**N E W S**
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
ISSN 2224-5286
Volume 5, Number 425 (2017), 81 – 86

UDK 544.478.13

**G.K. Vassilina[1], R.M. Moisa[2], T.S. Abildin[1], A.S. Yessemaliyeva[1], S.D. Kuanyshova[1]**

[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan
v_gulzira@mail.ru

# EFFECT OF THE STRUCTURE OF NATURAL ZEOLITES ON THEIR ACIDIC CHARACTERISTICS

**Abstract.** In this paper, the phase composition of natural zeolites of the Shankanay and Semeytau deposits was studied by X-ray phase analysis. The results of XRD show that the main phase component of the zeolite of the Shankanay deposit is calcium heylandite of intermediate composition.As a result of heat treatment of the catalyst on the basis of this zeolite, a more stable wairakite structure is formed.It is established that the initial zeolite of the Semeytau deposit is represented mainly by mordenite.Acidic properties of decationized and heat-treated zeolites of Shankanay and Semeytau deposits, carbonate rocks of Narynkol and Atyrau deposits and catalysts based on them, modified with nickel, copper and zinc were studied by the method of temperature-programmed desorption of ammonia.It is shown that the catalysts based on the modified natural zeolites of the Shankanay and Semeytau deposits differ on strength of the acid sites.A sample of a catalyst based on the zeolite of the Semeytau deposit, jointly modified by nickel and zinc ions are characterized by strongest acid sites.

**Key words:**zeolite, clinoptilolite, mordenite, acid properties.

УДК 544.478.13

**Г.К. Василина[1], Р.М. Мойса[2], Т.С. Абильдин[1], А.С. Есемалиева[1], С.Д. Қуанышова[1]**

[1]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан;
[2]НИИ новых химических технологий и материалов, г. Алматы, Казахстан

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НА ИХ КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Аннотация.** В данной статье исследован фазовый состав природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау методом рентгенофазового анализа. Результаты РФА показывают, что основной фазовой составляющей цеолита месторождения Шанканай является кальцийгейландит промежуточного состава. В результате термообработки катализатора на основе этого цеолита образуется более стабильная структура вайракит. Установлено, исходный цеолит месторождения Семейтау представлен в основном морденитом. Изучены кислотные свойства декатионированных и термообработанных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау, карбонатных пород месторождений Нарынкол и Атырау и катализаторов на их основе, модифицированные никелем, медью и цинком методом температурно-программированной десорбции аммиака. Показано, что катализаторы на основе модифицированных природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау отличаются по силе кислотных центров. Наиболее сильными кислотными центрами характеризуется образец катализатора на основе цеолита месторождения Семейтау, совместно модифицированный ионами никеля и цинка.

**Ключевые слова:** цеолит, клиноптиллолит, морденит, кислотные свойства.

## Введение

В работах [1-5], посвященных исследованию свойств цеолитов, специфичность их каталитического действия в синтезе и превращениях углеводородов объяснялась молекулярно-

ситовыми и стерическими эффектами, обусловленными особенностями структурного строения цеолитов. Однако, хотя размеры и конфигурация каналов в цеолитном каркасе имеют важное значение для диффузионных процессов и протекания высокоселективного катализа на цеолитах, большую роль при этом играют и их кислотно-основные свойства.

Установлено [1; 6-15], что на поверхности цеолитных катализаторов имеется целый набор кислотных центров, причем в реакциях участвуют не все центры, а лишь их небольшая часть, специфическая для каждого типа реакций. Сила и концентрация кислотно-основных центров, находящихся в цеолите, оказывают сильное влияние на качественный и количественный состав продуктов реакции. В связи с этим исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов имеет большое значение с точки зрения как выяснения природы их активных центров, так и улучшения их селективности путем регулировании их кислотной функции и разработки новых эффективных катализаторов.

Целью настоящей работы является исследование кислотных характеристик природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау и катализаторов на их основе.

## Экспериментальная часть

Цеолитсодержащие катализаторы синтезировали по методике [16]. Промотирование катализаторов осуществляли методом пропитки высушенных катализаторов расчетным количеством водных растворов уксуснокислых никеля, меди и цинка. Количество введенных промоторов составляло: 5 масс. % никеля, 2 масс. % меди и 2 масс. % цинка от массы катализатора.

Фазовый состав исходных цеолитов, карбонатных пород и катализаторов на их основе определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы были сняты на аппарате ДРОН-4 на Cu α-излучении при напряжении на трубке 30 кV и силе тока 30 mA. Скорость вращения счетчика 2 и 0,50 в минуту. При количественном фазовом анализе запись дифрактограмм производилась с вращением образца вокруг горизонтальной оси. Для предотвращения окисления образцы катализаторов после промывки водой и абсолютным метанолом замешивались с клеем БФ-2. Эту смесь помещали в эбонитовую кювету диаметром 20 мм и глубиной 0,5 мм. После сушки при комнатной температуре поверхность образца отшлифовывали тонкой наждачной бумагой.

Кислотные характеристики исходных цеолитов и катализаторов на их основе измеряли методом температурно-программированной десорбции аммиака. Перед адсорбцией аммиака образцы «тренировали» при 400 °С в токе гелия в течение 30 минут. Адсорбцию аммиака проводили при 100 °С для исключения физической формы адсорбции. Коэффициент чувствительности для аммиака составляет 0,9913 моль/г. Десорбцию аммиака проводили в температурном интервале 100-400 °С с линейной скоростью нагрева 10 °/мин. Скорость гелия составляла 170 мл/мин. Максимальная погрешность измерения не превышала 5 %.

## Результаты и их обсуждение

Природные цеолиты месторождений Шанканай и Семейтау относятся к цеолитам различной структуры. По данным РФА, основная фаза исходного цеолита месторождения Шанканай представляет собой гейландит-клиноптилолит. Гейландит-клиноптилолит /$KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72}\cdot 32H_2O$/ имеет моноклинную решетку с параметрами: а=17,64 Å; в=17,88 Å; с=7,40 Å; β=116,30°. Термообработка цеолита, в интервале температур 100-500°С, приводит к значительному сжатию кристаллической решетки и переходу цеолитной фазы в начале от 100-230°С к метагейландиту, а затем при дальнейшем повышении температуры до 500°С, к более стабильной структуре – вайракиту $Ca_8[Al_{16}Si_{32}O_{96}]\cdot 16H_2O$, с параметрами: а=1,369 Å; в=1,368 Å; с=1,356 Å; β=90,5°. Полученные нами данные по термической устойчивости исследованного образца свидетельствуют о том, что основная фазовая составляющая цеолита, в отличие от ранее полученных данных [17], представлена не клиноптилолитом, а кальцийгейландитом, промежуточного состава [18].

Исходный цеолит месторождения Семейтау представлен в основном морденитом Ca, $Na,K_2Al_2Si_{10}O_{24}\cdot 7H_2O$с ромбической решеткой с параметрами: а=18,11 Å, в=20,55Å, с=7,53 Å. Наряду с этим в цеолитной фазе присутствует в значительно меньшем количестве клиноптилолит.