

ЕЛИСЕЕВА ИРИНА СЕРГЕЕВНА

**СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА
СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ**

Специальности: 02.00.13 – "Нефтехимия";
07.00.10 – "История науки и техники"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и ГУП "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов".

Научный руководитель: к.х.н., профессор Сыркин А. М.

Научный консультант: д.х.н., профессор Мовсум-заде Э. М.

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Валитов М. Х.

к.т.н. Васильев В. П.

Ведущее предприятие: ГУП "Институт нефтехимпереработки"

Защита диссертации состоится **3 июля 2003 г. в 12⁰⁰** на заседании диссертационного совета Д212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

профессор

Сыркин А. М.

Актуальность темы

Топливо-энергетический комплекс определяет экономику страны. Продолжается развитие нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Растущие мощности этих производств требуют новых видов продуктов с улучшенными качественными показателями. Для этого необходимы высокоэффективные катализаторы, в том числе и на основе цеолитов.

В этой связи исследование исторических аспектов строительства, этапов модернизации и реконструкции, путей достижения высоких показателей производства синтетических цеолитов на заводах России является актуальной задачей. Особый интерес представляет изучение опыта работы Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов (ИСХЗК), поскольку ежегодно им производится до 60% объема выпуска синтетических цеолитов в нашей стране.

Цели работы:

-обобщение исторического опыта создания и эксплуатации отечественных промышленных установок по производству синтетических цеолитов и катализаторов на их основе;

-анализ особенностей строительства производства цеолитов и этапы творческого решения проблем вывода цеха на проектную мощность;

-анализ путей достижения высоких технико-экономических показателей производства цеолитов на ИСХЗК;

-освещение роли руководителей, передовиков производства, изобретателей и рационализаторов в деле становления и развития производства синтетических цеолитов.

Научная новизна

Впервые собраны и обобщены материалы по истории строительства и эксплуатации производства цеолитов на примере ИСХЗК, изучены и систематизированы данные по областям потребления и применения синтетических цеолитов.

Проанализирована совместная деятельность проектных учреждений и коллектива завода, направленная на ввод в эксплуатацию и изменение качества получаемых цеолитов в результате модернизации оборудования и реконструкции производства.

Практическая значимость

Материалы диссертационной работы использованы при эксплуатации цехов производства цеолитов на ИСХЗК и будут учтены при составлении перспективных планов модернизации производства цеолитов на ИСХЗК.

Анализ технико-технологических особенностей производства цеолитов используется на ИСХЗК при подготовке кадров для цехов производства этих продуктов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: на II Международной научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела" (г. Уфа, 2001 г.), на V Всероссийской конференции "Сверхпластичность неорганических материалов" (г. Уфа, 1992 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 5 статей, 3 тезиса докладов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 153-х страницах машинописного текста, включая 30 таблиц, 25 рисунков, и состоит из четырех глав, выводов и списка литературы из 134-х наименований.

Первая глава включает обзор литературы по зарождению, использованию и применению природных цеолитов. **Вторая глава** посвящена историческим аспектам исследований получения синтетических цеолитов. **Третья глава** содержит материалы по истории строительства и функционирования цеолитных установок в Ишимбае и Салавате. В **четвертой главе** приведен исторический обзор по применению синтетических цеолитов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Природные цеолиты. История открытия, происхождение и применение

Открытие в 1756 году шведским минерологом Ф. Кронштедтом цеолитного минерала стильбита явилось началом эры восхождения природных цеолитов. В природе известно более 30 минеральных видов и разновидностей цеолитов. Последним обнаруженным природным цеолитом был гарронит, открытый в 1962 г.

Наличие кристаллической структуры, химическая и термическая стабильность, наличие в цеолитах пор обусловили их применение. Поэтому в промышленности определены основные области применения природных цеолитов в качестве адсорбентов, молекулярных сит, катализаторов, основанные на адсорбционных, ионообменных и молекулярно-ситовых свойствах. В качестве молекулярного сита впервые в 1945 г. Баррером было показано использование дегидратированного природного шабазита. В процессах разделения и очистки природные цеолиты впервые начали применять в конце 1954 г. В качестве катализаторов в конце 50-х гг. началось широкое промышленное применение природных цеолитов.

ГЛАВА 2. История проведения исследований в области получения синтетических цеолитов и катализаторов на их основе

В настоящее время мировой топливно-энергетический комплекс, который включает в себя добывающие предприятия и предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, перерабатывающие основные виды углеводородного сырья, немислим без создания и развития производства катализаторов.

Ключом к разработке нового поколения катализаторов для нефтепереработки и нефтехимии явилась организация промышленного производства синтетических цеолитов - молекулярных сит.

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были сделаны более 100 лет назад. 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 в 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.

Историческая роль в области синтеза цеолитов в нашей стране принадлежит ученым ГрозНИИ (Мирскому Я. В., Пирожкову В. В., Митрофанову М. Г., Мегедь Н. Ф. и др.). За период с 1959-1973 гг. учеными ГрозНИИ поэтапно проводились работы по следующим направлениям:

- 1) разработка теоретических вопросов синтеза цеолитов;
- 2) исследование свойств и структуры цеолитов;
- 3) разработка условий синтеза и технологии цеолитов типа А и X со связующим — глиной;
- 4) разработка методов синтеза и технологии цеолитов типа А, X и Y в виде гранул, не содержащих связующих веществ;
- 5) получение порошкообразных цеолитов типа X и Y, предназначенных для использования в качестве компонентов катализаторов крекинга;
- 6) технико-экономические исследования вопросов производства цеолитов.

ГЛАВА 3. Становление и развитие промышленных процессов

производства синтетических цеолитов

3.1. Становление и развитие процессов получения цеолитов в Грозном

В течение многих лет ГрозНИИ являлся комплексным институтом нефтяной промышленности. В 1966 г. отделы, занимающиеся нефтепромысловыми вопросами - геологией, бурением и добычей нефти, были выделены в самостоятельный институт (СевкавНИПИнефть), а ГрозНИИ был перепрофилирован в специализированный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Еще в 1959 г. в ГрозНИИ были разработаны пропись и технологическая схема производства цеолитов типа А и X, сформованные со связующим - глиной. Следует отметить, что технологическая схема производства таких цеолитов в основных чертах сохранила свое значение до настоящего времени.

Процесс получения цеолита типа А, X включает следующие стадии:

- приготовление раствора алюмината натрия путем растворения гидроксида алюминия в кипящем растворе едкого натрия;
- 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 цеолита 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.

Технологическая схема первой установки получения цеолитов типа А и X, построенной на Грозненском крекинг-заводе, приведена на рис. 1.

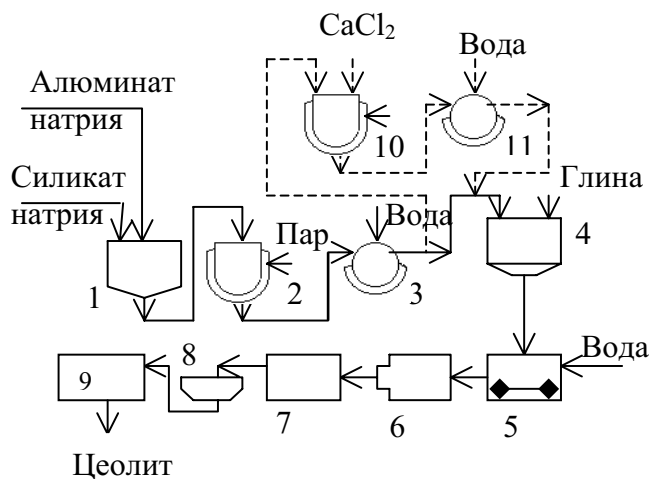


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения гранулированных цеолитов:

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

3.1.2. Первые установки получения синтетического цеолита типа Y

Особенно большое практическое значение имело организованное в 1969 г. в 10-м цехе опытного завода ГрозНИИ производство цеолита NaY, предназначенного для промышленного выпуска катализатора крекинга - "Цеокар". Известны три способа синтеза цеолита типа Y, различающиеся видом исходного кремнесодержащего сырья. В кремнеземном способе при получении реакционных масс используется мелкодисперсный кремнезем, в золевом - концентрированный золь SiO₂, в силикатном - раствор силиката натрия. Использование раствора силиката натрия оказалось возможным благодаря введению в алюмокремнегель отдельно приготовленных затравок.

Все три метода синтеза цеолита типа Y осуществлены в промышленных условиях. Значительным достижением в технологии производства цеолита типа Y явилось внедрение силикатного метода его синтеза. В 1975 г. силикатный метод был внедрен на опытном заводе ГрозНИИ, а в 1976-1977 гг. на катализаторной установке Уфимского ордена Ленина НПЗ. В настоящее время этот способ широко используется в нашей стране при производстве цеолита NaY — компонента катализаторов крекинга.

3.1.3. Совершенствование технологий получения цеолитов на опытном заводе ГрозНИИ

На опытном заводе ГрозНИИ основными установками являлись пилотные и опытно-промышленные установки (43-2, 43-3) для производства цеолитов и катализаторов. В течение 1971-1975 гг. заводом выпускались высокоочищенные

цеолиты типа А. За заводом было выпущено свыше 800 тонн опытно-промышленных партий цеолитов различного типа без связующих веществ. За заводом было синтезировано свыше 200 тонн цеолитов типа MgA. Особое практическое значение имело организованное в 10-м цехе опытного производства завода производство цеолита NaA, предназначенного для промышленного выпуска цеолитсодержащего катализатора крекинга - "Цеокар-2". В течение 1971-1974 гг. заводом было выработано около 3000 тонн суспензии NaY, что обеспечило выпуск на Новогрозненском нефтеперерабатывающем заводе свыше 16 тыс. тонн катализатора "Цеокар-2". За разработку и внедрение катализатора "Цеокар-2" научным сотрудникам ГрозНИИ были вручены медали ВДНХ СССР: Я. В. Мирскому, В. Г. Ремизову, Е. М. Брещенко, А. З. Дорогочинскому и Я. И. Зельцару. Работа проводилась в сотрудничестве со специалистами Грозгипронефтехима и Нефтеперегонного завода в Грозном. В разработках конкретное участие принимали: Т. С. Несмеянова, В. Е. Варшавер, С. И. Рабинович, Л. Р. Стригина, С. Н. Хаджиев, С. В. Гонгаров и другие сотрудники ГрозНИИ, И. С. Жуков, В. М. Арушанова, А. С. Агафонов, А. Г. Кречетов и другие инженеры-производственники, Э. Б. Кислый, Ю. Т. Попова, В. Г. Лежнев и другие специалисты-проектировщики. Деятельность ГрозНИИ в области производства катализаторов крекинга нефтяного сырья — это нескончаемая череда трудовых достижений, имеющих большое практическое и экономическое значение. Наглядным примером тому является разработка технологии производства эффективного микросферического алюмосиликатного катализатора "МАСК", предназначенного для процесса крекинга в "кипящем слое". В 1968 г. был получен и в 1969 г. испытан первый катализатор АШНЦ-1. В 1969 г. получен и испытан "Цеокар-1", первый из редкоземельных модификаций катализатора. В 1974-1975 гг. в ГрозНИИ освоен синтез высококремнеземных цеолитов канальной структуры типа *пентасил*, изучены их физико-химические свойства. Также разработаны способы получения ВК-цеолитов типа *пентасил* с использованием более доступного и дешевого сырья - моноэтаноламина, алканов, *n*-спиртов, а также без органических шаблонов. Технология освоена в опытно-промышленном масштабе. В 1978-79 гг. отечественная промышленность начала

выпускать по технологии ГрозНИИ катализатор микросферический цеолитсодержащий с РЗЭ — КМЦР.

3.2. Становление и развитие адсорбентно-катализаторных производств в Башкирии

Катализаторно-адсорбентное производство, в особенности производство синтетических цеолитов — сравнительно молодая отрасль в отечественной нефтепереработке и нефтехимии. Тем не менее за относительно короткий период коллективами катализаторных фабрик совместно с научно-исследовательскими и проектными институтами накоплен большой материал по эксплуатации отечественных катализаторных фабрик.

Республика Башкортостан является крупнейшим центром промышленного производства цеолитов на территории России и стран СНГ.

3.2.1. Уфимская катализаторная фабрика

Строительство Уфимского крекинг-завода началось в апреле 1935 г. К концу 1940 г. он представлял собой крупное предприятие, оснащенное по последнему слову техники. На Уфимском крекинг-заводе внедрялось много новых процессов, которые требовали применения различных катализаторов. С этой целью было принято решение по строительству катализаторной фабрики.

Строительство установки по производству катализаторов началось в 1941 г. и завершилось в 1942 г. С 1943 г. начато освоение производства и выпуск таблетированного катализатора "Никель на кизельгуре", а в сентябре 1951 г. было закончено строительство первой в СССР промышленной катализаторной фабрики по производству синтетического алюмосиликатного катализатора. В декабре 1951 г., несмотря на ряд серьезных технических трудностей, производство достигло проектной мощности, и коллектив выполнил государственный план. Много сил и энергии в достижение этой победы вложил первый начальник фабрики, опытный нефтепереработчик В. С. Новокшенов. В 1956 г. Уфимская катализаторная фабрика первой перешла на получение широкопористого катализатора. Работниками катализаторной фабрики УНПЗ Л. И. Осипенко, М. Г. Михайловой, П. С. Ковтуненко и А. Д. Алферовым был подобран технологический режим и

разработана схема получения широкопористого катализатора с более глубоким удалением натрия.

3.2.2. Катализаторная фабрика комбината № 18 (г. Салават)

В 1948 г. Совет Министров СССР поставил цель "создать на юге Башкортостана новую отрасль промышленности по переработке сернистых мазутов в моторные топлива путем гидрогенизации под высоким давлением". Для реализации этого задания было начато строительство комбината №18, ныне ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" (СНОС). Катализаторная фабрика в первоначальном проекте не предназначалась для выпуска товарной продукции. Она проектировалась в комплексе с четырьмя установками каталитического крекинга как вспомогательное производство и должна была обеспечивать их алюмосиликатным шариковым катализатором в необходимом количестве. Катализаторную фабрику начали строить в 1950 году. Первым директором фабрики был В. Л. Радзиковский, работавший ранее директором Грозненской катализаторной фабрики, главным инженером была назначена Н. И. Брянцева, ранее работавшая на Ишимбайском нефтеперерабатывающем заводе. Однако пуск катализаторной фабрики осуществлялся не по прямому назначению. Было принято решение вместо катализатора организовать выпуск силикагелей. К 7 ноября 1954 года катализаторная фабрика стала стабильно давать продукцию.

После успешного запуска I очереди катализаторного производства один за другим вступают в строй новые установки. К ним относятся производство силикат-глыбы, силикагелей марок КСМ, КСК, носителя фосфорнокислого катализатора для Уфимского завода синтезспирта, аэрогеля.

В связи с растущей потребностью народного хозяйства в высокоэффективных алюмосиликатных адсорбентах, превосходящих по качеству силикагели, в 1965 г. было начато и в 1967 г. завершилось строительство типовой установки по производству цеолитов. К 1971 г. мощность была освоена лишь на 92% по NaA и на 82% - по NaY. Здесь впервые в СССР освоены крупнотоннажные производства формованных цеолитов общего назначения для холодильной и вакуумной техники. На рис. 2 приведена схема производства цеолитов на ОАО СНОС.

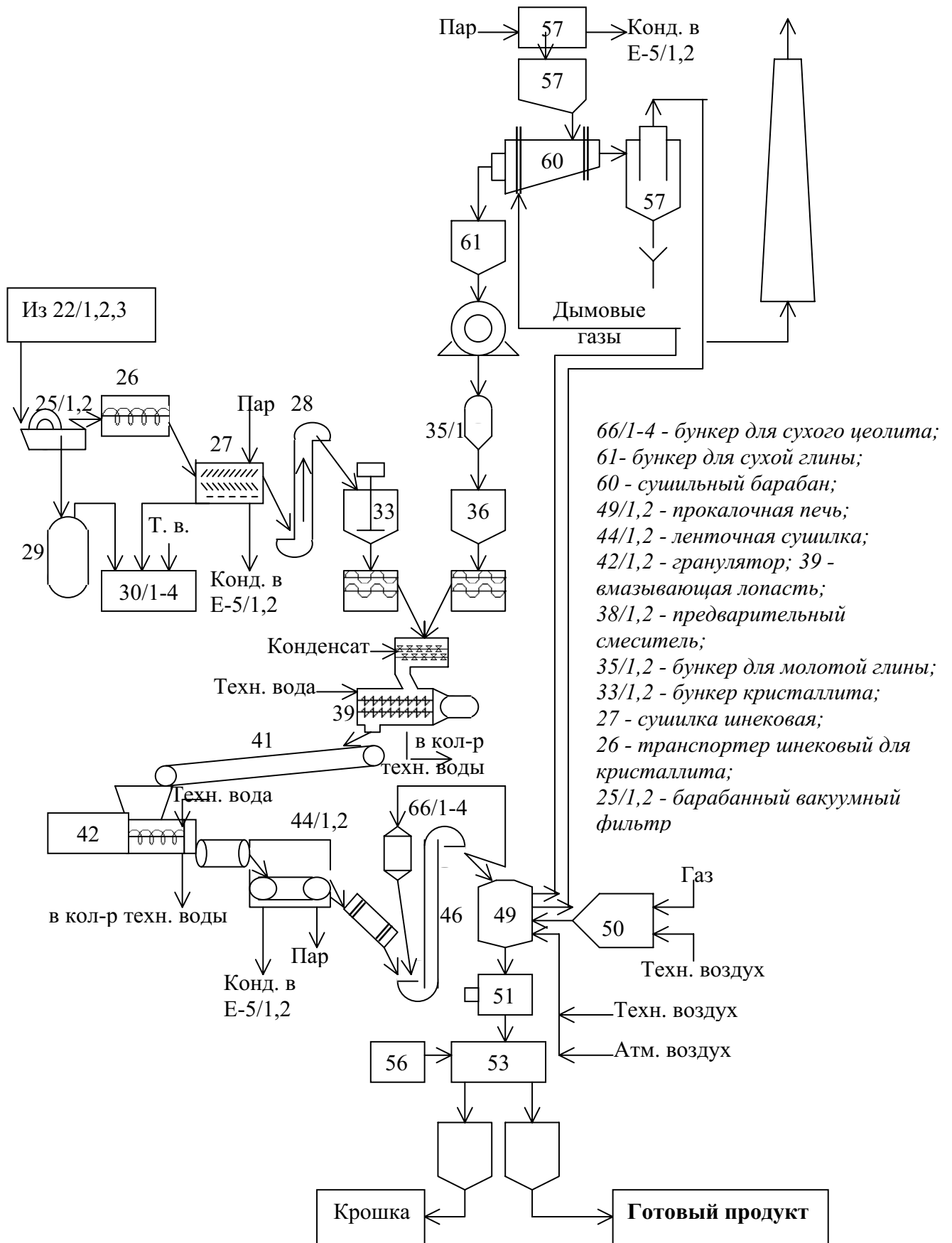


Рис. 2. Технологическая схема производства цеолитов
(ОАО "Салаватнефтеоргсинтез")

На базе цеолитов на Салаватском нефтехимкомбинате в 1971 г. возникло новое направление адсорбционных процессов с использованием цеолитонаполненных катализаторов. Первыми из этой серии были катализаторы типа АШНЦ. Новый катализатор позволил резко увеличить выработку высокооктанового бензина.

Следует отметить, что продукция иностранных катализаторных фабрик стала серьезно теснить отечественные катализаторы. Катализатор АШНЦ конкуренции не выдержал. По этой причине в 1994 г. была остановлена катализаторная фабрика в г. Уфе. Поэтому еще в 1987 г. было принято решение делать ставку на катализатор типа "Цеокар". Началась коренная реконструкция катализаторной фабрики ОАО "Салаватнефтеоргсинтез".

Важность производства катализатора "Цеокар" в том, что с вводом в действие его производства в стране решалась проблема обеспечения всех установок каталитического крекинга России катализатором "Цеокар". В 1995 г. катализатор "Цеокар" был наработан, все установки каталитического крекинга Уфы, Перми, Самары работали с его применением. Динамика изменения объема производства цеолитсодержащих катализаторов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Динамика изменения объема производства катализаторов в ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" (1990, 1996, 1998-2002 гг.)

Наименование продукта	Выработано по годам, т						
	1990	1996	1998	1999	2000	2001	2002
Катализатор Ц-10			2653	2998	2380	2255	660
Катализатор Ц-100			-	-	541	802	1764
Цеолиты, силикагели	14000	3500	1957	2882	3258	3501	2660
Цеолит NaX			615	1620	1348	1399	532
Цеолит высокомодульный типа NaY			345	389	384	404	333
Силикагель КСМ			426	439	725	851	1006
Силикагель КСК			125	154	104	322	265
Силикагель-носитель			446	280	697	525	524
Силикат-глыба			9915	10015	19590	16796	13573

3.2.3. Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов

Ишимбайский НПЗ был введен в эксплуатацию в 1936 г. В состав завода входили установки первичных переработок нефти, газофракционирования и объекты ОЗХ. В связи с тем, что к 80 годам установки по переработке нефти физически и морально устарели:

–глубина нефтепереработки составляла 30%;

–выпускаемые нефтепродукты не отвечали по качеству современным требованиям и перекачивались на переработку на ПО "Салаватнефтеоргсинтез";

–износ оборудования составлял около 90%, на основании Постановления ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 02.01.79 г. № 1 "О дальнейшем повышении технического уровня химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности за счет применения более эффективных катализаторов" было принято решение о строительстве на площадке НПЗ Ишимбайского специализированного химзавода катализаторов, в состав которого входили

I очередь - производство цеолитов и адсорбентов мощностью 9,6 тыс. т в год;

II очередь - производство катализаторов каталитического крекинга, гидроочистки, гидрокрекинга мощностью 24 тыс. т в год на основе цеолита.

Строительство осуществлялось силами строительных организаций городов Стерлитамака и Салавата и было сопряжено со значительными трудностями, связанными со сложной геологией строительной площадки, — близостью грунтовых вод, а также с наличием значительных разливов нефти и нефтепродуктов (так называемых нефтяных пятен — наследия нефтепереработки). Куратором стройки от объединения "Башнефтехимзаводы" был В. П. Васильев. Авторский надзор за строительством осуществлял главный инженер проекта В. А. Качура ("Грозгипронефтехим", г. Грозный). От Министерства нефтехимической промышленности СССР курировал стройку руководитель отдела катализаторов А. Г. Манетов. 29 декабря 1985 г. производство цеолитов было пущено.

Освоение производства цеолитов общего назначения происходило со значительными трудностями. В своей практике, в течение более 20 лет,

Миннефтехимпром СССР не осуществлял строительство производств по выпуску цеолитов и адсорбентов такой мощности, работающих в автоматическом режиме. Вследствие этого проектировщиками были даны ошибочные решения по целому ряду вопросов:

- из-за отсутствия специального оборудования были предложены аналоги, применяемые в других отраслях промышленности, которые в ряде случаев оказались неработоспособными;
- рекомендации, выданные наукой по некоторым стадиям процесса не учли физическое состояние полупродуктов и продуктов, что привело при их транспортировке к уносу, истиранию и потере товарного вида продукции.

Отсутствие центрального пульта управления системами свело на нет задуманную эффективность применения программно-логических устройств. Использование мощности производства цеолита NaX за 1986 г. составило 16,2 %, за 1987 г. - 42,5% без получения качественного цеолита. Было также отмечено, что научно-исследовательские институты, разрабатывая новые катализаторы, слабо отработывали технологию их производства, что привело к длительному промышленному освоению. Для решения этих проблем необходимо было провести реконструкцию производства цеолитов, кардинально решить вопрос разработки и изготовления оборудования для катализаторных производств, создать опытно-экспериментальный центр по отработке технологий опытно-промышленных партий, выпуску и испытанию вновь разрабатываемого оборудования. При пуске первой очереди было выявлено, что проектное оборудование на узлах фильтрации, сушки кристаллита, влажного смешения, грануляции, отсева гранул и прокалики не обеспечивало заданные параметры процесса:

— на фильтрах ФПАКМ потеря до 40% кристаллита, промывка кристаллита до необходимой степени не осуществлялась, для промывки кристаллита требовалось в 5 раз больше воды, чем было предусмотрено регламентом;

— барабанная сушилка работала на производительности около 50% от проекта;

— смесители влажного смешения СНП-200 не обеспечивали необходимое перемешивание и нужное время для набухания глины в составе смеси;

— грануляторы ФШ-150 не были оснащены пастосмесителем, а узел резки (для получения гранул заданных размеров) не был доведен до работоспособного состояния;

— в результате прямого контактирования с дымовыми газами в прокалочной печи происходило отравление цеолитов, разрушалась их структура;

— сита были выбраны неправильно и не выполняли функций по расसेву цеолита перед прокалкой и после прокалки по фракциям.

В течение всего периода освоения затраты на реконструкцию (за 1,5 года), на пуско-наладочные работы, а также на приобретение материалов составили 7618 тыс. руб. Общая сумма убытков за 1986-1987 гг. составила 6026 тыс. руб.

Замена оборудования по узлам фильтрации и промывки цеолитов суспензии, сушки цеолитной лепешки и другие нововведения с целью улучшения технологического процесса на производстве получения цеолитов привели к тому, что постепенно были достигнуты и количество, и качество получаемой продукции. Схемы производства цеолитов до и после реконструкции приведены на рис. 3, 4.

По ряду показателей цеолиты ИСХЗК стали конкурентоспособными и на мировом рынке (табл. 2).

Таблица 2

Свойства образцов цеолитов формованных

Наименование показателя	31 "Грейс Девидсон", США	32 Красноярск, Россия	33 Красноярск, Россия	34 ИСХЗК, Россия, Башкор- тостан	12 Стерли- тамак, Россия, Башкорто стан	21 "Прока- тализ", Франция
Величина износа, %	0,4	0,48	1,01	0,29	1,55	0,57
Насыпная масса, г/см ³	0,76	0,89	0,88	0,85	0,77	0,77
Размер гранул по среднему диаметру, мм				3,1	3,2	1,6
Механическая прочность на раздавливание, Кг/мм ²				2,31	2,14	1,48
Кг/таблетка				17,45	17,21	2,97
Кг/шарик	8,87	15,92	13,68			
Массовая доля водостойкости, %	99,5	95,6	99,4	98,9	98,7	98,38
Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	130	118	122	154	110	132

Согласно заключенным ВВО "Машинимпорт" в 1988 г. контрактам № 50-0915/81429 с фирмой "Иточу" (Япония) и № 50-0915/81430 с фирмой "Халдор

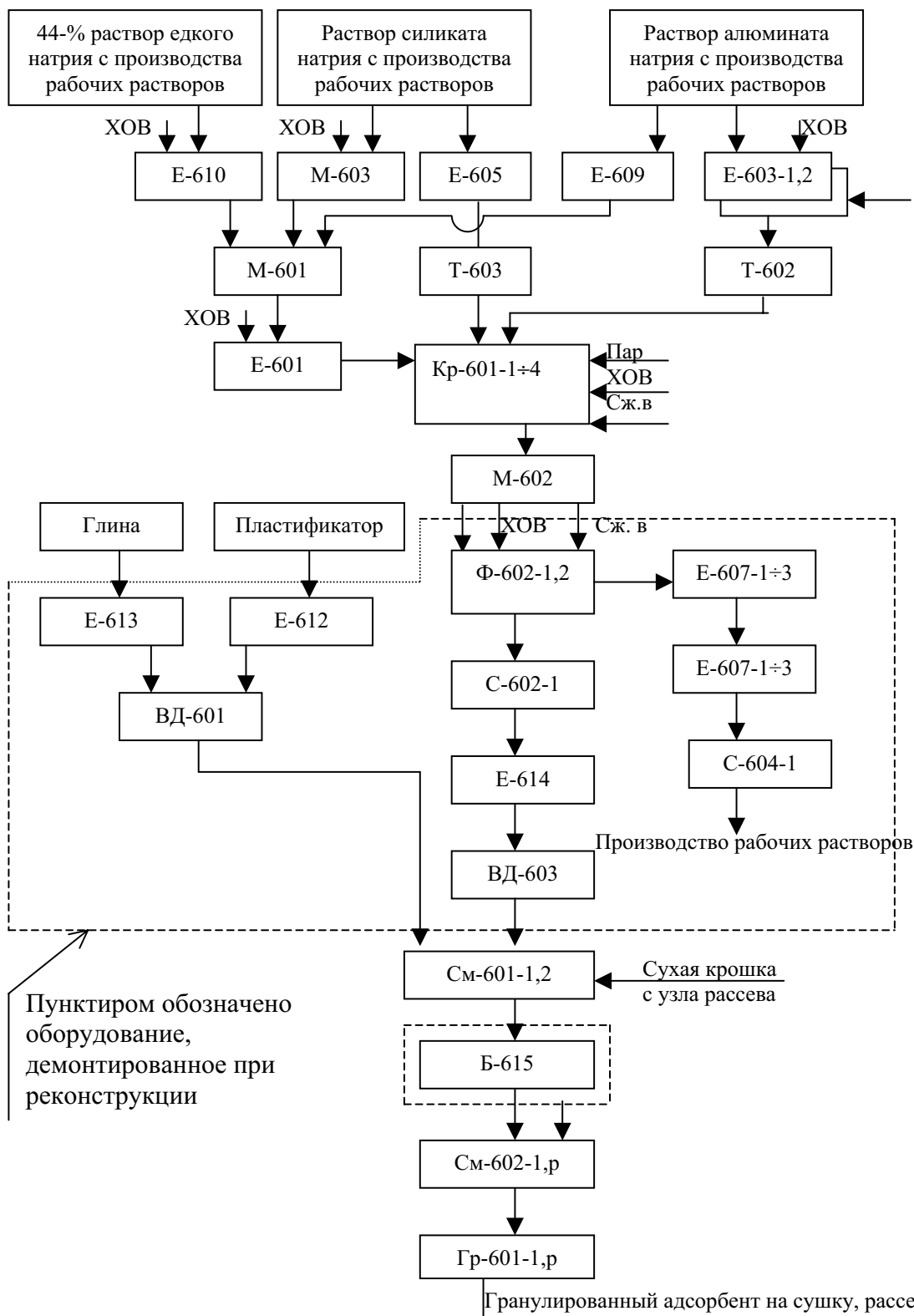


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема (1985 г.) производства цеолитов общего назначения. Е-603-1,2 - емкость для разбавленного раствора алюмината натрия; Е-605-1,2 - емкость для разбавленного раствора силиката натрия; Т-602 - пароподогреватель раствора алюмината натрия; Т-603 - пароподогреватель раствора силиката натрия; М-603 - мешалка для раствора силиката натрия; Е-603 емкость для раствора силиката натрия; Е-609 - емкость для раствора алюмината натрия; Е-610 - емкость для 44% раствора едкого натрия; Е-601 - мерник для затравки; М-601 - мешалка для приготовления затравки; Кр-601-1÷4 - мешалки для кристаллизации цеолитов; М-602 - мешалка для суспензии цеолита; Ф-601-1,2 - фильтр-пресс для фильтрации суспензии цеолита; Е-607-1÷3 - емкость для смеси маточного раствора и промывной воды; Е-616-1÷3 - резервуар для смеси маточного раствора и промывной воды; Е-614 бункер для цеолита; Е-613 - бункер для глины; Е-612 - бункер для крахмала; См-601-1,2 - смеситель сухой массы; Б-615 - бункер для смеси глины, цеолита, крахмала; См-602-1,2 - смеситель влажной массы; Гр-601-1,2 - гранулятор.

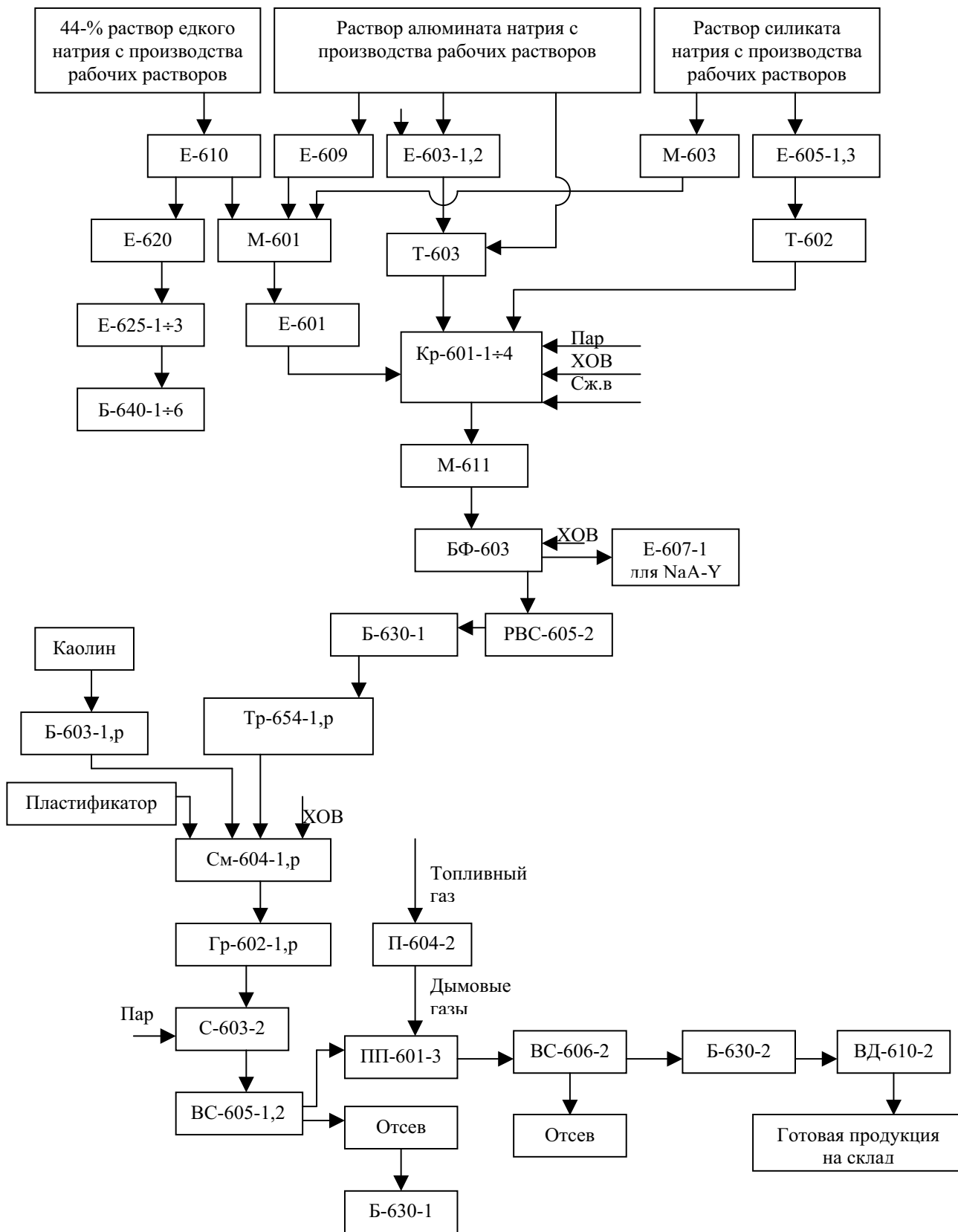


Рис. 4. Технологическая схема производства цеолитов NaA и NaX после реконструкции

Топсое" (Дания), на ИСХЗК в 1991 г. за счет централизованных источников финансирования было начато строительство производства катализаторов на импортном оборудовании для установок глубокой переработки нефти мощностью 25,7 тыс. т/год, в том числе 21,7 тыс. т/год микросферических катализаторов крекинга и 4,0 тыс. т/год катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга. Однако строительство 2-й очереди ИСХЗК из-за отсутствия финансирования не было завершено.

В связи с этим в 1989 г. была начата переориентация производства на выпуск порошкообразного, а затем гранулированного цеолитсодержащего компонента синтетических моющих средств (СМС). В настоящее время ИСХЗК освоил новую технологию получения гранулированного цеолита типа А в различных катионообменных формах.

Проводятся работы по организации производства микросферического оксида алюминия и катализатора оксихлорирования этилена. Требования рынка, жесткая конкурентная борьба с иностранными фирмами, нестабильная работа промышленных предприятий России в этот период выявили необходимость переориентации ИСХЗК, на сей раз — на выпуск товаров народного потребления с использованием цеолитов.

В результате на заводе было организовано производство универсального чистящего средства "Ишим". В нынешней непростой экономической ситуации становится ясно всему коллективу ИСХЗК, что будущее завода за многопрофильным, блочным производством, способным быстро реагировать на постоянно изменяющиеся запросы рыночной экономики и имеющим возможность противостоять жесткой конкуренции со стороны иностранных фирм в силу высокого качества продукции и его относительной дешевизны. Динамика производства и реализации цеолитов на ИСХЗК показана в табл. 3.

ГЛАВА 4. История применения синтетических цеолитов

В настоящее время особое внимание уделено трем основным направлениям их использования.

Результаты анализов образцов цеолитов формованных

Наименование показателя	31 Грейс Девидсон	32 Красноярск, Россия	33 Красноярск, Россия	34 "ИСХЗК" Россия Башкортостан	12 Стерлитамак Россия Башкортостан	21 "Прокатализ" Франция
Величина износа, %	0,4	0,48	1,01	0,29	1,55	0,57
Насыпная масса, г/см ³	0,76	0,89	0,88	0,85	0,77	0,77
Размер гранул по среднему диаметру, мм				3,1	3,2	1,6
Механическая прочность на раздавливании,						
Кг/мм ²				2,31	2,14	1,48
Кг/таблетка				17,45	17,21	2,97
Кг/шарик	8,87	15,92	13,68			
Массовая доля водостойкости, %	99,5	95,6	99,4	98,9	98,7	98,38
Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	130	118	122	154	110	132

Цеолиты – адсорбенты. Впервые цеолиты были использованы в конце 1954 г. в процессах разделения и очистки.

Цеолиты – компоненты синтетических моющих средств (СМС). Впервые цеолит А как компонент синтетических моющих средств появился в 1976 г. в ФРГ. На территории СНГ в 1992 г. впервые были наработаны партии цеолита А для синтетических моющих средств на Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов.

Цеолиты – компоненты катализаторов. В 1964 г. фирма "Mobil" изготовила и успешно применила качественно новый микросферический катализатор крекинга, содержащий цеолиты, впервые внедрив в нефтепереработку цеолитсодержащие катализаторы крекинга.

Первыми в СНГ из серии цеолитонаполненных катализаторов были катализаторы типа АШНЦ, освоенные на катализаторном производстве АО "Салаватнефтеоргсинтез" в 1970 г.

По данным "British Zeolite Association", мировой рынок промышленных цеолитов 1999 г. включал (тыс. т):

- синтетические цеолиты для процессов разделения – 400;
- специальные цеолиты для катализа – 2;
- природные цеолиты (только рынок США) – 9;
- катализаторы каталитического крекинга флюид – 160;
- цеолит А и цеолит Р (с максимальным содержанием алюминия) для моющих средств – 800.

Цеолитные катализаторы являются наиболее прогрессивными, так как большие возможности, заложенные в природе цеолитов, позволяют целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства.

Поэтому следует отметить, что применение цеолитов как совершенных во многих отношениях модельных систем способствует развитию многих научных дисциплин: неорганической и физической химии, в особенности химии поверхности и катализа, геохимии, минералогии, кристаллографии, физики твердого тела и др.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в результате анализа научно-технических публикаций и архивных данных показаны стадии сооружения, пуска и эксплуатации крупнотоннажных производств цеолитов на ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" (СНОС) и Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов (ИСХЗК).
2. На основе архивных материалов впервые рассмотрены и описаны этапы реконструкции и модернизации установок по производству цеолитов. На этих этапах внесены новые технологические решения по узлам фильтрации, сушки кристаллита, влажного смешения, грануляции, отсева гранул и прокаливания, что позволило создать эффективную технологию производства цеолитов.
3. Определен вклад специалистов ГрозНИИ, ОАО "СНОС", ИСХЗК в совершенствование процессов производства синтетических цеолитов и катализаторов на их основе, что позволило превысить проектные мощности и полностью обеспечить в 1988-2001 гг. отечественную промышленность в данных продуктах.
4. Опытно-промышленные эксперименты, осуществленные на опытном заводе ГрозНИИ и ИСХЗК показали, что фильтрование и промывка цеолитов на вакуум-фильтрах (ленточных или барабанных) эффективнее, чем на фильтр-прессах.
5. Прослежены пути наращивания мощностей заводов за счет внедрения новых видов продукции (СаА, КА, СаХ, MgА) и реконструкции старых производств.
6. Показаны пути, на примере заводов ОАО "СНОС" и ИСХЗК, с помощью которых ими преодолены трудности, связанные с экономическими реформами 1987-1999 гг.: изменением ассортимента продукции и соответственно совершенствованием технологических процессов их производства.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Биккулова Н. Н., Елисеева И. С., Комарова И. Н. Технология синтеза цеолитов и исследование влияния микрокристаллической структуры на их адсорбционные свойства. // "Сверхпластичность неорганических материалов": Материалы V Всерос. конф. Тез. докл.. - Уфа, - 1992. - С. 66.

2. Мовсумзаде Э. М., Елисеева И. С., Савин Е. М. и др. Цеолиты - зарождение и пути их использования. // Нефтепереработка и нефтехимия: Информ. сб./ ЦНИИЭнефтехим, 1998. - Вып. 2. - С. 23-27.
3. Мовсумзаде Э. М., Успенский Б. Г., Елисеева И. С. и др. Свойства и пути использования цеолитов Ишимбайского спецхимзавода катализаторов.// Нефтепереработка и нефтехимия: Информ. сб./ ЦНИИЭнефтехим, 1998. - Вып. 10. - С. 32-36.
4. Елисеева И. С., Мовсумзаде Э. М., Сыркин А. М. Развитие катализаторного производства в Ишимбае. // Химическая технология, 2002.- №3. - С. 31-36.
5. Елисеева И. С., Мовсумзаде Э. М., Сыркин А. М. Исторические аспекты создания синтетических цеолитов. // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела. Материалы II Междунар. Науч.-практ. конф. Тез. докл.. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2001. -С. 57.
6. Елисеева И. С., Мовсумзаде Э. М., Сыркин А. М. Основные вехи развития производства катализаторов нефтепереработки на основе синтетических цеолитов за рубежом. // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела. Материалы II Междунар. Науч.-практ. конф. Тез. докл.. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2001. -С. 58.
7. Елисеева И. С., Мовсумзаде Э. М., Сыркин А. М. Развитие научных исследований на Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов. // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы II Междунар. науч. конф. Сб. ст. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2002.- Вып. 2. -С. 193-197.
8. Елисеева И. С., Мовсумзаде Э. М., Сыркин А. М. Синтетические цеолиты - катализаторы в процессах нефтепереработки. // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы II Междунар. науч. конф. Сб. ст. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2002.- Вып. 2. -С. 198-204.