

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай,
катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

6 (444)

NOVEMBER – DECEMBER 2020

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі
М.Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Башов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Рахимов К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Тулеуов Б.И. проф., академик (Қазақстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Қазақстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Шайхутдинов Е.М. проф., академик (Қазақстан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.).

Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № KZ66VPY00025419 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *химия және жаңа материалдар технологиясы саласындағы басым ғылыми зерттеулерді жариялау.*

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК
М.Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Мангашян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Рахимов К.Д. проф., академик (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Тулеев Б.И. проф., академик (Казахстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Казахстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Шайхутдинов Е.М. проф., академик (Казахстан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *публикация приоритетных научных исследований в области химии и технологий новых материалов.*

Периодичность: 6 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M.Zh. Zhurinov

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Teltaev B.B. prof., akademik (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Tuleuov B.I. prof., akademik (Kazakhstan)
Fazylov S.D. prof., akademik (Kazakhstan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Shaihutdinov E.M. prof., akademik (Kazakhstan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *publication of priority research in the field of chemistry and technology of new materials*

Periodicity: 6 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.94>

Volume 6, Number 444 (2020), 22 – 29

UDC 665.64.097.3

MRNTI 61.51.17, 61.51.19

**K.M. Umbetkaliyeva^{1,2}, G.K. Vassilina^{1,2}, A.K. Abdrassilova¹, A.R. Khaiyrgeldinova²,
T.K. Vassilina^{2,3}, Zh.Y. Zakirov¹, M.Kh. Taliyeva², A.K. Kaldybayeva²**

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²SRIfor New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kamilla.u.m21@mail.ru, v_gulzira@mail.ru, albina06.07@mail.ru, asylytas_2008@mail.ru,
v_tursunai@mail.ru, abuzhassulan@gmail.com, taliyevamadina@gmail.com, kaldybayeva.assylyai@gmail.com

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MESOPOROUS ALUMINOSILICATES

Abstract. In the article, the synthesis of mesoporous aluminosilicates was carried out according to the developed methods, in which tetraethylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ was used as a source of silicon, secondary aluminum butoxide $(\text{sec-BuO})_3\text{Al}$ and aluminum triisopropoxide $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ were used as aluminum's sources. The synthesis of mesostructured aluminosilicate is based on the method of copolycondensation of silicon and aluminum sources in the presence of alcohol. Hexadecylamine (HDA, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$) was used as a template for the formation of a porous structure. The physicochemical characteristics of the synthesized structured mesoporous aluminosilicates have been studied. It was found that the synthesized materials MAS-1 and MAS-2 possess high specific surface area from 511 to 1170.0 m^2/g . The presence of a mesoporous and ordered structure in the synthesized aluminosilicates is confirmed by the data of low-temperature nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction and FT-IR. To determine the relative strength of Brønsted and Lewis acid sites on the surface of mesoporous aluminosilicates, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) of adsorbed pyridine samples was carried out. DRIFT analysis data demonstrated a majority of Lewis acid sites on the surface of the synthesized materials. We are currently studying the possibility of applying these materials as acidic components of bifunctional catalysts for petrochemical processes.

Key words: Mesoporous aluminosilicates, template, bifunctional catalysts, porosity, Lewis and Brønsted acid sites.

Introduction. More than 20 years ago, the synthesis of catalytically effective ordered mesoporous materials was reported for the first time [1-5]. Ordered mesoporous materials with adjustable pore sizes in the range of 2-50 nm have attracted much attention due to their unique structure with ordered porosity, large surface area and volume of pores, as well as potential applications, mainly in the field of catalysis, adsorption, separation, sensors and fuel cells [6]. Mesoporous aluminosilicates are one of the mesoporous materials that are of great interest for study, since they have become widely used as catalysts for the conversion process of n-alkanes into their branched isomers. Mesoporous aluminosilicates contribute to the high selectivity of the isomerization process (> 90%) at medium degrees of conversion (60-75 %), and also through the use of various methods of their synthesis, it becomes possible to regulate the size of their pores and, as a consequence, to obtain the size of molecules larger than in zeolites and other catalysts [7-10].

Mesoporous aluminosilicates can be synthesized using various "bottom-up" and "top-down" technologies such as co-precipitation, graft copolymerization, and precipitation using a silicon source and an aluminum source [11].

Mesoporous aluminosilicates form three different phases: a hexagonal phase, a cubic phase, and an unstable lamellar phase. Among them, mesoporous aluminosilicates with a cubic phase are widespread, while the other two are of limited use in catalysis [12, 13]. The synthesis of mesoporous aluminosilicates is based on the use of templates and their further removal by calcining at 450-600 °C. The use of nonionic surfactants as templates is of greatest interest for petrochemistry and oil refining. Materials synthesized on the basis of hexadecylamine possess the highest specific surface area (up to 1030 m²/g) compared with other widely used templates, for example, triblock copolymers of polyethylene and polypropylene oxide (only up to 750 m²/g) [14]. Another important issue in the synthesis of mesostructured aluminosilicates is the silicon to aluminum ratio (Si/Al). Karakhanov et al. [15] found that the most optimal ratio Si/Al = 10. Thus, mesoporous aluminosilicates with a high aluminum content possess higher specific surface area of 1030 m²/g in comparison with samples with a Si/Al ratio = 20, 40 (673, 963 m²/g, respectively), and also provide higher selectivity of n-dodecane hydroisomerization.

In this work, we present the results of a study of the effect of the mesoporous aluminosilicates' synthesis method on their physicochemical characteristics.

Experimental part. Samples of mesoporous aluminosilicates for the synthesis of which hexadecylamine was used as a structure-forming template were prepared by the authors. The synthesis of mesostructured aluminosilicate was based on the method of copolycondensation of tetraethylorthosilicate Si(OC₂H₅)₄ and secondary aluminum butoxide (sec-BuO)₃Al/aluminum triisopropoxide Al(i-OPr)₃ in the presence of alcohol. For this, the sources of aluminum were dissolved in alcohol. Then a solution of tetraethylorthosilicate was added dropwise to them under intensive stirring. In parallel, while heating a solution of hexadecylamine with alcohol was prepared. After complete dissolution of the template, distilled water was added to the solution. A solution of silicon and aluminum compounds mixture was added portionwise to the resulting viscous homogeneous mass containing the template solution. Further, after adding water dropwise and with stirring for 10 minutes, the resulting mixture was stirred for 6 hours at room temperature. Then it was kept without stirring at room temperature for a day. Next, the precipitate was filtered on a Buchner funnel, dried at room temperature for 24 hours, and then slowly heated in an oven to 110 °C during 3 hours. The resulting solid-phase substance was placed in a tubular furnace and heated to 600 °C at a heating rate of 1 °C/min, after which the sample was calcined at this temperature for 6 hours in an oxygen flow.

The porous structure of the synthesized samples and the values of the BET surface area were studied using the standard nitrogen adsorption/desorption method on a Quanta Chrome Autosorb-6 sorptometer.

The ordering of the porous structure of the synthesized materials was analyzed using the method of small-angle X-ray scattering. X-ray diffraction patterns were recorded on a Rigaku D/MAX 2200 diffractometer with a Cu K radiation source.

Determination of Lewis/Brønsted acid sites in the synthesized catalysts was carried out using experiments of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) of adsorbed pyridine using a PerkinElmer Spectrum One FTIR-spectrometer. Before these tests, the samples were pretreated at 110 °C to remove water adsorbed on acid sites. After adsorption of pyridine, the samples were dried at 40 °C before DRIFT analysis. The background spectrum was recorded using KBr. The spectra obtained after pyridine desorption were subtracted from those measured before pyridine adsorption (fresh samples) in order to determine the bands relative to the Lewis and Brønsted acid sites.

The IR spectrum of the samples was obtained on a Thermo Nicolet 8700 FT-IR spectrometer with a spectral resolution of 4 cm⁻¹.

Results and discussion. The nitrogen adsorption/desorption isotherms in both studied samples belong to type IV according to the classification of Brunauer, Emmett and Teller; the presence of a hysteresis loop in them is correlated with capillary condensation occurring in the mesopores. However, they differ in the type of hysteresis loop (figure 1). If on the isotherm of the MAS-1 sample the hysteresis loop belongs to the H1 type, indicating a narrow pore size distribution and ordered structure, then on the isotherm of the MAS-2 sample - to H4 type and indicates narrow slit-shaped pores [16]. The synthesized materials also sharply differ in specific surface area (MAS-1 – 511 m²/g, MAS-2 – 1170.0 m²/g), the average pore diameter and pore volume vary from 3.82 nm to 2.19 nm and 1.47 cm³/g to 0.875 cm³/g (table 1). According to the data shown in figure 2, for both samples the maximum on the pore size distribution curve is observed at 3.5-4.2 nm. The average pore size for all three samples is due to the presence of a small minority of macropores.

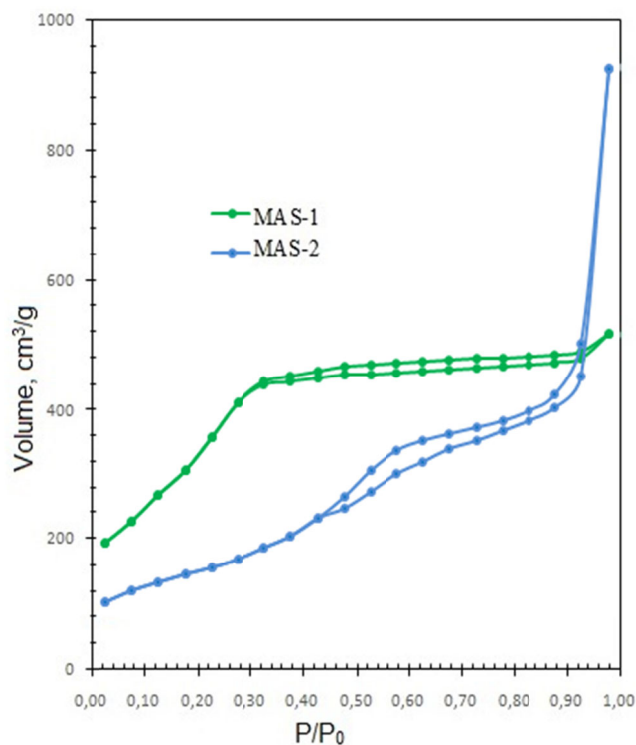


Figure 1 – Nitrogen adsorption/desorption isotherms on MAS-1 and MAS-2 samples

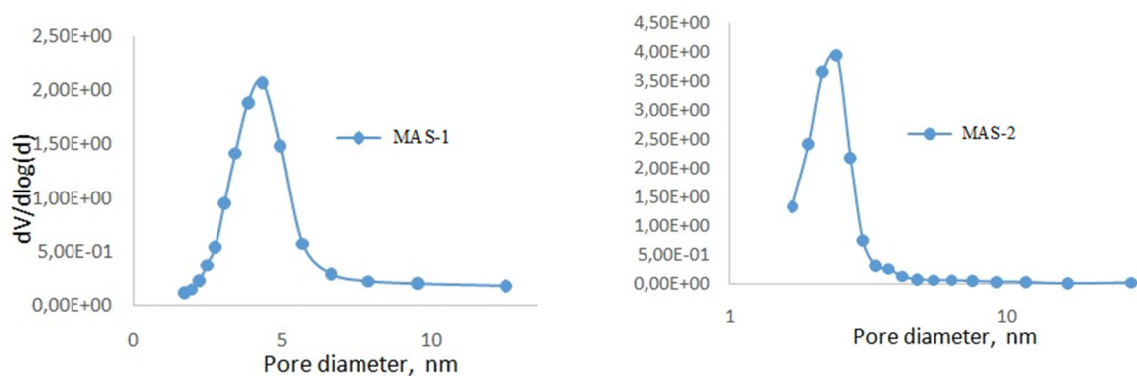


Figure 2 – Pore size distribution for MAS-1 and MAS-2 samples

Table 1 – Physical properties of samples

Sample	Specific surface area, m ² /g	Volume of pores, cm ³ /g	Average pore diameter, nm
MAS-1	511.0	1.469	3.82
MAS-2	1170.0	0.875	2.188

To confirm the mesoporosity and orderliness of the porous structure of the synthesized materials, the X-ray scattering method was used.

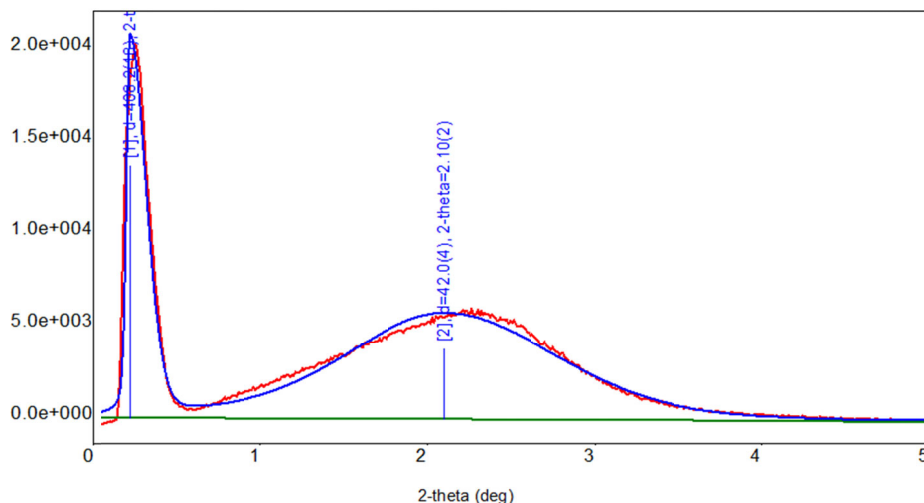


Figure 3 – Small-angle X-ray diffraction pattern of mesoporous aluminosilicate MAS-1

Figure 3 shows an X-ray diffraction pattern of small-angle scattering of a mesoporous sample MAS-1, according to which the presence of a pronounced peak in the 2.1° 2θ angular range indicates the presence of a mesoporous structure. For the MAS-1 sample, the intensity peak is in the 2.1° range, which at the wavelength of the radiation used corresponds to an interplanar distance of 4.2 nm.

DRIFT spectroscopy of adsorbed pyridine samples was performed in order to determine the relative strength of Brønsted and Lewis acid sites on the surface of mesoporous aluminosilicates (figure 4).

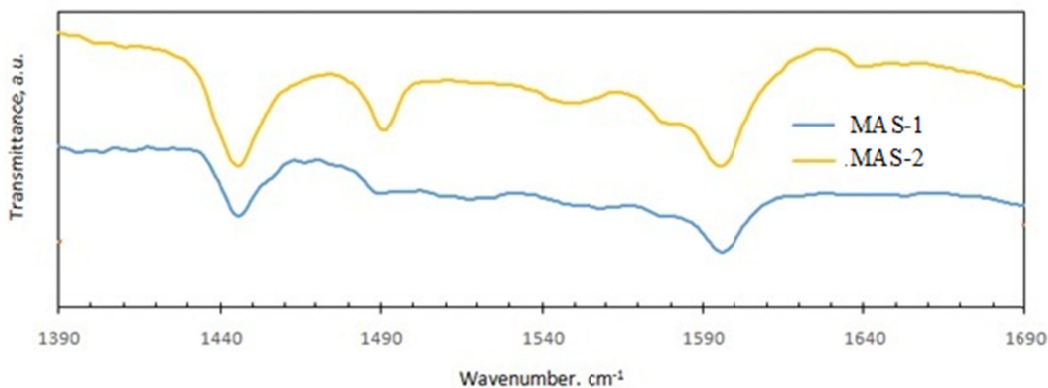


Figure 4 – Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra of mesoporous aluminosilicates

The studied samples show absorption bands at 1445, 1490 and 1595 cm^{-1} . The observed bands at 1445 and 1595 cm^{-1} in the spectra are explained by the presence of hydrogen-bonded pyridine adsorbed on the centers of Lewis acids [17, 18]. The band observed at about 1490 cm^{-1} is due to the adsorption of pyridine, both at the Lewis centers and at the Brønsted acid sites. It should be noted that the appearance of an absorption band at 1640 cm^{-1} in the spectrum of the MAS-2 sample indicates the presence of Brønsted acid sites.

FT-IR spectroscopy was used to study the retention of crystalline ordering in the synthesized mesoporous aluminosilicates. FT-IR spectra of synthesized samples in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ are shown in figure 5. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) complements X-ray diffraction in the search for modifications in crystallinity by comparing peak intensities in the range from 400 to 1300 cm^{-1} [19]. These bands are grouped into two types of vibrations of TO_4 tetrahedral units (where $\text{T} = \text{Al}$ or Si): vibrations associated with connections between TO_4 tetrahedra, which are therefore sensitive to structural modifications, and vibrations of TO_4 tetrahedra, insensitive to structural modifications..

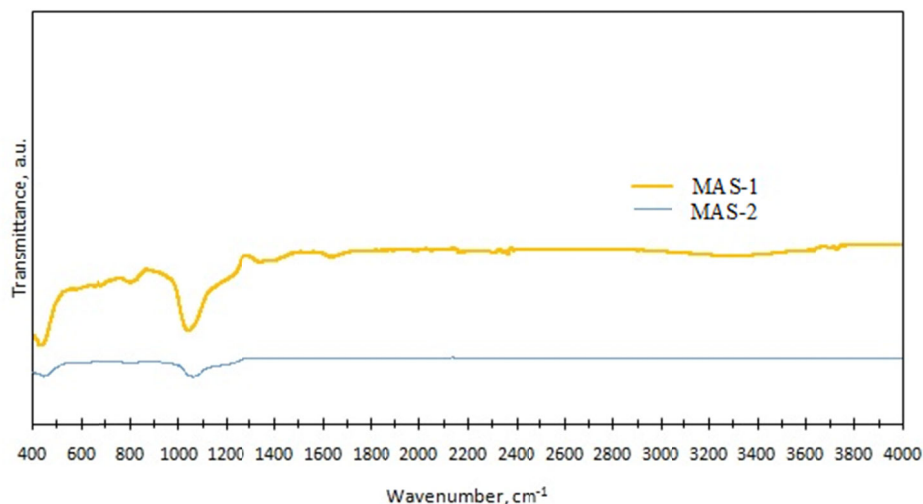


Figure 5 – FT-IR-spectra of synthesized samples

According to the data in Figure 5, the appearance of the 1059 cm^{-1} band can be attributed to asymmetric stretching vibrations of Si–O and Al–O, while the 800 cm^{-1} band in the spectra of the studied materials indicates crystalline ordering [20], i.e., apparently, this is due to the internal vibration of TO_4 tetrahedra containing Al and Si. The absorption band at 450 cm^{-1} corresponds to the deformation vibrations of SiO_4 .

Thus, the ordered mesoporous aluminosilicates MAS-1 and MAS-2 were synthesized using various sources of aluminum. The synthesized samples were examined using various physicochemical methods of analysis. The presence of a mesoporous and ordered structure in the synthesized aluminosilicates is confirmed by the data of low-temperature nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction and FT-IR. According to the DRIFT analysis data, it was shown that the surface of the synthesized materials mainly contains Lewis acid sites. We are currently studying the possibility of using these materials as acidic components of bifunctional catalysts for petrochemical processes.

The source of research funding: The work was financed by a grant for young scientists for the implementation of scientific research on scientific and technical projects: No. AP08052032 "Development of technology for the production of new catalysts based on mesoporous aluminosilicates for the production of diesel fuel with improved low-temperature properties".

К.М. Умбеткалиева^{1,2}, Г.К. Василина^{1,2}, А.К. Абдрасилова¹, А.Р. Хайыргельдинова²,
Т.К. Василина^{2,3}, Ж.Е. Закиров¹, М.Х. Талиева², А.К. Қалдыбаева²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ҒЗИ, Алматы, Қазақстан;

³Қазақ ұлттық аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан

МЕЗОКЕУЕКТІ АЛЮМОСИЛИКАТТАР СИНТЕЗІ МЕН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

Аннотация. Мақалада мезокеуекті алюмосиликаттарды синтездеу әдісінің физика-химиялық сипаттамасына әсерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. Мезокеуекті алюмосиликаттар дайындалып, синтезіне гексадециламин құрылымдық темплат ретінде пайдаланылды. Мезоқұрылымды алюмосиликат синтезі спирт қосылатын тетраэтилортосиликат $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ және екіншілік алюминий бутоксид (екіншілік-BuO)₃Al/алюминий триизопропилатAl(i-OPr)₃ сополиконденсация әдісіне негізделген. Ол үшін алюминий көзі спиртте ерітіліп, қарқынды араластыру барысында тетраэтилортосиликат ерітіндісі тамшылатылып қосылды. Сонымен қатар, қыздыру арқылы гексадециламиннің спиртпен ерітіндісі дайындалды. Темплат ерітіндісі қосылып алынған қою, біртекті массаға бөлме температурасында 6 сағат бойы араластыру арқылы кремний және алюминий қосылыстары қоспасының ерітіндісі бөліктеп қосылып, 1 күн кептірілді. Алынған қатты фазалы қоспа құбырлы пешке салынып, $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ қыздыру жылдамдығымен 600°C дейін қыздырылып, кейін үлгі осы температурада 6 сағат бойы оттегі ағынында күйдірілді.

Төмен температуралы азот адсорбциясы/десорбциясы әдісіне сәйкес, зерттелген екі үлгідегі изотермалар Брунауэр, Эммет және Теллер классификациясы бойынша IV типке жатады, ондағы гистерезис тұзағы мезокеукте кездесетін капиллярлық конденсациямен байланысты. Алайда олар гистерезис тұзағы түрімен ерекшеленеді. Егер MAS-1 үлгісінің изотермасында гистерезис тұзағы H1 типіне жататын болса, бұл кеуек өлшемі мен реттелген құрылымы бойынша аз таралғанын көрсетеді, ал MAS-2 – H4 үлгісінің изотермасы тар саңылаулы кеуекті көрсетеді. Сондай-ақ, синтезделген материалдар меншікті бет ауданы бойынша да ерекшеленеді (MAS-1 – 511 м²/г, MAS-2 – 1170,0 м²/г), кеуектің орташа диаметрі мен көлемі 3,82 нм-ден 2,19 нм-ге дейін және 1,47 см³/г-дан 0,875 см³/г-ға дейінгі аралықты қамтиды. Барлық үш үлгідегі кеуектің орташа өлшемі макрокеуктердің аз мөлшеріне байланысты.

Синтезделген материалдардың кеуекті құрылымының мезокеуктілігі мен реттілігін дәлелдеу үшін рентгендік шашырату әдісі қолданылды. MAS-1 мезокеукті үлгісінің аз бұрышты шашырау рентгенограммасына сәйкес, 2θ бұрыштарының мәндері аймағында 2,1° айқын шыңның болуы мезокеукті құрылымның болатынын көрсетеді. Сонымен қатар MAS-1 үлгісі үшін қарқынды шыңы 2,1° аймағында байқалады, ол пайдаланылған сәулеленудің толқын ұзындығында 4,2 нм аралық қашықтыққа сәйкес келеді.

Мезокеукті алюмосиликат бетіндегі Бренстед және Льюис қышқыл орталығының салыстырмалы беріктігін анықтау үшін адсорбцияланған пиридин үлгілерінің диффузды шағылысын Фурье түрлендіруі арқылы (DRIFT) ИҚ спектроскопиясына талдау жасалды. Зерттелген үлгілерде 1445, 1490 және 1595 см⁻¹ кезінде жұтылу жолақтары байқалды. Спектрлердегі 1445 және 1595 см⁻¹ байқалатын жолақтар Льюис қышқыл орталықтарында жұтылған сутегімен байланысқан пиридинне қатысты түсіндіріледі. Шамамен 1490 см⁻¹ байқалған жолақ Льюис орталықтарында да, Бренстед қышқылы орталықтарында да пиридин адсорбциясымен байланысты. MAS-2 үлгісінің спектрінде 1640 см⁻¹ аймағында жұтылу жолағының пайда болуы Бренстедтің қышқыл орталықтарының болатынын көрсетеді.

Синтезделген мезокеукті алюмосиликаттардағы кристалды реттіліктің сақталуын зерттеу үшін 400-4000 см⁻¹ диапазонында FT-ИҚ спектроскопия әдісі қолданылды. Спектрлердегі 1059 см⁻¹ жолағының пайда болуы Si–O және Al–O созылуының асимметриялық ауытқуына жатқызылуы мүмкін, ал зерттелген материал спектрінде 800 см⁻¹ аймағындағы жолақ кристалды реттілікті көрсетеді, яғни бұл Al және Si бар TO₄ тетраэдрлерінің ішкі діріліне байланысты. 450 см⁻¹ жұтылу жолағы SiO₄ деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді.

Осылайша түрлі темплаттар мен алюминий көздерін қолдану арқылы MAS-1 және MAS-2 мезокеукті алюмосиликаттар синтезделіп, түрлі физико-химиялық талдау әдістері негізінде зерттелді. Синтезделген алюмосиликаттардағы мезокеук пен реттелген құрылым төмен температуралы азот адсорбциясы/десорбциясы және FT-IR деректерімен расталған. DRIFT талдамасына сәйкес синтезделген материалдар бетінде негізінен Льюистің қышқыл орталықтары бар екендігі көрсетілген. Қазіргі уақытта бұл материалдарды мұнай-химия процестеріне арналған бифункционалды катализатордың қышқыл компоненттері ретінде пайдалану мүмкіндігін зерттеп жатырмыз.

Түйін сөздер: мезокеукті алюмосиликат, темплат, бифункционалды катализатор, кеуектілік, Льюис пен Бренстедтің қышқыл орталықтары.

К.М. Умбеткалиева^{1,2}, Г.К. Василина^{1,2}, А.К. Абдрасилова¹, А.Р. Хайыргельдинова²,
Т.К. Василина^{2,3}, Ж.Е. Закиров¹, М.Х.Талиева², А.К. Қалдыбаева²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²НИИ новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования влияния метода синтеза мезопористых алюмосиликатов на их физико-химические характеристики. Авторами были приготовлены серии мезопористых алюмосиликатов, для синтеза которых в качестве структурообразующего темплата был использован гексадециламин. Синтез мезоструктурированного алюмосиликата был основан на методе сопольконденсации тетраэтилортосиликата Si(OC₂H₅)₄ и вторичного бутаоксида алюминия (втор-ВuO)₃Al/триизопропилат алюминия Al(i-OPr)₃ в присутствии спирта. Для этого источники алюминия были растворены в спирте. Далее, при интенсивном перемешивании к нему по каплям добавлялся раствор тетраэтилортосиликата. Параллельно готовился раствор гексадециламина со спиртом при нагревании. К полученной густой однородной массе, содержащей раствор темплата, порциями добавляли раствор смеси соединений кремния и алюминия при перемешивании в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем

она была высушена в течение суток. Полученное твердофазное вещество поместили в трубчатую печь и нагрели до 600°C со скоростью нагрева 1°C/мин, после чего прокаливали образец при этой температуре в течение 6 часов в потоке кислорода.

По данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, изотермы на обоих изученных образцах относятся к IV типу по классификации Брунауэра, Эммета и Теллера, наличие в них петли гистерезиса связано с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах. 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. Также синтезированные материалы резко отличаются и по удельной поверхности (MAS-1 – 511 м²/г, MAS-2 – 1170,0 м²/г), средний диаметр пор и объем пор колеблются с 3,82 нм до 2,19 нм и с 1,47 см³/г до 0,875 см³/г. Для обоих образцов максимум на кривой распределения пор по размерам наблюдается при 3,5-4,2 нм. Средний размер пор для всех трех образцов обусловлен присутствием в небольшом количестве макропор.

Для подтверждения мезопористости и упорядоченности пористой структуры синтезированных материалов был использован метод рентгеновского рассеяния. Согласно рентгенограмме малоуглового рассеяния мезопористого образца MAS-1, присутствие выраженного пика в области значений углов 2θ 2,1° свидетельствует о наличии мезопористой структуры. Для образца MAS-1 пик интенсивности находится в области 2,1°, 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. На изученных образцах фиксируются полосы поглощения при 1445, 1490 и 1595 см⁻¹. Наблюдаемые полосы при 1445 и 1595 см⁻¹ в спектрах объясняются наличием связанного водородом пиридина, адсорбированного на центрах кислот Льюиса. 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-2 свидетельствует о наличии кислотных центров Бренстеда.

Для исследования сохранения кристаллического упорядочения в синтезированных мезопористых алюмосиликатах была использована FT-ИК-спектроскопия в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Появление на спектрах полосы 1059 см⁻¹ может быть отнесено к асимметричным колебаниям растяжения Si-O и Al-O, в то время как полоса в области 800 см⁻¹ в спектрах изученных материалов указывает на кристаллическое упорядочение, т.е., по-видимому, обусловлена это внутренней вибрацией тетраэдров TO₄, содержащих Al и Si. Полоса поглощения при 450 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям SiO₄.

Таким образом, были синтезированы упорядоченные мезопористые алюмосиликаты MAS-1 и MAS-2 с использованием различных темплатов и источников алюминия. 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 и FT-IR. По данным DRIFT анализа показано, что на поверхности синтезированных материалов в основном присутствуют кислотные центры Льюиса. В настоящее время мы изучаем возможность использования этих материалов в качестве кислотных компонентов бифункциональных катализаторов нефтехимических процессов.

Ключевые слова: мезопористые алюмосиликаты, темплат, бифункциональные катализаторы, пористость, кислотные центры Льюиса и Бренстеда.

Information about authors:

Umbetkaliyeva K.M., 3rd year PhD of al-Farabi KazNU, researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-0474-5240>, kamilla.u.m21@mail.ru;

Vassilina G.K., Candidate of Chemical Sciences, acting assistant professor of al-Farabi KazNU, leading researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-5407-6751>, v_gulzira@mail.ru;

Abdrasilova A.K., 2nd year Master student of al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan <https://orcid.org/0000-0002-9560-6464>, albina06.07@mail.ru;

Khajyrgeldinova A.R., Master of Engineering Science, researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0003-1030-2152>, asyltas_2008@mail.ru;

Vassilina T.K., Ph.D., associate professor of Kazakh National Agrarian University, senior researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0003-0554-9839>, v_tursunai@mail.ru;

Zakirov Zh.Y., 4th year student of al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0001-6891-1423>, abuzhassulan@gmail.com;

Taliyeva M.Kh., Master of Engineering Science, junior researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-2026-2273>, taliyevamadina@gmail.com;

Kaldybayeva A.K., Master of Engineering Science, junior researcher of SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-6961-2633>, kaldybayeva.assylai@gmail.com

REFERENCES

- [1] Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amaratov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. (2016) Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene, *Microporous Mesoporous Mater.*, 230:118-127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.007> (in Eng.).
- [2] Wu Sh., Huang J., Wu T., Song K., Wang H., Xing L., Xu H, Xu L., Guan J., Kan Q. (2006) Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for tert-butylation of phenol, *Chin. J. Catal.*, 27: 9-14. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60004-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60004-1) (in Eng.).
- [3] Martin-Aranda R.M., Cejka J. (2010) Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves, *Top. Catal.*, 53:141-153. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9419-6>(in Eng.).
- [4] Garrone E., Fajula F. (2008) Acidity and basicity of ordered silica-based mesoporous materials, *Mol. Sieves*, 6: 213-267. https://doi.org/10.1007/3829_2007_015(in Eng.).
- [5] Birce Pekmezci Karaman, Nurbanu Cakiryilmaz, Huseyin Arbag, Nuray Oktar, Gulsen Dogu, Timur Dogu. (2017) Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International J. Hydrogen Energy*, 42: 26257-26269 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.155> (in Eng.).
- [6] Balasubramanian V.V., Srinivasu P., Anand C., Pal R.R., Ariga K., Velmathi S., Alam Sher, Vinu A. (2008) Highly active three-dimensional cage type mesoporous aluminosilicates and their catalytic performances in the acetylation of aromatics. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 114: 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.016> (in Eng.).
- [7] Linssen T., Cool P., Vansant E.F., Aldea S., Poncelet G. (2005) Octane hydroisomerization over hexagonal mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite. *J. Porous Mater.*, 12: 35-40. <https://doi.org/10.1007/s10934-005-5231-2> (in Eng.).
- [8] K-C . Park, S-K. Ihm. (2000) Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydro-isomerization, *Appl Catal, A*, 203:201-209 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00490-7)(in Eng.).
- [9] Chen C.Y., Ouyang X., Zones S.I., Banach S.A., Elomari S.A., Davis T.M., Ojo A.F. (2012) Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 164: 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.003>(in Eng.).
- [10] Tukhtin B.T., Tenizbaeva A.S., Samshat N.A., Abilmagzhanov A.Z., Shapovalov A.A. (2019) Hydroprocessing of diesel oil fractions on modified alumina catalysts, *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*, Volume 3, Number 435, 435:56-62. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.30> (in Eng.).
- [11] Locus R., Verboeckend D., d'Halluin M., Dusselier M., Liao Y., Nuttens N., Jaumann T., Oswald S., Mafra L., Giebler L., Sels B. (2018) Synthetic & Catalytic Potential of Amorphous Mesoporous Aluminosilicates Prepared by Post-Synthetic Aluminations of Silica in Aqueous Media, *ChemCatChem*, 10 (6): 1385-1397. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701660>(in Eng.).
- [12] Antonelli D.M., Ying J.Y. (1995) Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34: 2014-2017. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199520141>(in Eng.).
- [13] Romero A.A., Alba M.D., Klinowski J. (1998) Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48, *J. Phys. Chem. B*, 102: 123-128. <https://doi.org/10.1021/jp971469s> (in Eng.).
- [14] Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Baranova S. V., Ostroumova V.A., Kardashev S. V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A. (2011) Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts. *Petroleum Chemistry*, 51: 151-156. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091> (in Eng.).
- [15] Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Baranova S.V., Kulikov A.B., Ostroumova V.A., Shirokopoyas S.I., Lysenko S.V. (2012) Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates. *Petroleum Chemistry*, 52: 228-232. <https://doi.org/10.1134/S0965544112040020> (in Eng.).
- [16] Sing K.S W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57 (4): 603-619. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>(in Eng.).
- [17] Aguado J., Escola J.M., Castro M.C., Paredes B. (2005) Metathesis of 1-hexene over rhenium oxide supported on ordered mesoporous aluminas: comparison with Re₂O₇/γ-Al₂O₃ *Appl. Catal. A: General*, 284: 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.017> (in Eng.).
- [18] Chakraborty B., Viswanathan B. (1999) Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption, *Catal.Today*, 49: 253-260 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00431-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00431-3) (in Eng.).
- [19] Shukla DB and Pandya VP. (1989) Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 44(2):147-154. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.280440206>(in Eng.).
- [20] Luis Fioravanti Isernia (2013) 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*, 16(4): 792-802 <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000044>(in Eng.).

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, А. Ахметова*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.12. 2020.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,1 п.л. Тираж 300. Заказ б.