

APLIKACE AKTIVNÍCH HLINEK V RAFINERIÍCH MINERÁLNÍCH OLEJŮ*

VLADIMÍR SLOUKA

Pardubická rafinerie minerálních olejů, n. p., Pardubice

Aktivní hlinky byly zavedeny do rafinerií minerálních olejů ve větším měřítku teprve po první světové válce, u nás asi 10 let poté, kdy v Německu byla zahájena výroba kyselinou aktivovaných hlinek (roku 1910). Dnes si nedovedeme konečně zpracování určitých výrobků z ropy představit bez práškování, jak pro jeho poměrnou jednoduchost, rychlost a účinnost, tak pro důvody ekonomické i národohospodářské. Práškování má zejména v dnešní době svůj mimořádný význam pro úsporu ztrátových surovin, zmenšení rafinačních ztrát, zlevnění rafinačního postupu a často i docílení jakosti výrobků, která by jiným způsobem nebyla dosažitelná.

Používání aktivních hlinek v rafineriích minerálních olejů je velmi rozsáhlé, zejména máme-li na mysli nejen využití odbarvovacích vlastností těchto hlinek, ale také jejich význačné katalysační účinky. V této souvislosti se užívá aktivních hlinek zejména pro rafinaci krakových benzinů (nejvíce rozšířeny jsou procesy Grayův, Stratfordův a Osterstromův), kdy na povrchu hlinky dochází k polymeraci nenasyčených uhlovodíků. V ještě větší míře se pak používá hlinek při různých krakovacích a odsířovacích procesech, při nichž jsou hlinky často i nosiči zvláštních katalysátorů.

Pro naše rafinerie minerálních olejů mají však aktivní hlinky význam především při výrobě minerálních olejů a parafinů, při které je t. zv. práškování důležitou konečnou fází rafinačního procesu. Použití hlinek má totiž za účel nejen odstranění zbytků pryskyřičných a asfaltovitých látek, jevící se zlepšením barvy, ale také zlepšení chemické stability vůči oxydaci a zlepšení demulgačních vlastností. Při práškování se odstraní kromě chromoforů také kyselinové složky, takže práškováním lze mnohdy nahradit luhování. To je zvláště důležité u některých druhů olejů, které při luhování tvoří obtížné emulze.

Práškování minerálních olejů se provádí dvěma zásadně se lišícími způsoby: perkolaací a kontaktováním.

Při perkolaci se olej filtruje přiměřeně vysokou vrstvou zrněné nebo hrubě mleté hlinky, při čemž se nechá protékat vlastní vahou směrem dolů, nebo se protlačuje směrem nahoru. Perkolační filtry jsou svislého válcovitého tvaru, až tři metrů v průměru, obvykle s konickým dnem, nad nímž je jalové děrované nebo sítové dno. Hlinka se vrství na jalové dno, což usnadňuje vhodně umístěné průlezy. S přibývajícím výškou vrstvy roste nebezpečí vznikání kanálků při filtraci, proto se výška vrstvy omezuje obvykle asi na 3—6 m.

Perkolační teplota se udržuje při 35—95° C. Vyšší teplota do určitého optima

přispívá k lepšímu odbarvovacímu účinku a je nezbytná zejména u zvláště viskózních olejů a u parafinu. Optimální výsledky perkolace jsou vázány na určité zrnění hlinky, příliš jemné částice filtrační rychlost však zpomalují. Filtrované oleje pak nemají obsahovat více než 0,1% vody, nemá-li účinnost hlinky vlhkostí utrpět.

Perkolace se používá pro zvláště kvalitní speciální oleje a hodí se pro ni nejlépe hlinky přírodní. Pro běžné práškování minerálních olejů a parafinů, které můžeme mít na zřeteli nejvíce právě u nás, je vhodnější druhý způsob práškování, t. zv. kontaktování, pro které se zvláště dobře hodí hlinky aktivované.

Při kontaktování se smísí jemně mletý adsorbent s olejem, směs se zahřeje na požadovanou teplotu a po zchlazení se oddělí hlinka od oleje filtrací. Výrobek získaný kontaktováním je jednotné jakosti, na rozdíl od perkolace, kdy první podíly jsou vždy pronikavěji vyrafinovány než podíly pozdější.

Kontaktování bývá prováděno buď procesem přetržitým, nebo procesem plynulým. Přetržitému procesu se dává přednost při zpracování menších množství lehčích olejů (asi od 5 do 50 tun) při kontaktovacích teplotách do 100 až 110° C. Ve vhodné nádobě (agitéru, monžíku) se přidá k ohřátému oleji odvážené množství prášku (obvykle od 0,5 do 10%), intenzivně se mísí mechanicky nebo vzduchem při požadované teplotě (u olejů kolem 85—95° C, u parafinů a ceresinů kolem 105—110° C) a po požadovanou dobu. Kontaktovací doba pro oleje bývá kolem 30 min., pro parafiny a ceresiny kolem 60 min. Směs oleje s hlinkou se pak filtruje na plachetkových anebo ještě na papírových filtračních lisech, nebo se filtruje na vakuových bubnových filtrech. Filtrační teplota bývá asi o 10° C nižší než teplota kontaktovací. Někdy je účelné práškovat olej na dvakrát, t. j. dvakrát po sobě menšími množstvími hlinky. Tento způsob se ukázal výhodným na př. při výrobě turbinových olejů, kde se práškováním kyselinou rafinovaného a pak luhovaného a vypraného oleje odstraní poslední zbytky alkálií a mýdel, které by mohly nepříznivě ovlivňovat demulgační schopnost oleje.

Při plynulém procesu se přidává hlinka postupně (automaticky) do zvláštního míšiče opatřeného mechanickým míchadlem a automatickou regulací hladiny, nebo přímo do proudu oleje předehřátého na 85—95° C. (Jsou-li obavy že by olej pro případný obsah vlhkosti mohl zpěnit, předehřívá se pouze na 65—75° C.) Směs oleje s hlinkou se čerpá přes výměnníky do trubkové pece obvyklé konstrukce, kde po projití konvekční a radiální sekci se zahřeje na požadovanou kontaktovací teplotu, na př. 250° C. Z pece vstupuje směs do kolony představující vlastně reakční komoru, v které se automatickou regulací hladiny udržuje potřebná délka kontaktovací doby. Kromě toho lze zavedením stripovací páry do kolony a snížením tlaku upravit, t. j. zvýšit bod vzplnutí oleje anebo i jeho viskozitu. Některá zařízení dovolují dokonce rozdestilo-

vání práškovaného oleje na několik frakcí. Směs oleje s práškem se odtahuje spodem z kolony a čerpá se přes výměnníky a chladiče na filtrační lisy (nebo bubnové vakuové filtry), kde se při 80—95° C oddělí olej od upotřebené hlinky. Tomuto způsobu kontaktování, který se provádí při teplotách od 220 do 280° C, často však i při teplotách ještě vyšších (hraniční teplotou je asi 395° C), se říká horké kontaktování, na rozdíl od přetržitého způsobu, nazývaného také studeným kontaktováním.

Délka kontaktační doby, t. j. doby, po kterou je olej poblíže maximální kontaktační teploty, je závislá na této teplotě. To je zvláště důležité při horkém kontaktování, neboť čím je kontaktační teplota vyšší, tím je kontaktační doba kratší. Prodloužením kontaktační doby při vyšších teplotách může však nastat zhoršení odbarvovacího účinku, nebo dokonce i zvrát, neboť se mohou uplatnit různé polymerační a oxydační reakce katalysované hlinkou. Proto také při studeném kontaktování je třeba dbát toho, aby nenastávalo nikde přehřívání hlinky s olejem, jak tomu může být na př. na topných hadech v mísičích. Pokud je třeba zahřívát olej s hlinkou přímo v mísiči (agitéru), používá se na to duplikátoru místo topných hadů.

Na konec ještě stručně o žádoucích i nežádoucích vlastnostech aktivních hlinek. Hlinky používané při rafinaci minerálních olejů mají mít velkou odbarvovací mohutnost, ověřenou nejlépe praktickou zkouškou s příslušným olejem. Vyplývá to ze specifické povahy adsorpčního procesu, která vyžaduje, aby adsorbent byl zkoušen vždy za těchže podmínek, za nichž se ho používá. Z důvodů hospodářských i provozních je pak žádána malá retence oleje souběžně s jeho dobrou filtrovatelností. Tyto vlastnosti jsou obdobně jako odbarvovací mohutnost závislé na jemnosti mletí, jsou však příznivější u hruběji mletých hlinek, kdežto odbarvovací mohutnost roste s jemností mletí. Vedle vlivu hlinek na zjevné vlastnosti olejů je ještě důležitější jejich vliv na vlastnosti skryté, a to především na karbonisační zbytek, na odolnost vůči oxydaci a na demulgační schopnosti olejů. Jsou to právě tyto schopnosti hlinek, které je činí v průmyslu minerálních olejů nepostrádatelnými. Z nežádoucích vlastností se u hlinek někdy projevuje erodování nebo korodování výrobních zařízení při adsorpční rafinaci olejů. Erosivnost se projevuje hlavně u hlinek přírodních, které obsahují zrnka písku nebo vulkanický prach. Korosivnost se projevuje u hlinek aktivovaných, neboť souvisí s aktivačním procesem a bývá způsobena větší zbytkovou kyselostí. Při použití takových hlinek k horkému kontaktování se objeví korose na různých částech zařízení, zejména v reakční koloně. Protože obrana proti korosím je velmi nákladná (spec. slitiny, Monelův kov, bronz), požaduje se, aby kyselost hlinek pro horké kontaktování nepřekročila určité hranice, i když by splnění tohoto požadavku bylo na úkor některých dobrých vlastností takových hlinek.