

PRÍRODNÉ SIALITICKÉ ZEMINY AKO SUROVINA PRE PRÍPRAVU KRAKOVACÍCH KATALYZÁTOROV

MICHAL MAŤAŠ

Výskumný ústav pre ropu a uhľovodíkové plyny v Bratislave

Prvá polovica 20. storočia znamená enormný rozvoj spaľovacích motorov zážihových, vznetrových a v poslednom čase i turbínových. Palivá pre tento rozvoj nemohli byť viac kryté primárnym spracovaním, t. j. oddestilovaním benzínu a dieselového paliva z ropy, ale sa muselo prikročiť k syntéze palív, predovšetkým však k štiepeniu olejových destilátov a zvyškových asphaltických podielov ropy na benzín, motorovú naftu, plyny, vykurovacie oleje, resp. koks.

Zo štiepných procesov sa do veľkých rozmerov rozvinulo tepelné štiepenie. Až r. 1936 [1] bol uvedený do prevádzky proces katalytického krakovania ťažších destilátov, najmä za účelom získania benzínu. Ako katalyzátor sa použil bentonit aktivovaný kyselinou. Efektívnosť tohto procesu a hlavne kvalita získaného benzínu viedla k podrobnému štúdiu vplyvu prírodných silikátov na priebeh krakovania. Spoznanie nepriaznivého vplyvu niektorých zložiek prírodných silikátov hlinitých viedlo k syntetizovaniu alumosilikátov z vodného skla a hlinitých solí rozpustných vo vode. Výroba syntetických alumosilikátov dosiahla veľké rozmery za druhej svetovej vojny a po druhej svetovej vojne. Na syntetických krakovacích katalyzátoroch sa štiepili ľahšie ropné destiláty (plynové oleje). Rozvoj dieselizácie v posledných rokoch mal za následok, že sa upúšťa od štiepenia plynových olejov a že sa prikrčuje k štiepeniu ťažkých podielov ropy za účelom výroby vysokooktánového benzínu a motorovej nafty priemernej kvality.

Táto okolnosť, ako aj skutočnosť výsledkov dosiahnutých pri štúdiu prírodných silikátov hlinitých pre krakovacie účely spolu s otázkami ekonomickými spôsobili návrat k používaniu prírodných kremičitanov hlinitých ako krakovacích katalyzátorov. Pre zaujímavosť uvádzam, že r. 1957 sa ťažilo vo svete 899 mil. ton ropy [2]. V štátoch s vyspelým ropným priemyslom sa spracovalo:

a) katalytickým krakovaním	47 %
b) tepelným krakovaním	24 %

Na rozličných typoch zariadení katalytického krakovania sa percentuálne spracovávali tieto množstvá:

1. fluidizačným katalytickým krakovaním	74 %
2. spôsobom <i>thermofoor</i>	16 %
3. na pevnom lôžku podľa Houdryho	1,5 %
4. ostatnými procesmi	8,5 %

Len pri samotnom fluidizačnom krakovaní pri bežnom pomere katalyzátora k oleju 8 : 1 obieha denne v krakovacích systémoch 6,9 mil. ton katalyzátora. Katalytické krakovanie ropných surovín patrí dnes k najrozsiahlejším katalytickým procesom chémie.

Pretože v moderných krakovacích systémoch je katalyzátor v ustavičnom pohybe a v relatívne krátkych obdobiach podlieha veľkým tepelným zmenám, kladú sa naň vysoké požiadavky [3]. Spomeniem najhlavnejšie z nich:

1. Katalyzátor musí mať vysokú aktivitu, t. j. musí poskytovať vysoké výťažky kvalitného benzínu a nízke výťažky plynu a koksu. Aktivitu katalyzátora vyjadrujeme indexom aktivity, ktorý udáva váhové percento benzínu vzniknutého pri krakovaní plynového oleja za štandardných podmienok.

2. Aktivita katalyzátora nesmie rýchlo klesať. Nepohyblivý katalyzátor pracuje v krakovacom systéme obyčajne 12—18 mesiacov bez výmeny. V systémoch, v ktorých katalyzátor nepretržite cirkuluje (*fluid, thermofo*r a pod. — a tieto dnes prevládajú), stredná aktivita katalyzátora sa na konštantnej hladine udržiava neustálym pridávaním čerstvého katalyzátora. Prídávané množstvo čerstvého katalyzátora neprevyšuje obvykle 0,3 % váh., počítané na spracovávanú surovinu. Schopnosť katalyzátora zachovať si dlhodobe svoju aktivitu vyjadrujeme indexom stability. Index stability je vlastne indexom aktivity katalyzátora, ktorý sa počas 6 hodín podrobil pôsobeniu vodnej pary za podmienok testu. Na stabilitu katalyzátora majú veľký vplyv katalyzátorové jedy (síra, rozličné kovy a soli, vodná para).

3. Popri vysokej aktivite a pracovnej stabilite musí katalyzátor vykazovať aj tepelnú stabilitu. Musí odolávať pomerne veľkým teplotným zmenám. Vlastný proces krakovania prebieha totiž okolo 480 °C, regenerácia katalyzátora (vyhorievanie uhlíkatých látok na ňom uložených) sa deje až pri 700 °C.

4. Katalyzátor musí byť mechanicky pevný. Straty vzniknuté mechanickým opotrebovaním katalyzátora (oder, nárazy a pod.) musia byť menšie než 0,3 % váh., počítané na spracovávanú surovinu. Veľké množstvo jemného silikátového prachu pôsobí eróziívne na zariadenie a najmä na čerpadlá.

5. Katalyzátor má byť rovnorodý vo svojich vlastnostiach chemických a fyzikálno-chemických (sypná váha, štruktúra, špecifický povrch, objem a rozloženie pórov) a granulky majú mať určenú formu a rozmer.

6. Katalyzátor musí byť dobre regenerovateľný. Pri teplote 500—600 °C musí prebiehať rýchle a dostatočné odstraňovanie usadenín z povrchu katalyzátora. Pritom je dôležité, aby pri vyhorievaní uhlíkatých látok bol pomer CO₂ : CO v odchádzajúcich regeneračných plynch vysoký. Katalyzátor musí byť vyrábaný z pomerne dostupných a lacných surovín. (Podľa predbežných kalkulácií je za našich cenových hladín cena syntetického krakovacieho katalyzátora ca 11 300 Kčs za tonu, cena katalyzátora pripraveného kyselinovou aktiváciou prírodných alumosilikátov je ca 3900 Kčs za tonu.)

Požiadavke uvedenej v bode 2 najlepšie vyhovovali syntetické katalyzátory, a to z tých dôvodov, že boli pripravené z čistých chemikálií neobsahujúcich najmä železo a že sa dokázalo viesť ich výrobu v smere čo najväčšej pórovitosti ich štruktúry a tým aj katalytických vlastností.

Typické zloženie priemyselného syntetického krakovacieho katalyzátora, pripraveného na báze alumosilikátov, je:

SiO ₂	84—85 % váh.
Al ₂ O ₃	10—12 % váh.
Fe ₂ O ₃ max.	0,1 % váh.
CaO max.	0,3 % váh.
Na ₂ O max.	0,3 % váh.
vlhkosť max.	2,5 % váh.

Pomer SiO₂ Al₂O₃ sa však môže meniť v relatívne širokých rozmedziach (obsah Al₂O₃ sa môže pohybovať od 10 % do 50 % váh., obsah SiO₂ od 85 % do 50 % váh.). Objem pórov syntetického katalyzátora sa pohybuje od 0,4 cm³ do 0,9 cm³/g. Špecifický povrch sa pohybuje od 100 m² do 500 m²/g. Index aktivity je 36—40, index stability 25—30 [3, 4].

V prevádzkových staniciach pracovali vedľa seba prírodné krakovacie katalyzátory a syntetické krakovacie katalyzátory. Spočiatku boli syntetické katalyzátory po všetkých stránkach lepšie než prírodné katalyzátory. Postupným štúdiom vplyvu chemických, fyzikálno-chemických a fyzikálnych vlastností katalyzátorov na vlastný štiepny proces a poznaním chemizmu prebiehajúceho na krakovacích katalyzátoroch začali sa prepracovávať výrobné postupy prípravy katalyzátorov z prírodných aktívnych hliniek. Dnes sa už prírodné katalyzátory niektorými vlastnosťami (index stability, regeneračné schopnosti, tepelná stabilita, mechanická pevnosť) vyrovnávajú syntetickým katalyzátorom [5].

Nižší index aktivity prírodných katalyzátorov v porovnaní so syntetickými katalyzátormi nie je vážnou závadou, pretože sa katalytickému krakovaniu podrobujú dnes aj ťažké olejové destiláty tepelne labilnejšie a proces možno regulovať zmenou prevádzkových pomerov [1].

Spomenuli sme, že ako prvé prevádzkové krakovacie katalyzátory sa použili bentonity. Najnovšie sa prechádza k spracovaniu kaolínov [6] na krakovacie katalyzátory, ktorých pôvodná nižšia katalytická aktivita je vyvážená spravidla veľmi nízkym obsahom Fe₂O₃ (pod 0,5 % váh.), čo je obzvlášť dôležité pri spracovávaní sírnych surovín, ktoré už dnes prevládajú na svetovom trhu.

Experimentálna časť

Z pomerne bohatého výskytu prírodných alumosilikátov v ČSR preskúšali sa v laboratóriu VÚRUP s ohľadom na ich použitie ako krakovacie katalyzátory rozličné náleziská, z ktorých zaujímavé sú zoradené do tab. 1.

Tabuľka 1

Zhodnotenie niektorých sialitických zemín ako krakovacích katalyzátorov

Značka	Druh a proveniencia	Strata žihnaním	Chemický rozbor v % váh.					Objem pórov cm ³ /g	Index aktivity (len po tepelnej aktivácii)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	alkálie počítané ako Na ₂ O		
NZ-1	bieliaca hlinka (zo závodu CHZJD Bratislava)	6,7	75,9	13,4	1,51	1,40	—	0,37	26,3
Bh	bentonit, Borová hora	11,2	56,0	21,3	9,2	1,27	0,70	0,16	13,6
F	bentonit, Fintice	9,8	63,0	20,1	5,0	—	0,08	0,14	20,4
Ku	bentonit, Kuzmice	4,8	77,8	14,8	2,1	0,40	0,35	0,26	25,2
M	halozit, Michalovce	13,7	44,6	37,1	1,6	2,2	0,92	0,21	24,4
KK	plavený kaolín z Plzenska	11,59	51,3	35,0	0,38	0,55	1,24	—	7,8

Z uvedených nálezísk sú pozoruhodné len tie, ktoré obsahujú minimálny obsah železa (pod 2 % váh. Fe₂O₃) pri dostatočnej pôvodnej aktivite, a tie, ktoré sa vyskytujú v dostatočnom množstve (aspoň 50 000 ton).

Z tab. 1 vidieť, že index aktivity pri väčšine bentonitov len tepelne spracovaných a sformovaných do tabliet je vyhovujúci. Všetky však majú pomerne vysoký obsah železa. Sú málo odolné voči katalyzátorovým jedom [7].

Pri vzorkách *B* a *M* sa vykonala aktivácia pomocou kyseliny sírovej o rôznej koncentrácii a rôznom množstve za účelom zvýšenia indexu aktivity (odstránenie alkálií, čiastočné odstránenie Fe) a zväčšenia pórovitosti (zväčšenie objemu pórov).

Vplyv aktivácie pomocou kyseliny sírovej na vzorku *M* vidieť z tab. 2 (pokus *M* 14 až *M* 18).

Z tabuľky vyplýva, že krakovacia aktivita halozitu z Michaloviec vzrastá s koncentraciou kyseliny a s množstvom použitej kyseliny len do určitého stupňa. Obsah železa sa v pomere k hliniku za daných podmienok zrejme nemení.

S ohľadom na pomerne vysoký index aktivity len po tepelnej aktivácii (24) a s ohľadom na vzrast indexu aktivity po kyselinovej aktivácii na 29, ako aj s ohľadom na relatívne nízky obsah železa javí sa halozit z Michaloviec pre predmetné ciele zaujímavý, ak sa ukáže, že jeho zásoby budú môcť kryť príslušné požiadavky.

Tabuľka 2

Vplyv aktivácie kyselinou sírovou na index aktivity halozitu z Michaloviec

Značka	Spôsob spracovania	Chemický rozbor v % váh.				Index aktivity
		Strata žíhaním	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
M	Pôvodný halozit	14,7	44,6	38,1	1,6	24,4 (len po tepelnej aktivácii)
M 14	Aktivovaný 50 % váh. H ₂ SO ₄ o konc. 10 % váh.	—	—	—	—	26,3
M 15	Aktivovaný 100 % váh. H ₂ SO ₄ o konc. 10 % váh.	2,3	57,8	38,7	1,84	28,7
M 16	Aktivovaný 50 % váh. H ₂ SO ₄ o konc. 20 % váh.	—	—	—	—	29,3
M 17	Aktivovaný 100 % váh. H ₂ SO ₄ o konc. 20 % váh.	4,8	58,6	34,9	1,8	29,0
M 18	Aktivovaný 110 % váh. H ₂ SO ₄ o konc. 30 % váh.	4,4	60,8	32,2	1,83	28,3

Pri tejto surovine sa zameriava úsilie na selektívne odstránenie železa pri zachovaní katalytickej aktivity a na dosiahnutie mechanickej pevnosti katalyzátora.

Selektívne odstraňovanie železa zo sialitických zemín je technologicky náročné a podstatne zvyšuje cenu katalyzátora. Preto sa sleduje aj druhá cesta — spracovať kaolinitické materiály, ktorých obsah Fe₂O₃ leží pod 0,5 % váh., na krakovacie katalyzátory.

Vo všeobecnosti možno povedať, že naše kaolíny vo forme, v akej sa vyskytujú v prírode, sú ako krakovacie katalyzátory ropných surovín málo aktívne, a to aj po tepelnej aktivácii (ich index aktivity sa pohybuje v rozmedzí 7—14). Zistili sme, že nemožno z nich pripraviť krakovacie katalyzátory o žiadúcej aktivite (index aktivity a stability nad 20) bežnou aktiváciou, aká sa napr. uskutočňuje pri aktivácii bentonitov minerálnymi kyselinami. Takouto aktiváciou sa podarilo zvýšiť index aktivity napr. pri kaolíne KK maximálne na 14,5.

Katalyzátory s vyhovujúcim indexom aktivity možno však z kaolínov pripraviť kombináciou tepelnej deštrukcie kaolinitickej štruktúry na kyslíčniky SiO₂ a Al₂O₃ a nasledujúcou aktiváciou minerálnymi kyselinami. Možno tak pripraviť katalyzátory o indexe aktivity 25—30.

Pri spracovaní kaolínov z plzenskej panvy (Horní Bříza) obchodnej značky KK a Sp-e uvedeným spôsobom sa získali tieto hodnoty (tab. 3).

Pri spracovaní kaolínov tepelnou deštrukciou a nasledujúcou kyselinovou aktiváciou klesá podstatne obsah R₂O₃ (napr. pri kaolíne KK sa pozoroval pokles R₂O₃ zo 40 % váh. až pod 20 % váh.).

Zatiaľ čo pri kyselinovej aktivácii bentonitov zväčšuje sa objem pórov dvojnásobne (až na 0,45 cm³/g), čo je dôležité pre stabilitu katalyzátorov, pri kaolínoch sa tento jav nepozoroval. Objem pórov ostal i po tepelnej deštrukcii a kyselinovej aktivácii na pôvodnej hodnote (0,1 cm³/g). (Pri prírodných katalyzátoroch sa vyžaduje objem pórov 0,3 až 0,4 cm³/g [8].)

Tabuľka 3

Značka kaolínu	Index aktivity		
	po tepelnej aktivácii	po kyselinovej a tepelnej aktivácii	po tepelnej deštrukcii a po kyselinovej a tepelnej aktivácii
KK	7,8	14,5	26,3
Sp-e	8,0	14,2	27,7

Morfológia kaolinitu nevyhovuje pre prípravu prevádzkových katalyzátorov v systémoch pracujúcich s pohyblivým lôžkom, pretože neposkytuje dostatočne mechanicky pevné telieska. Tieto vlastnosti možno dosiahnuť konečnou úpravou pomeru $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ alebo osobitným spôsobom aktivácie kaolínov.

Z kaolínov pripravený prevádzkový katalyzátor má napr. toto zloženie a vlastnosti:

SiO_2	49,6 % váh.
Al_2O_3	45,9 % váh.
Fe_2O_3	0,48 % váh.
CaO	pod 0,1 % váh.
alkálie počítané ako Na_2O	0,22 % váh.
strata žihánim	4,27 % váh.
objem pórov	0,31 cm^3/g
index aktivity	23
index stability	24

I keď je aktivita tohto katalyzátora nižšia než aktivita kyselinou aktivovaných bentonitov a halozitu, jeho stabilita, čo je rozhodujúce, je vyhovujúca.

Krakovacie katalyzátory z prírodných sialitických zemín sa dnes pripravujú vo forme tabliet alebo guľôčok (priemer 4—5 mm) alebo vo forme mikrosfér (priemer napr. 150 až 200 μ).

Záverom možno konštatovať, že ČSR má k dispozícii v prírode sa vyskytujúce suroviny na prípravu krakovacích katalyzátorov. Pri riešení tohto problému je však nevyhnutná úzka spolupráca a delba práce medzi geológmi a chemikmi. Úloha geológa spočíva v zistení náleziska aluminosilikátov s nízkym obsahom alkálií a najmä s nízkym obsahom železa v dostatočnom množstve. Úlohou chemika je spracovať tieto materiály na aktívne katalyzátory.

Súhrn

V práci sa hovorí o kvalitatívnych ukazovateľoch kladených na krakovacie katalyzátory syntetické a na krakovacie katalyzátory pripravené z prírodných sialitických zemín. Uvádzajú sa niektoré výsledky získané vo VÚRUP v Bratislave o spracovaní slovenských bentonitov a o spracovaní kaolínov z plzenskej panvy na krakovacie katalyzátory.

ЕСТЕСТВЕННЫЕ КРЕМНЕ-АЛЮМИНИЕВЫЕ ГЛИНЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КРЕКИРОВАНИЯ

МИХАЛ МАТЯШ

Исследовательский институт нефти и углеводородных газов в Братиславе

Выводы

В работе говорится о качественных указателях, предъявляемых к синтетическим катализаторам для крекирования и к катализаторам из естественных кремне-алюминиевых глин. Приводятся некоторые результаты, полученные в исследовательском институте нефти и углеводородных газов в Братиславе об обработке словацких бентонитов и об обработке каолинов из пильзенского бассейна на катализаторы для крекирования.

KRACK-KATALYSATOREN AUS NATÜRLICHEN SIALITISCHEN ERDEN

MICHAL MAŤAŠ

Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase in Bratislava

Zusammenfassung

Nötige qualitative Merkmale synthetischer sowie aus natürlichen sialitischen Erden hergestellten Crack-Katalysatoren werden erörtert. Einige Resultate über die Zubereitung von Crack-Katalysatoren aus slowakischen Bentoniten, sowie Kaolinen aus dem Plzeň-Becken, die im Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase in Bratislava erzielt wurden.

LITERATÚRA

1. Shankland R. V., *Advances in Catalysis VI*, New York 1954. — 2. *Statistical Review of the World Oil Industry*, London 1957. — 3. Agafonov A. V., *Aljumnosilikatnyje katalizatory*, Moskva 1952. — 4. Keith P. C., Schuman S. C., *Erdöl Kohle* 6, 252 (1953). — 5. Thomas C. L., Hickey J., Stecker G., *Ind. Eng. Chem.* 42, 866 (1950). — 6. Beyler D., Maerker J. D., Schall J. W., *Oil Gas J.* 55, 95 (1957). — 7. Davidson R. C., *Petroleum Refiner* 26, 79 (1947). — 8. Ramser J. M., Hill P. B., *Ind. Eng. Chem.* 50, 117 (1958).

Adresa autora:

Inž. Michal Mataš, Bratislava, Košická 5, Výskumný ústav pre ropu a uhlovodíkové plyny.