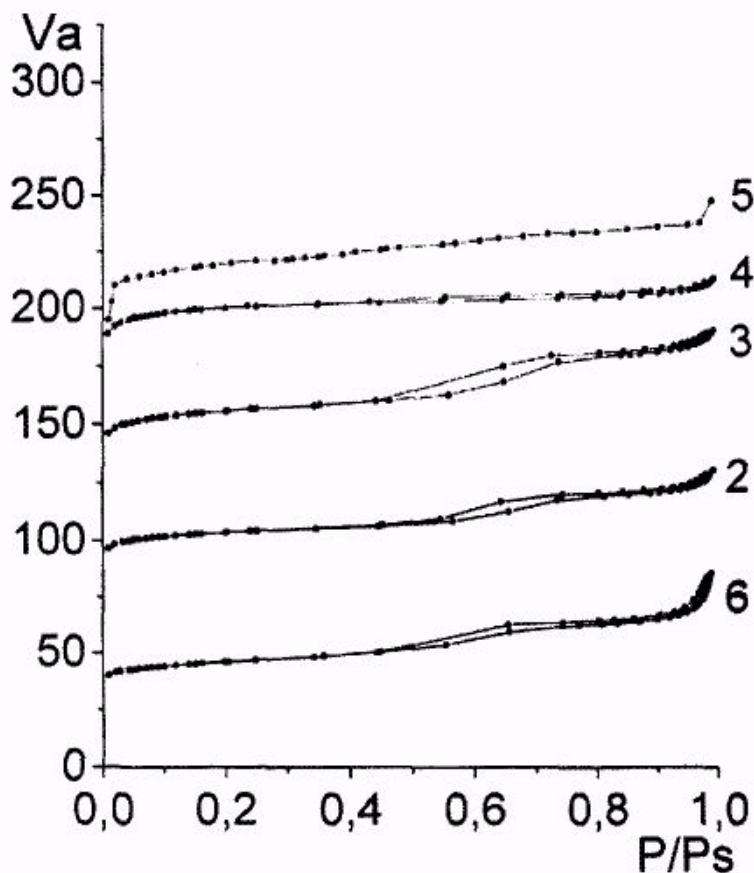
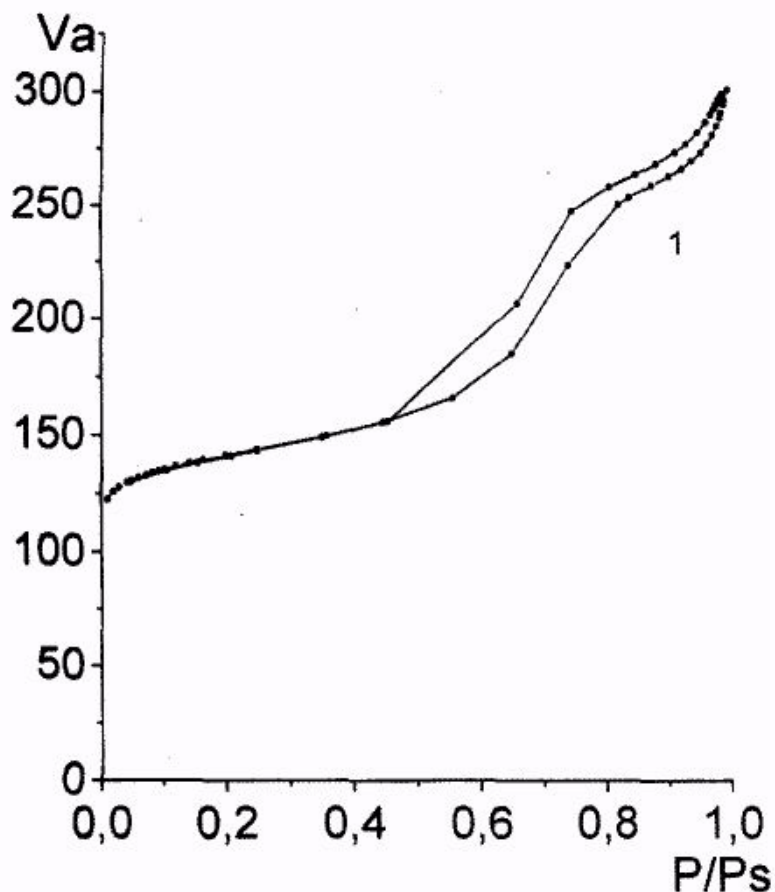


Лекція №5

Природа активності та кислотності цеолітних каталізаторів



Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для зразків ЦВМС (1-3), NaY-Росія (4), NaY-Linde (5), Engelhard (6)



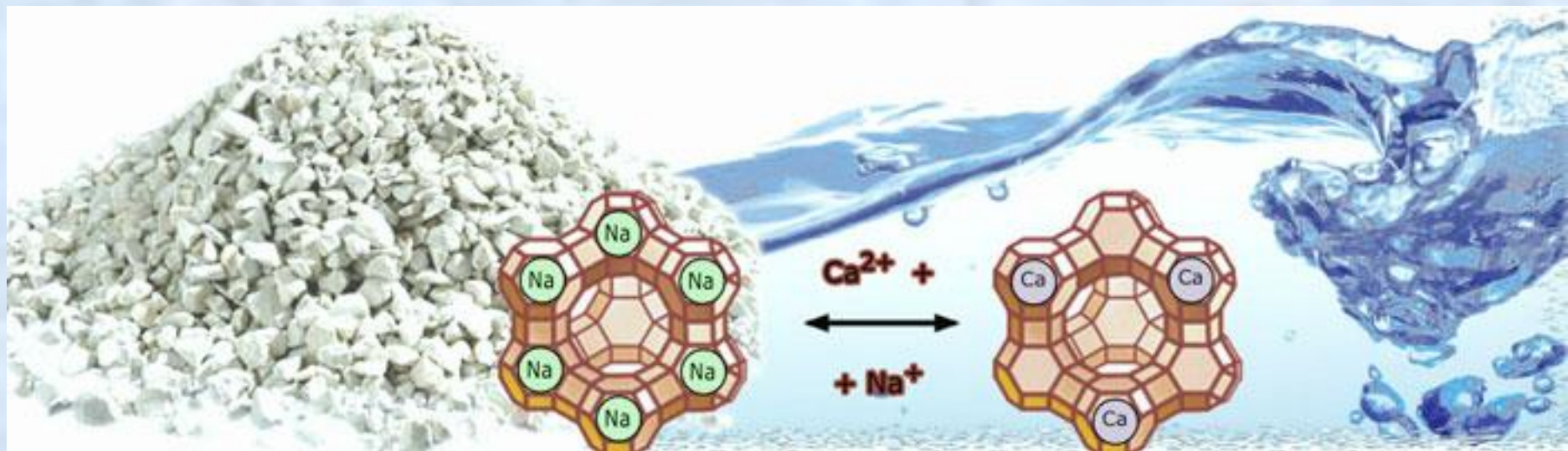
Розмір молекул деяких хімічних речовин
(Брек Д., 1976г., Энтеросорбция, 1991г.)
та діаметри деяких катіонів
(Супрамолекулярная химия, Москва, 1997 г.)

Катіон	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺
Діаметр катіона, ангстрем	3,38	2,94	2,66	2,70	1,90	2,26	1,98	1,36	2,86
Речовина	Ртуть (Hg)				Хлор (Cl ₂)		Аміак (N H ₃)		Вода (H ₂ O)
Діаметр молекул, ангстрем	2,51				3,68		2,7		2,6
Речовина	Спирти, мочеви́на, мочева кислота, бензол, дихлоретан, тетрахлорид вуглецю, креатинін, мединал, карбофос, хлорофос, барбітурати				Білірубін, олігопептиди, кініни, деякі вітаміни, інулін, гідролітичні ферменти		Крупномолекулярные білки, імунні комплекси, фосфоліпіди, бактеріальні токсини		
Діаметр молекул, ангстрем									
	3,5 - 6,0				6,0 - 20,0		> 20,0		

Основні напрямки розвитку цеолітної галузі

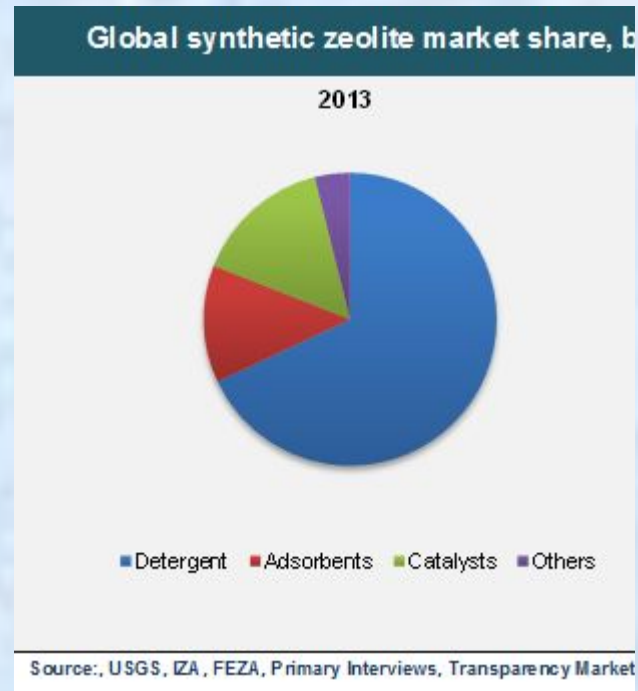
- Вдосконалення цеолітних каталізаторів існуючих процесів (крекінг, гідрокрекінг);
- Одержання синтетичного палива;
- Знешкодження NO_x ;
- Процеси очистки;
- В складі миючих засобів (замість фосфатних складових);

Роль цеолітів у миючих засобах



У 1998 р. в промислово розвинutih країнах було вироблено:

- 906 тис. т цеолітів для використання в складі миючих засобів;
- 102 тис. т для приготування каталізаторів (до 98 % цеоліт Y та ZSM-5 для крекінгу та гідрокрекінгу);
- 55 тис. т сорбентів.



Потрійна діаграма кристалізації цеолітів

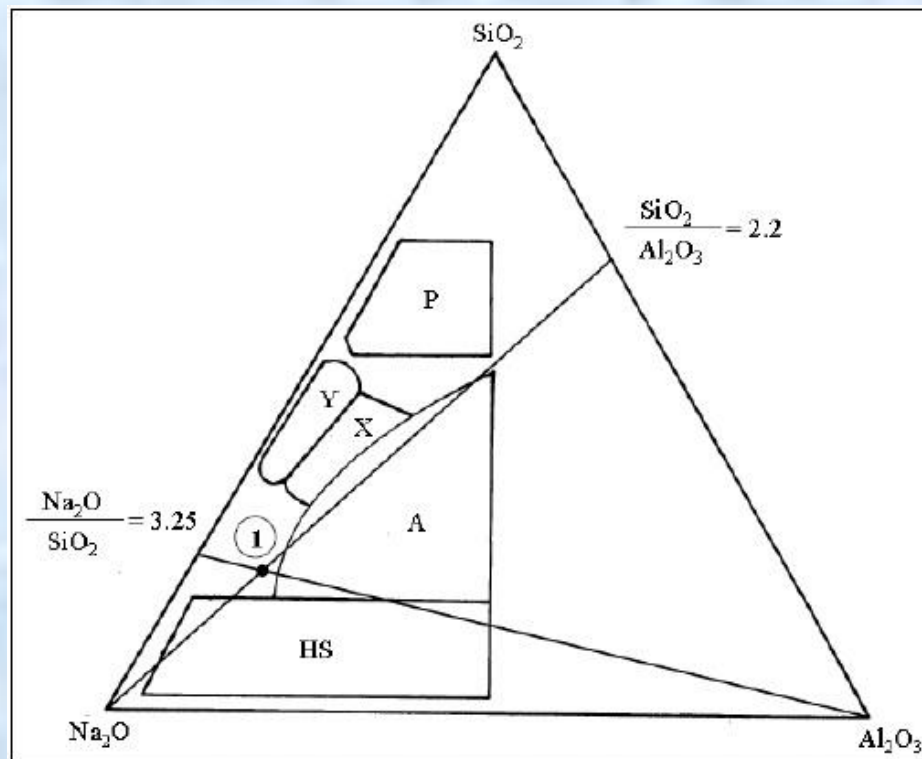
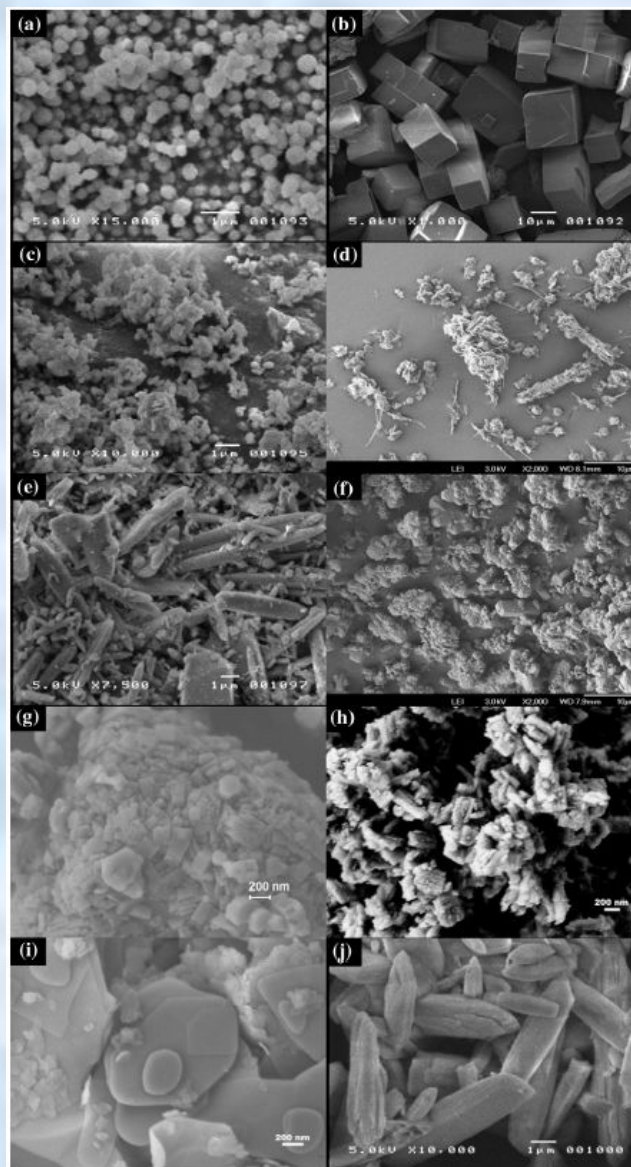


Figure 1. Projection for the Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 system. Areas where composition led to a certain zeolite type are identified by the corresponding letter (Gómez, 2001)

Синтетичні цеоліти

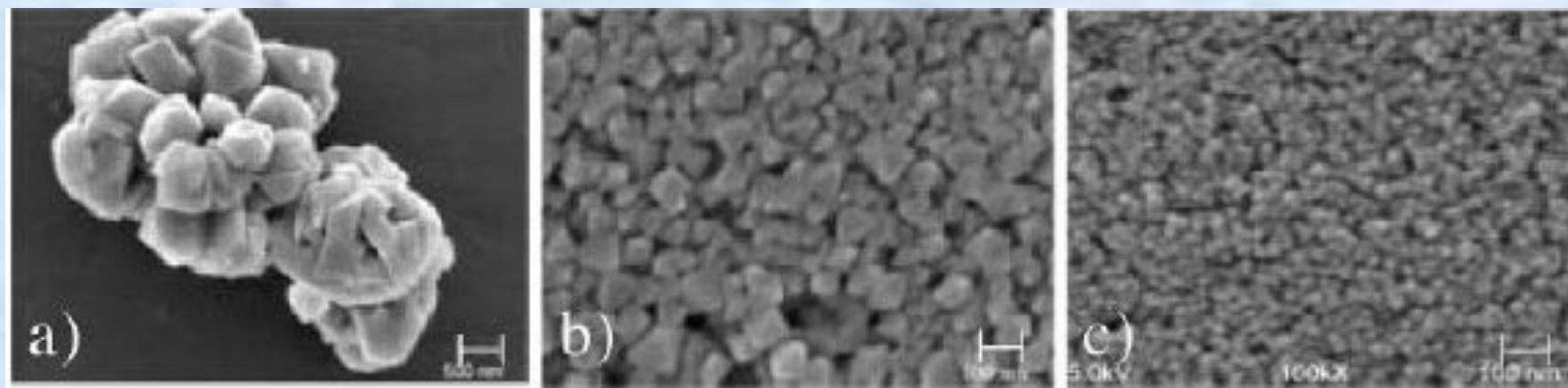


Мікрофотографії синтетичних цеолітів



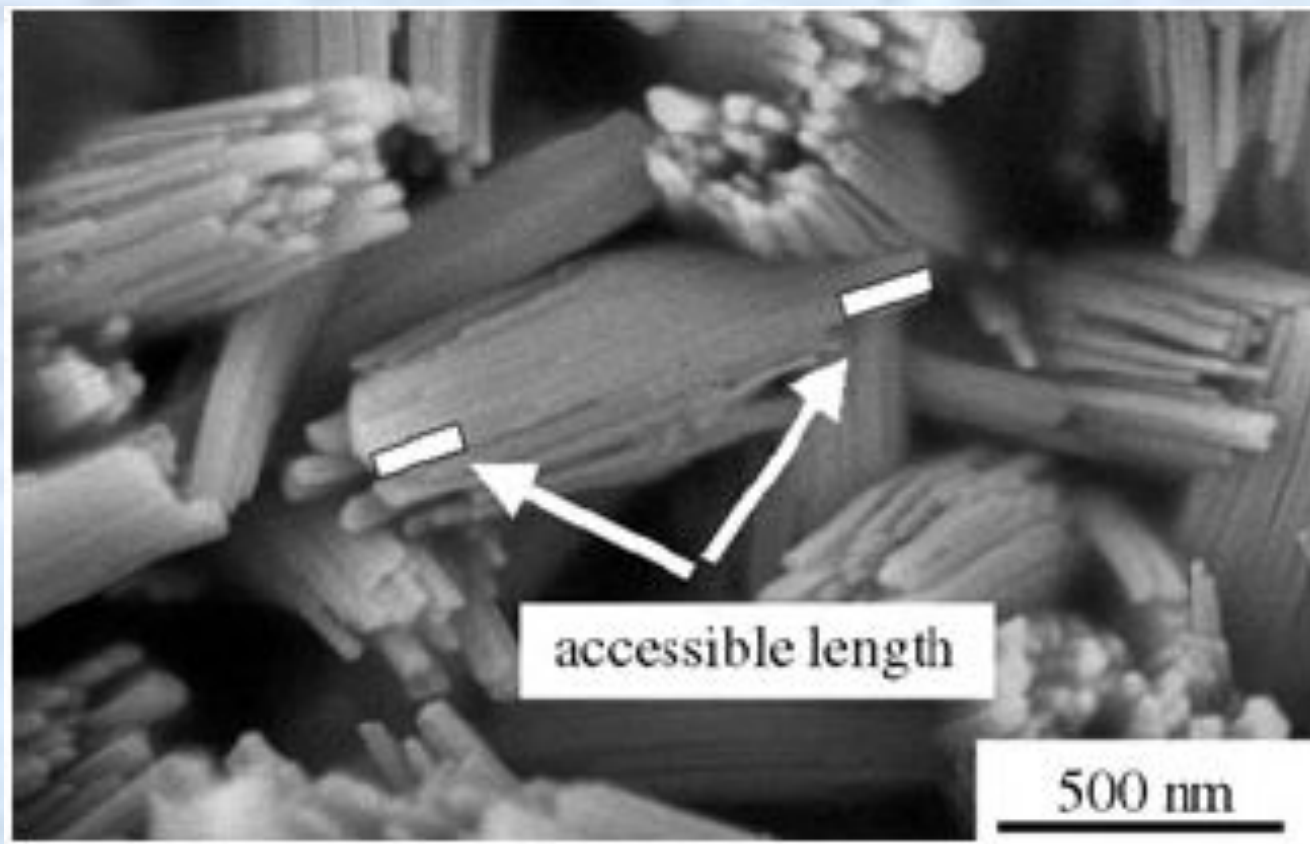
- (a) ZK-5,
- (b) SAPO-34,
- (c) ZSM-23,
- (d) MCM-22,
- (e) SSZ-20,
- (f) ZSM-11,
- (g) ZSM-5,
- (h) IM-5,
- (i) TNU-9,
- (j) SSZ-55.

Синтетичний цеоліт типу Y



a – розмір кристалів 500 нм; b – 50 нм; c – 23 нм

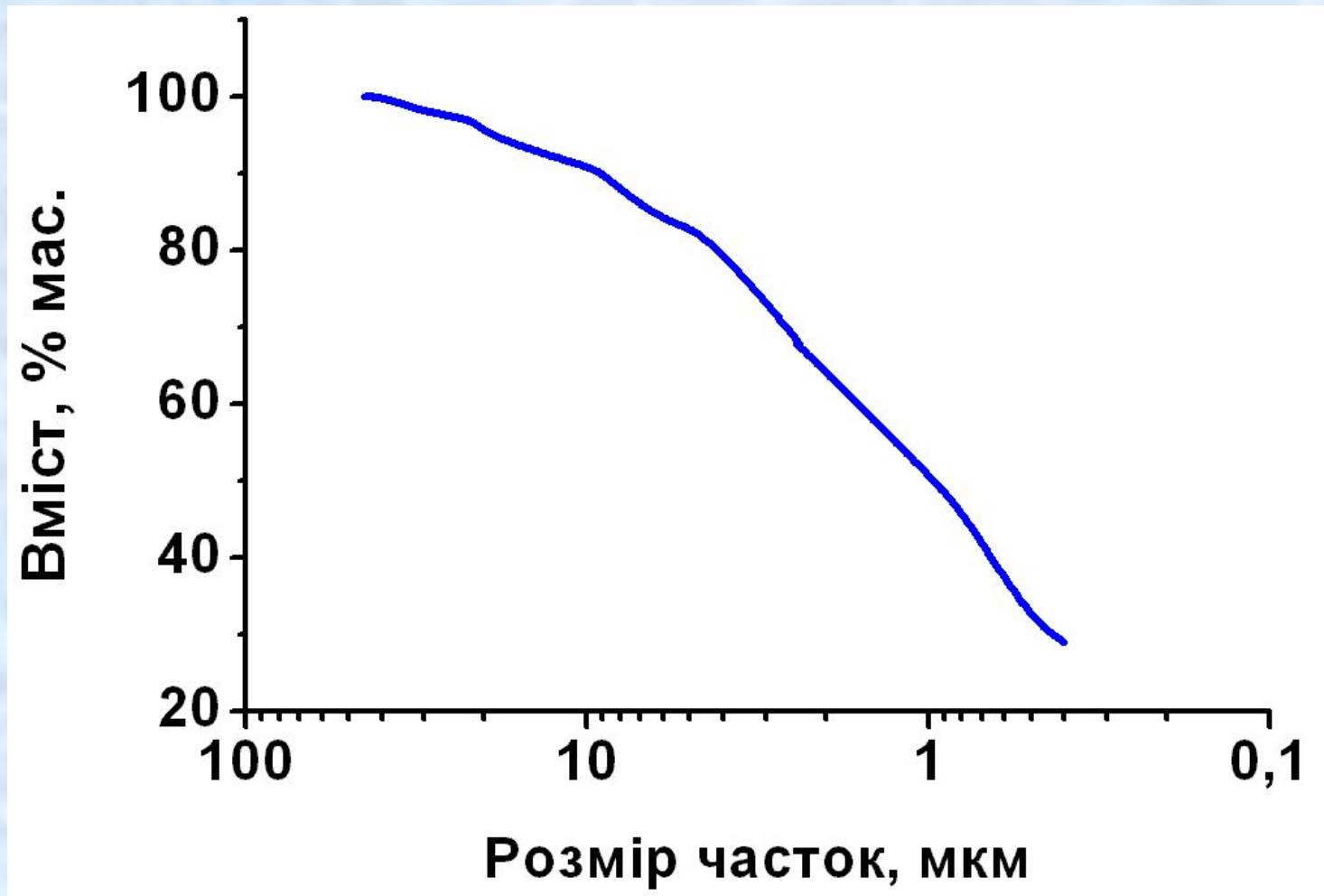
Цеоліт типу морденіту



Мінералогічний та хімічний склад каоліну Просянівського родовища (Україна)

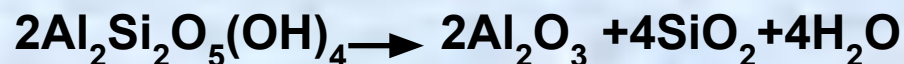
Найменування показників	Значення
Мінералогічний склад, % мас.	
Каолініт	97
Слюда	3
Кварц	сліди
Хімічний склад, % мас.	
SiO ₂	46
Al ₂ O ₃	38
Fe ₂ O ₃	0,35
TiO ₂	1,23
CaO	0,35
MgO	0,39
K ₂ O	0,92
Na ₂ O	0,16
H ₂ O (втрати при прожарюванні)	12,6

Гранулометричний склад каоліну Проснянівського родовища



Метакаолін та алюмокремнійова шпінель як проміжні продукти перетворення каоліну

1. **Метакаолін** - утворюється при прожарюванні каоліну при 550-600 °C:



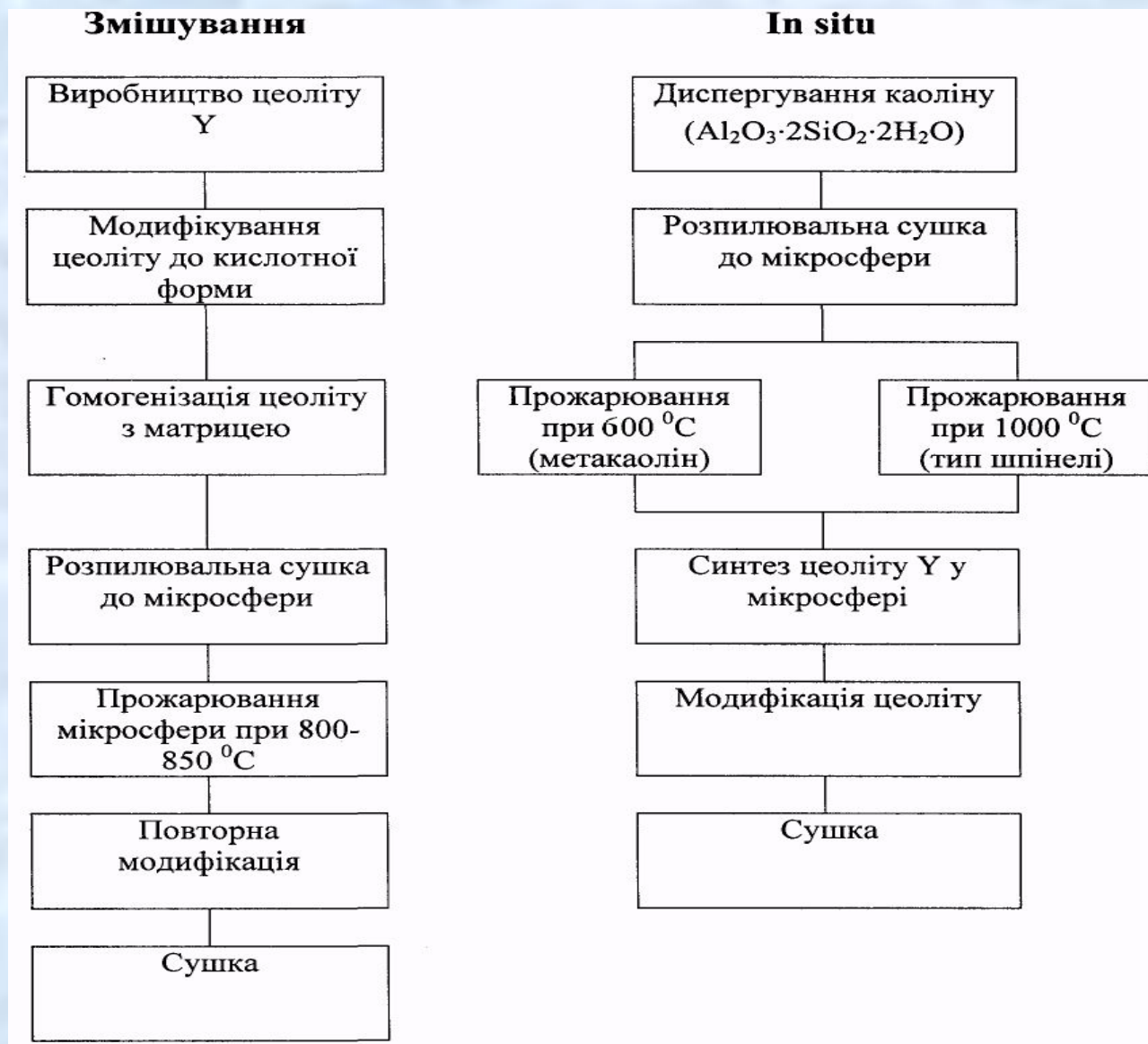
2. **Високовпорядкована фаза шпінелевого типу** утворюється з метакаоліну при 900-980 °C:



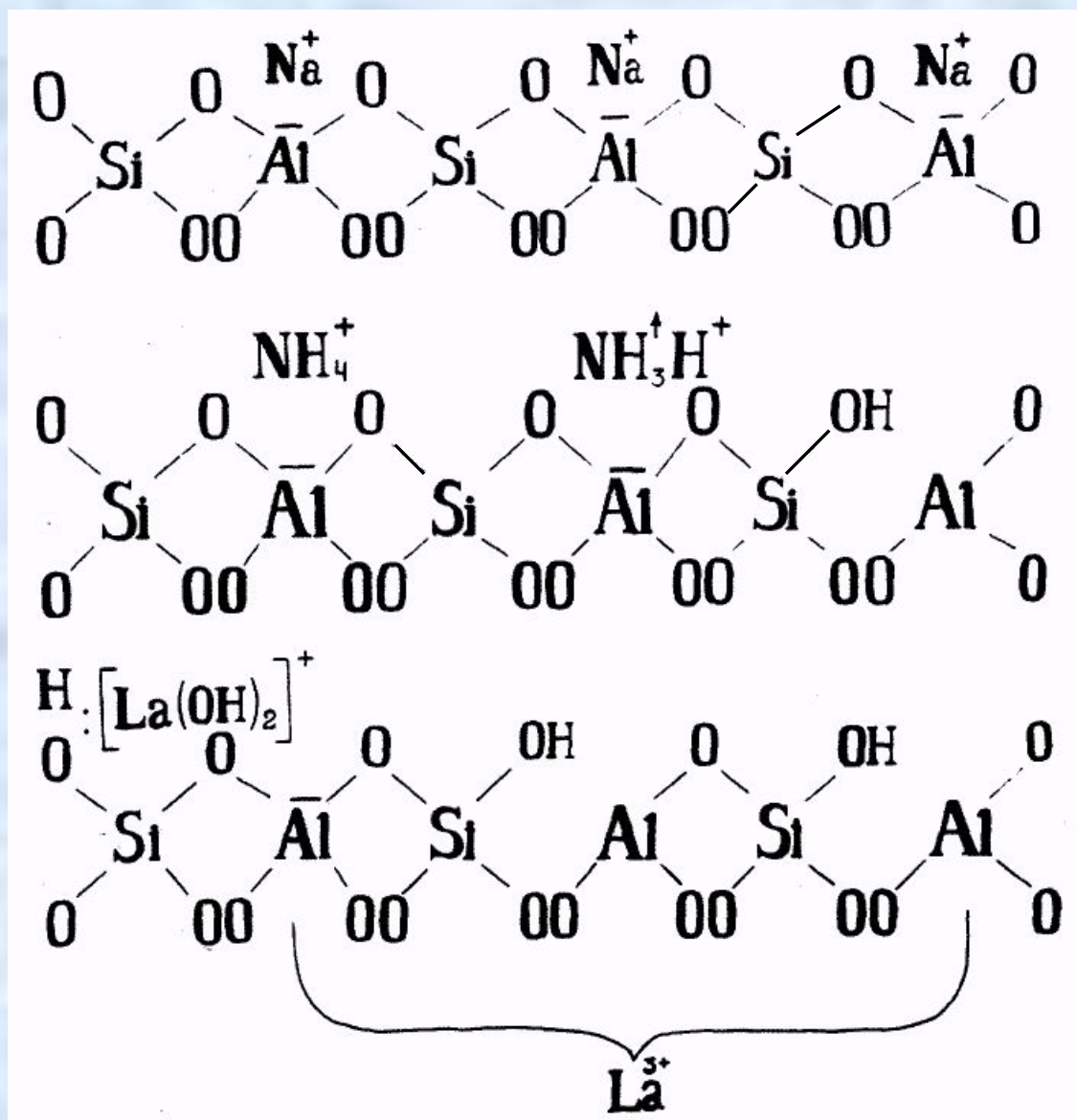
3. Шпінель лише після 1100 °C розкладається на **муліт** і **кристобаліт**:



Принципові схеми сучасних технологій виробництва каталізаторів крекінгу



Механізм виникнення цеолітної кислотності



Послідовність процедур перетворення цеоліту у каталізатор:

- **іонний обмін** вихідного Na^+ у водних розчинах солей, переважно нітратів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{РЗЕ}(\text{NO}_3)_3$, NH_4NO_3 при $\text{pH} = 3-6$; $t = 20-250\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 0,1-3,5\text{ МПа}$;
- **промивка** до $\text{pH}=7$;
- **фільтрування**;
- **сушка** при $100-150\text{ }^\circ\text{C}$;
- **прожарювання** до $500-550\text{ }^\circ\text{C}$;
- **гранулювання**.