

- on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane // *J. Natur. Gas Chem.* 2008. Vol. 17. № 1. P. 98.
32. Соловьев С.А., Губарени Е.В., Курилец Я.П. Роль добавок оксидов редкоземельных элементов в составе Ni/Al₂O₃-катализаторов окислительной конверсии метана // *Теорет. эксперим. химия.* 2008. Т. 44. № 6. С. 359.
33. Hou Z., Yokota O., Tanaka T.A. Novel KCaNi/α-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂ // *Catal.Lett.* 2003. Vol. 87. № 1-2. P. 37.
34. York A. P. E., Xiao T., Green L.H. Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // *Topics Catal.* 2003. Vol. 22. № 3/4. P. 345.
35. Liu S., Xiong G., Sheng S. Partial oxidation of methane and ethane to synthesis gas over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal.: A.* 2000. Vol. 198. № 1. P. 261.
36. Shen S., Li C., Yu C. Mechanistic study of partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Stud.Surf. Sci.Catal.* 1998. Vol. 119. P. 765.
37. Tsiouriari V.A., Zhang Z., Verykios X.E. Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts: I. Catalyst Performance Characteristics // *J. Catal.* 1998. Vol. 179. № 1. P. 283.

УДК 544.723.21 : 541.183 :
: 661.183.45 : 661.183.6

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2011 г. М.Л. Павлов,
О.С. Травкина, Б.И. Кутепов

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии
и катализа РАН, Уфа

Введение

Гранулированные синтетические цеолиты типа LTA (A) и FAU (X) в разных катионообменных формах широко используют в крупнотоннажных процессах для осушки и очистки от сернистых соединений и диоксида углерода газовых и жидких сред разного состава, например, природного газа и низкомолекулярных олефинов [1–4]. Указанные цеолиты используют и для адсорбционного разделения смесей углеводородов [4–6].

Синтетические цеолиты производят в промышленном масштабе в виде 1–5-мкм кристаллов, для применения в адсорбции и катализе их формируют в более крупные гранулы.

Синтез гранулированных цеолитов А и Х ведут в двух направлениях.

Первое — приготовление гранул, содержащих 80–82 мас.% порошкообразного цеолита и 20–18 мас.% связующих [1, 3, 4, 7]. Связующий материал, используемый на стадии формования цеолитсодержащего адсорбента, обеспечивает заданную форму и механическую прочность, создает вторичную пористую структуру, необходимую для диффузии молекул адсорбируемых веществ к индивидуальным кристаллам цеолитов и обратно в процессах адсорбции-десорбции. В качестве связующих при формировании цеолитов применяют исключительно природные глины. Синтез проводят в две стадии: 1 — приготовление высокодисперсного цеолитного порошка, 2 — его грануляция с применением связующего материала. Варианты такого способа синтеза гранулированных цеолитов достаточно хорошо разработаны и освоены в промышленности. Однако

Павлов М.Л. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник.
Тел.: (347) 284-22-27. E-mail: kutepoff@inbox.ru.

Кутепов Б.И. — докт. хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Телефон и e-mail те же.

Травкина О.С. — мл. науч. сотрудник. Телефон и e-mail те же.

введение 18–20 мас.% связующего материала в состав гранул снижает адсорбционную емкость цеолитов на указанную величину по сравнению с высокодисперсными цеолитами, а в ряде случаев не удается обеспечить механическую прочность получаемых таким образом гранулированных материалов.

Основы второго направления изложены в работе [8], в которой сообщено о возможности получения цеолитов в виде гранул, представляющих единые сростки кристаллов. Синтезированные кристаллические алюмосиликаты авторы [8] назвали гранулированными цеолитами без связующих веществ. Их синтез направлен на получение микропористых алюмосиликатов, обладающих адсорбционной емкостью, сопоставимой с емкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов.

В настоящем обзоре мы попытались обобщить опубликованные за последние 15–20 лет сведения по синтезу и эксплуатационным характеристикам гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих веществ. Более ранние публикации привлекались при необходимости сопоставления их с новыми данными или при отсутствии последних.

Синтез гранулированных цеолитов NaA и NaX без связующих веществ из синтетических аморфных алюмосиликатов

Закономерностям синтеза гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих веществ и способам их приготовления посвящено много работ [2, 8–47].

Влияние химического состава реакционной смеси на качество цеолитов *A* и *X*, образующихся при кристаллизации аморфных алюмосиликатных гранул, отличающихся способом получения, химическим составом, пористой структурой, формой и размером, подробно исследовано в [16, 17].

С использованием результатов этих исследований были разработаны методы синтеза из аморфных алюмосиликатов шариковых цеолитов *A* и *X* без связующих веществ (рис. 1).

Образующийся золь диспергируют в формовочную колонну с трансформаторным маслом. При этом последовательно формируются капли, происходит их коагуляция и образуется шариковый силикаалюмогидрогель, гранулы которого подвергают синерезису (одна из форм проявления старения или «созревания» дисперсных структур) в транспортной жидкости — растворе аммонийной соли. Затем гра-

нулы обрабатывают раствором нитрата аммония для извлечения натрия. Дальнейшую обработку гидрогеля проводят раствором сульфата алюминия для замещения ионов аммония на катионы алюминия и увеличения механической прочности гидрогелевых гранул. Шариковый силикаалюмогидрогель промывают водой, высушивают и прокаливают 6–8 ч при 600–700 °С.

Метод жидкостной формовки с последующими термохимическими обработками, сушкой и прокаливанием позволяет получать механически прочные рентгеноаморфные, сферические алюмосиликатные гранулы, размер и форма которых при дальнейшей кристаллизации сохраняются. Прокаленные гранулы кристаллизуют в щелочных алюминатных растворах в указанных условиях.

Согласно другому способу [4, 17], сырьем для синтеза шариковых цеолитов *A* и *X* без связующих веществ служат силикат натрия, гидроксид алюминия, суспензия каолина и серная кислота.

Введение серной кислоты при формовке служит для придания смеси нужного pH = 7,0–9,5. Количество гидроксида алюминия обычно составляет 15–35 мас.%. Формирующийся силикаалюмозоль коагулируют в органической жидкости. Затем гидрогель подвергают термохимическим обработкам, промывке, сушке, прокаливанию и кристаллизации в условиях, описанных ранее. Прокаленные алюмосиликатные гранулы кристаллизуют в щелочных алюминатных растворах. Полученные цеолитные гранулы характеризуются повышенной механической прочностью.

Варьируя соотношения гелеобразующих растворов, подаваемых на формовку, pH золя, режимы термохимических обработок, получают алюмосиликатные гранулы разных химических состав и пористых структур. Изменение условий кристаллизации открывает возможность синтеза шариковых цеолитов разных структурных типов без связующих веществ и варьирования их физико-химических свойств.

Несмотря на высокое качество гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих веществ, получаемых жидкостной формовкой с последующей кристаллизацией, их промышленное производство отсутствует по следующим причинам:

— для способа, основанного на применении в качестве сырья растворов силиката натрия и сульфата алюминия или алюмината натрия (рис. 1) — сложность аппаратного оформления, невозможность точной дозировки реагирующих компонентов;



Рис. 1. Синтез из аморфных алюмосиликатов шариковых цеолитов NaA и NaX без связующих [17]

— для способа, в котором сырьем являются силикат натрия, гидроксид алюминия, суспензия каолина и серная кислота (см. рис. 1) — его сложность и многостадийность, большой объем трудно утилизируемых солевых и щелочных сточных вод.

Синтез гранулированных цеолитов A и X без связующих веществ на основе каолина

В процессе развития промышленного выпуска той или иной продукции практически всегда приходится учитывать требования по снижению ее себестоимости и упрощению технологии, а также экологические проблемы при сохранении качества продукции.

Приготавливая цеолитные адсорбенты, указанные проблемы решают частичной или полной заменой синтетических источников алюминия и кремния, которыми являются растворы алюмината и силиката натрия, на природные алюмосиликаты.

К природным материалам, представляющими наибольший интерес в качестве сырья для производства цеолитов относят обогащенные каолины, основным компонентом которых является глинистый минерал со слоистой решеткой — каолинит. В нем и в цеолите A отношения Si/Al близки. Из-за высокой устойчивости слоистой решетки каолинита в щелочных растворах кристаллизации в цеолиты

подвергают продукт его термической дегидратации при 600—900 °C — аморфный дисиликат алюминия или метакеолин $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Метакеолин при взаимодействии с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях может практически полностью кристаллизироваться в цеолит NaA. Химический состав метакеолина обеспечивает в реакционной смеси необходимое для кристаллизации цеолита NaA мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$, поэтому дополнительно нужен только водный раствор гидроксида натрия.

Известны два основных способа получения цеолитных гранул без связующих веществ:

— согласно первому, необходимое количество NaOH, либо некоторую его часть, вводят в состав гранул при формовке исходных гранул, которые затем кристаллизуют;

— согласно второму необходимое количество натрия вводят в гранулы на стадии их кристаллизации в щелочных растворах.

В [10, 11] описан способ приготовления гранулированного цеолита A, который стал основой промышленной технологии получения гранулированного шарикового цеолита типа A в виде поликристаллических сростков, предусматривающей 2—4-ч прокалывание обогащенного каолина при 700—750 °C. Образовавшийся метакеолин смешивают с гидроксидом натрия, подвергают механической грануляции и кристаллизуют в щелочном алюми-

натном растворе при указанных температурах. По такой схеме можно приготовить шариковый цеолит *A* без связующих веществ, который более чем вдвое превосходит известные гранулированные цеолиты со связующим по механической прочности на раздавливание.

Основные технологическими недостатки этого способа — сложности:

- прокаливания порошкообразного каолина;
- формовки щелочной массы, которая требует точной дозировки содержания гидроксида натрия и воды.

Известны и другие способы получения на основе каолина гранулированных цеолитов *A* без связующих веществ, отличающиеся порядком технологических операций и предусматривающие формовку алюмосиликатных гранул без добавления NaOH [28–30].

Однако при использовании каолина возникают проблемы: при синтезе цеолитсодержащих гранул только из каолина содержание цеолита *A* в грануле не превышает 80 мас.%, присутствует примесь до 5,0 мас.% цеолита типа гидросодалита; кроме того, адсорбционные свойства полученных цеолитных материалов находятся на уровне цеолитов, гранулированных со связующим материалом.

По нашему мнению, одна из причин перечисленных недостатков — меньшая по сравнению с гелями реакционная способность метакеолина и, как следствие, низкая скорость кристаллизации; дру-

гая заключается в том, что сформованные только из каолина гранулы диаметром 2–4 мм после прокаливания при 550–650 °С теряют свою пористость и становятся малопроницаемыми для раствора гидроксида или алюмината натрия (такие гранулы кристаллизуются только на поверхности). Наконец, третья причина — отсутствие развитой вторичной пористой структуры у полученных в результате кристаллизации цеолитных гранул, значительно снижающее их адсорбционную емкость в динамическом режиме.

Для увеличения проницаемости гранул перед кристаллизацией в состав формируемых гранул вводят добавки, способствующие образованию пор [25–27].

Согласно [26], каолин смешивают с отходом производства методом электрополировки алюминиевых изделий или с гидроксидом алюминия в количестве, обеспечивающем мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5\div 1,7$. Полученную смесь гранулируют, сушат, прокаливают при 550–800 °С и кристаллизуют в растворе гидроксида натрия.

Один из предложенных авторами работ [17, 33] способов предусматривает использование метакеолина в качестве добавки, разрыхляющей структуру исходных гранул. Достичь в [17, 33] данным способом максимальной степени кристалличности гранул не удалось, поэтому был рассмотрен другой вариант приготовления гранулированного цеолита NaA (рис. 2), согласно которому для увеличения

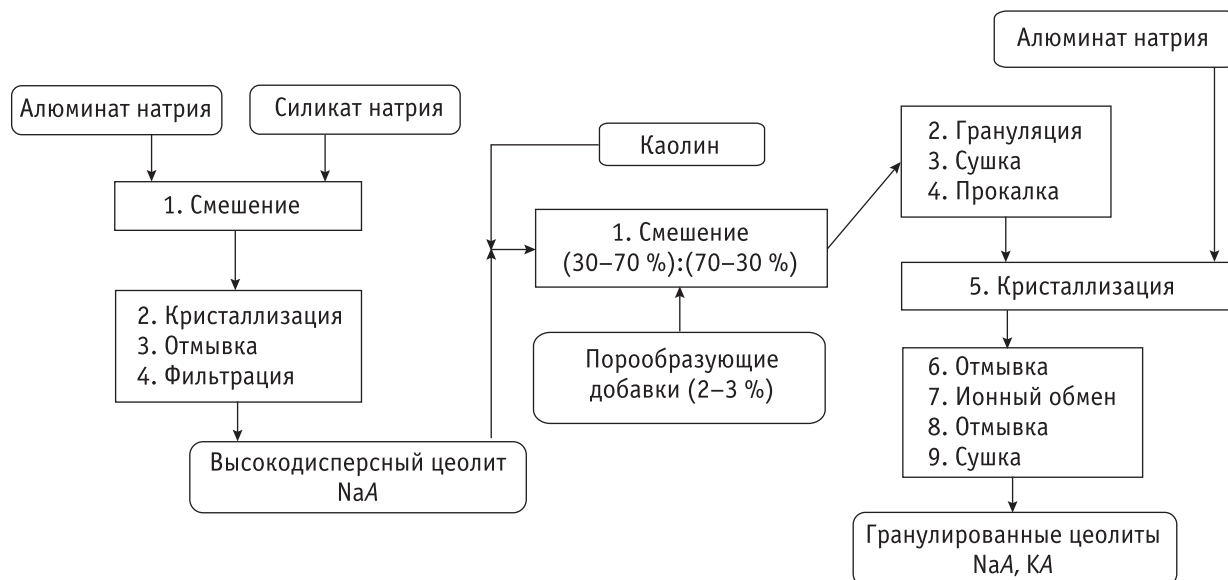


Рис. 2. Способ синтеза гранулированного цеолита NaA без связующих из каолина и высокодисперсного цеолита того же типа [33]

Таблица 1

Показатели качества гранулированного цеолита NaA, произведенного фирмой «Сека», в Ишимбае (А), Ярославле (Б), Салавате (В)

Показатели	Фирма «Сека»	А	Б	В
		ТУ 2163-003-05766557-97	«РеалСорб»	ТУ 2163-109-05766557-2003
Насыпная плотность, г/см ³ , ≥	0,68	0,66	0,64	0,8 (0,85)
Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ² , ≥	1,4	1,8	1,8	3,0 (4,4)
Средний диаметр гранул, мм	2,0±0,2	2,0±0,2	2,0±0,2	2,0±0,2 (2,0±0,2)
Массовая доля водостойкости ^{*1} , %, ≥	97	98	Нет св.	98,5 (99,1)
Динамическая емкость ^{*2} , мг/см ³ , ≥ для гранул среднего диаметра 2,0±0,2 мм	123	140	130	150 (155)
Потери при прокаливании, %, ≤	5,0	5,0	Нет св.	5,0 (5,0)
Примечание. В скобках фактические значения для опытно-промышленной партии. ^{*1} Неразрушенные гранулы, мас.%, при 30 мин. кипячении в воде. ^{*2} По парам воды при проскоковой концентрации, отвечающей точке росы –70 °С, определенная в проточном режиме из смеси с воздухом при 20–25 °С, атмосферном давлении и объеме загруженного адсорбента 150 см ³ . Скорость паровоздушного потока 6,0±0,25 л/мин при концентрации паров 13–15 мг/л соответственно.				

степени кристалличности цеолита до величины, близкой к 100 %, используют в качестве добавки высокодисперсный цеолит NaA, который смешивают с каолином в соотношениях 30—70/70—30 мас.% соответственно.

Вводимый высокодисперсный цеолит служит не только «разрыхляющей» добавкой, но и составной частью гранулированного продукта. Сформованные гранулы высушивают, прокалывают и кристаллизуют. Введение цеолита не только повышает содержание последнего в конечном продукте, но и позволяет значительно сократить продолжительность синтеза. Кристаллизация из реакционных смесей состава, мас.%(2,0—3,4)Na₂O·Al₂O₃·(1,8—2,0)SiO₂·(40—60)H₂O завершается после 2-ч выдержки гранул в растворе при 30 °С, затем 3-ч при 60 °С и 2-ч при 80 °С. В результате образуются гранулы, состоящие на 93—95 % из сростков кристаллов цеолита А.

Можно предположить, что ускорение кристаллизации происходит вследствие того, что высокодисперсный цеолит NaA, предварительно введенный в состав гранул ксерогеля, является кристаллической затравкой. Высокая щелочность реакционных смесей вызывает интенсивную перестройку структуры рентгеноаморфной части гранул, что способствует росту цеолитной фазы и образованию поликристаллического сростка в результате переконденсации и ориентированного наращивания на гранях подлож-

ки-затравки. Дальнейшие исследования показали, что чем выше степень кристалличности и меньше размер индивидуальных кристаллов и сростков порошкообразного цеолита, используемого для формовки исходных гранул, тем больше предельная адсорбционная емкость по H₂O гранулированного цеолита NaA без связующих веществ.

Результаты исследований легли в основу новой технологии приготовления гранулированного цеолита NaA без связующих веществ [33]. Новая технология реализована в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»: наработана опытно-промышленная партия указанного выше адсорбента в количестве 20 т.

В табл. 1 приведены показатели качества опытно-промышленной партии гранулированного цеолита NaA без связующих веществ и гранулированных цеолитов того же структурного типа, которые выпускаются в нашей стране. Там же для сравнения приведены показатели качества цеолита NaA со связующим материалом производства фирмы «Сека». Адсорбент, произведенный в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», превосходит известные аналоги: по механической прочности — в 2,5—3,5 раза, а по адсорбционной емкости по парам воды в динамическом режиме — на 10—20 %.

В [26—28, 36, 37] также предлагается при получении гранулированного цеолита NaA без связующих веществ использовать порошкообразный цеолит

NaA. Его вводят в количестве 10–70 % (по каолину, предпочтительно 25–70 мас.%). Смесь увлажняют и гранулируют. Сформованные гранулы высушивают, а затем прокаливают 6–12 ч при 600–650 °С. Прокаленные гранулы кристаллизуют в водном растворе гидроксида натрия 24 ч при 60 °С, затем еще 24 ч при 95 °С. Необходимо отметить, что авторы указанных работ не приводят адсорбционные характеристики синтезированных цеолитов по H_2O в статическом и динамическом режимах.

Все вышеописанные способы получения гранулированных цеолитов NaA без связующих веществ предусматривают приготовление формовочной смеси в виде густых паст. Однако для получения гранул могут быть использованы и жидкие, текучие суспензии. При этом формуют гранулы методом распылительной сушки в потоке дымовых газов. В результате получают микросферические гранулы диаметром 50–400 мкм, которые затем кристаллизуют в цеолит NaA [2].

Изготовление цеолита NaA без связующих веществ возможно в виде не только гранул, но и изделий [42], получаемых смешением метакеолина с водой и щелочью, формовкой в моноблоки, сушкой и кристаллизацией.

Замена в цеолите A не менее половины содержащегося натрия калием приводит к тому, что цеолит KNaA в значительных количествах может поглощать только воду, так как размер входных окон во внутренние полости кристаллической структуры цеолита составляет 0,3 нм [1, 2]. Гранулированные адсорбенты на его основе применяют для промышленной осушки олефинов, склонных к реакциям полимеризации при температурах регенерации цеолитов, достигающих 290–300 °С.

Синтез высокоэффективного гранулированного адсорбента KNaA без связующих веществ подробно описан [40, 45]. Установлено, что для получения указанного высокоэффективного адсорбента необходимы три ионных обмена в гранулах цеолита NaA при 70 °С, отношении концентраций Na^+ в цеолите и K^+ в растворе до обмена 2/1 и продолжительности одного обмена 3 ч. Показано, что в изученных условиях степень обмена Na^+ на K^+ в цеолите NaA не превышает 0,65. Недостаточно глубокий обмен обусловлен тем, что определенная часть Na^+ в цеолите недоступна для катионов K^+ , размер которых значительно превышает размеры Na^+ . Обнаружено, что при замене до 65 % катионов Na^+ на K^+ в цеолите NaA параметры кристаллической решетки не изменяются, а предельная адсорбционная емкость цеолита по парам воды снижается на 10–15 %.

Требования ко вторичной пористой структуре цеолитных адсорбентов зависят от области их применения [2]; несмотря на их важность для гранулированных цеолитов A и X без связующих веществ сведений в литературе очень мало. Исследовано [46] влияние соотношения каолина марки КЭ-3 и высокодисперсного цеолита NaA на стадии формовки гранул. Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что при синтезе гранул, представляющих единые сростки кристаллов цеолита A, параметры вторичной пористой структуры определяются, в основном, содержанием метакеолина в исходных гранулах. При его увеличении с 30 до 90 мас.% в образующихся после кристаллизации гранулах вторичная пористая структура практически отсутствует.

Таким образом, при синтезе гранулированных цеолитов NaA без связующих веществ с развитой

Таблица 2

Текстура цеолита NaA, синтезированного в растворе NaOH^{*1} [46]

Состав гранул до кристаллизации, мас. %		Общий объем пор, см ³ /г	Характеристики вторичной пористой структуры ^{*2}	
NaA	метакеолин		V, см ³ /г	S, м ² /г
0	100	0,19	0,07	1,7
10	90	0,20	0,03	1,8
30	70	0,28	0,11	2,8
70	30	0,43	0,29	5,6

^{*1} Условия кристаллизации: состав реакционной смеси $2,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 50H_2O$; концентрация NaOH – 170,0 г/л; 30 °С – 22 ч; 60 °С – 24 ч.

^{*2} Данные ртутной порометрии: удельные объем (V) и поверхность (S).

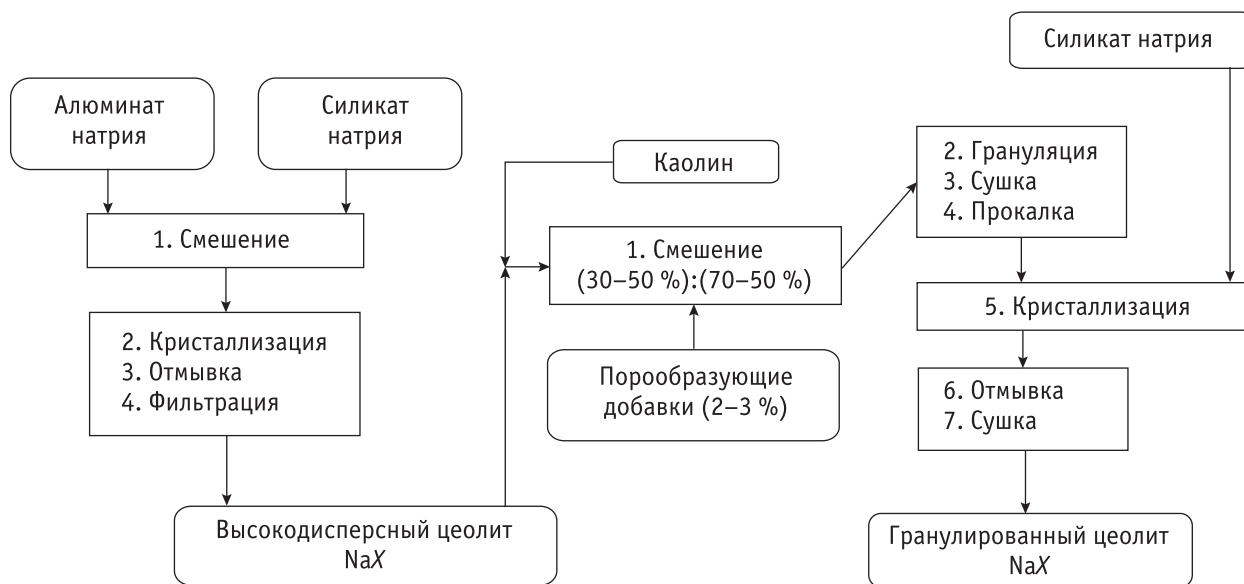


Рис. 3. Способ синтеза гранулированного цеолита NaX без связующих из каолина и высокодисперсного цеолита того же типа [47]

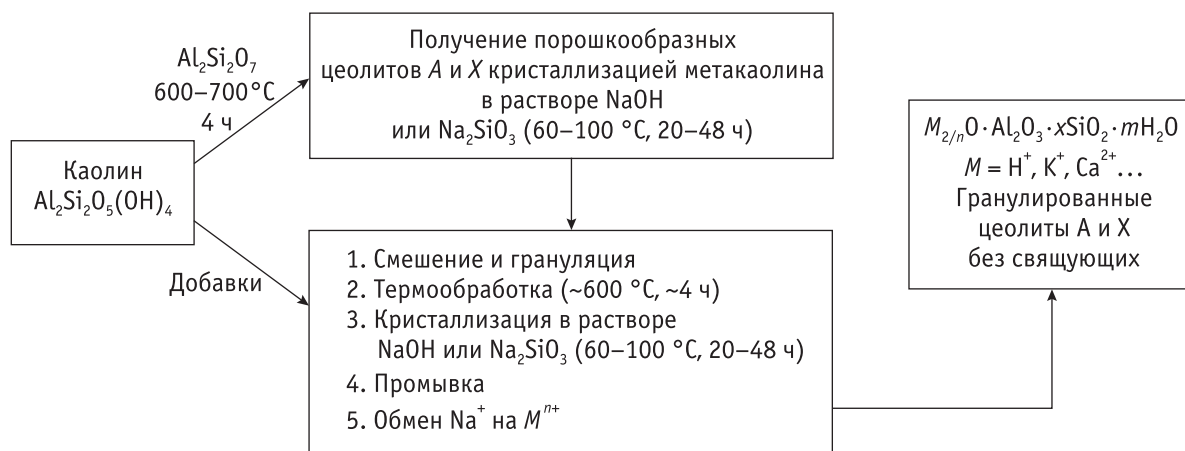


Рис. 4. Синтез на основе каолина порошкообразных и гранулированных цеолитов A и X без связующих [48]

вторичной пористой структурой содержание каолина не должно превышать 30 мас. %.

В метакеолине отношение Si/Al меньше, чем в цеолите X, поэтому для синтеза гранулированных цеолитов NaX без связующих веществ с использованием метакеолина необходим дополнительный источник кремния. В описанных в литературе синтезах таких кристаллических алюмосиликатов недостающее количество кремния, как правило, вводят при формовке исходных гранул в виде порошкообразного силикагеля или белой сажи [2, 26]. Указанные вещества — не только источники

кремния, но и компоненты, увеличивающие пористость гранул.

Авторами [47, 48] предлагается более простой вариант синтеза гранулированных цеолитов типа X без связующих веществ (рис. 3).

В его основу заложена идея использования дополнительного источника кремния — водного раствора силиката натрия, который одновременно является кристаллизационным раствором. Этот способ прошел успешную опытно-промышленную проверку в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Свойства гранулированного ($d = 2$ мм) цеолита X, син-

тезированного разными способами, изложенными в [17] (числитель) и в [48] (знаменатель):

Состав предварительно сформованных гранул, мас. %:

синтетического аморфного алюмосиликата	100/—
каолина	—/30
высокодисперсного цеолита NaX	
из метакаолина	—/70

Свойства откristаллизованных гранул:

степень кристалличности, %.....	(92—95)/(95—98)
присутствие примесной фазы	
гидросодалита, %	Нет/нет

Адсорбционная емкость* по парам, мг/см³:

бензола	(90—100)/(100—110)
воды	(160—170)/(170—180)
углекислого газа	(45—50)/(45—50)
меркаптанов	(105—110)/(105—110)

Механическая прочность, Н/мм²... (10—12)/(16—18)

* Определена в проточном режиме из смеси с воздухом при 20—25 °С, атмосферном давлении и объеме загруженного адсорбента 150 см³. Скорость паровоздушного потока для C₆H₆ равна 4,0±0,25 дм³/мин, при концентрации паров 12—15 мг/дм³; для H₂O, CO₂ и меркаптанов равна 6,0±0,25 дм³/мин при концентрации паров, мг/м³: 13—15, 10 и 10 соответственно.

Описанный в [47, 48] способ экологически более безопасен и значительно проще для реализации в промышленности, чем получение того же продукта из синтетического сырья (рис. 4).

С целью дальнейшего упрощения и удешевления способов приготовления гранулированных цеолитов типа *A* и *X* без связующих веществ, представленных на рис. 2 и 3, авторы [47—55] предлагают при синтезе высокодисперсных цеолитов *A* и *X* в качестве основных источников кремния и алюминия использовать также каолин, а не растворы алюмината и силиката натрия (см. рис. 4).

Показана возможность синтеза гранулированных цеолитов без связующих веществ, содержащих одновременно цеолиты *A* и *X* [31, 32, 36]. В этом случае предварительно синтезируют порошкообразный цеолит *X*, затем его формуют с каолином и добавками, способствующими образованию пор в гранулы требуемой формы и размера. Полученные гранулы подвергают термообработке для превращения каолина в метакаолин и кристаллизуют в растворе гидроксида натрия в условиях, указанных ранее для цеолита *A* без связующих веществ.

Заключение

Анализ литературных данных по синтезу гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих веществ показывает, что их синтез направлен на приготовление материалов, обладающих высокой адсорбционной емкостью, сопоставимой с емкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов и высокой механической прочностью. Цеолиты *A* и *X* в виде поликристаллических сростков получают кристаллизацией предварительно сформованных из разного Al-, Si-содержащего сырья механически прочных гранул, содержащих в 10—20 раз меньше воды по сравнению с гидрогелями. Сформировавшиеся цеолитные гранулы сохраняют первоначальный размер и форму, а за счет образования единых поликристаллических сростков приобретают дополнительную механическую прочность.

За последние 10—15 лет разработаны способы получения гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих веществ. Определены условия их кристаллизации, позволяющие синтезировать продукты, которые по степени кристалличности и адсорбционной емкости микропористой структуры близки к высокодисперсным цеолитам тех же структурных типов.

По механической прочности гранулированные цеолиты без связующих значительно превосходят цеолиты со связующими веществами. В отличие от высокодисперсных цеолитов в синтезе цеолитов без связующих широко используют сырье природного происхождения (в первую очередь — обогащенные каолины).

Многие из разработанных способов приготовления этих цеолитных материалов успешно прошли опытно-промышленные испытания, а некоторые уже внедрены ООО «Салаватский катализаторный завод» (цеолиты синтетические типа NaA-БС СТО 05766575-109-2008, типа KA-БС ТУ 2161-126-05766575-2005), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» [CaA-У (5A) ТУ 2163-004-05766557-97, цеолит KA-У(улучшенный) (3A) ТУ 2163-006-05766557-98, цеолит NaA-У(улучшенный) (4A) ТУ 2163-003-05766557-97] и ООО «Завод молекулярных сит “Реал Сорб”» (NaA ТУ 2163-005-21742510-2004, KA-НПГ ТУ 2163-009-21742510-2005, CaA-НПГ ТУ 2163-006-21742510-2004).

Однако успехи в изучении адсорбционных свойств полученных гранулированных цеолитов без

связующих веществ в конкретных технологических процессах весьма скромны.

В ближайшей перспективе основные усилия исследователей будут направлены:

— на разработку способов регулирования параметров вторичной пористой структуры гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих;

— исследование закономерностей конкретных адсорбционных процессов с участием гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих;

— выяснение причин снижения адсорбционной емкости по H_2O , RSH , H_2S и CO_2 (деактивации) этих адсорбентов при длительной эксплуатации в промышленных адсорбционных процессах и разработку методов последующей эффективной регенерации;

— создание и широкое внедрение эффективных технологий приготовления адсорбентов на основе гранулированных цеолитов *A* и *X* без связующих в разных катионообменных формах.

Литература

1. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981.
2. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
3. Патрикеев В.А. Синтез и свойства гранулированных адсорбентов и шариковых катализаторов крекинга на основе цеолитов типа фожазит: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2000.
4. Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив, 2000.
5. Pat. 6106593 (USA). МКИ B01D 53/047 (20060101). Purification of air / G.T. Christopher, T.F. William, J.L. Maureen, M.N. Hassan, R.Ch. James, 2000.
6. Pat. 6406519 (USA). МКИ F17C 11/00 (20060101). Gas cabinet assembly comprising sorbent-based gas storage and delivery system / M. McManus, V. James, 2002.
7. Мовсумзаде Э.М., Елисева И.С., Павлов М.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 2. С. 23.
8. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З. // ДАН СССР. 1966. Т. 170. № 3. С. 644.
9. Pat. 4340573 (USA). МКИ C1B 33/26. Получение цеолитов / D. Vaughan, G. Sdwads, M. Barrette, 1982.
10. А.с. № 1010808 (СССР). МКИ C01B 33/28. Способ получения шарикового цеолита без связующего / Я.В. Мирский, Н.Ф. Мегедь, Л.М. Ищенко и др., 1981.
11. А.с. № 1077206 (СССР). МКИ C01B 33/28. Способ получения цеолитного адсорбента / Л.В. Будовская, Л.М. Ищенко, Б.Г. Успенский и др., 1982.
12. Pat. 154009 (DDR). МКИ C0 1B 33/28. Получение устойчивых к истиранию непьюлящихся гранул цеолита / W. Bettke, H. Herberg, R. Siedel, H. Knoff, 1982.
13. Pat. 57-III226 (Jap.). МКИ C01B 33/28. Получение цеолита типа A. / Касивасэ Хирогики, Сато Теньими, Киносэ Кагака, 1982.
14. Pat. 214351 (DDR). МКИ C01B 33/28. Двухстадийное получение содержащих цеолит адсорбентов / K.H. Bergk, M. Porsch, R. Bankwitz, 1984.
15. Pat. 4,503,024 (USA). МКИ C01B 39/00 (20060101). Process for the preparation of synthetic zeolites, and zeolites obtained by said process / M. Guth, J.-L.Wey, 1985.
16. Павлов М.Л., Мирский Я.В., Пирожков В.В. // ЖПХ. 1984. № 8. С. 1857.
17. Павлов М.Л. Новые методы синтеза низко- и высоко-модульных цеолитов и получение на их основе катализаторов и адсорбентов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Уфа, 2002.
18. Мирский Я.В., Пирожков В.В., Павлов М.Л. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. Вып. 1. С. 22.
19. Pat. 4534947 (USA). МКИ C01B 33/28. Способ прямого синтеза цеолита A, содержащего натрия и калий / D. Vaughan, N. Flemington, 1985.
20. Пат. 2203221 (РФ). МКИ C01B 39/14. Способ получения синтетического цеолита типа A. / В.А. Глухов, Д.Т. Гайнуллин, 2003.
21. Пат. 2146223 (РФ). МКИ C01B 39/20. Способ получения синтетического гранулированного фожазита / В.А. Глухов, 2000.
22. Пат. 2180319 (РФ). МКИ C01B 39/20. Способ получения синтетического гранулированного фожазита / В.А. Глухов, С.Ф. Беднов, 2002.
23. Pat. 3822151 (BDR). МКИ C01B 33/54. Способ получения цеолита NaA / J. Dorr, A. Degussa, 1990.
24. Pat. 4977120 (USA). МКИ B01J 37/00 (20060101). Binderless zeolite catalysts, production thereof and catalytic reaction therewith / Satoshi Tagaya, Nobuaki Miura, Tadashi Maeshima, Tsugio Hashimoto, 1990.
25. Pat. 5098448 (USA). МКИ B01J 2/28 (20060101). Process for the production of molecular sieve granulates / L. Ulich, G. Bayer, 1992.
26. Pat. 5145659 (USA). МКИ C01B 39/02 (20060101). Preformed matrices containing zeolites / P. John, 1992.
27. Пат. 2203224 (РФ). МКИ C01B 39/20. Способ получения синтетического гранулированного фожазита высокой фазовой чистоты / В.А. Глухов, А.В. Глухов, 2003.
28. Пат. 2321539 (РФ). МКИ C01B 39/18. Способ получения синтетического гранулированного цеолита типа A / В.А. Глухов, Л.Э. Зеленов, А.В. Зеленов, 2007.

29. Пат. 2203222 (РФ). МКИ C01B 39/14. Способ получения гранулированного цеолита типа А высокой фазовой чистоты / В.А. Глухов, А.В. Глухов, 2003.
30. Pat. 6478854 (USA). МКИ B01J 20/18 (20060101). High purity, low silica X-type zeolite binderless shaped product and gas separation method employing it / Kotagiri, Yasuki Harada, Atsushi Nakamoto, Yoshiyuki Yoshida, Satoshi Hirano, 2002.
31. Пат. 2180318 (РФ). МКИ C01B 39/18, C01B39/22. Способ получения синтетического цеолитного адсорбента структуры А и Х / В.А. Глухов, С.Ф. Беднов, 2002.
32. Пат. 2203220 (РФ). МКИ C01B 39/14, C01B39/22. Способ получения гранулированного цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой чистоты / В.А. Глухов, А.В. Глухов, 2003.
33. Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 10. С. 61.
34. Pat. 6685910 (USA). МКИ B01J 39/14 (20060101). Macroscopic aggregates of microcrystalline zeolites for static water softening applications / Kuznicki, M. Steven, Langner, W. Tadeusz, Curran, S. Jacqueline, Bell, A. Valerie, 2004
35. Pat. 6824588 (USA). МКИ B01D 53/04 (20060101). Apparatus and method for purifying air used in cryogenic air separation / Nakamura, Morimitsu Fujie, Kazuhiko, Tatsumi, Yasuo, Kawai, Masato, 2004
36. Пат. 2283278 (РФ). МКИ C01B3/14, C01B39/22. Способ получения гранулированного цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой частоты / Х.Х. Рахимов, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.А. Махаматханов и др., 2006.
37. Пат. 2283279 (РФ). МКИ C01B3/14, C01B39/22. Способ получения гранулированных синтетических цеолитов / Х.Х. Рахимов, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.А. Махаматханов и др., 2006.
38. Пат. 2283280 (РФ). МКИ C01B 39/18. Способ получения синтетического цеолита типа А / Х.Х. Рахимов, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.А. Махаматханов и др., 2006.
39. Пат. 2283281 (РФ). МКИ C01B 39/18. Способ получения гранулированного цеолита типа А высокой фазовой частоты / Х.Х. Рахимов, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.А. Махаматханов и др., 2006.
40. Павлова И.Н., Травкина О.С., Кутепов Б.И. и др. // Тезисы докладов. «Техническая химия. Достижения и перспективы». Пермь, 2006.
41. Павлова И.Н., Травкина О.С., Павлов М.Л. и др. // Тезисы докладов. XI Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва — Клязьма, 2007.
42. Пат. 2314866 (РФ). МКИ B01J 20/18 C01B 39/18. Способ получения цеолитного блочного адсорбента / М.Л. Павлов, Р.А. Махаматханов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, И.Н. Павлова, Е.А. Травкин, В.А. Веклов, 2008.
43. Пат. 2328342 (РФ). МКИ B01J 20/18 C01B 39/18. Способ получения цеолитного кислотоёмкого блочного адсорбента / М.Л. Павлов, Р.А. Махаматханов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, И.Н. Павлова, Е.А. Травкин, В.А. Веклов, 2008.
44. Пат. 2322391 (РФ). МКИ C01B 39/22. Способ получения синтетического гранулированного цеолита типа Х / В.А. Глухов, Л.Э. Зеленов, А.В. Зеленов, 2008.
45. Патрикеев В.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 4-5. С. 63.
46. Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Травкина О.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 4-5. С. 65.
47. Павлов М.Л., Травкина О.С., Басимова Р.А. и др. // Нефтехимия 2009. Т. 49. № 1. С. 39.
48. Травкина О.С. Природные алюмосиликаты каолиновой структуры в синтезе высокоэффективных цеолитных адсорбентов и катализаторов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2010.
49. Chandrasekhar S., Pramada P.N. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. Vol. 108. P. 152.
50. A. de Lucas, M. Angeles. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. P. 2134.
51. Chandrasekhar S., Pramada P.N. Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin // Journal of Porous Materials. 1999. Vol. 6. P. 283.
52. Sanhueza V. Synthesis of molecular sieves from Chilean kaolinites: 1. Sythesis of NaA type zeolite // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1999. Vol. 74. P. 358.
53. Imbert C. M., A. M. Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A // Zeolites. 1994. Vol. 14. P. 374.
54. Chandrasekhar S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin // Clay Minerals. 1996. Vol. 31. P. 253.
55. Kovo A.S. Development of Zeolite X and Y from Ahoko Nigerian Kaolin // Chemical Engineering: First Year Ph.D Report Manchester The University of Manchester. 2008. P. 119.