

R E F E R Á T Y

AKTÍVNE ZEMINY V PRIEMYSLE MINERÁLNYCH OLEJOV

VÁCLAV VESELÝ

Katedra ropy, procesov a aparátov Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V priemysle minerálnych olejov majú aktívne zeminy veľký význam. Ide o prírodné aktívne, tepelne alebo kyselinovo aktivované alumosilikáty, ako sú montmorillonit, halozit, kaolinit a valchárske hlinky. Uvádzajú sa aj anauxit, glaukonit, muskovit a niektoré íly. Oniečo menší význam majú bauxity. Okrem prírodných zemín sa uplatňujú príbuzné syntetické alumosilikáty a z iných silikátových výrobkov silikagél. Význam týchto látok je daný ich adsorpčnými a katalytickými vlastnosťami a pri niektorých z nich schopnosťou vymieňať ióny.

Na konferencii SAV o aktívnych zeminách r. 1954 zaoberal sa významom hliniek v priemysle minerálnych olejov V. Slouka [1]. Odvtedy možno naznačiť tieto novšie momenty:

Vo výrobe aktívnych hliniek prešiel výrobca bieliacich hliniek NZ k novej surovine. Nová hlinka vyhovuje síce z hľadiska adsorpčnej schopnosti, vyvoláva však korózie v rafinačnom zariadení a udeľuje korozívne vlastnosti rafinovaným olejom, pokiaľ sa rafinuje pri teplotách do 220 °C. Korózie sú vyvolané sírnymi látkami, ktoré prechádzajú z aktivovaných hliniek do olejov [2]. Prítomnosť sírnych látok v oleji zhoršuje aj iné vlastnosti olejov. V dôsledku toho bude potrebné urobiť zmeny vo výrobnej technológii hlinky alebo vo voľbe suroviny.

Predbežné pokusy v rafinériách ukázali [3], že naše domáce prírodné alumosilikáty nedávajú pri zachovaní doterajšieho výrobného postupu dost kvalitné výrobky. Ukazuje sa tu potreba ďalších prác, a to nielen za účelom vyriešenia nového technologického postupu výroby aktívnych hliniek v takej kvalite, aby vyhovovali požiadavkám dnes na ne kladeným v ropnom priemysle, ale aby ich bolo možné použiť aj pre iné technológie v ropnom priemysle u nás projektované.

Pri použití hliniek sa uplatňujú vo svete najmä spôsoby I až XI, uvedené v tab. 1. Z nich dimerizácia buténov (I) a rafinácia benzínov v parnej fáze (II) sa u nás neuplatnili a pravdepodobne ich neupotrebíme. Izomorfovanie (III) by mohlo nadobudnúť menší význam pre zlepšenie oktánového čísla benzínu z tepelného krakovania. Katalytické odsírovanie (IV, V) sa môže uplatniť pri spracovaní sírnych rôp tam, kde nie je zavedená hydrogenačná rafinácia. Z možných zemín sa predbežne s úspechom vyskúšala γ -alumina, vyrábaná u nás ako katalyzátorový nosič [4]. Nie je vylúčené, že vyhovie i hlinka NZ 1, pravda, granulovaná. Pre dorafinovanie olejov sa u nás výlučne uplatňuje studené (VI) a horúce (VII) kontaktovanie. Pre spracovanie kyselinovo rafinovaných izolačných, turbínových a bielych olejov je perkolácia (VIII) výhodnejšia než kontaktovanie. Okrem toho badať vo svete tendenciu opúšťať horúce kontaktovanie v prospech perkolácie [5]. Pri horúcom kontaktovaní sa totiž ľahko poškodia ťažšie olejové podiely, čo vplyva na stabilitu výrobku. Niekedy sa dá tento nedostatok zmierniť doplnením horúceho kontaktovania perkoláciou za studena, ako sa to u nás zavádza pri regenerácii elektrárenských olejov [6]. Vývoj k perkolácii vyvolá nevyhnutnosť zaviesť okrem doterajších práškových hliniek hrubšie sortimenty, odolné voči oteru a s dobrými vlastnosťami v čerstvom stave i po niekoľkonásobnej regenerácii vypálením. Stĺpcová chro-

Tabuľka 1
Hlavné spôsoby použitia hliniek

Spôsob	Surovina	Produkt	Prevládajúci dej	Vlastnosť hlinky	Druh hlinky a pracovné podmienky
I	butény	benzín	dimerizácia olefinov	katalytická	granulované kyselinovo aktivované montmorillonity, bentonity a pod., syntetické alumosilikáty; 150 °C, 35 atp
II	nestabilný nenasýtený benzín	stabilný nenasýtený benzín	polymerizácia diénov na kvapalné živice	katalytická	hlinky ako pri (I); 200 °C, 5—20 atp, parná fáza
III	nenasýtený detonujúci benzín	nenasýtený nedetonujúci benzín	lineárna a štruktúrna izomerizácia	katalytická	hlinky ako pri (I); 510 °C, 2 atp, parná fáza
IV	sírny benzín	odsírený benzín	štiepenie väzieb C—S	katalytická	hlinky ako pri (I), bauxity, alumina; 360—400 °C, 3—7 atp, parná fáza
V	sírny petrolej	čistočne odsírený petrolej	ako pri (IV)	katalytická	ako pri (IV); práca pri hornej teplotnej hranici, parná fáza
VI	nestabilný olej (parafín)	stabilný olej (parafín)	fyzikálna adsorpcia	adsorpčná	prírodné aktívne, tepelne alebo kyselinovo aktivované práškové hlinky; 0,5—10 % na olej do 100 °C
VII	ako pri (VI)	ako pri (VI)	chemisorpcia	adsorpčná	hlinka ako pri (VI); 1—5 % na olej pri 200—360 °C
VIII	ako pri (VI)	veľmi stabilný olej	fyzikálna adsorpcia	adsorpčná	granulované hlinky ako pri (VI), bauxity, syntetické alumosilikáty, silikagél, cez ktoré tečie olej pri 40—100 °C
IX	uhľovodíkové zmesi	uhľovodíkové skupiny	fyzikálna adsorpcia	adsorpčná	jemne práškový silikagél, alumina, usporiadanie zhruba ako pri (VIII), selektívne eluovanie rozpúšťadlami
X	ťažšie uhľovodíky	vysoko- oktánový benzín	štiepenie, dezalkylácia, depolymerizácia, izomerizácia, preskupovanie vodíka	katalytická	kyselinovo aktivované montmorillonity, bentonity, halozity, kaolinity, syntetické alumosilikáty; 460—510 °C, až 1 atp, parná fáza
XI	mazacie oleje	mazacie tuky	napučiavanie	zahusťovadlo	bentonity s oleofilným kationom, resp. silikagélový aerosól v množstve 5—10 % na olej

matografia (IX) sa predbežne uplatňuje v laboratóriu. Objavujú sa prvé opisy priemyslových zariadení [7]. Najlepším adsorbentom je silikagél. Naše výrobky pre tento účel nevyhovujú. Katalytické krakovanie (X) je najväčším konzumentom aktívnych zemín. Domáci výskum ukazuje, že môžeme očakávať dobrý katalyzátor z tuzemských zemín [8]. Pozoruhodná je aplikácia hliniek pri výrobe mazacích tukov (XI). Ak vymeníme v bentonite anorganické katióny (H^+ , Na^+) za organické katióny amóniové, fosfóniové, arzéniové a pod., potlačíme sčasti hydrofilné vlastnosti zeminy a získame hlinku, schopnú viazať na seba veľké množstvo mazacieho oleja a premeniť ho na mazací tuk [9, 10]. Podobné vlastnosti má silikagélový aerosól. Tieto vlastnosti sú dôležité, pretože dovoľujú nahradiť časť mydlových zahusťovadiel mazacích tukov anorganickými látkami a tým rozširujú našu surovinovú základňu.

V procesoch, ktoré spotrebúvajú veľké množstvo zemín, je dôležité hospodárne vyriešiť regeneráciu zemín. Pri katalytickom krakovaní a perkolácii je regenerácia súčasťou procesu. Pri menších spotrebách je regenerácia obťažným hospodárskym problémom. Často sa viac pamätá na regeneráciu adsorbovaných olejov a parafínov než na regeneráciu hlinky. Klasickým spôsobom tu je vyvážanie hlinky tlakovou vodou. Ukázalo sa, že prakticky rovnaký účinok možno dosiahnuť beztlakovým vyvážaním vodou s prísadou saponátov [11]. Zaolejované hlinky možno použiť ako plnidlo do kaučukových [12] alebo asfaltových zmesí. Tam, kde je v rafinérii katalytické krakovanie, pridáva sa zaolejovaná hlinka do nástreku, pričom olej sa premení na kvapalné palivo a hlinka pôsobí ako krakovací katalyzátor. Opačne sa pri rafináciách minerálnych olejov používajú namiesto hliniek odpady z výroby katalyzátorov katalytického krakovania.

Výhlady aktívnych hliniek v priemysle minerálnych olejov sú veľké najmä v dôsledku rozvoja katalytických procesov, v ktorých sa používajú hlinky s kyslými vlastnosťami buď samotné (katalytické krakovanie, odsírovanie, izomorfovanie), alebo aspoň ako podklad (katalytická aromatizácia, izomerizácia alkánov, hydrogenačné krakovanie). Naproti tomu rozvoj hydrogenačnej rafinácie mazacích olejov môže viesť k obmedzeniu spotreby hliniek, pričom však môžu stúpnuť požiadavky na ich kvalitu, najmä pokiaľ ide o ich vlastnosť odstraňovať dusíkaté látky z rafinátu.

Сúhrn

Preberá sa výroba, použitie a regenerácia aktívnych zemín z hľadiska priemyslu spracúvajúceho minerálne oleje a vytyčujú sa úlohy pre odbor aktívnych zemín. Ide o výrobu nekorozívnej hlinky, o systematický prieskum adsorpčných a katalytických vlastností domácich hliniek, o vyvinutie granulovaných hliniek s dobrými mechanickými vlastnosťami a o prešetrovanie domácich bentonitov z hľadiska vhodnosti pre výrobu mazacích tukov.

АКТИВНЫЕ ГЛИНЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

ВАЦЛАВ ВЕСЕЛЫЙ

Кафедра нефти, процессов и аппаратов Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе обсуждается производство, применение и регенерация активных глин с точки зрения промышленности, перерабатывающей минеральные масла и ставятся задачи для отрасли активных глин. Главным образом здесь идет о производство не-

коррозионных глин, систематическое исследование адсорбционных и каталитических свойств домашних глин, развитие гранулированных глин с хорошими механическими качествами и исследование домашних бентонитов с точки зрения их применения в производстве консистентных смазок.

AKTIVE ERDEN IN DER MINERALÖLINDUSTRIE

VÁCLAV VESELÝ

Lehrstuhl für Erdöl, Prozesse und Apparate an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit behandelt der Autor zunächst die Erzeugung, Verwendung und Regenerierung aktiver Erden vom Gesichtspunkt der Industrie, welche Mineralöl verarbeitet, und umreißt die Aufgaben, welche dem Fachgebiet der aktiven Erden von diesem Gesichtswinkel aus erwachsen. Es handelt sich dabei um die Erzeugung nicht-korrodierender Erde, um die systematische Erforschung der Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften einheimischer Erden, ferner um die Entwicklung granulierter Erden mit guten mechanischen Eigenschaften und um die Überprüfung einheimischer Bentonite vom Gesichtspunkt der Eignung für die Fabrikation von Schmierfetten.

LITERATÚRA

1. Slouka V., Chem. zvesti 8, 509 (1954). — 2. Pallo V., Prokeš J., Mašek V., Ropa a uhlie 2, č. 718, čl. 49/1—8 (1956). — 3. Mašek V., Súkromná zpráva, Ostravská rafinéria minerálnych olejov. — 4. Lánik P., Diplomová práca, SVŠT, Bratislava 1958. — 5. Anon., Petrol. Times 61, 621 (1957). — 6. Schmidt K., Výskumná zpráva, EGÚ, Bratislava 1956 a 1957. — 7. Pukkila A. O., Shea N. W., Bartholomew J. W., Forth World Petroleum Congress Proceedings, Sect. III, 169 (1955). — 8. Maťaš M., Chem. zvesti 13, 370 (1959). — 9. USP 2 531 440, C 1952, 4248. — 10. Boner C. J., *Manufacture and Application of Lubricating Greases*, New York 1954, 677 n. — 11. Zlepšovací návrh, OSTRAMO, n. p. — 12. Zlepšovací návrh, KORAMO, n. p.

Adresa autora:

Prof. inž. Václav Veselý, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.