



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

257845

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 67/00

(22) Prihlášené 27 12 86
(21) PV 9894-86.K

(40) Zverejnené 15 10 87
(45) Vydané 14 04 89

(75)
Autor vynálezu

MACHO JÁN ing., KREMPASKÝ BOHDAN ing., STUHLÍK JIŘÍ ing., BRATISLAVA,
LAZAR LUBOMÍR ing., BĀNSKĀ BYSTRICA, KOTÉK JIŘÍ ing.,
PODOBNÍKOVĀ VALÉRIA, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby elektroizolačného káblového oleja

Káblový olej vyrobený odparafínovaním, kyselinovou rafináciou a adsorpčným dočistením extraktu odasfaltovaného zvyškového oleja a/alebo extraktu ťažkého olejového destilátu sírno-parafinovej ropy alebo zmiešanej ropy, pričom aspoň jeden z východiskových olejov sa pred extrakciou hlboko hydrogenuje. Pri hydrogenácii sa premení časť najpolárnejších zložiek oleja, napríklad živíc, polyaromátov a heterozlúčenín na menej polárne cyklické zlúčeniny, čím sa docielí zníženie potreby rafinácie oleja kyselinou sírovou pri výrobe káblového oleja bez nepriaznivého vplyvu na jeho akosť. Káblový olej vyrobený navrhnutým postupom je vhodná surovina na prípravu káblovej impregnačnej hmoty s dobrými elektroizolačnými vlastnosťami, oxidačnou stálosťou a pevnosťou voči uvoľňovaniu plynov.

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

Káblové oleje, ktoré sa používajú na prípravu impregnačnej hmoty na impregnáciu papierovej izolácie vysokonapäťových káblov, sa v súčasnosti vyrábajú z pseudorafinátov vzniknutých pri extrakčnej rafinácii olejov sírno-parafinickej ropy postupom podľa čs. AO 191 478 alebo z pseudorafinátov odasfaltovaných zvyškových olejov postupom podľa čs. AO 220 988. Postupy zahŕňajú odparafinovanie pseudorafinátov, hydrogenáciu alebo rafináciu s kyselinou sírovou a finalizáciu tuhým adsorbentom. Postupom podľa PV 4328-80 navrhuje sa výroba káblového oleja z pseudorafinátu druhého stupňa 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 PĽR č. 120 331, 120 334, 120 341 a 120 342 uvádzajú postupy na výrobu káblových impregnačných hmôt a rôznych zmesí obsahujúcich oleje zo sírno-parafinicko-asfaltickej 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 uzlom je rafinácia aromatických surovín s kyselinou sírovou, potrebná na odstránenie väčšiny vysokopolárnych zložiek 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 vynálezu spočíva v tom, že káblový olej sa vyrába z extraktov, ktoré vznikajú pri kvapalinovej extrakčnej rafinácii odasfaltovaného zvyškového oleja a ťažkého olejového destilátu sírno-parafinickej alebo zmiešanej ropy tak, že aspoň jeden z východiskových olejov sa pred extrakčnou rafináciou hydrogenuje a destiláciou zbaví nízkomolekulárnych štiepných podielov s vysokým číslom kyslosti. Extrakty sa odparafinujú, zušľachtia rafináciou s malým množstvom koncentrovanej kyseliny sírovej, neutralizujú roztokom hydroxidu a dočistia kontaktovaním s tuhým adsorbentom.

Extrakty sú zmesí prevážne aromatických látok s nízkym viskozitným indexom, ktoré pri extrakčnej rafinácii prechádzajú z ropných olejov do extrahovadla, napríklad furfuralu a po rozdelení fáz sa zbavia extrahovadla destiláciou.

Termín "zmiešaná ropa" vyjadruje typ ropy s nízkym obsahom heterozlúčenín a vysokotuhných parafinických uhľovodíkov.

Hydrogenačná rafinácia sa uskutočňuje pri bežných strednotlakových hydrogenačných podmienkach 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 alumina, amorfný alebo kryštalický aluminosilikát, alebo na zmesi minimálne dvoch uvedených nosičov. Účinkom hydrogenácie sa dosiahne premena časti najpolárnejších zložiek oleja, napríklad živíc, heterozlúčenín a viacjadrových arómatov, na menej polárne cyklické zlúčeniny. Požadovaná viskozita a teplota vzplanutia oleja sa docielia oddestilovaním ľahkých štiepných produktov hydrogenácie.

Odparafinovanie sa uskutočňuje pri teplotách -10 až -20 °C pomocou zmesi rozpúšťadiel, napríklad metyl-etylketón + toluén (hmotnostný pomer 1:1), použitej v množstve 200 až 500 % hmotnostných na olej.

Kontaktovanie oleja s adsorbentom, napríklad bieliacou hlinkou, bauxitom, aluminou, silikagélom, aluminosilikátom a inými, sa použije na dostránenie ďalšej časti polárnych živíc a vysušenie oleja pri jeho finalizácii.

Ak má olej napriek hydrogenácii výhodiskových surovín vysoký 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 mm²s⁻¹ pri 50 °C a rafinuje sa s 0,1 až 5 % hmotnostnými koncentrovanou kyselinou sírovej pri teplote 30 až 65 °C. Kyselinový rafinát sa oddelí od smôl, neutralizuje sa pri teplote 50 až 85 °C s 3 až 10 % roztokom NaOH v zmesi voda + etanol (hmotnostný pomer 1:1 až 3:1), premyje sa vodou a zbaví riedidla a vlhkosti.

Výhoda použitia postupu podľa vynálezu v porovnaní s postupmi výroby káblových olejov z extraktov nehydrogenovaných olejov spočíva v tom, že pri hydrogenácii sa odstráni časť polárnych látok ako sú živice, heterozlúčeniny a polyaromáty a priaznivým účinkom na zlepšenie elektroizolačných vlastností olejov. Súčasne sa dosiahne zlepšenie elektroizolačných vlastností olejov. Súčasne sa dosiahne zníženie potreby rafinácie oleja s kyselinou sírovou, čo znamená zníženie spotreby chemikálií, tvorby ekologicky závažných odpadov, nákladov na likvidáciu odpadov a zvýšenie výťažku káblového oleja.

V porovnaní s káblovým olejom, ktorý by sa pripravil za rovnakých podmienok opačným sledom operácií, tj. extrakčná rafinácia, hydrogenácia extraktu, má káblový olej podľa tohoto vynálezu vyššiu viskozitu a nižší viskozitný index, čo je vhodné z hľadiska rozpustnosti aromatických živičných prísad v oleji pri príprave káblovej impregnačnej hmoty a podmienok impregnácie papierovej izolácie káblov, keď sa žiada nízka viskozita hmoty pri teplote impregnácie maximálne 100 °C.

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 na zvýšenie viskozity impregnačnej hmoty a zlepšenie jej stálosti voči uvoľňovaniu plynov.

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

P r í k l a d 1

Extrakt odasfaltovaného zvyškového oleja sa zmieša v hmotnostnom pomere 1:4 s extraktom olejového destilátu, ktorý bol pred extrakciou furfuralom hydrogenovaný pri teplote 380 °C, tlaku vodíka 4,0 MPa, objemovom zaťažení katalyzátora 0,6 h⁻¹ v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho kovy Ni a Mo nanosené na alumine v množstve 3,0 až 15 % hmot., počítané na ich kyslíčnikovú formu. Výťažok hydrogenátu je 93 % hmotnostných. Vlastnosti destilátu, hydrogenátu so začiatkom destilácie pri 400 °C a extraktov sú uvedené v tabuľke.

T a b u ľ k a 1

Ukazovateľ	Destilát	Hydrogenát	Extrakt hydro- genátu	Extrakt deas- faltizátu	Zmes extraktov
Viskozitný index	33	60	1	-3	-1
Teplota vzplanutia °C	250	252	254	271	255
Obsah živíc, % hmot.	3,62	1,18	2,41	2,82	2,49
Obsah síry, % hmot.	2,29	0,21	0,38	2,83	0,87
Obsah dusíka, % hmot.	0,2444	0,1290	0,2161	0,309	0,2347

Zmes extraktov sa odparafínuje pomocou chladu a zmesi rozpúšťadiel metyl-etylketón + toluén (hmotnostný pomer 1:1), použitej v množstve 300 % hmotnostných, počítané na olej, na teplotu tuhnutia zmesi -12 °C.

Deparafinát, získaný vo výťažku 86 % hmotnostných počítané na zmes extraktov, sa zriedi

s plynovým olejom na viskozitu $80 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 50°C , zmieša sa s 3 % hmotnostnými koncentrovanou H_2SO_4 a rafinuje pri teplote 50°C . Kyselinový rafinát sa po oddelení smôl neutralizuje pri teplote 70°C so 4 %-ným roztokom NaOH v zmesi voda + etanol (hmotnostný pomer 3:2), premyje vodou a zbaví sa riedidla a vlhkosti. Rafinát získaný vo výťažku 89 % hmotnostných sa kontaktuje v troch stupňoch s 5 + 5 + 2 % hmotnostnými bieliacou hlinkou pri teplote 132°C za 30 minút. Výťažok kontaktovaného oleja je 87 % hmotnostných počítané na rafinát a 66,6 % hmotnostných počítané na rafinát a 66,6 % hmotnostných počítané na zmes extraktov a jeho akosť je uvedená v tabuľke č. 3.

Pr í k l a d 2

Extrakt odasfaltovaného zvyškového oleja, použitý v príklade 1, sa zmieša v hmotnostnom pomere 2:3 s extraktom olejového destilátu, ktorý bol pred extrakciou hydrogenovaný pri teplote 345°C , tlaku 4,1 MPa, objemovom zaťažení $0,6 \text{ h}^{-1}$, v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho Co a Mo nanosené na alumine v množstve 3,1 a 11,5 % hmotnostných počítané na ich kyslíčnikovú formu. Výťažok hydrogenátu je 98 % hmotnostných. Vlastnosti destilátu, hydrogenátu sú uvedené v tabuľke 2.

T a b u l k a 2

Ukazovateľ	Destilát	Hydrogenát	Extrakt hydrogenátu	Zmes extraktov
Viskozitný index	36	58	-11	-8
Teplota vzplanutia, $^\circ \text{C}$	250	252	254	257
Obsah živíc, % hmot.	3,86	1,46	2,96	2,90
Obsah síry, % hmot.	2,24	1,06	1,57	1,99
Obsah dusíka, % hmot.	0,2508	0,168	0,305	0,307

Zmes extraktov sa odparafínuje v prítomnosti zmesi rozpúšťadiel metyl-etylketón + toluén (hmotový pomer 1:1), použitej v množstve 400 % hmotnostných počítané na olej, na teplotu tuhnutia -14°C . Deparafinát vo výťažku 84 % hmotnostných, počítané na zmes extraktov, sa zriedi s plynovým olejom na viskozitu $60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 50°C , zmieša s 3 % hmotnostnými koncentrovanou H_2SO_4 a rafinuje sa pri teplote 45°C . Kyselinový rafinát sa po oddelení smôl neutralizuje pri teplote 70°C so 4 %-ným roztokom NaOH v zmesi voda-etanol (hmotnostný pomer 3:2), premyje vodou a zbaví sa riedidla a vlhkosti.

Rafinát získaný vo výťažku 89 % hmotnostných sa kontaktuje s 5 + 5 % hmotnostnými bieliacou hlinkou pri teplote $123^\circ \text{C}/20$ minút. Výťažok kontaktovaného oleja je 88 % hmotnostných počítané na rafinát a 65,8 % hmotnostných počítané na zmes extraktov, jeho akosť je uvedená v tabuľke č. 3.

T a b u l k a č. 3

Ukazovateľ akosti	Príklad 1	Príklad 2	ČSN 65 6846
Hustota 20°C , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	972,0	979,6	min. 910,0
Viskozita 50°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	327,8	333,2	min. 305
Viskozita 100°C , $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	24,80	24,84	max. 25
Viskozitný index	1	-4	inf. max. 22
Teplota tuhnutia, $^\circ \text{C}$	-9	-10	max. -8
Teplota vzplanutia, $^\circ \text{C}$	256	258	min. 220
Číslo kyslosti, mg KOH/g	0,015	0,015	max. 0,10
Lúhová skúška	0	0	max. 2

T a b u l k a č. 3 - pokračovanie

Ukazovateľ akosti	Príklad 1	Príklad 2	ČSN 65 6846
Obsah popoľa, % hmot.	0,008	0,009	max. 0,01
Obsah živíc, % hmot.	0,71	0,78	-
Izolačný odpor 100 °C, 10 ¹⁰ ohmm			
- v dodanom stave	2,3	2,2	min. 1,0
- po umelom starnutí	0,50	0,44	min. 0,3
Stratový činitel 100 °C,			
- v dodanom stave	0,0088	0,0099	max. 0,02
- po umelom starnutí	0,0545	0,0591	max. 0,065

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby elektroizolačného kablového oleja na prípravu kablovej impregnačnej hmoty z odasfaltovaného zvyškového oleja a/alebo z ťažkého olejového destilátu sírno-parafinickej alebo zmiešanej ropy extrakčnou rafináciou, rozpúšťadlovým odparafinovaním extraktu s viskozitným indexom maximálne 15, kyselinovou rafináciou deparafinátu a kontaktovaním s tuhým adsorbentom vyznačujúci sa tým, že aspoň jeden z východiskových olejov sa pred extrakčnou (destiláciou) rafináciou hydrogenuje pri teplote 300 až 400 °C, s výhodou 330 až 380 °C, tlaku 2 až 10 MPa, objemovom zaťažení 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 hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho kombináciu kyslíčnikov alebo sírníkov kovov VI. a VIII. skupiny periodickej sústavy nanesených na alumine alebo aluminosilikáte a takto pripravený hydrogenát sa destiláciou zbaví podielov vriacich do 380 °C pri 0,1 MPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 sa vyznačuje tým, že kyselinová rafinácia sa uskutočňuje kontaktovaním s 0,1 až 5 % hmotnostnými, s výhodou 2 až 3 % hmotnostnými kyseliny sírovej počítané na olej a 96 %-nú kyselinu a neutralizáciou olejovej rafinátovej fázy roztokom alkalického hydroxidu.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že kontaktovanie oleja s tuhým adsorbentom typu alumina, aluminosilikát alebo silikagél v množstve maximálne 15 % hmotnostných adsorbenta počítané na olej sa uskutočňuje v jednom alebo viacerých stupňoch pri teplote 100 až 180 °C, s výhodou 110 až 140 °C, pričom doba jedného kontaktu je maximálne 60 minút, s výhodou 20 až 30 minút.