



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252579

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 B 3/22

(22) Přihlášeno 08 11 85

(21) PV 8053-85

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 15 03 88

(75)

Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ, ČERVENKA ZDENĚK ing.,  
LICHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE, RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA,  
MACEK VLADIMÍR ing., KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV,  
RUSÝ JOSEF, VELTĚŽE, MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ,  
FANČOVIČ KAROL ing. CSc., BRATISLAVA

## (54) Způsob výroby syntetické elektrotechnické kapaliny

Způsob výroby elektrotechnické kapaliny na bázi zbytků z výroby etylbenzenu, které se kontaktují s alkalickým hydroxidem, následně se rektifikují a frakce vroucí při 265 až 330 °C se aditivuje oligomery propenu, antioxidantem a hydrogenakceptorem chinonového a epoxidového typu a konečně se rafinuje kontaktováním s adsorbentem, s výhodou syntetickým zeolitem do vyhovující hodnoty ztrátového činitele. Možno využít pro přípravu elektrotechnických kapalin, vhodných jako náplň výkonových kondenzátorů a transformátorů.

Vynález řeší způsob výroby syntetické elektrotechnické kapaliny připravené na bázi destilačních zbytků z výroby ethylbenzenu Friedel-Craftsovým způsobem, použitelné jako kapalně dielektrikum pro výkonové kondenzátory, transformátory, případně jako izolační olej pro vysokonapěťové kabely.

Elektrotechnické kapaliny používané v elektrotechnickém průmyslu jsou buď minerální oleje vhodně upravené a aditivované různými přísadami nebo syntetické kapaliny vyráběné složitými syntézami z petrochemických surovin, které po úpravě a aditivaci vykazují lepší užitkové vlastnosti než elektrotechnické kapaliny na bázi minerálních olejů.

V celosvětovém měřítku lze pozorovat ústup od kapalin na bázi minerálních olejů, které jsou sice lacinější, ale nevyhovují vysokým požadavkům, které jsou na elektrotechnické kapaliny kladeny ve speciálních případech pro velmi náročné směry použití. Je nutno tyto kapaliny aditivovat přísadou antioxidantu a látek pohlcujících zplodiny rozkladu při elektrickém namáhání. Elektrotechnické kapaliny s přísadami je nutno dále rafinovat na různých typech adsorbentů např. bělicí hlinkou, speciálními aluminosilikáty, molekulovými sítí, aby se docílilo co nejnižší hodnoty ztrátového činitele  $\tau_g$  delta.

V poslední době vystupuje do popředí otázka ekologické přijatelnosti nově zaváděných elektrotechnických kapalin. Je to důsledek nepříznivých ekologických dopadů vyvolaných používáním další elektrotechnické kapaliny - polychlorovaných bifenyly. Dosud jedinými známými postupy přípravy elektrotechnických kapalin z druhotných petrochemických surovin jsou postupy uvedené v evropských patentech EP 619, EP 621 a EP 622, v nichž se na jejich výrobu využívá látek získaných alkylací benzenu ethylenem.

Destilační zbytky z výroby ethylbenzenu, které se dosud spalovaly, se podrobí další destilaci, přičemž se odebírá frakce vroucí v rozmezí 275 až 420 °C, případně frakce 255 až 420 °C za atmosférického tlaku. Postupem uvedeným v těchto vynálezech není možno spolehlivě připravit elektrotechnickou kapalinu s požadovanými elektrotechnickými parametry. Podle účinnosti oddělení zbytků katalytického komplexu na bázi chloridu hlinitého použitého pro alkylaci benzenu ethylenem se destilací získá produkt s různou hodnotou ztrátového činitele  $\tau_g$  delta. Pro výrobu speciálních elektrotechnických zařízení je ale tato kapalina s vysokým ztrátovým činitelem  $\tau_g$  delta nevyhovující. Navíc při testech biologické rozložitelnosti frakcí z výroby ethylbenzenu s teplotou varu vyšší než 330 °C, které jsou součástí elektrotechnických kapalin vyrobených podle citovaných patentů, jsme zjistili obtížnou biodegradabilitu, což má za následek větší zatížení ekosystému.

Z požadavků, kladených na progresivní elektrotechnickou kapalinu, je proto nutno klást důraz na hodnotu elektrických parametrů a jejich stálost, dobrou kompatibilitu s použitými tuhými izolanty a ekologickou nezávadnost.

Předmětem vynálezu, který zmírňuje uvedené nedostatky, je způsob výroby elektrotechnické kapaliny na bázi destilačních zbytků z výroby ethylbenzenu Friedel-Craftsovým způsobem. Podstatou vynálezu je to, že zbytky po oddělení podstatné části diethylbenzenů se při teplotě 40 až 120 °C kontaktují 10 až 120 min s alkalickým hydroxidem v množství 0,1 až 1 % hmot. na násadu. Následuje rektifikace na koloně s účinností minimálně 5 teoretických pater při refluxním poměru 1:1 až 1:2. K frakci, která se získá v teplotním rozpětí 265 až 330 °C při tlaku 0,1 MPa, nebo při tlaku do 133 Pa a odpovídající teplotě se přidá 1 až 10 % hmot. oligomerů propenu s průměrnou molekulovou hmotností 170 až 1 500 a 0,1 až 2 % hmot. antioxidantu, s výhodou 2,6-ditercbutyl-4-methylfenolu.

Takto připravená kapalina se při teplotě 60 až 120 °C kontaktuje s adsorbentem, s výhodou zeolitem, a po dosažení hodnoty ztrátového činitele menší než 0,005 při 90 °C a 500 V se elektrotechnická kapalina od adsorbentu oddělí. Před kontaktováním kapaliny s adsorbentem k ní možno přidat 0,1 až 0,5 % hmot. hydrogenakceptoru, kterým je s výhodou derivát chinonu. Podobně před kontaktováním kapaliny s adsorbentem možno k ní přidat 0,1 až 2 % hmot.

hydrogenakceptoru na bázi epoxidu, s výhodou fenylglycidyléter nebo dianbisglycidyléter.

Odstřanění kyselých příměsí přítomných v destilačním zbytku, které jsou tvořeny zejména nerozloženými zbytky katalytického komplexu chloridu hlinitého nebo chloridem hlinitým samotným, je pro úspěšný průběh následujících operací nezbytné. Dosáhne se toho působením pevného hydroxidu alkalického kovu, nebo jeho vodného, nebo alkoholického roztoku v teplotním rozmezí 60 až 120 °C.

Účinného odstranění těchto nečistot ze zbytku se dosáhne v průběhu 10 až 120 min v závislosti na stupni znečištění suroviny, fyzikálním stavu a druhu alkalického činidla a rovněž na teplotě kontaktování.

Podstatná část isomerních diethylbenzenů se zpravidla odstraňuje již v předcházejících operacích při izolaci ethylbenzenu a získaná frakce diethylbenzenů se používá k výrobě katalytického komplexu chloridu hlinitého. Frakce s výrazným podílem di- a triethylbenzenů odpadající v tomto postupu je možno použít podobně. Zbytek alkylochomologů benzenu, v podstatě di- a triethylbenzenů, se oddělí jako přední frakce v procesu rektifikace upraveného destilačního zbytku.

Vhodná kvalita a dobrá ekonomika rektifikace se dosáhne již při rektifikaci s účinností 10 teoretických pater a při refluxním pomětu 1:4. Podmínky rektifikace jsou ovlivněny hloubkou předchozího oddestilování předních frakcí níže alkylovaných homologů benzenu. Žádaným produktem je frakce odebraná v teplotním intervalu 265 až 330 °C při atmosférickém tlaku.

Aby rektifikované látky nebyly extrémně tepelně namáhány, je výhodné provést rektifikaci při nižším tlaku a tomuto tlaku odpovídajícím teplotním rozmezí. Zbytek po rektifikaci je možno bez zvláštních problémů spalovat. Získaný destilát se aditivuje přídatkem 1 až 10 % hmot. oligomerů propenu - polypropylenovým olejem o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 1 500, přídatkem 0,1 až 5 % hmot. antioxidační přísady, přičemž se osvědčila přísada 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu dostupného na trhu.

Klíčovou úlohou je z destilátu zušlechtného uvedenými přísadami odstranit iontové nečistoty rapidně zhoršující elektrické veličiny kontaktováním s pevnými adsorbenty při teplotách 60 až 120 °C. Je výhodné použít adsorbenty zeolitového typu, jako např. molekulové síto NALSIT 4, speciální adsorbent na bázi oxidů hořčíku a křemíku známý pod názvem Porocel. Méně výhodné je použití bělicí hlíny vzhledem k nutnosti její další filtrace a regenerace. Kontaktování je výhodné provést na pevném, temperovaném lůžku adsorbentu s protékající kapalinou. Kontaktování aditivované směsi s adsorbentem se uskutečňuje průtokem přes lůžko adsorbentu resp. recirkulací, dokud aditivovaná směs nedosáhne hodnoty ztrátového činitele nižší, než 0,003. Po oddělení případných částic adsorbentu od elektrotechnické kapaliny je tato již vhodná k použití, zejména pro výkonové transformátory.

Ke zlepšení vlastností elektrotechnické kapaliny je rovněž vhodné tuto před její rafinací aditivovat hydrogenakceptory v množství 0,1 až 5 % hmot., jimiž jsou zejména sloučeniny chinonového typu, jako např. hydrochinon a methylantrachinon.

K dalšímu zlepšení vlastností elektrotechnických kapalin je možno tyto před rafinací aditivovat hydrogenakceptory v množství 0,1 až 2 % hmot., jimiž jsou látky na bázi derivátů epoxidu s výhodou fenylglycidyléter a dianbisglycidyléter.

Výhodou postupu podle vynálezu je hlavně ta skutečnost, že se vychází z petrochemického odpadu, látku není nutno syntetizovat, čímž se snižují nároky na suroviny, energie a zařízení, jakož i obsluhu. Nároky jsou mnohem nižší než ve srovnání s výrobou obdobného výrobku na bázi isopropylbifenyly. Použití rektifikace místo destilace umožňuje ostřejší oddělení frakce s požadovanými vlastnostmi.

Postup podle vynálezu charakterizují následující příklady.

P ř í k l a d 1

K 2 544 g destilačního zbytku z výroby ethylbenzenu Friedel-Craftsovým způsobem, z něhož byl odstraněn určitý podíl diethylbenzenů o složení: 7,8 % hmot. m- a p-diethylbenzenu, 20,3 % isomerních triethylbenzenů, 13,2 % hmot. tetraethylbenzenů, 15,8 % hmot. 1,1-difenylethanu, 2,3 % hmot. pentaethylbenzenu, 15,7 % hmot. 3-ethyl-1,1-difenylethanu, 8,0 % 4-ethyl-1,1-difenylethanu, 1,2 % hexaethylbenzenu, 9,5 % hmot. diethyl-1,1-difenylethanů a vyšších alkylfenyloethanů (6,2 % hmot. složek neidentifikováno) - nalezeno chromatografií plyn-kapalina metodou vnitřní normalizace, bylo za míchání v baňce přidáno 2,5 g pevného hydroxidu sodného.

Směs se při teplotě 60 °C kontaktovala 30 min. Poté se násada rektifikovala na koloně o délce 40 cm, vnitřním průměru 3 cm plněné Berlovými sedly. Při teplotě 171 °C na hlavě a tlaku 24 kPa byla kolona udržována pod totálním refluxem 1 hod., pak se odebíral destilát při refluxním poměru 1:8 a tlaku 0,1 MPa.

Frakce, vroucí do teploty 265 °C při tlaku 0,1 MPa se použila pro jiné technické účely. Frakce vroucí v rozmezí teplot 265 až 330 °C při tlaku 0,1 MPa v množství 1 015 g se při 90 °C zhomogenizovala s 50,75 g oligomerů propenu s molekulovou hmotností v rozmezí 700 až 1 500, s 10,5 g 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu a míchala se 40 minut. Tato směs se pak ponechá cirkulovat přes temperovanou kolonu o průměru 1 cm, délce 40 cm naplněnou molekulovým sítem NALSIT 4 při teplotě 70 °C. V 10min. intervalech byly odebírány vzorky, u nichž byl změřen ztrátový činitel  $\tau_g$  delta na přístroji TETTEX (firma TETTEX, Švýcarsko). Po 30 min., kdy se ztrátový činitel ustálil na hodnotě 0,002, byla cirkulace ukončena a získaná elektro-technická kapalina vykazovala tyto vlastnosti:

měrná hmotnost .....	976 kg.m <sup>-3</sup>
kinematická viskozita při 50 °C .....	4,15 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
kinematická viskozita při 20 °C .....	8,90 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
relativní permitivita při 80 °C .....	2,40
bod tuhnutí .....	-55 °C

Biologická rozložitelnost této kapaliny je podle testu RVHP velmi dobrá; více než 95 % hmot. látky se na aktivovaném kalu rozložilo za 4 dny; specifická rychlost rozkladu je 9,5 mg. . g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Zjevná biologická rezistence nebyla pozorována u žádné složky připravené elektro-technické kapaliny.

P ř í k l a d 2

3 000 kg destilačního zbytku z výroby ethylbenzenu o složení:

m- + p-diethylbenzen .....	5,2 %
isomerní triethylbenzeny .....	13,5 %
isomerní tetraethylbenzeny .....	13,0 %
1,1-difenylethan .....	14,2 %
pentaethylbenzen .....	11,2 %
3-ethyl-1,1-difenylethan .....	13,5 %
4-ethyl-1,1-difenylethan .....	7,8 %
hexaethylbenzen .....	1,5 %
isomerní diethyl-1,1-difenylethany .....	7,8 %
neidentifikováno .....	12,3 %

a 50 litrů 40% vodného roztoku NaOH se v zařízení o objemu 4 m<sup>3</sup> za míchání zahřálo přímou párou na 100 °C, směs se při této teplotě míchala po dobu 120 min a poté se v separátoru

oddělila vodná fáze. Organická fáze se rektifikovala na koloně o průměru 30 cm, délce 400 centimetrů, naplněné nerezovými kroužky PALL o průměru 20 mm při tlaku 20 kPa a refluxním poměru 1:5. Frakce vroucí do 150 °C v množství 1 150 kg se použila pro jiné technické účely. Ve frakci vroucí v rozmezí 150 až 235 °C v množství 1 250 kg se při teplotě 90 až 95 °C rozpustilo 15 kg 2,6-ditercbutyl-4-methylfenolu za míchání, dále se přidalo 100 kg oligomerů propylenu s molekulovou hmotností v rozmezí 700 až 1 500 a 30 kg 2-methyl-9,10-antrachinonu a 40 kg fenylglycidyléteru.

Po rozpuštění komponent se směs rafinovala na molekulových sítích NALSIT 4. Rafinace byla provedena na průtokové koloně s násadou molekulového síta 100 kg s rychlostí 15,0 l . min<sup>-1</sup>. Po dosažení hodnoty ztrátového činitele tg delta 0,002 a parametrů:

měrná hmotnost ..... 978 kg.m<sup>-3</sup>  
 ztrátový činitel tg delta při 90 °C,  
 500 V a 50 Hz ..... 0,002  
 permitivita při 90 °C, 500 V a 50 Hz ..... 2,380  
 bod tuhnutí ..... -50 °C

byla rafinace ukončena.

Biologická rozložitelnost produktu je shodná s údaji uvedenými v příkladu 1.

Při toxikologickém vyšetření na krysách bylo zjištěno LD<sub>50</sub> 6,5 g/kg živé váhy, což svědčí o velmi nízké akutní toxicitě vyrobeného produktu - elektrotechnické kapaliny.

### P ř í k l a d 3

Způsobem uvedeným v příkladech 1 a 2 se rektifikovalo 1 500 g suroviny o složení: 0,3 % p-ethyltoluenu, 1,2 % m-ethyltoluenu, 15,8 % m-diethylbenzenu, 8,8 % p-diethylbenzenu, 1,4 % 1,2-diethylbenzenu, 7,0 % isomerních isobutylethylbenzenů, 15,2 % 1,3,5-triethylbenzenu, 7,0 % 1,2,4-triethylbenzenu, 0,7 % 1,2,3-triethylbenzenu, 4,7 % isomerních tetraethylbenzenů, 0,7 % pentaethylbenzenu, 0,6 % hexaethylbenzenu, 14,8 % 1,1-difenyloethanu, 0,2 % 1,2-difenyloethanu, 10,0 % 3-ethyl-1,1-difenyloethanu, 5,6 % 4-ethyl-1,1-difenyloethanu, 3,7 % isomerních diethyldifenyloethanů (neidentifikováno 2,3 % hmot.). Tímto způsobem se získalo 975 g frakce vroucí v rozpětí 170 až 248 °C a 410 g frakce vroucí v rozpětí 265 až 330 °C. Tato frakce byla použita k přípravě elektrotechnické kapaliny postupem uvedeným v příkladech 1 a 2. Takto byla získána elektrotechnická kapalina s následujícími vlastnostmi:

měrná hmotnost ..... 977 kg.m<sup>-3</sup>  
 kinematická viskozita při 20 °C ..... 10,0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>  
 ztrátový činitel tg delta při 90 °C,  
 500 V a 50 Hz ..... 0,002  
 permitivita při 90 °C, 500 V a 50 Hz ..... 2,37  
 bod tuhnutí ..... -50 °C

### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby syntetické elektrotechnické kapaliny na bázi destilačních zbytků z výroby ethylbenzenu Friedel-Craftsovým způsobem, použitelné jako kapalné dielektrikum pro výkonové kondenzátory, transformátory, případně jako izolační olej pro vysokonapěťové kabely, vyznačující se tím, že se uvedené zbytky po oddělení podstatné části diethylbenzenů při teplotě 40 až 120 °C kontaktují 10 až 120 min s alkalickým hydroxidem v množství 0,1 až 1 % hmotnostní, vztaženo na násadu, rektifikuje se na koloně s účinností minimálně 5 teoretických pater při refluxním poměru 1:1 až 1:20 a tlaku 133 Pa až 0,1 MPa, k frakci s destilačním rozmezím 265 až 330 °C při normálním tlaku se přidá 1 až 10 % hmotnostních oligomerů propylenu o průměrné molekulové hmotnosti 170 až 1 500 a 0,1 až 2 % hmotnostní antioxidantu, s výhodou 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu, takto připravená kapalina se při teplotě 60 až

120 °C kontaktuje s adsorbentem, s výhodou zeolitem, a po dosažení hodnoty ztrátového činitele nižší než 0,005 při 90 °C se elektrotechnická kapalina od adsorbentu oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že před kontaktováním kapaliny s adsorbentem se k ní přidá 0,1 až 0,5 % hmotnostního hydrogenakceptoru, s výhodou derivát chinonu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že před kontaktováním kapaliny s adsorbentem se k ní přidá 0,1 až 2 % hmotnostní hydrogenakceptoru na bázi derivátů epoxidu, s výhodou fenylglycidyléter, nebo dianbisglycidyléter.