

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51533

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.III.1964 (P 104 175)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 3.VI.1966

Kl. 23 c, 1/01

MKP C 10 *g* 41/00

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: inż. Stanisław Kramarczyk

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania olejów niepalnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania olejów niepalnych.

Oleje stosowane w technice smarowniczej, w urządzeniach hydraulicznych i do celów elektroizolacyjnych są w zasadzie pochodzenia mineralnego i otrzymuje się je z przerobu ropy naftowej. Stosowanie tych łatwopalnych olejów wiąże się zawsze z wieloma trudnościami, co stanowi ich podstawową wadę. Istnieje przy tym niebezpieczeństwo powstania pożarów lub eksplozji.

W celu usunięcia dotychczasowych trudności prowadzi się próby zastosowania w miejsce olejów otrzymywanych z przerobu ropy naftowej niepalnych olejów syntetycznych, produkowanych w oparciu o węglowodory aromatyczne, krzemowodory, węglowodory chlorowane itp. Koszt wytwarzania tych olejów w porównaniu z kosztem otrzymywania olejów mineralnych jest jednak bardzo wysoki.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie olejów niepalnych metodą prostą i ekonomiczną.

Polega on na tym, że dwufenyl chloruje się w temperaturze 100°C w obecności katalizatora w postaci drobno zwinionych wiórków stalowych wypełniających całą płynną masę dwufenylu, w takim czasie, aby ciężar właściwy produktu to jest chlorowanego dwufenylu wynosił 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C. Następnie schlorowany dwufenyl poddaje się frakcjonowanej destylacji pod

2

ciśnieniem 40 mm Hg w temperaturze 400°C i otrzymuje frakcje o ciężarze właściwym do 1300 g/cm³, 1300—1450 g/cm³, 1450—1500 g/cm³, 1500—1600 g/cm³ i powyżej 1600 g/cm³, po czym poszczególne frakcje destylatu chlorowanego dwufenylu, oprócz frakcji o ciężarze do 1300 g/cm³, którą zawraca się spowrotem do chlorowania, rafinuje się w temperaturze 150°C ziemią okrzemkową, w ilości 3% wagowych w stosunku do ciężaru poddawanej rafinacji frakcji dwufenylu wraz z rozpuszczalnikiem 1, 2, 4-trójklorobenzenem.

Do rafinacji frakcji II—V chlorowanego dwufenylu, o ciężarze właściwym 1300—1450, 1450—1500, 1500—1600 i powyżej 1600 g/cm³ w 20°C, można w zależności od potrzeby stosować dodatek 1, 2, 4-trójklorobenzenu o temperaturze wrzenia 213°C pod ciśnieniem atmosferycznym, w ilości 40—80% wagowych w stosunku do chlorowanego dwufenylu, przy czym np. do frakcji III o ciężarze 1450—1500 g/cm³ wprowadza się 80% wagowych 1, 2, 4-trójklorobenzenu, a do frakcji V o ciężarze powyżej 1600 g/cm³ 40% wagowych 1, 2, 4-trójklorobenzenu. W ten sposób produktem końcowym zawierającym dodany 1, 2, 4-trójklorobenzen po rafinacji frakcji II jest olej niepalny przeznaczony do smarowania mechanizmów i jako ciecz do urządzeń hydraulicznych, po rafinacji frakcji III — olej przeznaczony do wyłączników elektrycznych, po rafinacji frakcji IV — olej przeznaczony do kondensatorów i kabli wysokiego na-

pięcia, a po rafinacji frakcji V — olej przeznaczony do produkcji niepalnych gum dla górnictwa i olej o wysokich własnościach dielektrycznych, przeznaczony do napełniania transformatorów elektrycznych, przy czym olej przeznaczony do produkcji niepalnych gum nie musi być destylowany ani rafinowany, lecz w celu usunięcia chlorowodoru przemycza się go wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu.

Sposób według wynalazku dzięki odpowiedniemu dobraniu parametrów procesu pozwala na znaczne skrócenie czasu chlorowania i całkowite wykorzystanie chloru, wskutek zastosowania jako katalizatora specjalnie aktywnej stali w postaci drobno zwiniętych spiralnie wiórków wypełniających przestrzeń roboczą chloratora. Tworzy się w ten sposób dużą powierzchnię granicy faz pomiędzy dwufenylem i chlorem. Końcowy etap procesu wytwarzania olejów polegający na działaniu wyprażoną ziemią okrzemkową w temperaturze 150°C pozwala na uzyskanie niepalnego oleju o dobrych właściwościach dielektrycznych, nie wymagającego dodatkowego suszenia w urządzeniach próżniowych, jak to ma miejsce przy innych sposobach wytwarzania.

Chlorowanie prowadzi się w zamkniętym zbiorniku wewnątrz którego umieszczony jest grzejnik w postaci węzownicy, utrzymujący temperaturę procesu na wymaganej wysokości, spiralnie zwinięte stalowe wiórki spełniające rolę katalizatora i polepszające kontakt między chlorem i dwufenylem oraz w najniższej części zbiornika rozpylacz do wprowadzania chloru.

Tak wykonane urządzenie zapewnia ekonomiczne, sprawne i szybkie wykonanie chlorowania dwufenylu przy prawie 100 procentowym wykorzystaniu wprowadzonego do procesu chloru oraz pozwala na dodatkowe uzyskiwanie czystego kwasu solnego.

Urządzenie do chlorowania dwufenylu jest uwidocznione w przykładowym wykonaniu na rysunku, w przekroju wzdłuż jego osi pionowej. Składa się ono z cylindrycznego stalowego zbiornika 1, wewnątrz którego umieszczony jest grzejnik w postaci parowej lub wodnej węzownicy 2, rura 3 doprowadzająca chlor z rozpylaczem 4, oraz spiralnie zwinięte stalowe wiórki 5 wypełniające od dołu w około 75% wnętrza zbiornika. Na górnej pokrywie zbiornika 1 jest umieszczony dodatkowy cylindryczny zbiornik 6, wykonany z materiału przezroczystego do obserwacji i kontroli odpływu gazów poreakcyjnych, oraz termometr 8 do pomiaru temperatury produktu przerobionego w zbiorniku 1. Dodatkowy zbiornik 6 jest zaopatrzony w rurę 7 odprowadzającą gaz poreakcyjny (chlorowódór) do absorberów nie uwidoczniionych na rysunku, gdzie gaz ten rozpuszcza się w wodzie tworząc około 30%-owy kwas solny.

Zbiornik 6 umożliwia obserwację odpływu chlorowodoru i taką regulację szybkości dopływu chloru rurą 3, aby razem z chlorowodorem nie wydostawał się rurą 7 płynny chlorowany dwufenyl, stanowiący produkt tej fazy procesu. W przypadku pojawienia się płynnego chlorowanego dwufenylu w zbiorniku 6, co widać przez jego prze-

zroczyste ścianki, można odpowiednim zaworem umieszczonym na rurze 3 zmniejszyć i wyregulować szybkość dopływu chloru do zbiornika 1. W dolnej części zbiornika 6 umieszczony jest także zawór 12 przez który pobiera się próbki kontrolne gazu poreakcyjnego, celem oznaczenia zawartości nie przereagowanego chloru, którego obecność wskazuje, że dopuszczalna szybkość dopływu chloru rurą 3 do urządzenia została przekroczona. Zaworem 10 umieszczonym w dnie zbiornika 1 usuwa się ze zbiornika gotowy produkt chlorowania, a zaworem 11 pobiera się próbki chlorowanego dwufenylu, dla przeprowadzenia kontroli procesu chlorowania przez oznaczenie wzrastającego ciężaru właściwego. Napełnianie zbiornika 1 materiałem wyjściowym odbywa się przez otwór 13 zamykany pokrywą 9.

Przykład. 100 kg dwufenylu wysypuje się przez otwór 13 do ogrzanego do temperatury 100°C zbiornika 1 wypełnionego w 75%-ach objętościowych katalizatorem w postaci spiralnych stalowych wiórków 5 o średnicy nie większej niż 10 mm. Dwufenyl, którego temperatura topnienia wynosi 70,5°C, ulega roztopieniu i spływa pomiędzy wiórki katalizatora. Następnie rurą 3 poprzez rozpylacz 4 wprowadza się do zbiornika 1 około 276 kg chloru w ciągu około 10 godzin.

Szybkość przepływu reguluje się na podstawie obserwacji w zbiorniku 6 tak, aby nie następowały przerzuty chlorowanego dwufenylu do tego zbiornika i aby próbki gazu pobierane przez zawór 12, nie zawierały nie przereagowanego chloru. Po 10 godzinach chlorowania zaworem 11 pobiera się próbki chlorowanego dwufenylu dotąd, aż ciężar właściwy tych próbek osiągnie 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C. Wówczas proces chlorowania kończy się przez zamknięcie dopływu chloru rurą 3. Następnie do zbiornika 1 przewodem 3 doprowadza się sprężone powietrze w celu usunięcia chlorowodoru z chlorowanego dwufenylu i wnętrza chloratora. Powietrze powinno przepływać tak długo, aż gazy wypływające przewodem 7 lub przez zawór 12 nie będą miały zapachu chlorowodoru. Następnie przewód 7 łączy się z instalacją ściekową (kanalizacyjną), a do przewodu 3 w miejsce sprężonego powietrza, włącza się dopływ wody.

Gdy zawartość chlorków w wodzie wypływającej z chloratora przewodem 7 zrówna się z zawartością chlorków w wodzie dopływającej przewodem 3, przemycanie przerywa się przez zamknięcie dopływu wody. Gotowy do dalszego przerobu chlorowany dwufenyl usuwa się ze zbiornika 1 przez zawór 10. W wyniku procesu chlorowania otrzymuje się 133 kg chlorowanego dwufenylu, oraz 141 kg chlorowodoru, który odprowadzany rurą 7 rozpuszcza się w wodzie w absorberach i daje 390 kg 36 procentowego kwasu solnego.

Destylacja chlorowanego dwufenylu może być dokonywana różnymi systemami, np. kotłowym periodycznym, ciągłym lub wieżowym. W każdym jednak przypadku musi być prowadzona przy ciśnieniu nie wyższym niż 40 mm Hg. W przykładzie stosuje się destylację kotłową periodyczną.

Kocioł destylacyjny napełnia się chlorowanym dwufenylem, w ilości nie większej niż $\frac{1}{2}$ pojemności kotła. Uruchamia się urządzenie grzewcze, oraz włącza pompę próżniową utrzymującą próżnię. Destylacja rozpoczyna się wtedy, gdy ciśnienie w instalacji destylacyjnej obniży się do 40 mm Hg, a temperatura produktu znajdującego się w kotle, wzrośnie do 400°C. Wówczas z odbieralnika destylatu pobiera się okresowo próbki i bada ich ciężar właściwy.

Frakcję I wyodrębnia się, gdy jej ciężar właściwy osiągnie 1300 g/cm³ w temperaturze 20°C, następnie odbiera się frakcję II o ciężarze właściwym 1300—1450 g/cm³ w temperaturze 20°C, frakcję III o ciężarze właściwym 1450—1500 g/cm³ w temperaturze 20°C, frakcję IV — 1500—1600 g/cm³ w temperaturze 20°C frakcję V o ciężarze właściwym powyżej 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C.

W przypadku destylacji 233 kg chlorowanego dwufenylu o ciężarze właściwym 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C w przybliżeniu otrzymuje się następujące ilości poszczególnych destylatów:

1 kg frakcji I o ciężarze właściwym 1300 g/cm³ w 20°C

2 kg frakcji II o ciężarze właściwym 1300—1450 g/cm³ w 20°C

8 kg frakcji III o ciężarze właściwym 1450—1500 g/cm³ w 20°C

90 kg frakcji IV o ciężarze właściwym 1500—1600 g/cm³ w 20°C

120 kg frakcji V o ciężarze właściwym ponad 1600 g/cm³ w 20°C

Razem otrzymuje się 221 kg destylatu frakcji I—V. Reszta około 12 kg stanowi straty destylacyjne i produkt odpadowy — pozostałość w kotle.

Poszczególne frakcje II—V destylatu chlorowanego dwufenylu poddaje się następnie procesowi rafinacji. Przykładowo opisuje się proces rafinacji frakcji III w celu otrzymania oleju niepalnego przeznaczonego dla wyłączników elektrycznych.

Do kotła zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 8 kg III frakcji chlorowanego dwufenylu, dodaje 80% wagowych 1, 2, 4-trójklorobenzenu,

podgrzewa się do temperatury 150°C, uruchamia mieszadło i następnie wsypuje się świeżo wyprażoną w temperaturze 400°C ziemię okrzemkową w ilości 3% wagowych w stosunku do łącznej ilości chlorowanego dwufenylu i 1, 2, 4-trójklorobenzenu. Przed dodaniem sprawdza się czystość 1, 2, 4-trójklorobenzenu, a w razie potrzeby poddaje się go destylacji, wyodrębnia frakcję wrzącą w temperaturze 213°C i tę frakcję dodaje się do rafinacji destylatu chlorowanego dwufenylu. Zawartość kotła miesza się przez 1 godzinę w temperaturze 150°C, a następnie po ochłodzeniu do temperatury 60°C przesącza się przez bibułę lub prasę filtracyjną do zbiornika. Gotowy produkt otrzymany w tej postaci stanowi olej niepalny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania olejów niepalnych z chlorowanego dwufenylu, **znamienny tym**, że dwufenyl poddaje się chlorowaniu w temperaturze 100°C w obecności katalizatora w postaci spiralnych wiórków stalowych, przy czym chlorowanie prowadzi się tak długo aż ciężar właściwy chlorowanego dwufenylu wyniesie 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C, następnie chlorowany dwufenyl poddaje się frakcjonowanej destylacji pod ciśnieniem 40 mm Hg w temperaturze 400°C i oddziela frakcje o ciężarze właściwym do 1300, 1300—1450, 1450—1500, 1500—1600 i powyżej 1600 g/cm³ w temperaturze 20°C, po czym pierwszą frakcję zawraca się spowrotem do chlorowania a pozostałe frakcje destylatu poddaje oddzielnie rafinacji ziemią okrzemkową w temperaturze 150°C, stosując 3% wagowe ziemi okrzemkowej w stosunku do ciężaru frakcji poddawanej rafinacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do frakcji destylatów chlorowanego dwufenylu przed poddaniem ich rafinacji wprowadza się 1, 2, 4-trójklorobenzen o temperaturze wrzenia 213°C w ilości 40—80% wagowych w stosunku do chlorowanego dwufenylu.

