

AKTIVNÍ HLINKY JAKO NOSIČE KATALYSÁTORŮ*

FRANTIŠEK JANEČEK
Stalinovy závody, n. p., Záluží u Mostu

V rozvoji chemického průmyslu nabývají stále většího významu procesy založené na katalyse. Úspěšné vyřešení problémů mnohých výrob je závislé na nalezení vhodných katalysátorů, látek umožňujících změnu rychlosti chemické reakce. Jejich velmi důležitou vlastností je, že po reakci, jíž se zúčastnily, zůstávají jejich chemické složení a hmota nezměněny.

Nosičem je ta látka, na kterou se nanáší vrstva vlastního katalysátoru. Funkce nosiče není pouze mechanická, ale v mnoha případech působí nosič zcela specificky na aktivitu katalysátoru a mění jeho katalysační aktivitu.

Je obdivuhodné, že v řadě katalysátorů pro různé výrobní procesy zaujmají význačné místo ty katalysátory, jejichž podstatnou součástí neboli nosičem jsou právě aktivní hlinky.

Jako příklad těchto katalytických procesů budiž uvedena:

výroba motorových paliv katalytických krakováním těžkých ropných produktů [1],
výroba benzingu v t. zv. lehké fázi hydrogenací dehtů nebo uhlí [2, 3, 4, 5, 6],

výroba pohonných látek polymerací a kondensací krakových plynů s kapalnými uhlovodíky [7],

synthetický kaučuk podle Lebeděva [8],

dehydrogenace parafinických uhlovodíků [9],

desulfurisace uhlovodíkových olejů [10],

výroba synthetického ethanolu přímou hydratací ethylenu [11]

a další procesy, jako dehydratace terciárních alkoholů [12], kondensace acetylenu s kyselinou octovou při přípravě vinylacetátu [13] a jiné.

Co je podstatou katalytického účinku hlinitokřemičitých katalysátorů připravených z aktivních hlinek

Aktivní hlinky tak, jak jsou míněny pro použití k výrobě katalysátorů, a to jmenovitě pro krakování ropy a výrobu motorových paliv hydrogenací dehtů, jsou vodnaté křemičitany hlinité doprovázené různými nečistotami [14], jako Fe, Ca, Mg, sírany, organickými hmotami a jinými. V přírodě se vyskytuje jakožto bentonity, jejichž podstatnou část tvoří minerál-montmorillonit empirického vzorce:



Každá hlinka nemusí být vhodným nosičem katalysátoru [15]. Z literatury i z praxe je známo, že jsou to právě hlinky montmorillonitického typu, a to především hlinky, které byly chemicky aktivovány kyselinou solnou nebo sí-

rovou. Tato chemická úprava silně zvyšuje jejich aktivitu jako nosičů katalysátorů.

Typickou vlastností montmorillonitu je jeho snadné botnání vodou, kterou se v různé míře hydratují jednotlivé ionty v krystalové mřížce.

Další zvláštní vlastností montmorillonitu je jeho schopnost vyměňovat ionty. Podle současného stavu bádání je to právě obsah vyměnitelných H iontů, který je v úzkém vztahu s účinností krakovacích i hydrogenačních a štěpících katalysátorů založených na basi aktivních hlinek.

Mnoho sovětských i cizích badatelů věnovalo se výzkumu podstaty katalytického účinku hlinitokřemičitých katalysátorů, kterých se hojně používá v průmyslu zpracování ropy [16]. Tyto práce jsou kriticky vyloženy v článku Balloda a Topčijevy [17]. Mijeserov [16] rozvádí pak šíře teorii spojující aktivitu těchto katalysátorů s jejich výmennou schopností iontů.

Tuto souvislost potvrzují též výzkumné práce Bitepaže [18], Grenalla [19], Millse, Bodekera a Oblada [20] a Vernadského [21, 22]. Vernadskij, který považoval Al_2O_3 a SiO_2 za anhydrydy kyselin, uvedl po první představu o hlinitokřemičitanech jako hlinitokřemičitých kyselinách, jejichž silné kyselé vlastnosti podmiňují jejich výmennou schopnost.

Röntgenografické výzkumy přírodních hlin vedly Hofmanna, Endela a Wilma [23] k závěru, že výmenná schopnost hlinitokřemičitanů je podmíněna přítomností roztržených vazeb Si—O—Si. Podle představy těchto autorů je mřížka hlinitokřemičitanu montmorillonitu složena ze dvou vrstev tetraedrů SiO a vrstvy hydrargillitu, což je hliník oktaedricky obklopený O a OH.

Každá vrstva hliníkových oktaedrů je vázána hlavní valencí ve směru osy σ s jednou výše a s jednou níže ležící vrstvou SiO . Projekce mřížky montmorillonitu na rovinu kolmou na osu hlavní valence dává šestičlenné kruhy složené z atomu křemíku a kyslíku. Podle mínění těchto autorů jsou výmenné kationty na rozhraní této vrstvy, t. j. tam, kde se nevytvářily vazby SiO-Si .

Mitra a Rajagopalan [24] se domnívají, že výmenná schopnost vzniká nejen jako důsledek roztržení vazeb Si-O-Si, ale i vazeb AlO a Al-OH. Tento jejich názor je založen na pozorování, že totiž jemně roztržený kaolin má zvýšenou schopnost vázat kationty z roztoku elektrolytu, což je podle mínění autorů vysvětleno zvýšením počtu roztržených vazeb. Tato teorie je však kritizována Kelleyem a Jennisem [25], kteří tvrdí, že by se muselo při roztržení vazby adsorbovat stejné množství aniontů i kationtů.

Hoffmann, Endell a Wilm [23] pokládají vodík hydroxylové skupiny vázaný s křemíkovými atomy tetraedrické vrstvy za výměny schopný. Tato teorie je potvrzena jednak tím, že mezi botnavostí bentonitů a jejich výmennou schopností je přímá závislost, a také tím, že botnavost jílů závisí na charakteru substituujících kationtů.

Aktivita katalysátorů ve vztahu k výměnné schopnosti montmorillonitu

Katalytické působení kyselých křemičitanů hlinitých vysvětlují mnozí autoří tím, že v reakcích s uhlovodíky se zúčastní vyměnitelný iont vodíkový. Na př. Thomas [27] a Alešin [28] předpokládají, že se vodíkový iont zúčastní katalytických reakcí tak, že se připojuje k molekulám uhlovodíků za deformace vznikajícího karboniového iontu. Podle představ Hansforda [26] se v reakcích s uhlovodíky zúčastní molekula vody a úlohou vodíkového iontu obsaženého v katalysátoru je neutralisace vznikajícího uhlovodíku.

Bitepaž [18] vidí úlohu vodíku v jeho schopnosti uvolnit se z povrchu katalysátoru, což vede k uvolnění záporného náboje hlinitokřemičitého komplexu, jehož vlivem se deformuje molekula uhlovodíku.

Práce Hansfordovy [26] dále ukázaly, že na katalytickou aktivitu mají vliv zcela nepatrné stopy vlhkosti. Autor předpokládal, že vliv tak nepatrných stop vlhkosti na aktivitu katalysátoru je nutno vysvětlovat účastí vody v reakcích s uhlovodíky. Podle něho byl tento předpoklad potvrzen tím, že při katalytických reakcích uhlovodíků na aluminosilikátovém ovlhčeném kysličníkem deuteria (D_2O — těžkou vodou) se v molekulách zreagovaného uhlovodíku objevil iont D, t. j. těžký vodík. Hansford zjistil, že nasytí-li se katalysátor, vysušený proudem suchého vzduchu, vodní parou tak, že obsahuje 0,13—0,29% vlhkosti, zvýší se znatelně jeho katalytická aktivita.

Podle teorie Millikena, Millse a Oblada [29, 30] jsou aktivními centry aluminosilikátů atomy hliníku rozložené na jeho povrchu v bezprostřední blízkosti atomů křemíkových. Tyto atomy hliníku jsou schopné vratně měnit svou koordinaci, jež odpovídá 6 a 4. Reagující látky způsobují změny koordinačního čísla 6 na 4. Zpětný přechod na koordinaci 6 vytváří podmínky pro desorpci reakčních produktů. Organické zásady, ionty alkalických kovů a jiné látky působí na katalysátory jako jedy, neboť pevně váží hliník s koordinačním číslem 4 a tím jej zbavují schopnosti měnit koordinaci.

Tuto teorii jsme měli možnost si ověřit při výzkumu hydrogenačně štěpícího katalysátoru pro výrobu synthetických motorových paliv. Přítomnost alkalií v katalysátoru a dusíkatých organických basí v nástřikové surovině silně snížila aktivitu.

Vcelku je třeba dodat, že názory na vlastní podstatu aktivity hlinitokřemičitých katalysátorů se často silně rozcházejí, a že je tudíž nutno nazírat na tyto teorie jako na vývojové stupně základního výzkumu podstaty katalysy.

Zkoušení vhodnosti aktivních hlinek pro katalytické účely

Pro posouzení vhodnosti hlinky jako nosiče katalysátoru se provádějí tato určení:

chemický rozbor, jmenovitě určení Na_2O [31],
diferenčně thermický rozbor [32],
stanovení výměnné schopnosti iontů [33],
zkoušení struktury pomocí X paprsků [34],
test aktivity katalysátoru na pokusné aparatuře za podmínek podobných provozu.

Podle dosavadních zkušeností jeví se obsah alkálií, jmenovitě Na_2O , v hlince jako ukazatel snížené aktivity katalysátoru. Diferenčně thermický rozbor ukáže charakteristický průběh žíhání zkoušeného vzorku.

Určení výměnyschopných iontů

Princip metody: Vysušený vzorek hlinky se promývá roztokem 1 N NH_4Cl , jehož pH bylo čpavkem upraveno na 7. Suspense se dekantuje porcelánovým filtračním kelímkem. Přebytečný roztok salmiaku se z hlinky odstraní promytím 70% ethanolem. Promytý bentonit se vpraví do destilačního aparátu a po přidání 30% suspenze natronového vápna se čpavek přehání vodní parou do N/20 H_2SO_4 .

Mohutnost výměny kationtů se zjistí titračním stanovením množství NH_3 uvolněného z NH_4 bentonitu.

Zjištování struktury pomocí X paprsků:

Všeobecně se používá klasické Debeyovy práškové metody s válcovou komorou.

Test aktivity katalysátoru připraveného z hlinky na pokusné aparatuře

Tento test, který dosud je prakticky nejspolehlivější zkouškou vhodnosti dané aktivní hlinky jako nosiče katalysátoru, provádí se na pokusné hydrogenační aparatuře.

Katalysátor připravený z aktivní hlinky za podmínek, jaké jsou běžně používány při jeho přípravě, zkouší se současně se standardním katalysátorem téhož typu. Používá se stejných nástřikových surovin i stejných pracovních podmínek (teplota, tlak, průchod plynu, prosazení), jakých se používá v provozu.

I když tyto testy jsou velmi nákladné, neboť jde prakticky o provedení nepetrzitého pokusu trvajícího několik dní i týdnů, přece jsou dosud nejspolehlivějším a prakticky hlavním kriteriem pro zodpovědné posouzení vhodnosti dané aktivní hlinky a z ní připraveného katalysátoru.

Hodnocení katalysátoru se provádí podle produktivnosti benzingu získaného z nástřikové suroviny, podle zplynění a výtěžků, rychlosti poklesu aktivity při stejné teplotě a podle jakosti získaného produktu, t. zv. odtahu.

Jakost benzinu získaného vydestilováním z odtahu do určité teploty, na př. 200° C, se vyjadřuje oktanovým číslem, které je měrou motorických vlastností benzinu. Určuje se dále hustota, destilační křivka, obsah aromatů, naftenů, olefinů, parafinů a jiných složek.

Zkušenosti s československými aktivními hlinkami jako nosiči hydrogenačně štěpícího isomeračního katalysátoru v lehké fázi při výrobě synthetického benzinu z dehtů

Poněvadž výroba katalysátorů pro uvedenou synthesu byla z určitých důvodů soustředěna v jednom či dvou závodech v Německu, jevilo se po válce nezbytně nutným z hospodářských a existenčních důvodů zavést výrobu těchto důležitých látek doma v ČSR.

Katalysátor používaný ve třetím stupni hydrogenace v t. zv. lehké fázi je připravován z wolframové soli nanesené na aktivní hlince jako nosiči. Podle zpráv spojeneckých reportů [3] bylo k výrobě tohoto katalysátoru používáno aktivní hlinky Terana Extra z Deggendorfu v Bavorsku.

Na základě experimentálních prací byla shledána vhodnost bratislavské aktivní hlinky (hlinka H).

Z domácích surovin se jeví severočeský vápenatý bentonit vhodným nosičem hydrogenačně štěpícího katalysátoru pro výrobu synthetického benzinu. Aktivací kyselinou solnou a posléze fluorovodíkovou bylo možno připravit z této hlinky velmi aktivní katalysátor, který je prakticky rovnocenný s výrobkem zahraničním.

O něco nižší aktivitu vykazoval katalysátor připravený z jiného severočeského bentonitu znečištěného železem (bentonit Fe) a ze slovenského metabentonitu.

Nepatrnu aktivitu měly katalysátory připravené ze západočeského zeleného jílu illitického typu a z hlinky aktivované alkalickým procesem (hlinka A).

Srovnáme-li aktivitu katalysátorů připravených jednak na nosičích zahraničního původu s katalysátory připravenými z československých hlinek, docházíme k tomuto vyhodnocení.

nosič	původ	aktivita katalysátoru %
Terana Extra	Bavorsko	100
hlinka H	ČSR	95
bentonit Ca	ČSR	100
bentonit Fe	ČSR	90
metabentonit	ČSR	90
zelený jíl	ČSR	15
hlinka A	ČSR	10

Aktivity katalysátorů jsou uvedeny v % podle produktivnosti benzinu.

Souhrn

Z údajů literatury vyplývá souvislost mezi katalytickou aktivitou montmorilonitických hlinek a jejich výměnnou schopností iontů. Dále závisí aktivita hlinitokřemičitých katalysátorů na obsahu vody. Experimentálně bylo ověřeno snížení aktivity katalysátoru vlivem alkálií a přítomnosti organických dusíkatých basí v nástřikových surovinách.

Byl též prokázán vztah mezi montmorillonitickým charakterem hlinky identifikovaným diferenčně thermickým rozborem a její katalytickou aktivitou.

S hlediska národnohospodářského vyplývá ze srovnání aktivit katalysátorů uspokojující závěr, že i v tomto směru má náš stát surovinové předpoklady pro výrobu dobrých aktivních hydrogennačních katalysátorů.

Nalezením těchto vhodných nosičů — aktivních hlinek — je možno oprostit naše národní hospodářství od závislosti na zahraničních dodávkách v tomto tak důležitém výrobním úseku.

LITERATURA

1. Emmet, Taylor, *Advance in Catalysis*, 1952, 1—30, IV.
2. CIOS Report XXXII — 107 (Leuna).
3. CIOS Report XXX — 103 (I. G. Farben Ludwigshafen-Oppau).
4. Kröning W., *Katalytische Druckhydrierung*, 1950.
5. Rapoport I. B., *Umělé kapalné palivo I, Hydrogenace paliv*, 244—256.
6. Lissner—Thau, *Die Chemie der Braunkohle*, Bd. II, 246—247.
7. USP 1 988 112 (1935).
8. Loskot, *Kaučuk z domácích surovin*, 1952, 12.
9. Berkman, Egloff, Morrell, *Catalysis*, 1940, 664.
10. Tamže, 495.
11. Petrochemia, č. 5—6 (1953); USP 2 504 619 (1950).
12. Berkman, Egloff, Morrell, *Catalysis*, 1940; USP 1 893 879 (1933).
13. Tamže, *Catalysis*, 1940, 946.
14. Gregor M., Sborník odborné vedeckých prác Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislavе, č. 1, 63 (1948).
15. FIAT Report 422.
16. Mijeserov K. G., Uspechi chim. 22, č. 3, 279—290 (1949); překlad v Sovětské vědě — Chemie, č. 5, roč. 3, 673—682 (1953).
17. Ballod A. P., Topčijeva K. V., Uspechi chim. 20, 161 (1951).
18. Bitepaž J. A., Ž. obšč. chim. 17, 199 (1947).
19. Grenall A., Ind. Eng. Chem. 40, 2148 (1948).
20. Mills G. A., Bodeker E. K., Oblad A. G., J. Am. chem. Soc. 72, 1554 (1950).
21. Vernadskij V. I., *Očerk geochimii* 1934, 108—117.
22. Vernadskij V. I., Kurbatov S. I., *Zemnyje silikaty aljumosilikaty i ich analogy*, 1937, 234—242.
23. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Angew. Chemie 30, 539 (1934).
24. Mitra R. P., Rajagopalan K. S., Ind. J. Phys. 22, 129 (1948).

25. Kelley W. P., Jenny H., *Soil. Sci.* **6**, 58 (1941).
26. Hansford R. S., *Ind. Eng. Chem.* **39**, 849 (1947).
27. Thomas C. I., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1949).
28. Alešin S. I., *Doklady AN SSSR* **61**, 699 (1948).
29. Milliken T. H., Mills G. A., *Disc. Faraday Soc.* **8**, 279 (1950).
30. Emmet, Taylor, *Advances in Catalysis*, 1952, 199, III.
31. *Chemical Analysis of Clays*, Report of Investigations, Bureau od Mines, No 4420, August 1949.
32. Vašíček J., *Diferenční tepelný rozbor a jeho použití k zjištování nerostného složení keramických surovin*, Sborník prací z technologie silikátů 38 (1954).
33. Jarka J., *Rozpravy II. tř. České akademie*, 57, č. 11, 5.
34. Šatava V., *Určení nerostného složení zemin X paprsky*, Sborník prací z technologie silikátů 96 (1954).