



# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНА, БЕНТОНИТА И ОПОКОВОЙ ПОРОДЫ, И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Сардор Кодиров<sup>1[0009-0006-8002-3449]</sup>, Фахриёр Оликулов<sup>2[0009-0006-1417-1937]</sup>

<sup>1</sup>Навоийский государственный горно-технологический университет, PhD. техн. наук.

<sup>2</sup>Навоийский государственный горно-технологический университет, PhD. хим. наук.

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования физико-химические свойства разработанных катализаторов. С применением электронно-микроскопических, полуколичественных элементных и рентгенофазовых методов изучены морфология поверхности, фазовый состав и характер распределения активных компонентов. Показано, что оксиды кадмия и хрома равномерно распределены в структуре каолина, что подтверждает эффективность выбранной методики приготовления катализаторов и их структурную однородность.

**Ключевые слова:** катализатор, каолин, бентонит, опока, оксиды кадмия и хрома, физико-химические свойства, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, морфология поверхности.

**Annotatsiya.** Ushbu maqoloda ishlab chiqilgan katalizatorlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan. Elektron-mikroskopik, yarim miqdoriy element tahlili va rentgenfazaviy usullar yordamida sirt morfologiyasi, fazaviy tarkibi hamda faol komponentlarning taqsimlanish xususiyati tadqiq etildi. Tadqiqotlar natijasida kadmiy va xrom oksidlari kaolin strukturasida bir tekis taqsimlangani aniqlandi, bu esa katalizatorlarni tayyorlashda tanlangan uslubning samaradorligini va ularning strukturaviy bir jinsliligini tasdiqlaydi.

**Kalit so'zlar:** katalizator, kaolin, bentonit, opoka, minerallari, kadmiy va xrom oksidlari, fizik-kimyoviy xossalar, elektron mikroskopiya, rentgenfazaviy tahlil, element tahlili, sirt morfologiyasi.

**Abstract.** The paper presents the results of a study on the physicochemical properties of the developed catalysts. Using electron microscopy, semi-quantitative elemental analysis, and X-ray diffraction methods, the surface morphology, phase composition, and the nature of the distribution of active components were investigated. It was shown that cadmium and chromium oxides are uniformly distributed within the kaolin structure, which confirms the effectiveness of the chosen catalyst preparation method and their structural homogeneity.

**Key words:** catalyst, kaolin, bentonite, opoka, cadmium and chromium oxides, physicochemical properties, electron microscopy, X-ray diffraction analysis, elemental analysis, surface morphology.

## Введение

На сегодняшний день особое внимание уделяется локализации производства производных пиридина в связи с их широкой востребованностью в химической, фармацевтической и агрохимической промышленности. Актуальной задачей является разработка эффективных катализаторов на основе местного сырья, позволяющих снизить импортозависимость и себестоимость продукции. Использование природных алюмосиликатных материалов в качестве носителей активных компонентов обеспечивает высокую активность, селективность и стабильность катализаторов, что способствует повышению эффективности процессов синтеза производных пиридина [1-3].

Катализаторы на основе каолиновых, бентонитовых и опоковых минералов являются хорошими сорбентами. В гетерогенных каталитических реакциях важную роль играет адсорбция и десорбция реагентов на поверхности и пористость



катализаторов, разработанных на основе каолиновых, бентонитовых и опоковых минералов. Мелкопористые сорбенты проявляют эффективные свойства сорбции при низком давлении. Присутствие оксидов металлов I и II групп в этих минералах сильно влияет на адсорбцию аммиака. В основе кристаллической структуры каолина лежат бесконечные слои тетраэдра  $\text{SiO}_4$ - [4-6].

Катализаторы на основе этих минералов применяются в производстве для синтеза производных пиридина. Пиридины представляют особый интерес и практическую ценность для различных отраслей промышленности. В фармацевтической отрасли они используются в производстве разнообразных лекарственных препаратов, таких как никотиновая кислота, противотуберкулезные средства, антидепрессанты, антагонисты кальция. Они также находят применение в химической и нефтехимической промышленности, а также в производстве агрохимикатов, красителей, полимерных материалов, поверхностно-активных веществ, ингибиторов кислотной коррозии, ионообменных смол, селективных сорбентов, экстрагентов и других ценных материалов [7-9].

### Объект и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны минералы каолина, бентонита, опока, карбоксиметилцеллюлоза, фосфорная кислота, ацетат нитрата, оксид кадмия и хрома. Приведены основные физико-химические свойства данных веществ.

Методика приготовления катализаторов.

Для приготовления катализаторов использовали метод смешивания сухих компонентов.

К 150 г каолину добавляли определенное количество оксида (ацетата нитрата) кадмия (ТУ 6-09-02-480-89) и оксида хрома (ТУ 6-09-4272-84). С целью повышения механической прочности, а также создания кислотных центров на поверхности катализатора и обеспечения равномерного распределения компонентов в каолине к полученной массе добавили 10 мл 85 %-ного раствора фосфорной кислоты и дистиллированную воду до получения тестообразной массы. Кроме этого, для увеличения пор у катализаторов добавляли раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в количестве 20 мл. Образовавшуюся однородную массу формовали через экструдер диаметром 2 мм, затем полученные цилиндры образцов катализаторов длиной 4 мм, отсеивали от пыли и сушили при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, затем прокаливали при температуре  $600 \pm 25^\circ\text{C}$  с подъемом температуры на  $50^\circ\text{C}$  в час, при этом поддерживая температуру около  $600^\circ\text{C}$  в течении 3-х часов. Полученный готовый катализатор имеет состав, вес %:  $\text{CdO}$ -13,0%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -5,0%, каолин-82,0%.

Исследование проводилось на порошковом рентгеновском диффрактометре «ShimadzuXRD-6100». Порошки образца тщательно мешались для получения образца со средним содержанием. Полуколичественный рентгенофазный анализ методом Ритвелда производился на программном обеспечении «Reitveld Refinement».

Электронные микрофотографии снимали на сканирующем электронном микроскопе аналитического комплекса SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия) с энерго-дисперсионным элементным анализатором (Oxford Instruments, Великобритания). Из порошков образцов проб были изготовлены таблетки (диаметром 5 мм) под ручным прессом для элементного анализа.

### Результаты и их обсуждение



Известно, что, на кинетику химических реакций существенно влияет катализаторы на основе каолиновых, бентонитовых и опоковых минералов являются хорошими сорбентами. В гетерогенных каталитических реакциях важную роль играет адсорбция и десорбция реагентов на поверхности и пористость катализаторов, разработанных на основе каолиновых, бентонитовых и опоковых минералов. Мелкопористые сорбенты проявляют эффективные свойства сорбции при низком давлении. Присутствие оксидов металлов I и II групп в этих минералах сильно влияет на адсорбцию аммиака. В основе кристаллической структуры каолина лежат бесконечные слои тетраэдра  $\text{SiO}_4$ .

Кристаллическая структура каолина состоит из двухслойного слоя, один из которых состоит из кремний-кислородного тетраэдрического слоя, а другой - из алюмокислородного гидроксильного октаэдрического слоя. Бентонит относится к классу слоистых алюмосиликатов группы диокта-эдрических смектитов, и в середине  $\text{Al-OH}$  связан в октаэдрическую сетку, а  $\text{Si-O}$  расположен в тетраэдрических сетках. Слой бентонита имеет отрицательный заряд, принимая во внимание главным образом изоморфный обмен  $\text{Al}^{3+}$  с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических сетках и небольшую долю изоморфных обменов  $\text{Si}^{4+}$  с  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических сетках, которые нейтрализуются промежуточными слоями обменивая  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Опока не имеет чётко выраженной кристаллической структуры в привычном смысле — это аморфная или слабокристаллизованная порода. Её структура определяется следующими характеристиками: основной минерал - аморфный или слабокристаллический кремнезём.

Для утверждения состава и количества исходных носителей такие как: каолин, бентонит и опоковая порода, были получены дифрактограммы, результаты, которых приведены на рис.1-3.

Полуколичественный рентгенофазовый анализ методом Риетвелда производился на программном обеспечении "Reitveld Refinement".

Анализы результатов исследования показывают, что исходный каолин (рис.1) в основном состоит из следующих минералов : каолинит ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), микроклин ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); исходный бентонит (рис.2) в свою очередь, состоит из минералов таких как : монтмориллонит ( $(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), мусковит ( $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ); а исходная опоковая порода (рис.3), в основном, состоит из минералов : кейландит ( $[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ).

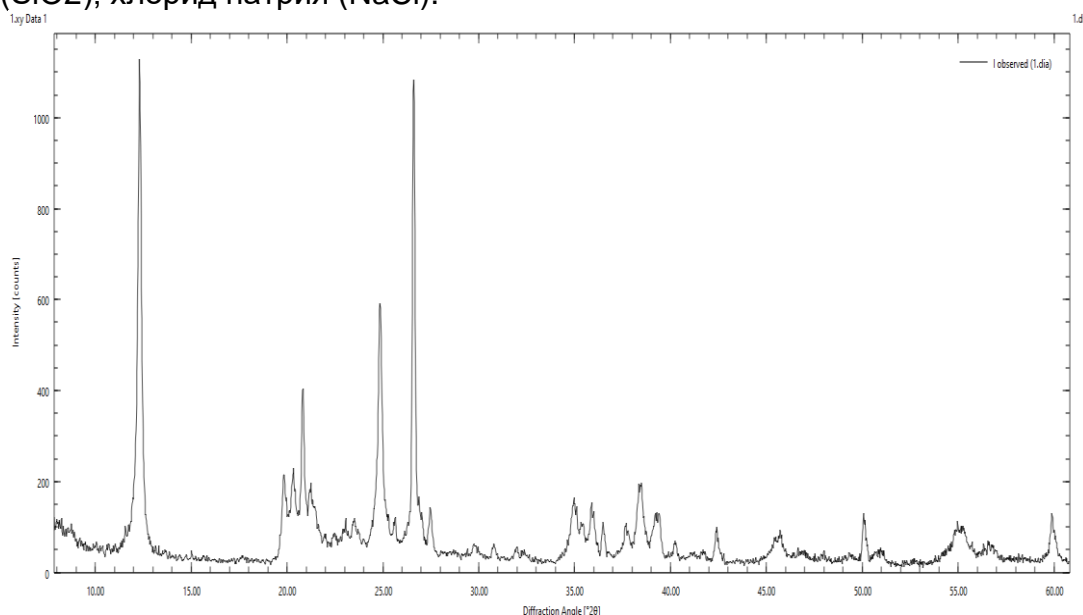
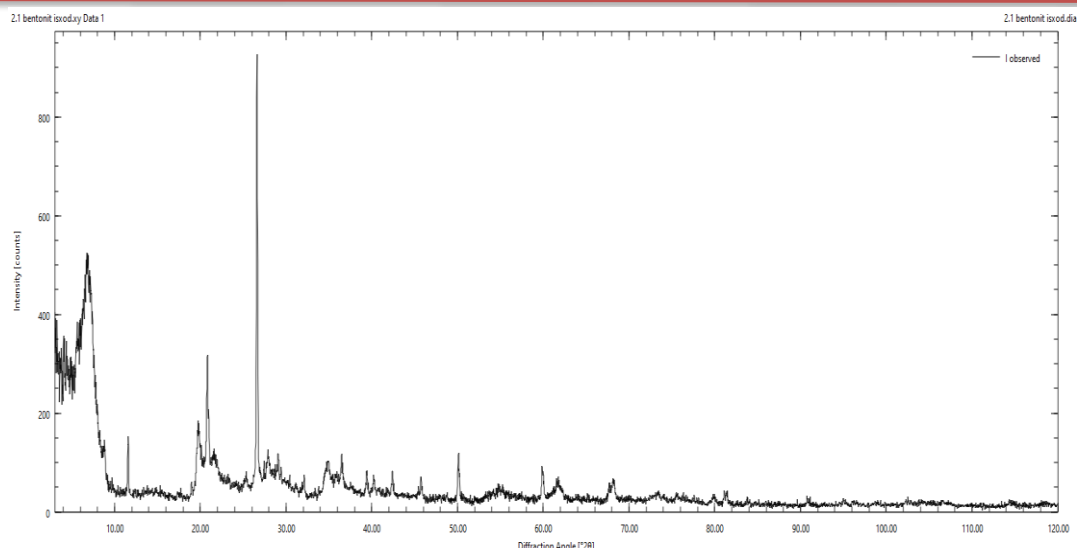
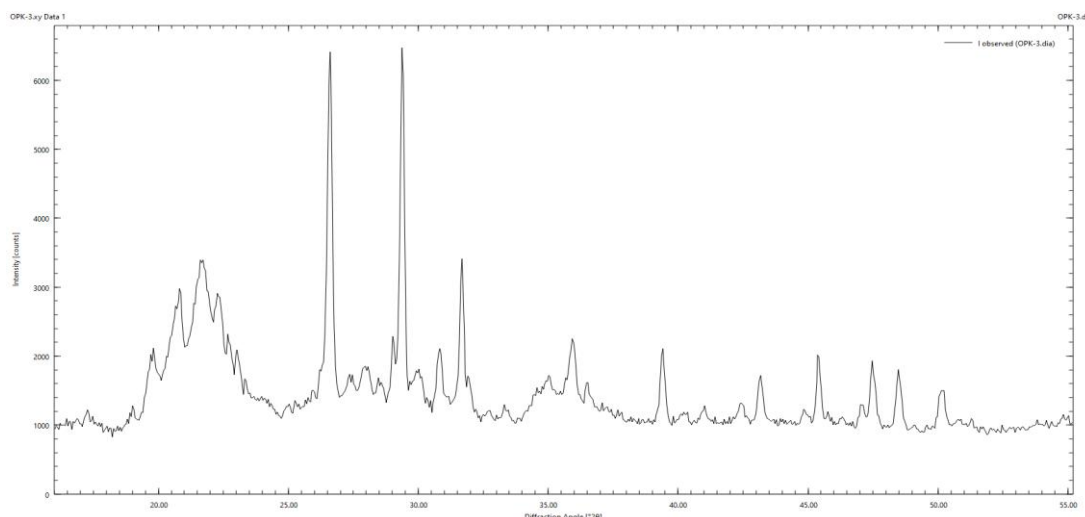


Рис.1. Дифрактограмма минерала каолина.



**Рис.2. Дифрактограмма минерала бентонита.**



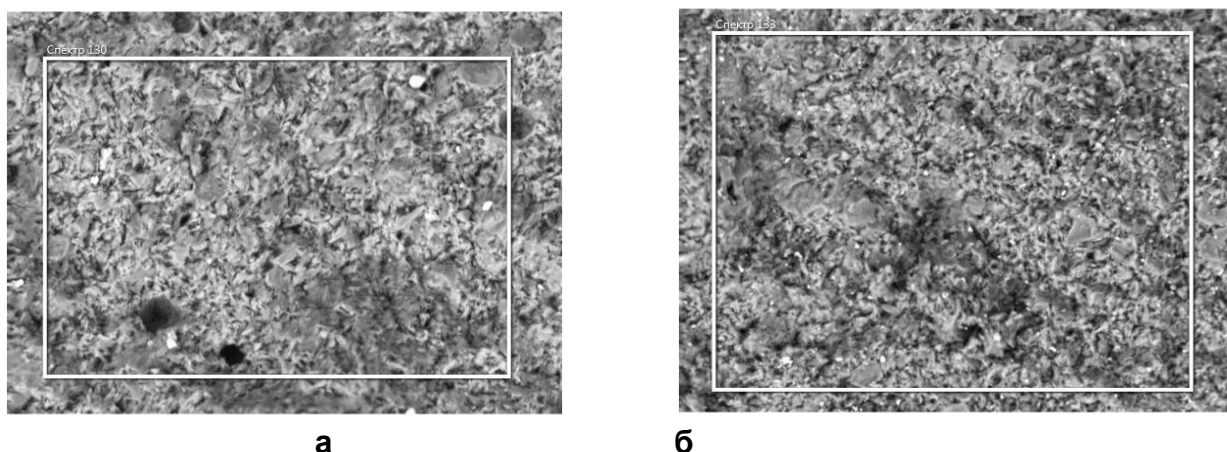
**Рис.3. Дифрактограмма минерала опоковой породы.**

Кроме того, с использованием сканирующего электронного микроскопа были получены изображения поверхности разработанного катализатора марки КК-5 при минимальном увеличении, как до его применения, так и после эксплуатации в процессе синтеза производных пиридина. Проведённые исследования позволили детально проанализировать морфологию поверхности катализатора, выявить характер распределения активных компонентов и оценить изменения структуры, происходящие в результате каталитической реакции. Установлено, что катализатор КК-5 представляет собой композиционный материал на основе оксида кадмия и каолина с массовым соотношением компонентов 5 и 95 % соответственно, что обеспечивает формирование развитой поверхности и благоприятных условий для протекания гетерогенно-каталитического процесса.

На рисунке 4-а представлено изображение поверхности разработанного катализатора до его использования в процессе синтеза, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. В исследуемой области отчетливо наблюдается наличие развитой пористой структуры, характеризующейся неравномерным распределением пор различного размера и формы. Наличие данных пор свидетельствует о формировании высокой удельной поверхности катализатора, что создает благоприятные условия для протекания процессов адсорбции реагентов. Именно в объеме и на поверхности пор осуществляется первоначальное закрепление

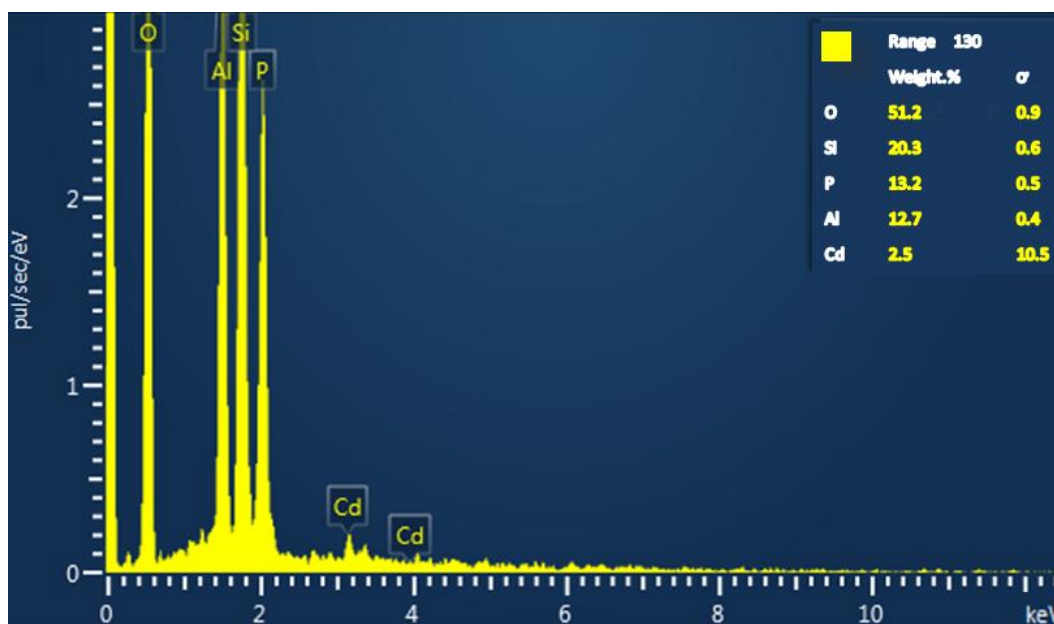


молекул исходных веществ, после чего в активных центрах катализатора происходит гетерогенно-каталитический процесс синтеза целевых соединений.



**Рис.4. Микроскопические изображения поверхности разработанного катализатора марки КК-5 размером 50 мкм: а - до применения; б - после применения.**

На рисунке 4-б показано состояние поверхности разработанного катализатора после его использования в процессе синтеза. Как видно из полученных микрофотографий, на поверхности катализатора наблюдается поглощение адсорбата и частичное заполнение пор продуктами реакции или промежуточными соединениями. Данные изменения морфологии поверхности указывают на активное участие пористой структуры катализатора в адсорбционно-каталитическом процессе и подтверждают эффективность взаимодействия реагентов с активными центрами катализатора в ходе синтеза.



**Рис.5. Изображение с поверхности полуколичественного элементного состава разработанного катализатора марки КК-5 до применения**

Все приведённые выше результаты и сделанные на их основе выводы подтверждаются данными полуколичественного элементного анализа, полученного с поверхности разработанного катализатора марки КК-5. Представленные на рис.5



результаты свидетельствуют о соответствии элементного состава заданной рецептуре, равномерном распределении активных компонентов по поверхности и отсутствии выраженной сегрегации фаз, что указывает на эффективность применённой методики синтеза и высокую степень однородности каталитического материала.

### Заключение

Исследованы физико-химические свойства разработанных катализаторов. С использованием электронно-микроскопических, элементных и рентгенофазовых методов охарактеризованы морфология, фазовый состав и распределение активных компонентов. Установлено равномерное распределение оксидов кадмия и хрома в каолиновой матрице и подтверждена эффективность методики приготовления катализаторов.

### Список использованной литературы:

- [1]. Ikramov A, Kadirov Kh.I, Khalikova S.Dzh, Musulmonov N.Kh, Ikramova Sh.A. Modifitsirovaniye ftoridom alyuminiya kadmiyftoraluminiyevykh katalizatorov [Modification of aluminum fluoride cadmium-fluoroaluminum catalysts]. DAN ANRUz, 2016, № 1. - p. 49-53.
- [2]. Филиппова Н.А. Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уфа. 2022. с.8-20.
- [3]. Dzhemilev U. M., Selimov F. A., Tolstikov G. A. Metal complex catalysis in a synthesis of pyridine bases //Arkivoc. – 2001. – Т. 9. – с. 85-116.
- [4]. Nurlan Tenelbayevich S., Xasan Irgashevich K. Synthesis of pyridine bases and application as corrosion inhibitors //Chemistry and Chemical Engineering. – 2019. – Т. 2019. – №. 4. – с. 58-63.
- [5]. Kodirov S. M. et al. Development of efficient bentonite-based catalysts for the synthesis of pyridine derivatives //Optical and Computational Technologies for Measurements and Industrial Applications (OptiComp 2025). – SPIE, 2025. – Т. 13803. – с. 668-673.
- [6]. Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Кодиров С. М. Влияние природы катализаторов и пептизаторов на синтез метилпиридинов //Universum: технические науки. – 2022. – №. 9-3 (102). – с. 33-36.
- [7]. Кодиров С.М, Вапоев Х.М, Умрзоков А.Т, Шарипов С.Ш, Бектуров Р.Р. Синтез пиридиновых производных на основе гетерогенных катализаторов //Universum: технические науки. – 2022. – №. 12-5 (105). – с. 37-44.
- [8]. Sardor Kodirov, Bakhodir Mukhiddinov, Abduvakhob Ikramov, Khusnitdin Vapoyev, Abdulla Umrzokov, Sanat Sharipov. II International Conference on Geotechnology, Mining and Rational Use of Natural Resources (GEOTECH-2023) Navoi, Uzbekistan, June 16-17, 2023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341702010>.
- [9]. Kh. Vapoyev, A.Umrzokov, S.Kodirov. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts. Международная конференция «Комплексное инновационное развитие Заравшанского региона: достижения, проблемы и перспективы» Наваи 2022. с.318-319.