRIFT спектры адсорбированного пиридина на мезопористых алюмосиликатах представлены на *рисунках 6 и 7*.

Из данных *рисунков 6 и 7* видно, что на изученных образцах фиксируются полосы поглощения при 1445 , 1490 и 1595 см^{-1} . Наблюдаемые полосы при 1445 , 1595 и 1635 см^{-1} в спектрах объясняются наличием связанного водородом пиридина, адсорбированного на центрах кислот Льюиса [21, 22]. Полоса, наблюдаемая примерно на 1490 см^{-1} , обусловлена адсорбцией пиридина, как на центрах Льюиса, так и на центрах кислоты Бренстеда. Следует отметить, что появление полосы поглощения в области 1640 см^{-1} на спектре образца MAS-1 свидетельствует о наличии кислотных центров Бренстеда.

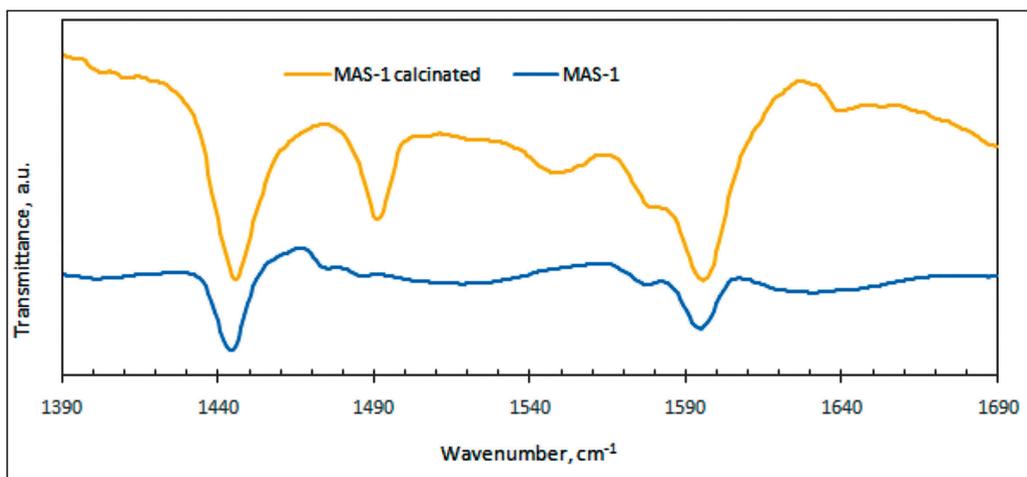


Рисунок 6 – ИК-спектры с Фурье-преобразованием диффузного отражения (DRIFT) мезопористых алюмосиликатов MAS-1

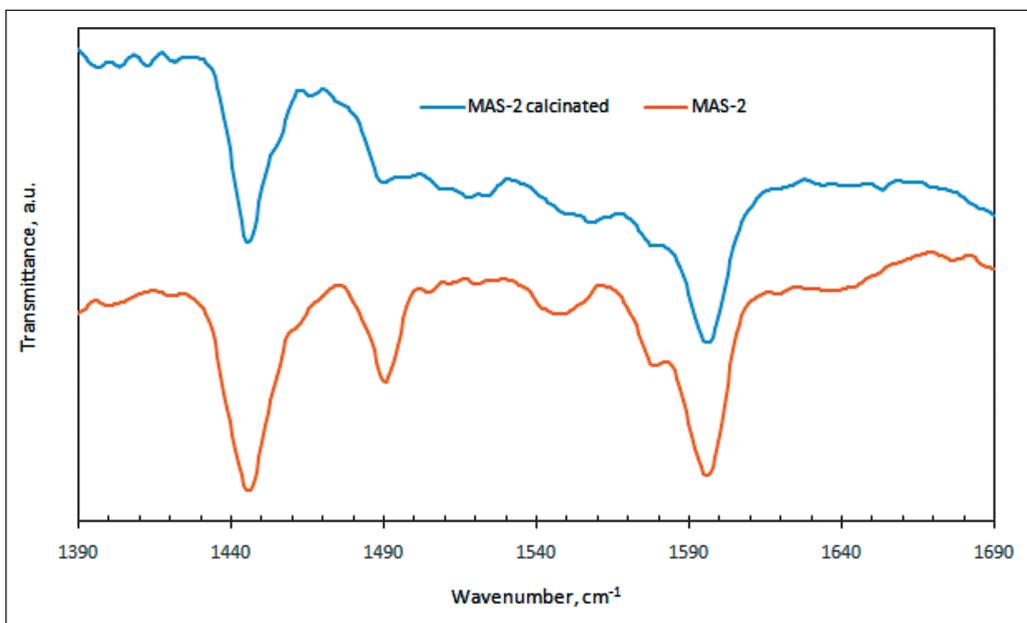


Рисунок 7 – ИК-спектры с Фурье-преобразованием диффузного отражения (DRIFT) мезопористых алюмосиликатов MAS-2

Для исследования сохранения кристаллического упорядочения в синтезированных мезопористых алюмосиликатах была использована ИК-спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) дополняет дифракцию рентгеновских лучей в поисках изменений кристалличности путем сравнения пиковых интенсивностей в диапазоне от 1300 до 300 cm^{-1} [23]. Эти полосы сгруппированы в два типа колебаний тетраэдрических звеньев TO_4 (где T = Al или Si): колебания, связанные с связями между тетраэдрами TO_4 , которые поэтому чувстви-

тельны к структурным изменениям и колебания тетраэдров TO_4 , нечувствительные к структурным изменениям.

ИК- спектры синтезированных образцов в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ представлены на *рисунках 8 и 9*.

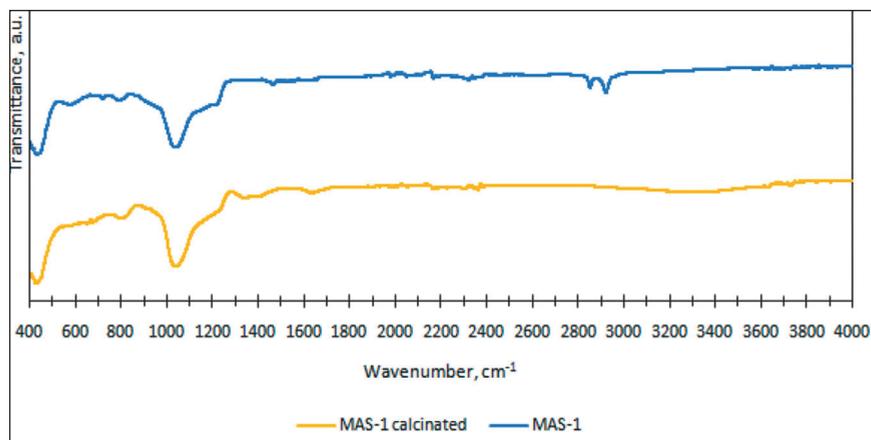


Рисунок 8 – FT-IR-спектры синтезированных образцов MAS-1 (прокаленный и не прокаленный)

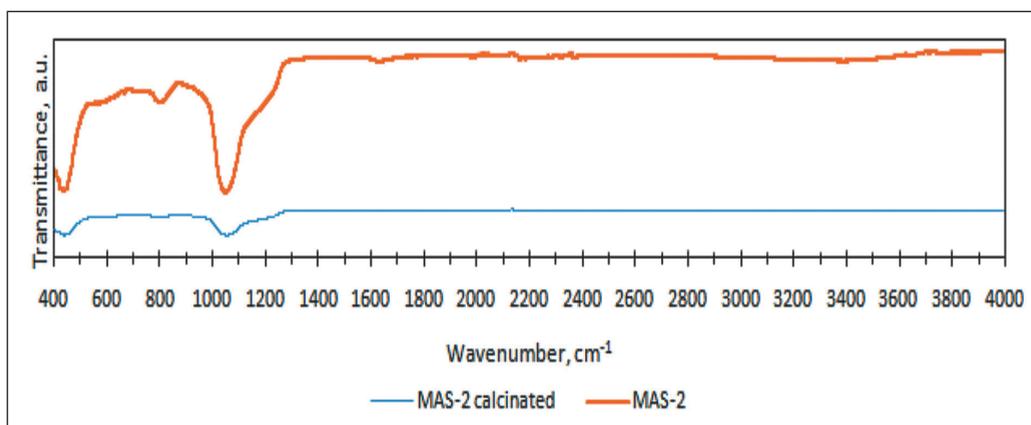


Рисунок 9 – FT-IR-спектры синтезированных образцов MAS-2 (прокаленный и не прокаленный)

Согласно данным *рисунков 8 и 9* появление полосы 1059 см^{-1} может быть отнесено к асимметричным колебаниям растяжения Si-O и Al-O внутри тетраэдров, в то время как полоса в областях 750 и 800 см^{-1} в спектрах изученных материалов указывает на кристаллическое упорядочение [24], т.е., по-видимому, обусловлена это внутренней вибрацией тетраэдров TO_4 , содержащих Al и Si. Полоса поглощения при 450 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям SiO_4 . Следует отметить, что характерная для идентификации кристаллических алюмосиликатов полоса 572 см^{-1} средней интенсивности, относящаяся колебаниям чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , входящих в решетку алюмосиликатного каркаса, отсутствует в спектрах синтезированных алюмосиликатных образцов. Возможно, это связано с увеличенным по сравнению с полученными алюмосиликатами содержанием кремния в алюмосиликате. Известно,

что с уменьшением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ интенсивность этой полосы снижается, и она смещается в высокочастотную область [25]. Колебания, полученные при 1620 см^{-1} , можно отнести к молекулярной воде, адсорбированной на поверхности оксида [26].

Выводы. Были синтезированы упорядоченные мезопористые алюмосиликаты MAS-1 и MAS-2 с использованием различных источников алюминия.

Мезопористые алюмосиликаты синтезированные на основе вторичного бурооксида алюминия обладают меньшей удельной поверхностью по сравнению с образцом синтезированным на основе триизопрпилата алюминия, но, с большими значениями объема и среднего диаметра пор.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа. Наличие мезопористой и упорядоченной структуры в синтезированных алюмосиликатах подтверждены данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, дифракции рентгеновских лучей и FT-IR.

По данным DRIFT-анализа, показано, что на поверхности синтезированных материалов MAS-2 в основном присутствуют кислотные центры Льюиса, тогда как образец MAS-1 характеризуется с более сильными кислотными центрами. 

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08052032).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubenov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 230. – P. 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.007>
- 2 Martin-Aranda R.M., Cejka J. Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves // Topics in Catalysis. – 2010. – V. 53. – N. 3. – P. 141-153. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9419-6>
- 3 Garrone E., Fajula F. Acidity and basicity of ordered silica-based mesoporous materials // Molecular Sieves. – 2008. – V. 6. – P. 213-267. https://doi.org/10.1007/3829_2007_015
- 4 Wu Sh., Huang J., Wu T., Song K., Wang H., Xing L., Xu H, Xu L., Guan J., Kan Q. Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for tert-butylation of phenol // Chinese Journal Catalysis. – 2006. – V. 27. – N. 1. – P. 9-14. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60004-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60004-1)
- 5 Sun C., Zhang F., Wang A., Li S., Cheng F. Direct synthesis of mesoporous aluminosilicate using natural clay from low-grade potash ores of a salt lake in Qinghai, China, and its use in octadecylamine adsorption // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 108, n. 1. – P. 123-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.007>
- 6 On D.T., Kaliaguine S. Large-pore mesoporous materials with semi-crystalline zeolitic frameworks // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 40, n. 17. – P. 3248-3251. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010903\)40:17<3248::AID-ANIE3248>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010903)40:17<3248::AID-ANIE3248>3.0.CO;2-M)
- 7 Verhoef M.J., Kooyman P.J., Van W.J.C., Rigutto M.S., Peters J.A., Van B.H. Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: Formation of nanosized MFI type crystallites // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13, n. 2. – P. 683-687. <https://doi.org/10.1021/cm001127q>

- 8 Dongyuan Zh., Cong N., Yaming Zh., Shijing X., Limin H., Quanzhi L. Comparison of disordered mesoporous aluminosilicates with highly ordered Al-MCM-41 on stability, acidity and catalytic activity // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 68, n. 1. – P. 11-20. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00318-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00318-2)
- 9 Yuli W., Wu Y., Zhiwang Y. An excellent universal catalyst support-mesoporous silica: Preparation, modification and applications in energy-related reactions // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47, n. 16. – P. 9537-9565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.048>
- 10 Nabanita P., Asim B. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2013. – Vol. 189. – P. 21-41. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.12.002>
- 11 Linssen T., Cool P., Vansant E.F., Aldea S., Poncelet G. Octane hydroisomerization over hexagonal mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite // *Journal of Porous Materials* – 2005. – Vol. 12, n. 1. – P. 35-40. <https://doi.org/10.1007/s10934-005-5231-2>
- 12 Park K-C., Ihm S-K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization // *Applied Catalysis A*. – 2000. – Vol. 203, n. 2. – P. 201-209. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00490-7)
- 13 Chen C.Y., Ouyang X., Zones S.I., Banach S.A., Elomari S.A., Davis T.M., Ojo A.F. Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 164. – P. 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.003>
- 14 Tuktin B.T., Tenizbaeva A.S., Samshat N.A., Abilmagzhanov A.Z., Shapovalov A.A. Hydroprocessing of dizel oil fractions on modified alumina catalysts // *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*. – 2019. – Vol. 3, n. 1. – P. 56-62. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1590403>
- 15 Wu X.W., Ma H.W., Li J.H., Zhang J., Li Z.H. The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury(II) // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 315, n. 2. – P. 555-561. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.074>
- 16 Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Baranova S.V., Kulikov A.B., Ostroumova V.A., Shirokopoyas S.I., Lysenko S.V. Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52. – P. 228-232. <https://doi.org/10.1134/S0965544112040020>
- 17 Vassilina G.K., Abdildina K.M., Abdrassilova A.K., Vassilina T.K., Zakirov Zh.Y. The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion // *Open Chemistry*. – 2022. – Vol. 20, n. 1. – P. 171-179. <https://doi.org/10.1515/chem-2022-0134>
- 18 Matthias Th., Katsumi K., Alexander V.N, James P.O., Francisco R.R., Jean R., Kenneth S.W.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 85, n. 9. – P. 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- 19 Kresten E., Marina K., Soren K.K., Kake Zh., Claus H.Ch. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – Vol. 101, n. 9. – P. 214-223. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- 20 Sing K.S W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57, n. 4. – P. 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

- 21 Aguado J., Escola J.M., Castro M.C., Paredes B. Metathesis of 1-hexene over rhenium oxide supported on ordered mesoporous aluminas: comparison with $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 284, n. 2. – P. 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.017>
- 22 Chakraborty B., Viswanathan B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 49, n. 2. – P. 253-260. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00431-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00431-3)
- 23 Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1989. – Vol. 44, n. 2. – P. 147-154. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440206>
- 24 Fioravanti I.L. FTIR Study of the Relation, between Extra-framework Aluminum Species and the Adsorbed Molecular Water, and its Effect on the Acidity in ZSM-5 Steamed // *Zeolite Materials Research*. – 2013. – Vol. 16, n 4. – P. 792-802. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000044>
- 25 Rabo J.A. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Washington DC: American Chemical Society, 1976. – 506 p.
- 26 Cordoba G., Arroyo R., Fierro J.L.G., Viniegra M. Study of Xerogel – Glass Transition of CuO/SiO_2 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 123, n. 1. – P. 93-99. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0156>