

AKTIVNÍ HLINKY JAKO NOSIČE KATALYSÁTORŮ PŘI VÝROBĚ SYNTHETICKÝCH MOTOROVÝCH PALIV

FRANTIŠEK JANEČEK

Výzkumné laboratoře Stalinových závodů, n. p.,
Záluží v Krušných horách

Úvod

Význam aktivních hlinek v průmyslu katalytických procesů a v katalyze vůbec, podstata jejich katalytického účinku, zkoušení vhodnosti aktivních hlinek pro katalytické účely, jakož i souhrnné výsledky a zkušenosti s některými československými hlinkami při výrobě syntetického benzínu hydrogenací hnědohelných dehtů byly sděleny na Dnu aktivních hlinek, pořádaném Slovenskou akademií věd v Bratislavě dne 29. 4. 1954 [1, 2].

V této práci bude pojednáno o některých dalších zkušenostech a výsledcích prací z úseku přípravy a zkoušení katalysátorů pro výrobu syntetického benzínu. Jedná se o štěpně hydrogenační katalysátor pro třetí stupeň hydrogenace pro tak zvanou lehkou fási [3]. Katalysátor je ve tvaru válečků o průměru a výšce 10 mm. Jeho složení je: 90 % vhodné aktivní hlinky (nosič), na níž je nanesen sirič wolframicitý (10 %). Jest požadována minimální pevnost v tlaku 150 kg/cm².

Experimentální část

Příprava katalysátoru pozůstává z aktivace nosiče kyselinou solnou a fluorovodíkovou, nanesení hydrogenačně aktivní složky wolframu, z mechanického tváření — tabletace a tepelné aktivace.

Zkoušení katalysátoru pozůstává z chemické analýsy, fyzikálních zkoušek (stanovení pevnosti tablet v tlaku, stanovení sypné váhy, specifického povrchu, objemu a velikosti pórů, DTA) a z vysokotlakého testu funkčního. Tato zkouška je dosud nejspolehlivější kritérium pro posouzení aktivity katalysátoru [4].

Vysokotlaká aparatura pro daný účel je průtokový trubkový reaktor ze speciální oceli, délky 1 m, světlosti 40 mm, otápný elektrickým pláštěm. Středem reaktoru prochází thermotrubka se čtyřmi thermočlásky železo—konstantan, z nichž 3 měří teplotu ve vrstvě katalysátoru (200 ml), čtvrtý thermočlánek měří teplotu nástříkové směsi v předehřívací sekci reaktoru. K testování katalysátorů se používá uhlovodíková směs podobná složením Dieselovu oleji, která je do reaktoru vstřikovávána speciálním vysokotlakým čerpadlem na 300 atp, s odměrným registračním zařízením. Na vstupu do reaktoru se olej míší se stlačeným vodíkem. Zhydrogenovaný produkt prochází vodním chladičem do odlučovače, z něhož se po uvolnění tlaku vypustí a analyticky dále zkouší (hustota, typový rozbor, destilace a pod.).

Aktivita katalysátoru je posuzována hlavně dle produktivity benzínu, t. j. dle objemu vyrobeného benzínu do 200 °C na jeden objem katalysátoru za hodinu a dle jakosti benzínu vyjádřené vedle běžného rozboru oktanovým číslem motorovou metodou (MM).

Byly zkoušeny souběžně a za stejných podmínek katalysátory připravené z braňanského bentonitu a borovanské křemeliny.

Chemické složení borovanské křemeliny bylo toto:

Ztráta žháním	14,10 %
SiO ₂	67,45 %
Al ₂ O ₃	21,82 %
Fe ₂ O ₃	5,30 %
CaO	1,44 %
MgO	1,05 %
TiO ₂	0,59 %
Na ₂ O	0,07 %
K ₂ O	0,03 %

Složení této křemeliny podobá se složení braňanského bentonitu, avšak průběh DTA byl zcela odlišný od charakteristického průběhu DTA křivky bentonitu.

Aktivity katalysátorů jsou posuzovány dle výsledků hydrogenačních testů při 300 atp, nástřiku 0,9 kg suroviny na 1 litr katalysátoru za hodinu při teplotě 340 °C a průchodu 1500 l vodíku na 1 kg suroviny. Výsledky zkoušek podává tab. 1.

Tabulka 1

Nosič katalysátoru	křemelina	bentonit
Obsah benzínu do 200 °C v odtahu	49,0 %	90,9 %
Produktivnost benzínu do 200 °C	0,46	0,82
Oktanové číslo benzínu motorovou metodou	52,0	65,3

Aktivita katalysátoru připraveného z křemeliny je podstatně nižší (cca 52 %) než aktivita katalysátoru připraveného z bentonitu.

Srovnání aktivit katalysátorů připravených z metabentonitu Kuzmice a bentonitu Braňany

Mineralogické struktury obou hlinek posuzovány dle charakteristického průběhu DTA [5] jsou blízké. Jeví se však větší diference v chemickém složení, hlavně co do obsahu hliníku a železa. Projevil se menší rozdíl v aktivitách katalysátorů připravených z těchto dvou hlinek (viz. tab. 2).

Tabulka 2

Nosič katalysátoru	meta-bentonit Kuzmice	bentonit Braňany
Obsah benzínu do 200 °C v odtahu	63,0 %	86,0 %
Produktivnost benzínu do 200 °C	0,59	0,65

Aktivita katalysátoru připraveného z kuzmického metabentonitu je i přes nižší obsah benzínu v odtahu vzhledem k aktivitě katalysátoru připraveného z bentonitu Braňany velmi dobrá.

Aktivace hlínky — směsný nosič

Vhodná hlínka, v našem případě braňanský bentonit, vykazovala již v surovém stavu dobrou aktivitu. Tato se však ještě zvýšila, byla-li hlínka předem podrobena kyselé aktivaci solnou kyselinou tak, jak je běžně prováděna při výrobě bělicích hlinek pro rafinerie olejů. Při použití surového bentonitu smíšeného s aktivovanou hlinkou bylo docíleno ještě vyšší aktivity katalysátoru.

Pro porovnání byl souběžně testován katalysátor zahraničního původu. Výsledky jsou zřejmé z tab. 3.

Tabulka 3

Nosič katalysátoru	dovoz	bentonit aktivovaný	bentonit aktivovaný + surový
Produktivnost benzínu do 200 °C	0,66	0,69	0,72
Oktanové číslo benzínu do 200 °C motorovou metodou	59,6	62,0	62,0

Souhrn

Byla zjištěna závislost aktivity katalysátoru pro výrobu syntetického benzínu hydrogenací hnědouhelných dehtů na strukturu aktivní hlínky použité v daném případě jako nosič.

Byla prokázána velmi dobrá aktivita katalysátorů připravených jak z braňanského bentonitu, tak z kuzmického metabentonitu.

Zjištěn příznivý vliv směsného nosiče připraveného ze surového bentonitu s bentonitem aktivovaným kyselým procesem. Katalysátor připravený tímto způsobem vykázal ve srovnání se zahraničním výrobkem vyšší aktivitu vyjádřenou produktivností benzínu a jeho oktanovým číslem.

АКТИВНЫЕ ГЛИНЫ КАК НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ФРАНТИШЕК ЯНЕЧЕК

Исследовательские лаборатории заводов им. Сталина, Залужи в Крушных горах

Выводы

Была установлена зависимость активности катализатора для производства синтетического бензина гидрированием смол из бурых углей, на структуре активной глины, применяемой в качестве носителя.

Была доказана очень хорошая активность катализаторов приготовленных как из брањанского бентонита, так и из кузмицкого метаботонита.

Установлено благоприятное влияние смешанного носителя, приготовленного из необработанного бентонита с бентонитом активированным при помощи кислотного процесса. Катализатор, приготовленный этим способом, по сравнению с заграничными фабрикатами, указал высшую активность, выраженную продуктивностью бензина и его октановым числом.

AKTIVE ERDEN ALS TRÄGERSUBSTANZEN FÜR KATALYSATOREN BEI DER ERZEUGUNG SYNTHETISCHER TREIBSTOFFE

FRANTIŠEK JANEČEK

Forschungslaboratorien der Stalin-Werke, Nationalunternehmen,
Záluží v Krušných horách

Zusammenfassung

Es wurde die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators für die Erzeugung synthetischen Benzins durch Hydrierung von Braunkohlenteeren von der Struktur der als Trägersubstanz verwendeten aktiven Erde festgestellt.

Dabei wurde eine sehr gute Aktivität der Katalysatoren nachgewiesen, die sowohl aus Brañaner Bentonit, als auch aus Kuzmicer Metabentonit hergestellt wurden.

Es wurde ferner ein günstiger Einfluss einer gemischten Trägersubstanz festgestellt, welche aus rohem Bentonit gemeinsam mit einem nach dem Säureprozess aktivierten Bentonit zubereitet wird. Ein Katalysator, welcher nach diesem Verfahren hergestellt wurde, wies im Vergleich zu einem ausländischen Erzeugnis eine höhere Aktivität, ausgedrückt durch die Produktivität des Benzins und dessen Oktanzahl, auf.

LITERATURA

1. Gregor M., Chem. zvesti 8, 471 (1954). — 2. Janeček F., Chem. zvesti 8, 516 až 522 (1954). — 3. Lissner Thau, *Die Chemie der Braunkohle II*, Halle (Saale) 1953, 258—268. — 4. Janeček F., Neuveřejněná zpráva Stalinových závodů, 1956. — 5. Bárta R., Čáp M., Šatava V., Chem. zvesti 3, 279—288 (1949).

Adresa autora:

Inž. František Janeček, Výzkumné laboratoře Stalinových závodů, n. p., Záluží v Krušných horách.