

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259297

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 67/14

[22] Prihlášené 09 02 87
[21] (PV 811-87.U)

[40] Zverejnené 15 02 88

[45] Vydané 15 03 89

[75]

Autor vynálezu

MACHO JÁN ing., BRATISLAVA, LAZAR LUBOMÍR ing., BANSKÁ
BYSTRICA, BARTA STANISLAV ing., KOTEK JIŘÍ ing.,
STUHLÍK JIŘÍ ing., BADALOVÁ MARTA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby elektroizolačného oleja

1

2

Spôsob výroby káblového oleja z odasfaltovaného zvyškového oleja a/alebo ťažkého olejového destilátu sírno-parafinickej alebo zmiešanej ropy hydrogenáciou, extrakčnou rafináciou, kyselinovou rafináciou pri extrakcii získaného pseudorafinátu, rozpúšťadlovým odparafinovaním, adsorpčným dočistením a zahustením oleja prísadou. Pri hydrogenácii sa premení časť najpolárnejších zložiek oleja, napríklad živíc a heterozlúčenín na menej polárne cyklické zlúčeniny, čím sa docieli zníženie potreby rafinácie oleja s H_2SO_4 pri výrobe káblového oleja bez nepriaznivého vplyvu na jeho akosť. Káblový olej vyrobený navrhnutým postupom je vhodnou surovinou na prípravu káblovej impregnačnej hmoty s dobrými elektroizolačnými vlastnosťami, oxidačnou stálosťou a pevnosťou voči uvoľňovaniu plynov.

Vynález sa týka výroby elektroizolačných káblových olejov z pseudorafinátov odasfaltovaného zvyškového oleja a ťažkého olejového destilátu sírno-parafinickej ropy alebo ropy zmiešaného typu.

Káblové oleje, ktoré sa používajú na prípravu impregnačnej hmoty pre impregnáciu papierovej izolácie vysokonapäťových káblov, sa v súčasnosti vyrábajú z pseudorafinátov vzniknutých pri extrakčnej rafinácii olejov sírno-parafinickej ropy postupom podľa ČSSR AO 191 478, alebo z pseudorafinátov odasfaltovaných zvyškových olejov postupom podľa ČSSR AO 220 988. Postupy zahŕňajú odparafinovanie pseudorafinátov, hydrogenáciu alebo tradičnú rafináciu s kyselinou sírovou a finalizáciu oleja tuhým adsorbentom.

Čs. AO 210 198 uvádza postup na výrobu káblového oleja z pseudorafinátu druhého stupňa s vyššou viskozitou, s nižším viskozitným indexom a štruktúrnym zložením príbuznejším extraktu ako jednostupňový pseudorafinát, odparafinovaním a rafináciou kyselinou sírovou alebo hydrogenáciou. Tradičné postupy výroby káblových olejov z extraktov neparafinických olejov sú v dôsledku nedostatku takýchto rôp na ústupe. Patenty PLR č. 120 331, 120 334, 120 341 a 120 342 uvádzajú postupy na výrobu káblových impregnačných hmôt z rôznych zmesí obsahujúcich oleje zo sírno-parafinicko-alfatickej ropy, napríklad odasfaltovaný zvyškový olej, rafináty a extrakty destilátov, extrakt deasfaltizátu, kyselinové rafináty extraktov a iné.

Všeobecne platí, že káblové oleje s veľmi dobrými izolačnými vlastnosťami a pevnosťou voči uvoľňovaniu plynov sa vyrábajú postupmi, ktorých podstatným spracovateľským uzlom je rafinácia aromatických surovín s kyselinou sírovou, potrebná pre odstránenie väčšiny vysokopolárnych zložiek aromatických ropných olejov, napríklad živíc, ťažkých aromatických látok a heterozlúčenín. Nevýhodou rafinácie je nadmerná tvorba ekologicky závažných a ťažkospracovateľných kyselinových živíc a množstvo neutralizačných roztokov.

Podstata tohoto vynálezu spočíva v tom, že káblový olej sa vyrába z pseudorafinátov ťažkých olejov sírno-parafinickej alebo zmiešanej ropy tak, že aspoň jeden z východiskových olejov sa pred kvapalinovou extrakčnou rafináciou hydrogenuje a destiláciou sa zbaví nízkomolekulárnych podielov s vysokým číslom kyslosti. Zmes pseudorafinátov sa odparafínuje a dočistí kontaktovaním s tuhým adsorbentom. V alternatívnom prípade sa odparafinovaný olej zušľachtí rafináciou s kyselinou sírovou. Kontaktovaný olej sa môže zahustiť prídavkom malého množstva zahusťovača.

Ako pseudorafinát sa používa olej oddelený pri extrakčnej rafinácii oleja zo zmesi extraktu a extrahovadla, napríklad furfuralu, po ochladení z teploty, ktorá je na spod-

ku extrakčnej kolóny na teplotu 40 až 70 stupňov Celsia a zbavený extrahovadla, alebo olej-pseudorafinát druhého stupňa oddelený pri teplote 40 až 70 °C zo zmesi extrahovadla a extraktu, z ktorej sa predtým pri teplote 70 až 100 °C odstránil pseudorafinát prvého stupňa.

Termín zmiešaná ropa platí pre typ ropy s nízkym obsahom heterozlúčenín a vysokotuhnutých parafinických uhľovodíkov.

Hydrogenačná rafinácia sa uskutočňuje pri teplote 300 až 400 °C, parciálnom tlaku vodíka 2 až 10 MPa, zafazení katalyzátora 0,2 až 2,0 h⁻¹ v prítomnosti katalyzátorov, ktoré obsahujú aktívne kovy Co, Ni, Mo, W, kovy skupiny Pt a prvky vzácnych zemín samostatne, alebo v kombinácii aspoň dvoch prvkov, nanesené na nosiči alumína, amorfný alebo kryštalický alumínosilikát, alebo na zmesi minimálne dvoch uvedených nosičov. Účinkom hydrogenácie sa dosiahne premena časti najpolárnejších zložiek oleja, napríklad živíc, heterozlúčenín a viacjadrových aromatických látok na menej polárne cyklické zlúčeniny. Požadovaná viskozita a teplota vzplanutia oleja sa docielia oddestilovaním ľahkých štiepných produktov, hydrogenácie vriacich do teploty 390 °C pri atmosferickom tlaku.

Odparafinovanie sa uskutočňuje pri teplote -12 až -20 °C, pomocou zmesi rozpúšťadiel, napríklad metyl-etylketón + toluén (hmot. pomer 1 : 1), pri použití v množstve 200 až 500 % hmot. na olej.

Kontaktovanie oleja s adsorbentom, napríklad bieliacou hlínkou, bauxitom, alumínou, silikagélom, alumínosilikátom a inými pri teplotách 100 až 180 °C sa použije pre odstránenie ďalšej časti polárnych živíc a vysušenie oleja pri jeho finalizácii.

Ak má olej napriek hydrogenácii východiskových surovín veľký obsah polárnych látok a teda zlé elektroizolačné vlastnosti, pred kontaktovaním s adsorbentom sa zriedi s ľahkou uhľovodíkovou frakciou, napríklad plynovým olejom, na viskozitu 40 až 85 mm² · s⁻¹ pri 50 °C a rafinuje sa s 0,1 až 5 % hmot. 96 %-nej kyseliny sírovej pri teplote 30 až 65 °C. Kyselinový rafinát sa oddeľí od smôl, neutralizuje sa pri teplote 50 až 86 °C s 2 až 10 %-ným roztokom NaOH v zmesi voda + etanol (hmot. pomer 1 : 1 až 3 : 1), premyje vodou a zbaví riedidla a vlhkosti.

Po dosiahnutí požadovaných viskozitných vlastností a zlepšení protiplynových vlastností, t. j. stálosti voči uvoľňovaniu plynov, sa môže kontaktovaný olej zahustiť, prídavkom prísady, napríklad polyolefinu, polyaromatickej živice alebo kolofónie.

Výhoda použitia postupu podľa vynálezu v porovnaní s postupmi výroby káblových olejov z pseudorafinátov alebo extraktov nehydrogenovaných olejov spočíva v tom, že pri hydrogenácii sa odstráni časť polárnych látok ako sú živice, heterozlúčeniny a poly-

aromáty s priaznivým účinkom na zlepšenie elektroizolačných vlastností olejov a odstráni alebo zníži sa potreba rafinácie oleja s kyselinou sírovou, čo znamená pri použití 5 % hmot. kyseliny zníženie spotreby H_2SO_4 a tvorby odpadov minimálne o 15 % hmot. počítané na súčasnú spotrebu a tvorbu, zvýšenie výťažkov káblového oleja, zníženie nákladov na likvidáciu odpadov a celkové zníženie výrobných nákladov. V porovnaní s kábovým olejom, ktorý by bol pripravený pri rovnakých podmienkach opäťným sledom operácií, t. j. extrakčná rafinácia — hydrogenácia pseudorafinátu, má kábový olej podľa tohoto vynálezu vyššiu viskozitu a nižší viskozitný index, čo je vhodné z hľadiska rozpustnosti aromatických živčnatých prísad v oleji pri príprave impregnačnej hmoty a podmienok jej aplikácie pri napúšťaní papierovej izolácie káblov.

Spôsob výroby káblového oleja podľa vynálezu zaistí požadované vlastnosti oleja, napríklad nízky viskozitný index, vysokú viskozitu pri 50 °C, oxidačnú stálosť, izolačné vlastnosti a miešateľnosť s prísadami pre zvýšenie viskozity impregnačnej hmoty a zlepšenie jej stálosti voči uvoľňovaniu plynov.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady výroby káblového oleja, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Odasfaltovaný zvyškový olej a ťažký vákuový olej z destilácie sírno-parafinickej ropy sa hydrogenovali samostatne pri teplote 370 °C, parciálnom tlaku vodíka 4,0 MPa, objemovom zafatžení katalyzátora 0,6 h⁻¹ a objemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 350 : 1 v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho kovy Ni a Mo nanosené na alumíne v množstve 3 až 15 % hmot. Výťažok hydrogenátov zbavených podielov vriacich do teploty 400 °C bol počítaný na tlak 0,1 MPa, bol 97 a 93 % hmot. a ich akosť je uvedená v tabuľke č. 1.

Hydrogenáty zvyškového a destilátového oleja boli samostatne extrahované furfuralom, pričom sa z odchádzajúcich extraktových fáz ochladených z teploty 100 °C na teplotu 40 °C oddelili pseudorafináty, destiláciou sa zbavili furfuralu a zmiešali sa vo vzájomnom hmotnostnom pomere 2 : 3. Vlastnosti pseudorafinátov sú uvedené v tabuľke č. 1.

Tabuľka 1

Ukazovatele	deasfaltizát		destilát		pseudorafinát		
	surový	hydrog.	surový	hydrog.	deasfaltizátu	destilátu	zmes 2 : 3
obsah živíc % hmot.	1,94	0,80	3,62	1,28	1,25	1,91	1,65
obsah síry % hmot.	1,99	0,30	2,29	0,31	0,51	0,53	0,52
obsah dusíka % hmot.	0,1702	0,08659	0,2444	0,1290	0,1510	0,2004	0,1806
tepl. vzplanutia °C	271	259	250	252	260	254	255

Zmes pseudorafinátov sa odparafinovala pomocou zmesi rozpúšťadiel metyl-etyl ketón + toluén (hmotnostný pomer 1 : 1), použité v množstve 300 % hmotnostných počítané na olej, na teplotu tuhnutia zmesi -12 °C.

Deparafinát získaný vo výťažku 86 % hmot. počítané na zmes pseudorafinátov, sa kontaktoval v troch stupňoch s 5 + 5 + 2 perc. hmot. bieliacej hlinky pri teplote 135 stupňov Celzia po dobu 30 minút. Výťažok kontaktovaného oleja bol 86 % hmot. počítané na deparafinát a 74 % hmot. počítané na zmes pseudorafinátov a jeho akosť je uvedená v tabuľke č. 3.

Príklad 2

Ťažký vákuový destilát sírno-parafinickej

ropy sa hydrogenoval pri teplote 345 °C, parciálnom tlaku vodíka 4,1 MPa, objemovom zafatžení 0,6 h⁻¹ a objemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 250 : 1 v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho kovy Co a Mo nanosené na alumíne v množstve 3,1 a 11,5 % hmot. Výťažok hydrogenátu zbaveného podielov vriacich do 400 °C počítané na atmosférický tlak, bol 98 % hmot.

Hydrogenát sa extrahoval furfuralom, pričom sa z extraktovej fázy ochladenej z teploty 95 °C na teplotu 45 °C oddelil pseudorafinát druhého stupňa, ktorý sa zbavil extrahovadla a zmiešal s pseudorafinátom deasfaltizátu z príkladu 1 v hmotnostnom pomere 4 : 1.

Vlastnosti destilátu hydrogenátu a pseudorafinátov sú uvedené v tabuľke č. 2.

Tabuľka 2

Ukazovatele	destilát surový	destilát hydrogenovaný	pseudorafinát II hydrogenátu	zmes pseudo- rafinátov
obsah živíc % hmot.	3,86	1,46	2,08	1,91
obsah síry % hmot.	2,24	1,06	1,62	1,40
obsah dusíka % hmot.	0,2508	0,168	0,2605	0,2386
teplota vzplan. °C	250	252	253	254

Zmes pseudorafinátov sa odparafinovala pri teplote -18°C zmesou rozpúšťadiel metyl-etylketón + toluén [hmotnostný pomer 1 : 1] v množstve 350 % hmot. na olej na teplotu tuhnutia -14°C . Deparafinát, získaný vo výťažku 83 % hmotnostných, sa zriedil s plynovým olejom na viskozitu $75 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 50°C a zmiešal s 2 % hmotnostnými 96 %-nej H_2SO_4 . Olej sa rafinoval pri teplote 50°C , oddelila sa fáza smol a rafinát sa neutralizoval pri teplote 65°C so 4 %-ným roztokom NaOH v zmesi etanol + + voda [hmotnostný pomer 2 : 3], premyl sa vodou a zbavil riedidla a vlhkosti. Rafinát získaný vo výťažku 92 % hmotnostných sa kontaktoval v dvoch stupňoch s 5 + 5 % hmot. bieliacej hlinky pri teplote 140°C stupňov Celzia/20 minút. Výťažok kontaktovaného oleja bol 88 % hmotnostných, počítané na rafinát a 67,2 % hmotnostných počítané na zmes pseudorafinátov a jeho akosť je uvedená v tabuľke č. 3.

Príklad 3

Pseudorafinát hydrogenovaného destilátu

Tabuľka 3

Ukazovateľ akosti	Príklad 1	Príklad 2	Príklad 3	ČSN 65 6846
hustota 20°C , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	950,1	960,2	945,0	min. 910,0
viskozita 50°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	306,0	315,7	320,8	min. 305
viskozita 100°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	24,81	24,91	24,89	max. 25
teplota tuhnutia, $^{\circ}\text{C}$	-11	-8	-10	max. -8
teplota vzplanutia, $^{\circ}\text{C}$	255	255	252	min. 220
čís. kyslosti, mg KOH/g	0,03	0,02	0,04	max. 0,10
obsah živíc, % hmot.	0,76	0,69		
izolačný odpor 100°C , $10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{m}$				
— v dodanom stave	1,4	2,0	1,7	min. 1,0
— po umelom stárnutí	0,31	0,42	0,40	min. 0,3
stratový činiteľ 100°C				
— v dodanom stave	0,0144	0,0086	0,0104	max. 0,02
— po umelom stárnutí	0,0639	0,0548	0,0605	max. 0,065

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby elektroizolačného oleja pre prípravu káblovej impregnačnej hmoty z odasfaltovaného zvyškového oleja a/alebo ťažkého olejového destilátu sírno-parafinovej alebo zmiešanej ropy extrakčnou rafináciou, rozpúšťadlovým odparafinovaním pseudorafinátu a kontaktovaním deparafi-

z príkladu 1 sa odparafinoval pri teplote -20°C v zmesi rozpúšťadiel acetón + toluén [hmotnostný pomer 2 : 3] použitej v množstve 300 % hmotnostných na teplotu tuhnutia zmesi -13°C . Deparafinát získaný vo výťažku 84 % hmotnostných sa rafinoval s 1 % hmotnostným 96 %-nej H_2SO_4 pri podmienkach uvedených v príklade 2 a dočistil s 5 + 5 % hmot. bieliacej hlinky pri teplote $140^{\circ}\text{C}/20 \text{ minút}$. Výťažok káblového oleja bol 83,6 % hmotnostných počítané na deparafinát a 70,2 % hmotnostných počítané na pseudorafinát a jeho viskozitné vlastnosti boli nasledujúce:

viskozita 50°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	284,4
viskozita 100°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	24,02
viskozitný index	22

Káblový olej bol nakoniec zmiešaný s 2% hmotnostnými syntetickej aromatickej živice typu indén-kumarón a jeho akosť je uvedená v tabuľke č. 3.

nátu s tuhým adsorbentom vyznačujúci sa tým, že aspoň jeden z východiskových olejov sa pred extrakčnou rafináciou hydrogenuje pri teplote 300 až 400°C , s výhodou 330 až 380°C , parciálnom tlaku vodíka 2 až 10 MPa, s výhodou 3 až 5 MPa, objemovom

zaťaženie katalyzátora 0,2 až 2,0 h⁻¹, s výhodou 0,4 až 0,8 h⁻¹, objemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 50 : 1 až 500 : 1, v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu a hydrogennačného katalyzátora obsahujúceho kombináciu oxidu alebo sírnika kovov VI. a VIII. skupiny periodickej sústavy nanesených na alumíny alebo aluminosilikáty a takto pripravený hydrogenát sa destiláciou upraví tak, aby mal začiatok destilácie minimálne pri 390 °C počítané na atmosferický tlak.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pseudorafinát je olej oddelený pri extrakčnej rafinácii oleja zo zmesi extraktu a extrahovadla po jej ochladení na teplotu 40 až 70 °C a zbavený extrahovadla, alebo olej oddelený pri teplote 40 až 70 °C zo zmesi extrahovadla a extraktu, z ktorej sa predtým pri teplote 70 až 100 °C odstránil pseudorafinát prvého stupňa a zbavený extrahovadla.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že odparafinovaný olej sa kontaktuje v jednom alebo viacerých stupňoch s tuhým

adsorbentom typu alumína, aluminosilikát, silikagél alebo hlinka v hmotnostnom pomere adsorbentu k oleju maximálne 1,5 : 10, pri teplote 100 až 180 °C, s výhodou 110 až 155 °C, pričom doba kontaktu v jednom stupni je maximálne 60 minút pri pracovnej teplote.

4. Spôsob podľa bodov 1 až 3 vyznačujúci sa tým, že odparafinovaný olej sa podrobí pred kontaktovaním s adsorbentom rafinácii s kyselinou sírovou v množstve maximálne 5 % hmot. 96 %-nej kyseliny sírovej počítané na olej, neutralizácii s 2 až 10 %-ným roztokom alkalického hydroxidu v zmesi voda a etanol a neutralizovaný olej sa premyje vodou.

5. Spôsob podľa bodov 1 až 4 vyznačujúci sa tým, že kontaktovaný olej sa zahustí s 0,001 až 20 % hmot. s výhodou s 2 až 5 perc. hmot. zahusťujúcej alkénovej polymérovej prísady alebo prírodnej aromatickej živinatej prísady, alebo syntetickej aromatickej živinatej prísady, alebo zmesi aspoň dvoch v tomto bode uvedených prísad.