



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230256
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 17/09

[22] Prihlášené 02 04 81

[21] (FV 2462-81)

[40] Zverejnené 30 12 83

[45] Vydané 15 10 86

(75)

Autor vynálezu

LAZAR LUBOMÍR ing., BANSKÁ BYSTRICA, GLONČÁK ŠTEFAN ing.,
NEMECKÁ nad Hronom

(54) Spôsob výroby káblových olejov

1

Vynález sa týka spôsobu výroby káblových olejov pre vysoké napätie rafináciou upravených destilátov ropy bezvodým chloridom hliníťm, alebo organickým komplexom chloridu hlinitého.

Káblové oleje pre vysoké napätie sa vyrábajú technológiou kyselinovej rafinácie ropných destilátov, lúhovaním a kontakovaním bieliacou hlinkou. Podľa čs. AO č. 191478 sa pre tento účel ako surovina používa pseudorafinát, čo je olejová frakcia, ktorá sa oddeľuje pri ochladení extraktivej vrstvy, vznikajúcej pri selektívnej rafinácii olejových destilátov furfuralom.

Elektroizolačné vlastnosti káblových olejov veľmi napriaznivo ovplyvňujú anorganické látky, ako sú živice, asfaltény, rôzne polykondenzované aromatické a heterocyklické zlúčeniny. Polárne vysoko molekulové zlúčeniny sa odstraňujú z oleja rafináciou kyselinou sírovou. Viskózný olej sa zmieša s plynovým olejom na viskozitu okolo 20 mm²/s pri 50 °C. Zriedená zmes sa rafinuje koncentrovanou kyselinou sírovou pri teplote blízkej 40 °C. Po usadení sa odstráni kyselinové smoly. Kyslý olej sa neutralizuje cca 5%-ným vodno-alkoholickým roztokom hydroxidu sodného pri zvýšenej teplote. Po 24 hod. dôjde k rozdeleniu zmesi na neutrálny olej a vodoalkoholický roztok sul-

2

fonaftenátov, ktoré sa odpúšťajú. Z vyrobeného neutrálneho oleja sa vákuovo oddestiluje plyný olej a po zahutení sa kontaktuje pri teplote 160 až 180 °C bieliacou hlinkou 3 až 5 razy, pokiaľ sa nezíska káblový olej s požadovanými elektroizolačnými vlastnosťami.

Nevýhody tejto technológie sú značné. Odpadom sú kyselinové smoly, ktoré obsahujú ešte značné množstvo voľnej kyseliny sírovej. Kyselinové smoly sa vyvážajú na skládku a veľmi ohrozujú životné prostredie vo svojom širokom okolí. Napriek mnohým riešeniam sa tieto kyselinové smoly nedajú spracovať a pre ich značnú viskozitu ich nemožno ani spaľovať. V závislosti od koncentrácie a množstva použitého rafinačného činidla vznikne 17 až 30 % kyselinových smol. Dalším nepoužiteľným, ani nespáliteľným odpadom sú vodoalkoholické roztoky sulfonátov, ktoré strhajú so sebou aj olej.

Obvykle sa ich odpustí rovnaké množstvo (čo do objemu), aké sa pridalo neutralizačného činidla. Vzniknuté sulfonáty sodné sa nedajú úplne odstrániť. Tento proces je značne závislý na koncentrácii použitého roztoku hydroxidu sodného, etanolu, teplote a dávkovaní. Množstvo sulfonátov v zahutennom oleji sa pohybuje v rozmedzí 0,2 až 3 % hm. Prítomnosť sulfonátov v ne-

utrálnom oleji sťažuje kontaktovanie a vyžaduje zvýšiť počet kontaktov, niekedy až na 5. Olej sa takto zbytočne vystavuje tepelnému namáhaniu, čo má negatívny vplyv na kvalitu výrobku. Kontaktovanie prebieha v trubkovej peci pri zníženom tlaku za súčasného oddestilovania ľahších frakcií, ktorými sú jednak zvyšky plynového oleja, jednak štiepne produkty, ktoré vznikajú ako produkty nežiadúcich krakovacích reakcií. Z ekologického hľadiska nie je možné rafinovať vyšším množstvom činidla, nakoľko by vzniklo enormné množstvo odpadov. Tým sa však neodstránia dostatočne z oleja polárne organické vysokomolekulárne zlúčeniny, v zahustenom neutrálnom oleji ich býva ešte do 2 % hm. Takto vyrobené káblové oleje majú slabú stálosť, rýchle starnú a pridávaním zahusťovadla elektroizolačné vlastnosti produktu klesajú a oleje sa stávajú nepoužiteľnými.

Známe sú niektoré postupy dočisťovania ľahších ropných frakcií chloridmi kovov, napr. podľa sov. AO č. 721 460 sa používa na odsírenie petroleja chlorid zinočnatý, vykonali sa i pokusy s odstraňovaním vysokomolekulárnych látok priamo z ropy pomocou $TiCl_4$. Chloridy kovov neboli zatiaľ použité pre rafináciu ťažkých olejových frakcií s viskozitou nad $270 \text{ mm}^2/\text{s}$ pri 50°C , z ktorých sa vyrába kábový olej. Ďalšou výhodou popísaného postupu je použitie takého rafinačného činidla, ktoré je vedľajším a nežiadúcim produktom pri alkylácii benzenu a nemá doposiaľ využitie.

Vyskúšal sa nový spôsob výroby káblových olejov s rafináciou chloridom kovu, pričom vznikajú popri oleji kyslé smoly, ktoré sa ďalej spracujú na vykurovací olej, alebo sú surovinou pre iné ropné výrobky. Podstatou postupu podľa vynálezu je spôsob výroby káblových olejov pre vysoké napätie rafináciou pseudorafinátu, alebo upravených olejových destilátov ropy o viskozite nad $250 \text{ mm}^2/\text{s}$ pri 50°C bezvodým chloridom kovu s vyšším mocenstvom, s výhodou jeho organickým komplexom.

Rafinačným činidlom je bezvodý chlorid hlinitý, alebo organický komplex chloridu hlinitého tvorený jeho rozpustením v organickej zlúčenine s jednou, alebo viacerými dvojnými väzbami, jedným, alebo viacerými aromatickými, prípadne alkylaromatickými kruhmi, najvýhodnejšie organický katalyzátorový kal, vznikajúci pri Friedel-Craftsovej alkylácii aromatických uhľovodíkov, čo je v podstate organický komplex $AlCl_3$.

V katalyzátorovom kale sa môže rozpustiť ďalšie množstvo bezvodého $AlCl_3$, čím sa získa účinnejšie rafinačné činidlo. Ako surovina sa môže použiť pseudorafinát, alebo iný ťažký vákuový destilát, prípadne upravený selektívnou rafináciou, odparafinovaním, alebo hydrogenáciou. Viskozita suroviny by mala byť minimálne $250 \text{ mm}^2/\text{s}$ pri 50°C a o 20 až $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ pri 50°C , vyššia ako je žiadaná viskozita káblového oleja,

aby sa v závislosti od použitého rafinačného činidla nemusel vzniknutý rafinát zahusťovať. Rafinuje sa s takým množstvom rafinačného činidla, aby čistého chloridu hlinitého bolo v rozsahu $1,5$ až 10 % hm. na surovinu, s výhodou 3 až 5 %. Teplota rafinácie sa pohybuje od 20 do 150°C , s výhodou 50 až 120°C , rafinačný čas 20 až 90 minút, s výhodou 40 až 70 minút.

Rafinačné činidlo sa môže pridať naraz, alebo po častiach, kyslé smoly sa môžu odpustiť po častiach, posledná časť najskôr po 24 hodinovom stáaní, alebo naraz po 24 hod. sedimentácii. Pri správnej voľbe suroviny a pracovného režimu získame rafinát požadovanej viskozity. Ďalej nasleduje kontaktná neutralizácia a odtiahnutie prchavých zložiek pri zníženom tlaku. Pri teplote 40 až 100°C sa pridá 3 až 10 % neutralizačného činidla a po 30 minútovom miešaní sa vyhrejje na teplotu 100 až 110°C a pridá sa 5 až 10 % bieliacej hlinky. Zmes sa pomaly vyhrejje na teplotu 100 až 180°C a kontaktuje sa 10 až 40 minút.

Zmes je výhodné kontaktne neutralizovať pri zníženom tlaku, čím sa oddestilujú najľahšie podiely. Po kontaktnej neutralizácii sa filtráciou oddelí olej od mechanických nečistôt a prípadne sa zaradia ľahšie kontakty len s bielicou hlinkou za rovnakých podmienok. Ako neutralizačné činidlo sa môžu použiť uhličitany, kysličníky, alebo hydroxidy kovov 1. a 2. skupiny Mendelejevej periodickej sústavy prvkov, napr. uhličitán sodný, mletý vápenec, mletý hydrát kysličníka vápenatého, alebo mletý kysličník vápenatý, prípadne s malým prídavkom bieliacej hlinky.

V drastickjších rafinačných podmienkach môže viskozita poklesnúť viac ako je potrebné. V tom prípade podľa konštrukčných materiálov možno vákuovo zahustiť priamo rafinát, alebo rafinát zneutralizovať popísanými neutralizačnými činidlami, vákuovo zahustiť a podľa popísaného postupu skontaktovať. Výťažky káblového oleja sú 60 až 80 % v závislosti na jeho viskozite. Z kyslých smol vzniknutých týmto spôsobom výroby káblových olejov sa po hydrolýze získa organická vrstva, ktorá svojim zložením a vlastnosťami vyhovuje požiadavkám na mazut, takže sa môže použiť na energetické účely. Táto organická vrstva sa môže použiť aj ako živočíšny koncentrát v gumárenskom priemysle, stavebníctve, pri výrobe plastov.

Príklad 1

1600 g pseudorafinátu s viskozitou $277 \text{ milimetrov}^2/\text{s}$ pri 50°C , viskozitným indexom 22 a obsahom živíc $3,8$ % hmotnostných sa vyhrialo v trojhrdlej banke na 90°C a pridalo sa 240 g organického komplexu s obsahom 34 % $AlCl_3$. Po hodinovom miešaní sa zmes nechala sedimentovať 24 ho-

dín a oddelilo sa 1398 g rafinátu. Rafinát sa zneutralizoval s 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vákuovo zahustil a kontaktoval s 10 % bieliacej hlinky pri 150 °C. Po filtrácii sa získalo 1044 g káblového oleja s viskozitou 318 mm^2/s pri 50 °C, čo je 65,3 % z pôvodného pseudorafinátu. Elektroizolačné vlastnosti sú v tabuľke č. 1.

Príklad 2

V 200 g organického komplexu s obsahom 34 % AlCl_3 sa rozpustilo 40,9 g bezvodého AlCl_3 . K 1364 g pseudorafinátu popísanému

v príklade 1 sa pridalo 116 g takto upraveného organického komplexu pri teplote 80 °C a intenzívne sa miešalo jednu hodinu. Po oddelení kyslých smôl sa získalo 1116 g rafinátu. K rafinátu sa pridalo 10 % mletého vápenca pri teplote 60 °C, zmes sa vyhriala na 105 °C a pridalo sa 10 % bieliacej hlinky v prepočte na rafinát. Za zníženého tlaku pri miešaní sa oddestilovali najľahšie podiely. Po filtrácii sa získalo 901 g káblového oleja s viskozitou 280 mm^2/s pri 50 °C, s výťažkom 66,1 % na pôvodný pseudorafinát. Elektroizolačné vlastnosti sú v tabuľke č. 1.

Elektroizolačné vlastnosti káblových olejov

Tabuľka č. 1

ukazovateľ	ČSN 656 846	Príklad 1	Príklad 2
Izolačný odpor ohm . m			
čerstvý stav	—	$3 \cdot 10^{10}$	$3,24 \cdot 10^{10}$
dodaný stav (prirodzené stárnutie 14 dní)	min. $1,0 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$
stratový činiteľ % čerstvý stav	—	0,45	1,24
dodaný stav prirodzené stárnutie 14 dní	max. 2,0	1,40	1,90

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby káblových olejov pre vysoké napätie z pseudorafinátu, alebo upravených olejových destilátov ropy o viskozite nad 250 mm^2/s pri 50 °C rafináciou bezvodým chloridom kovu s vyšším mocenstvom vyznačujúci sa tým, že sa rafinuje s chloridom hlinitým s AlCl_3 , alebo s organickým komplexom chloridu kovu vytvoreným jeho rozpustením v organickej zlúčenine s jednou, alebo viacerými dvojnými väzbami, jedným, alebo viacerými aromatickými, prípadne alkylaromatickými kruhmi, najvýhodnejšie s organickým katalyzátorovým kalom, vznikajúcim pri Friedel-Craftsovej alkylácii aromatických uhľovodíkov, čo je organický komplex AlCl_3 , ktorý sa môže ešte obohatiť bezvodým AlCl_3 a dávkuje sa tento komplex v takom množstve, aby na surovinu

pripadlo 1,5 až 10 % čistého AlCl_3 , s výhodou 3 až 5 % pri teplote 20 až 150 °C, s výhodou 50 až 120 °C a rafinačnom čase 20 až 90 minút, s výhodou 40 až 70 minút, čím vznikne rafinát, ktorý sa potom kontaktne neutralizuje, s výhodou vákuovo, pri použití neutralizačnej zložky vo forme uhličitanu, hydroxidu, alebo kyslíčnika kovov a alkalických zemí, s výhodou mletým vápencom, alebo mletým vápencom, alebo mletým hydrátom kyslíčnika vápenatého v množstve 3 až 10 % na rafinát, pridaným pri teplote 40 až 100 °C a bieliacou hlinkou v množstve 5 až 10 % na rafinát, pridanej pri 100 až 110 °C, po čom nasleduje vyhriatie a vlastná kontaktná neutralizácia pri teplote 100 až 180 °C počas 10 až 40 minút.