

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,  
металлургии и химической промышленности



исследовательская группа

[www.infomine.ru](http://www.infomine.ru)

# Обзор рынка синтетических цеолитов в СНГ

**Издание 3-е,**  
дополненное и переработанное

Москва  
апрель, 2013

## Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: <http://www.infomine.ru/catalog.php?id=175&cat=27>

Общее количество страниц: 91 стр.  
Стоимость отчета – 48 000 рублей (с НДС)

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО "ИНФОМАЙН" исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов ИНФОМАЙН, являются надежными, однако ИНФОМАЙН не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. ИНФОМАЙН не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации. Информация, представленная в настоящем отчете, получена из открытых источников либо предоставлена упомянутыми в отчете компаниями. Дополнительная информация предоставляется по запросу. Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения ИНФОМАЙН либо тиражироваться любыми способами.

Copyright © ООО "ИНФОМАЙН".

## Содержание

<b>Аннотация .....</b>	<b>8</b>
<b>Введение.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Способы производства синтетических цеолитов .....</b>	<b>12</b>
1.1. Синтез порошкообразных цеолитов .....	12
1.1.1. Синтез цеолитов типа А и X.....	12
1.1.2. Синтез цеолитов типа Y .....	15
1.2. Синтез поликристаллических сростков цеолита, гранул, не содержащих связующих веществ .....	17
<b>2. Сырье для производства синтетических цеолитов: крупнейшие поставщики и направления поставок .....</b>	<b>18</b>
<b>3. Производство синтетических цеолитов в СНГ .....</b>	<b>19</b>
3.1. Требования к качеству синтетических цеолитов .....	19
3.2. Мощности предприятий СНГ по производству синтетических цеолитов .....	24
3.3. Объемы производства синтетических цеолитов предприятиями России в 2001-2012 гг. ....	25
3.4. Текущее состояние крупнейших предприятий по производству синтетических цеолитов.....	27
3.4.1. Компания КНТ Групп (Knt Group).....	28
ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (г. Ишимбай, Республика Башкортостан).....	28
ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан).....	30
3.4.2. ООО «Салаватский катализаторный завод» .....	34
(ОАО «Салаватнефтеоргсинтез») (г. Салават, Республика Башкортостан) .....	34
3.4.3. ООО «Завод молекулярных сит «Реал Сорб» (г. Ярославль) .....	38
3.4.4. ЗАО «Нижегородские сорбенты» (г. Нижний Новгород) .....	42
3.4.5. Прочие предприятия.....	44
<b>4. Экспорт-импорт синтетических цеолитов.....</b>	<b>48</b>
4.1. Экспорт-импорт синтетических цеолитов в РФ в 2001-2012 гг.....	48
4.1.1. Объемы экспорта-импорта синтетических цеолитов.....	48
4.1.2. Основные направления экспортно-импортных поставок цеолитов .....	50
4.1.3. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок предприятиями.....	53
4.2. Экспорт-импорт синтетического цеолита на Украине в 2006-2012 гг.....	55

<b>5. Обзор цен на синтетические цеолиты .....</b>	<b>57</b>
5.1. Внутренние цены на синтетические цеолиты в 2013 г. ....	57
5.2. Экспортно-импортные цены на синтетические цеолиты в 2001-2012 гг. .	58
<b>6. Потребление синтетических цеолитов в странах СНГ .....</b>	<b>60</b>
6.1. Баланс и структура потребления синтетических цеолитов в РФ.....	60
6.1.1. Баланс потребления синтетических цеолитов в РФ в 2001-2012 гг. ....	60
6.1.2. Структура потребления синтетических цеолитов в РФ .....	62
6.2. Потребление синтетических цеолитов в странах СНГ .....	67
6.3. Основные отрасли-потребители цеолитов в России .....	68
6.3.1. Химическая и нефтехимическая промышленность .....	68
Производство синтетических моющих средств (СМС).....	68
Производство катализаторов нефтепереработки .....	70
Органический синтез.....	77
6.3.2. Нефтегазовая промышленность .....	78
6.3.3. Прочие отрасли потребления.....	81
6.4. Крупнейшие предприятия-потребители цеолитов.....	82
6.4.1. ООО «Газпром добыча Оренбург» (г. Оренбург) .....	82
6.4.2. ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» (г. Омск).....	85
6.4.3. Филиал ООО «Реквит-Бенкизер» (г. Клин, Московская обл.).....	86
6.4.4. ООО «Проктер энд Гэмбл-Новомосковск» (Тульская обл.).....	87
<b>7. Прогноз и перспективы производства и потребления синтетических цеолитов в России до 2020 г. ....</b>	<b>88</b>
<b>Приложение 1. Адресная книга крупнейших предприятий-производителей синтетических цеолитов в РФ .....</b>	<b>90</b>
<b>Приложение 2. Адресная книга крупнейших предприятий-потребителей синтетических цеолитов в РФ .....</b>	<b>91</b>

## Список таблиц

- Таблица 1. Основные группы синтетических цеолитов
- Таблица 2. Основные виды сырья для производства синтетических цеолитов и поставщики
- Таблица 3. Требования к качеству синтетического цеолита NaX (13X) (согласно ТУ 38.10281-88)
- Таблица 4. Требования к качеству синтетического цеолита NaX-K (кислород) (13 X) (согласно ТУ 2163-009-05766557-2000)
- Таблица 5. Требования к качеству синтетического цеолита NaX ГДО (13X) (согласно ТУ 2163-017-94262278-2011)
- Таблица 6. Требования к качеству синтетического цеолита NaA-У (улучшенный) (4A) (согласно ТУ 2163-003-15285215-2006)
- Таблица 7. Требования к качеству синтетического цеолита CaA-У (улучшенный) (5A) (согласно ТУ 2163-004-05766557-97)
- Таблица 8. Требования к качеству синтетического цеолита KA-У (улучшенный) (3A) (согласно ТУ 2163-006-15285215-2006)
- Таблица 9. Мощности предприятий по производству синтетических цеолитов в СНГ
- Таблица 10. Объемы производства синтетических цеолитов предприятиями РФ, т
- Таблица 11. Марки цеолитов, выпускаемых ООО «ИСХЗК»
- Таблица 12. Ж/д поставки синтетических цеолитов ОАО «ИСХЗК» и ООО «СКЗ» российским потребителям в 2008-2012 гг., т
- Таблица 13. Крупнейшие зарубежные потребители синтетических цеолитов ООО «ИСХЗК» и ООО «СКЗ» в 2008-2012 гг., т
- Таблица 14. Марки цеолитов, выпускаемых ООО «Салаватский катализаторный завод»
- Таблица 15. Ж/д поставки сырья ООО «СкатЗ» (ОАО «Салаватнефтеоргсинтез») в 2005-2012 гг., т
- Таблица 16. Ж/д поставки синтетических цеолитов ООО «Салаватский катализаторный завод» потребителям в 2008-2012 гг., т
- Таблица 17. Марки цеолитов, выпускаемых ООО «ЗМС «Реал Сорб»
- Таблица 18. Ж/д поставки синтетических цеолитов ООО «ЗМС «Реал Сорб» потребителям в 2008-2012 гг., т
- Таблица 19. Крупнейшие зарубежные потребители синтетических цеолитов ООО «ЗМС «Реал Сорб» в 2008-2012 гг., т
- Таблица 20. Характеристика цеолитов, выпускаемых ЗАО «Нижегородские сорбенты»
- Таблица 21. Характеристика цеолитов, выпускаемых ФГУП «ТамбовНИХИ», и области их применения
- Таблица 22. Марки цеолитов производства «АЗКиОС»
- Таблица 23. Объемы внешнеторговых операций РФ с продукцией на основе синтетических цеолитов в 2001-2012 гг., т

- Таблица 24. Импорт синтетического цеолита и продукции на его основе в РФ в 2001-2012 гг., т
- Таблица 25. Характеристика цеолитсодержащей продукции, поставляемой российским потребителям крупнейшими зарубежными компаниями в 2011-2012 гг.
- Таблица 26. Экспорт синтетического цеолита в РФ в 2001-2012 гг., т
- Таблица 27. Крупнейшие российские предприятия-потребители импортных продуктов на основе синтетического цеолита в 2007-2012 гг., т
- Таблица 28. Экспорт синтетических цеолитов российскими предприятиями в 2003-2012 гг.
- Таблица 29. Импорт продукции на основе синтетического цеолита на Украине в 2006-2012 гг., т
- Таблица 30. Цены на синтетические цеолиты, реализуемые компанией Sorbis Group (прайс-лист от 01.03.2013 г.)
- Таблица 31. Среднегодовые экспортно-импортные цены на синтетические цеолиты в 2001-2012 гг., \$/т
- Таблица 32. Среднегодовые импортные цены РФ на продукцию, содержащую синтетические цеолиты, по странам-поставщикам в 2006-2012 гг., \$/т
- Таблица 33. Среднегодовые экспортные цены РФ на синтетические цеолиты, по предприятиям-производителям в 2003-2012 гг., \$/т
- Таблица 34. Показатели рынка синтетических цеолитов в РФ в 2001-2012 гг., т
- Таблица 35. Направления использования синтетических цеолитов
- Таблица 36. Структура потребления синтетических цеолитов в России в 2012 г., %
- Таблица 37. Структура потребления импортных синтетических цеолитов отраслями РФ в 2012 г., %
- Таблица 38. Основные направления промышленного применения цеолитсодержащих катализаторов
- Таблица 39. Характеристика цеолитов, используемых в производстве промышленных катализаторов
- Таблица 40. Номенклатура и характеристика цеолитсодержащих катализаторов, выпускаемых в РФ

## Список рисунков

- Рисунок 1. Схема получения гранулированных цеолитов
- Рисунок 2. Технологическая схема получения порошкообразного цеолита NaY силикатным методом
- Рисунок 3. Динамика производства синтетических цеолитов в России в 2001-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 4. Динамика производства синтетических цеолитов ОАО «ИСХЗК» и ООО «СЗК» в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 5. Производство синтетических цеолитов ООО «СкатЗ» (ОАО «Салаватнефтеоргсинтез») в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 6. Динамика производства синтетических цеолитов ООО «ЗМС «Реал Сорб» в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 7. Динамика производства синтетических цеолитов ЗАО «Нижегородские сорбенты» в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 8. Динамика физических объемов импорта продукции на основе синтетических цеолитов РФ в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 9. Динамика экспорта молекулярных сит различных марок производства ООО «Недекс-Украина» в 2007-2012 гг., т
- Рисунок 10. Динамика производства, экспорта-импорта и «видимого» потребления синтетических цеолитов в РФ в 2001-2012 гг., т
- Рисунок 11. Динамика производства синтетических моющих средств (СМС) в России в 1997-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 12. Динамика выпуска катализаторов крекинга в России в 2002-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 13. Объемы нефтепереработки в РФ в 2001-2012 гг. и прогноз на период до 2015 г., млн т
- Рисунок 14. Динамика добычи нефти, включая газовый конденсат (млн т) и природного газа (млрд м<sup>3</sup>) в РФ в 2001-2012 гг.
- Рисунок 15. Динамика производства синтетических цеолитов в России в 2008-2012 гг. и прогноз на период до 2020 г., тыс. т



## Аннотация

Настоящий отчет является **третьим изданием** готового исследования рынка синтетических цеолитов в странах СНГ.

Мониторинг рынка ведется с **сентября 2003 года**.

**Цель исследования** – анализ российского и стран СНГ рынков синтетических цеолитов, а также цепочек их передела в химической и нефтехимической, нефтегазовой промышленности, производстве СМС и строительстве.

**Объектами исследования** являются синтетические цеолиты (молекулярные сита).

Данная работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались данные Росстата, Федеральной таможенной службы РФ, официальной статистики железнодорожных перевозок ОАО «РЖД», Агентства Республики Казахстан по статистике, Государственной таможенной службы Украины; использованы материалы отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов предприятий-производителей синтетических цеолитов и цеолитсодержащей продукции.

Кроме того, при работе над отчетом использовались материалы интервью с сотрудниками предприятий, выпускающих и использующих цеолиты.

**Хронологические рамки исследования:** 2001-2012 гг.; прогноз – 2013-2020 гг.

**География исследования:** Российская Федерация – комплексный подробный анализ рынка; Республика Казахстан, Украина – общий ретроспективный анализ рынка.

Отчет состоит из 7 частей, содержит 91 страницу, в том числе 15 рисунков, 40 таблиц и 2 приложения.

В **первой главе** отчета дана краткая характеристика способов производства порошкообразных цеолитов типа А, X, Y, а также поликристаллических сростков и гранул цеолита, не содержащих связующих веществ.

**Вторая глава** отчета посвящена сырью для производства синтетических цеолитов, представлены сведения о крупнейших поставщиках основных видов сырья и направлениях поставок.

В **третьей главе** рассмотрено производство синтетических цеолитов в России и СНГ. Представлены данные о требованиях к качеству выпускаемой продукции, мощностях и объемах производства, описано текущее состояние крупнейших предприятий-производителей синтетических цеолитов.

В **четвертой главе** отчета проанализированы данные о внешнеторговых операциях с синтетическими цеолитами в РФ за период 2001-2012 гг. и на Украине – за период 2006-2012 гг.

**Пятая глава** посвящена ценам на синтетические цеолиты в РФ, а также анализу российских и украинских экспортно-импортных цен.



В **шестой главе** отчета рассматривается потребление синтетических цеолитов в России, на Украине и в Казахстане. В данном разделе приведен баланс производства-потребления, отраслевая структура потребления, представлены основные потребители, а также текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей.

В **седьмой главе** отчета приводится прогноз развития российского рынка синтетических цеолитов на период до 2020 г.

В **приложениях** дана адресная и контактная информация основных предприятий, выпускающих и потребляющих синтетические цеолиты в РФ.

**Целевая аудитория исследования:**

- участники рынка синтетических цеолитов и цепочек их дальнейшего потребления (адсорбенты и молекулярные сита, катализаторы процессов нефтепереработки, синтетические моющие средства) – производители, потребители, трейдеры;

- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль **справочного пособия** для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке флюоритовой продукции.

## Введение

Цеолиты (от греч. *zéo* – киплю и *líthos* – камень; из-за способности вспучиваться при нагревании) – алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами. В полостях и каналах находятся молекулы воды и катионы металлов (I и II групп периодической системы Менделеева), а также аммония, гидрония, тетраалкиламмония и др. введённые катионным обменом поливалентные ионы. Как катионы, так и молекулы воды характеризуются достаточно большой свободой движения, обуславливающей катионный обмен и, во многих случаях, обратимую дегидратацию.

Обезвоженные путем нагревания цеолиты приобретают способность адсорбировать различные вещества, молекулы которых по размеру не превышают диаметр входных пор-окон. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы на другие, находящиеся в растворе. В процессе адсорбции и ионного обмена цеолиты проявляют тенденцию к избирательному поглощению одних ионов или молекул перед другими. Поэтому их называют «молекулярными ситами». При изменении внешних условий адсорбированные молекулы могут быть удалены из цеолитов, а обменные катионы заменены другими, в результате чего цеолиты регенерируются и могут работать в многоцикловом режиме.

Реакционная способность некоторых сорбированных молекул резко и избирательно увеличивается, в результате чего цеолиты проявляют каталитическую активность во многих реакциях, лежащих в основе промышленных процессов синтеза и переработки.

Обработка цеолитов растворами кислот, щелочей и солей позволяет модифицировать цеолиты и целенаправленно изменять их свойства применительно к решению той или иной задачи.

Цеолиты бывают природные и синтетические. Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов. Природные цеолиты широко применяются в промышленности, в сельском хозяйстве, а также в области охраны окружающей среды. Однако природные цеолиты отличаются большим количеством различных примесей и являются плохими адсорбентами.

Из более 100 видов синтезированных цеолитов на практике используются три основные группы: А, X, а также наименее распространённая группа Y (таблица 1).

В кристаллической решетке цеолитов этих групп в качестве катионов могут присутствовать различные щелочные и редкоземельные металлы (обычно натрий или калий).

В промышленных масштабах производство синтетических цеолитов осуществляется с 1950-х гг., в России – с начала 1960-х гг.

Синтетические цеолиты за счет кристаллической решётки, которая характеризуется наличием больших внутренних полостей, развитой внутренней

поверхностью и строго определённым размером для каждого типа цеолитов входных окон, являются молекулярными ситами, способными избирательно адсорбировать молекулы определённого размера, как в газовой, так и в жидкой фазе. В связи с этим одно из основных направлений использования синтетических цеолитов – их применение в качестве адсорбентов.

**Таблица 1. Основные группы синтетических цеолитов**

Тип	Размер пор и название	Формула
А	Алюмосиликат натрия с диаметром пор 4А (т.е. 4 нм или $4 \cdot 10^{-8}$ см), цеолит 4А (NaA). Замещение катионов Na на Ca приводит к увеличению диаметра отверстий до 5А; этот цеолит называется 5А (CaA). Аналогично цеолитам с входным отверстием 3А, цеолит 3А (KA) получают замещением натрия калием.	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{22}\text{O}_{48}] 27\text{H}_2\text{O}$
Х (фожазит)	Данная кристаллическая структура построена с получением более широких входных отверстий. Как и для типа А, исходной структурой является натриевая форма с входным отверстием порядка 10А. Она соответствует молекулярным ситам 13Х (NaX).	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{106}\text{O}_{384}] 260\text{H}_2\text{O}$ ( $87 > n > 83$ )
У	Имеет ту же кристаллическую структуру, что и тип Х, но иной химический состав. Тип У применяют преимущественно в области катализа (каталитический крекинг).	$(\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}] 260\text{H}_2\text{O})$ ( $75 > n > 56$ )

Источник: группа компаний ОАО «Газпром нефтехим Салават»

Синтетические цеолиты из-за своих уникальных катионообменных свойств используются для смягчения воды, связывая ионы кальция и магния. В связи с этим синтетические цеолиты нашли применение в качестве компонентов синтетических моющих средств.

Кроме того, синтетические цеолиты используются в качестве носителей для катализаторов, для очистки выбросов промышленных газов и различных жидкостей от вредных компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др.), очистки сточных вод от радиоактивных и других промышленных отходов, разделения газовых смесей, для очистки трансформаторных масел.

## 1. Способы производства синтетических цеолитов

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были сделаны в середине 19 века. Впервые синтез силикатов в гидротермальных условиях был осуществлен Шафотле в 1845 г.

В 1862 г. Сент-Клер Девиль получил синтетический калиевый филлипсит при нагревании силиката и алюмината калия при 200°C. В близких условиях при температуре до 170°C был получен синтетический шабазит.

В 1948 г. профессором Баррером Р. начаты работы по синтезу цеолитов. В 50-х годах в лаборатории Баррера Р. был осуществлен синтез морденита, шабазита, филлипсита, фожазита, стронциевых и бариевых цеолитов. Опытами Баррера были намечены пути синтеза в условиях пониженных температур (100°C) при нормальном давлении.

Брек Д. с сотрудниками нашли условия получения основных цеолитов общего назначения типа NaX и NaA.

С целью координации работ по синтезу, изучению свойств, промышленному производству и применению цеолитов в 1959 г. была создана Комиссия по цеолитам под председательством академика Дубинина М. М. (позже реорганизована в Научный совет по адсорбентам).

В нашей стране исследования по синтезу цеолитов были начаты в 1957 г. в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (ГрозНИИ), там же в 1961 г. был осуществлен первый промышленный синтез цеолита.

В дальнейшем работы в области получения синтетических цеолитов были развернуты во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке нефти газа (ВНИИНП), институте химии силикатов Академии наук СССР и в НПО «Ярсинтез» (г. Ярославль).

### 1.1. Синтез порошкообразных цеолитов

Порошкообразные цеолиты получают путем кристаллизации гидрогелей.

#### 1.1.1. Синтез цеолитов типа А и X

**Цеолиты типа NaA** образуются при кристаллизации гидрогелей, в которых величина молярного соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  лежит в пределах 0,5-2,5, а молярного отношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  – в пределах 1-6. Наиболее удобным способом получения необходимого гидрогеля является смешение щелочного раствора алюмината натрия с раствором жидкого стекла.

Установлено, что цеолит типа А устойчиво образуется при кристаллизации гидрогелей соответствующего состава при температуре 80-90°C, при этом скорость образования цеолита составляет не более нескольких часов. При температуре менее 75°C и более 100°C она значительно замедляется.

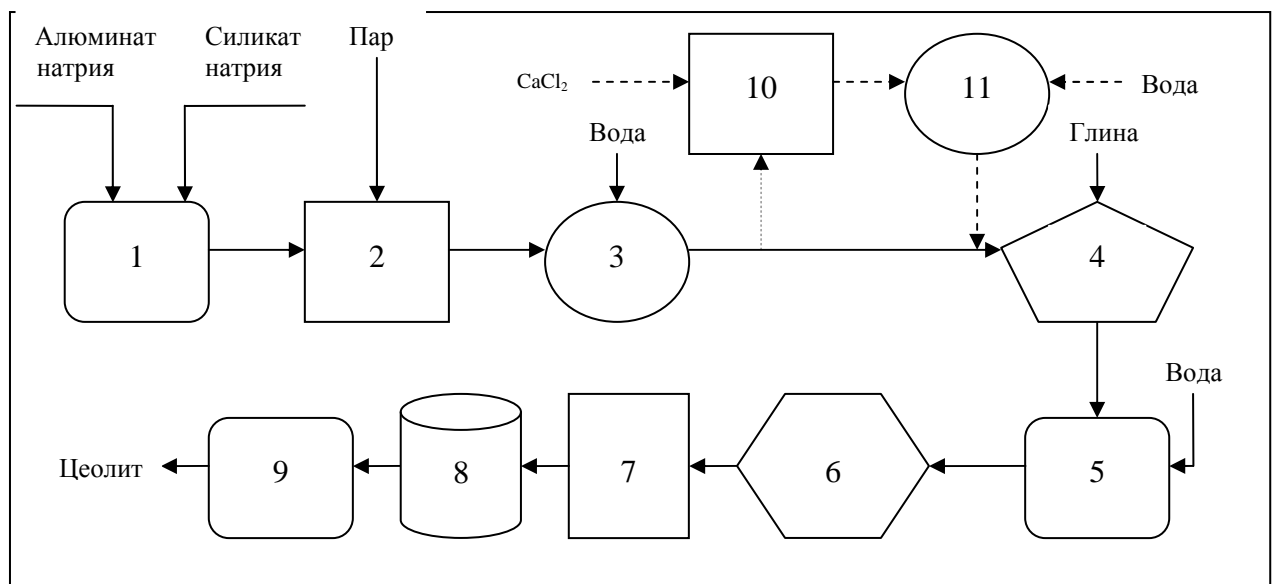
**Цеолиты типа NaX** в чистом виде и с примесями других минералов образуются из гидрогелей широкого состава. Величина молярного соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  в гидрогелях больше, чем при получении цеолита типа

А. По данным разных исследователей, оно может меняться от 2,4 до 9 а в некоторых случаях до 40. Для кристаллизации цеолита X в достаточно чистом виде также необходим избыток щелочи в гидрогеле. Величина молярного соотношения ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) должна быть больше 1.

Процесс получения цеолитов типа А, X включает следующие стадии (рисунок 1):

- приготовление раствора алюмината натрия путем растворения гидроксида алюминия в кипящем растворе едкого натра,
- приготовление раствора жидкого стекла путем разварки силикат-глыбы острым паром,
- смешение растворов в пропорциях, необходимых для получения гидрогеля заданного состава,
- кристаллизация гидрогеля,
- промывка кристаллов образовавшегося цеолита для удаления избытка щелочи,
- обработка кристаллов цеолитов раствором хлористого кальция (в случае получения цеолита в кальциевой форме) и промывка их для удаления соли,
- смешивание влажной массы кристаллов цеолитов с порошком глины,
- гранулирование,
- сушка гранул,
- прокаливание гранул.

**Рисунок 1. Схема получения гранулированных цеолитов**



1 – смеситель; 2 – кристаллизатор; 3 – фильтр; 4 – бегуны; 5 – увлажнитель; 6 – гранулятор; 7 – сушилка; 8 – сито; 9 – печь; 10 – реактор, 11 – фильтр

Источник: обзор специальной литературы

**Исходным сырьем для получения натриевой формы цеолитов являются силикат-глыба, гидроокись алюминия и каустик (едкий натр).**

Гидроокись алюминия растворяют в кипящем растворе едкого натра, разбавляют и таким образом, получают рабочий раствор алюмината натрия. Силикат-глыбу разваривают острым паром, после чего раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель **1**, где при интенсивном перемешивании образуется гидрогель. Полученный гидрогель направляют в кристаллизатор **2**. Для получения цеолита типа А температура в кристаллизаторе составляет 80-90°C, а время пребывания – 6 часов. При получении цеолита типа X соответствующие показатели равны 95-100°C и 12 часов.

Образовавшийся кристаллит отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе **3**, где одновременно происходит отмывка избытка щелочи водой. Частицы кристаллита имеют размер от 1 до 15 мкм и практически не могут применяться как адсорбенты технологических процессов. Поэтому в качестве связующего в бегунах **4** к кристаллиту добавляют 15-20% пластичной каолиновой или бентонитовой глины, обладающей высокой проницаемостью.

Выходящая из бегунов паста имеет влажность 35%, что обеспечивает консистенцию, необходимую для грануляции. В некоторых случаях пасту дополнительно увлажняют в аппарате **5**. В таблеточной машине **6** получают гранулы требуемого размера. Затем гранулы подвергаются сушке при 120-150°C в аппарате-сушилке **7** (ленточного или иного типа). В барабанном вращающемся сите **8** от высушенных гранул отсеивается мелочь и возвращается на повторный замес. Для придания гранулам термической и механической прочности их подвергают прокалке в печи **9** вращающегося или шахтного типа при температуре 575-650°C. Длительность прокалки – от 6 до 24 часов.

Данную усовершенствованную технологию производства гранулированных цеолитов используют такие отечественные предприятия как ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», ООО «Салаватский катализаторный завод».

Для получения кальциевой формы цеолита кристаллит с фильтра **3** направляют в реактор **10**, где происходит катионный обмен в среде раствора хлористого кальция. Кальциевый кристаллит выделяют на фильтре **11**, после чего гранулируют по описанной выше схеме. Этой схемой производства пользуется ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

Основное различие в технологическом регламенте при получении цеолитов типа А и X заключается не только в температурном режиме стадии кристаллизации, но и в условиях приготовления гидрогеля.

Для получения цеолитов сферической формы с повышенной прочностью цеолитовый порошок и связующее смешивают, увлажняют и в тарельчатом грануляторе окатывают в шарики заданного размера. Далее шарики по обычной методике подвергают сушке и прокаливанию. В качестве связующего вещества используется алюминат натрия (разлагается при обработке дымовыми газами до окиси алюминия), гексаметилентетраамин, бакелит и бакелитовый лак, цемент, известь. В последнем случае цеолит формируется в гранулы с



негашеной известью, а их механическая прочность достигается обработкой водяным паром при давлении  $(8-16) \cdot 10^5$  Па в течение 12 часов.

Другим направлением является гранулирование из гелеобразной смеси цеолита и жидкого стекла, которая, опускаясь через слой масла, принимает форму шаров, а затем коагулирует в растворе хлорида натрия. По одной из методик цеолитовый порошок перед подачей в органическую жидкость смешивают с кремнезолом и с тонкоизмельченной окисью магния.

### 1.1.2. Синтез цеолитов типа Y

**Цеолит типа NaY** кристаллизуется в системах, состав которых определяется следующими отношениями:  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-10$ ;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,3-0,36$ ;  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 50-60$ . Известны три способа синтеза цеолитов вида Y, различающихся видом исходного кремне содержащего сырья. В кремнезёмном способе при получении реакционных масс используется мелкодисперсный кремнезём, в золевом – концентрированный золь  $\text{SiO}_2$ , в силикатном – раствор силиката натрия. Все три метода синтеза цеолита типа Y осуществлены в промышленных условиях.

Наиболее распространенным является силикатный метод синтеза NaY. В настоящее время этот способ широко используется в нашей стране при производстве цеолита NaY – компонента катализатора крекинга.

Процесс получения цеолита NaY силикатным способом состоит из следующих стадий:

- приготовление раствора силиката натрия серноокислого алюминия и алюмината натрия,
- приготовление аморфного алюмокремнегеля – затравки,
- приготовление реакционной смеси – алюмокремнегеля и кристаллизация его в цеолит NaY,
- фильтрация суспензии цеолита и отмывка его от щёлочи.

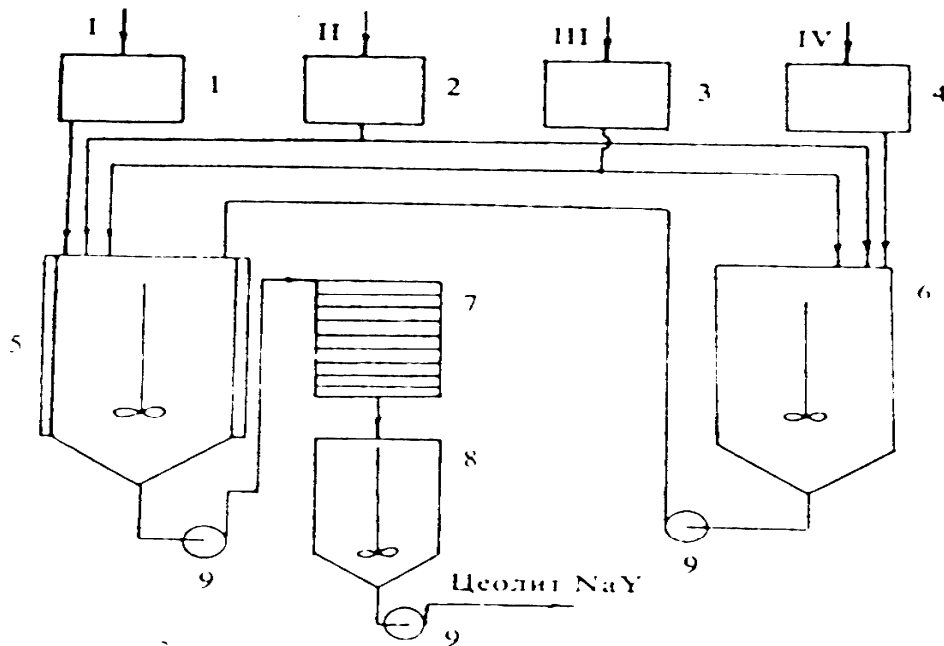
Технологическая схема процесса представлена на рисунке 2. В ёмкости-смесителе **6** приготавливается алюмокремнегель определенного состава путём смешения растворов едкого натра, алюмината и силиката натрия при 20-30°C. Гель содержит зародыши – центры кристаллизации, способствующие образованию цеолита типа фожазита.

Реакционная смесь приготавливается путём последовательного смешения растворов силиката натрия, серноокислого алюминия и алюмината натрия. Кристаллизация реакционной смеси осуществляется после её гомогенизации и введения аморфного алюмокремнегеля – затравки.

Силикатный способ получения порошкообразного цеолита типа NaY благодаря использованию щелочи, содержащейся в растворе силиката натрия, и исключению затрат на её нейтрализацию имеет явное преимущество по сравнению с кремнезёмным и золевым способами.



**Рисунок 2. Технологическая схема получения порошкообразного цеолита NaY силикатным методом**



I-IV – растворы серной кислоты, силиката натрия, алюмината натрия и щелочи соответственно; 1-4 – мерники кислоты, силиката натрия, алюмината и щелочи соответственно; 5 – кристаллизатор; 6 – емкость для приготовления аморфной затравки; 7 – фильтр-пресс; 8 – емкость для суспензии цеолита; 9 – насосы

*Источник: обзор специальной литературы*

## 1.2. Синтез поликристаллических сростков цеолита, гранул, не содержащих связующих веществ

В отличие от синтеза порошкообразных цеолитов, в процессе которого кристаллизуют жидкие гидрогели, цеолиты в виде поликристаллических сростков получают путем кристаллизации предварительно сформированных, твердых гранул, содержащих по сравнению с гидрогелями в 10-20 раз меньшее количество воды. При этом цеолиты образуются не в виде отдельных кристаллов, а в виде кристаллических сростков.

Существуют две основные группы методов получения цеолитовых гранул, не содержащих связующих веществ. Согласно первому методу щелочь вводят в состав реакционной массы, из чего затем формируют гранулы, которые затем кристаллизуют. Другая группа методов предусматривает механическую грануляцию исходной смеси, прокалку гранул и последующую кристаллизацию в щелочном растворе.

Существуют методы синтеза цеолитов в виде поликристаллических сростков типов А, Х, Y, морденита и калиево-натриевого шабазита из природного и синтетического сырья. Наибольший интерес в качестве сырья для производства цеолитов представляет природный материал – каолины. Величина мольного соотношения кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) и глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в каолине примерно такая же, как и в цеолите типа А. Термическая аморфизация каолина при температуре 600-700°C в течение 6-8 часов приводит к образованию дисиликата алюминия, способного при взаимодействии со щелочью в гидротермальных условиях практически полностью кристаллизоваться в цеолит типа А.

В промышленном масштабе реализован способ получения шарикового цеолита типа А, не содержащего связующих веществ. Этот метод предусматривает прокалку каолина, механическую грануляцию метакаолина со щелочью и последующую кристаллизацию гранул в щелочном алюминатном растворе.

В качестве исходного сырья каолин применяют и для получения более высококремнистых цеолитов, чем цеолит типа А. Так как в каолине содержание кремнезема меньше, чем это необходимо для синтеза цеолитов Х, Y и морденита, используют дополнительный источник кремнезема. Один из методов предусматривает смешение каолина с силикагелем.

Перечисленными выше методами синтеза цеолитов в виде поликристаллических сростков пользуются ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» и ООО «Салаватский катализаторный завод».

Наряду с рассмотренными выше способами получения алюмосиликатных гранул (исходного материала при синтезе цеолитов), не содержащих связующих веществ, известны способы получения шариковых алюмосиликатов путем коагуляции алюмосиликатного золя в органической жидкости, а также способы получения микросферических цеолитов путем распылительной сушки смеси каолина и раствора силиката натрия.