



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103392209 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180067599. 5

(22) 申请日 2011. 11. 08

(30) 优先权数据

61/428, 298 2010. 12. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/059953 2011. 11. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/091805 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限责  
任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S. J. 韩 P. C. 德鲁克斯

P. J. 卡罗尼亚 D. 维特

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事  
务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

H01B 3/20(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1059553 A, 1992. 03. 18,

CN 1863892 A, 2006. 11. 15,

US 5958851 A, 1999. 09. 28,

US 6280659 B1, 2001. 08. 28,

CN 85107676 A, 1986. 06. 10,

CN 101970628 A, 2011. 02. 09,

WO 2009068274 A1, 2009. 06. 04,

审查员 杨颖娜

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

从天然酯油、基于油的介电流体的制造中移  
除杂质的方法

(57) 摘要

使精炼、漂白、任选冻凝处理、且脱臭的天然  
酯油例如大豆油与吸收剂接触来制备基于天然酯  
油的电绝缘流体的方法通过使用包含碱金属和 /  
或碱土金属例如镁的合成硅酸盐吸收剂作为吸收  
剂得到改进。

1. 制备基于天然酯油的电绝缘流体的方法,所述方法包括以下步骤:(A) 使精炼、漂白且脱臭的(RBD)天然酯油,或精炼、漂白、冻凝处理且脱臭的(RBWD)天然酯油,与包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂接触,和(B)将所述吸收剂与所述油分离;所述天然酯油和吸收剂在0至100℃的温度接触。

2. 制备基于天然酯油的电绝缘流体的方法,所述方法包括以下步骤:(A) 使粗制的天然酯油脱胶,(B) 使所述脱胶的粗制油经历碱漂白或酸漂白的至少一种,(C) 任选地将所述脱胶和漂白的粗制油冻凝处理,从而移除或减少任何剩余的蜡状化合物的量,(D) 将所述脱胶、漂白和任选冻凝处理的天然酯油脱臭,从而移除或减少任何剩余的挥发性杂质的量以制备RBD或RBWD天然酯油,(E) 使所述RBD或RBWD天然酯油与包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂接触,和(F) 将所述吸收剂与所述油分离;所述天然酯油和吸收剂在0至100℃的温度接触。

3. 制备基于天然酯油的电绝缘流体的改进方法,所述方法包括以下步骤:使RBD天然酯油或RBWD天然酯油与吸收剂接触,所述改进包括使用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂作为吸收剂;所述天然酯油和吸收剂在0至100℃的温度接触。

4. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述天然酯油是以下的至少一种:向日葵种子油,低芥酸菜籽油,油菜籽油,蓖麻油,大豆油,棕榈油,白池花籽油,霍霍巴油,海藻油以及源自细菌或真菌物种的生物油。

5. 权利要求4的方法,其中使所述天然酯油与0.1至30wt%的吸收剂接触,基于所述油和吸收剂的总重量。

6. 权利要求4的方法,其中通过过滤将所述吸收剂与所述油分离。

7. 权利要求4的方法,其中所述合成硅酸盐吸收剂包括以下的一种或多种碱金属和/或碱土金属:钠,钾,镁,钙和钡。

8. 通过前述权利要求中任一项的方法制备的基于天然酯油的介电流体。

9. 包含权利要求8的介电流体的变压器。

## 从天然酯油、基于油的介电流体的制造中移除杂质的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及介电流体。一方面,本发明涉及基于天然酯油的介电流体,而另一方面,本发明涉及从这样的流体中移除杂质的方法。还在另一种实施方式中,本发明涉及使用吸收剂移除这样的杂质,而又在另一方面,本发明涉及这种介电流体的用途。

### 背景技术

[0002] 在变压器操作过程中发生的功率损耗是一种或多种因素的结果。但是,无论是一种因素还是多种因素,所有的变压器功率损耗都表现为热量。为防止过度的温度上升和过早的变压器失效,变压器填充有液体冷却剂以使产生的热量耗散。天然酯油已经用作高级介电绝缘介质,不仅因为它们具有优越的介电特性以及高温稳定性和较好的耐焰性和阻燃性(例如,燃点大于 300℃),而且因为它们也是对环境友好的。

[0003] 但是,基于天然酯油的变压器油的制造通常需要多个步骤将油加工到为用作变压器中介电流体的油所要求的标准规格。这些步骤之一是移除油中可能干扰其性能和/或不利地影响其使用寿命长度的杂质。

[0004] USP6,280,659 教导了制备基于植物种子油的电绝缘流体的方法,该方法包括以下步骤:(1) 提供植物种子油或植物种子油的共混物,(2) 将植物种子油加热到 80℃ 至 100℃ 的温度,和 (c) 将加热的植物种子油或植物种子油的共混物纯化以基本上除去所有的极性污染物,游离脂肪酸,和颗粒状物质。纯化油的步骤包括:使油与活化粘土(如漂白土)和活化氧化铝的共混物混合,然后通过使油穿过过滤器将该共混物与油分离,将纯化的植物油脱气以除去湿气和它其它气体。脱气步骤将油的湿气含量降低至小于或等于 200 份每一百万份(ppm)。通常,添加一种或多种氧化抑制剂使油对氧化稳定。

### 发明内容

[0005] 在一种实施方式中,本发明是利用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂制备基于天然酯油的电绝缘流体(即介电流体)的改进方法。这些吸收剂在温度为 25℃ 至 70℃ 的功率因子控制和中和值控制方面出乎意料地胜过其它吸收剂介质(例如天然粘土和/或氧化铝)。

[0006] 在一种实施方式中,本发明是制备基于天然酯油的电绝缘流体的方法,所述方法包括以下步骤:(A) 使精炼、漂白且脱臭的(RBD)天然酯油,或精炼、漂白、冻凝处理且脱臭的(RBWD)天然酯油,与包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂接触,和(B) 将所述吸收剂与所述油分离。

[0007] 在一种实施方式中,本发明是制备基于天然酯油的电绝缘流体的方法,所述方法包括以下步骤:(A) 使粗制的天然酯油脱胶,(B) 使所述脱胶的粗制油经历碱漂白或酸漂白的至少一种,(C) 任选地将所述脱胶和漂白的粗制油冻凝处理(即,冷分馏),从而移除或减少任何剩余的蜡状化合物的量,(D) 将所述脱胶、漂白和任选冻凝处理的天然酯油脱臭,从而移除或减少任何剩余的挥发性杂质的量以制备精炼、漂白且脱臭的(RBD)或精炼、漂白、

冻凝处理且脱臭的(RBWD)天然酯油,(E)使所述RBD或RBWD天然酯油与包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂接触,和(F)将所述吸收剂与所述油分离。

[0008] 在一种实施方式中,本发明是制备基于天然酯油的电绝缘流体的改进方法,所述方法包括以下步骤:使RBD天然酯油或RBWD天然酯油与吸收剂接触,所述改进包括使用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂作为吸收剂。

[0009] 在一种实施方式中,本发明是通过上述本发明方法制备的介电流体。这些流体满足ASTM D6871中描述的功能标准。

[0010] 在一种实施方式中,本发明是包含通过本发明方法制造的介电流体的变压器。

## 附图说明

[0011] 图1是典型的种子油精炼工艺中步骤的流程图。

[0012] 图2是记录向日葵油在用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂处理之后在25℃的功率因子的图。

[0013] 图3是记录向日葵油在用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂处理之后在100℃的功率因子的图。

[0014] 图4是记录向日葵油在用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂处理之后在25℃的中和值的图。

[0015] 图5是记录向日葵油在用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂处理之后的功率因子控制动力学的图。

[0016] 图6是记录使用包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂的低芥酸菜子油的过滤循环的图。

## 具体实施方式

[0017] 定义

[0018] 除非相反地指出,从上下文暗示或为现有技术惯例,否则所有的份和百分数均基于重量,而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的US同族也引入作为参考),特别是关于本领域中定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0019] 本申请中的数字范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以1个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少2个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量等是100至1,000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如100、101、102等,以及所有的子范围,如100至144、155至170、197至200等。对于包含小于1的数值或者包含大于1的分数(例如1.1、1.5等)的范围,适当时将1个单位看作0.0001、0.001、0.01或0.1。对于包含小于10(例如1至5)的个位数的范围,通常将1个单位看作0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。

[0020] “功率因子”等术语表示电绝缘液体当用于交流电场时的介电损耗的量度以及以

热量形式耗散的能量的量度。其通过 ASTM D924 测量。低的功率因子表示油的低 AC 介电损耗。

[0021] “中和值”等术语表示油中的酸性或碱性物质的含量的量度。新的和使用过的油产品可以包含碱性或酸性成分，它们作为副产物或添加剂或在油精炼过程中形成的降解产物存在。其通过 ASTM D974 测量。低的中和值表示油中低的酸性成分。

[0022] 在本发明的上下文中，“脱胶”、“水精炼”等术语表示用少量水处理天然酯油，然后离心分离以除去磷脂和类似的蜡状或胶状固体。

[0023] 天然酯油

[0024] 用于本发明实践的天然酯油是源自植物和 / 或种子和 / 或其它天然来源（与矿物来源（例如石油）相对）的油，其包括但不限于，蓖麻，大豆，橄榄，花生，油菜籽，玉米，芝麻，棉花，低芥酸菜子，红花，亚麻子，棕榈，葡萄籽，黑香菜 (black caraway)，南瓜仁，琉璃苣种子，木菌，杏仁 (apricot kernel)，阿月浑子，杏仁 (almond)，澳大利亚坚果，鳄梨，海洋人心果 (sea buckthorn)，大麻油，榛实油，夜来香，野玫瑰油，蓟，胡桃，向日葵油，霍霍巴油，海藻油，源自细菌或真菌或动物来源的生物油，或这些油中两种或更多种的组合。优选的天然酯油是足够饱和以用作绝缘油的那些，即，表现出良好的化学稳定性、氧化稳定性和水解稳定性的那些油，例如向日葵种子油，低芥酸菜子油或油菜籽油，蓖麻油，白池花籽油 (meadowform seed oil)，和霍霍巴油。最初是高度不饱和并因此通常不期望用作绝缘油的那些油也可以用作绝缘油，条件是它们的稳定性和耐氧化性可通过基因、化学或其它方法（例如，经历氢化步骤）增强。这些其它植物油包括，例如，玉米油，橄榄油，花生油，芝麻油，椰油，和大豆油。

[0025] 用于本发明实践的天然酯油可以单独使用或与一种或多种其它油组合使用，所述其它油例如但不限于，从天然石油、合成烃、聚烯烃、有机或无机酯和烷基有机硅化合物的精炼那些。也可以添加这些其它流体以改善稳定性和 / 或耐氧化性，降低介电流体的成本，或改善植物种子油的功能特征。如果将用于本发明实践的植物种子油与一种或多种其它流体（例如，矿物油，合成酯油，聚烯烃油等）共混，通常天然酯油占共混物的至少 50 重量百分比 (wt%)，或至少 60wt%，或至少 70wt%，或至少 80wt%，或至少 90wt%。

[0026] 天然酯油精炼

[0027] 从植物种子萃取天然酯油的方法是熟知的且在图 1 中说明。在干燥并与母体植物和任何外来碎片分离之后，使种子破裂、脱壳并剥落。然后使处理的种子经受油萃取工艺（例如，压制向日葵和低芥酸菜子种子，己烷萃取大豆种子等），从而制得粗制油和粗粉 (meal)。粗制油通常包含具有 16 至 20 个碳原子且包含一个或多个双键（即，不饱和键）的石蜡或异构石蜡分子的共混物。这些键是分子结构中较弱的点，因此是氧化降解的首先位点。具有 16-20 个碳原子的分子使得油的分子量和结构提供可燃性特征（蒸气压）和粘度的良好平衡。含有碳原子数远在此范围之外的链的油或者挥发性过高或者过于粘性，从而无法用作绝缘流体。由此，优选的是下述的油，其主要包含具有最低数目双键（优选为单个双键）且具有 16-20 个碳原子的分子。已知与之相当的萃取方法用于非植物种子油，例如，来源于海藻、真菌、细菌和动物的油。

[0028] 粗制油包含可不利影响油作为介电流体的性能的杂质。这些杂质包括的化合物例如但不限于，水，游离脂肪酸，醛，酮，磷脂，金属皂，卵磷脂，痕量金属等。在植物种子油用作

介电流体之前,优选地移除杂质、或至少减少杂质的量。这些污染物可以通过一系列萃取/吸收步骤除去。例如,如图 1 说明,可以使粗制油经受脱胶步骤,其中除去水和卵磷脂和其它磷脂以及可能存在的其它不期望的化合物,例如,叶绿素,痕量金属,醛,酮等;然后碱性和/或酸性(漂白)从而除去颜色体和可能存在的其它不期望化合物例如磷脂和水解副产物,例如,皂;然后真空和/或蒸气处理从而除去油性化合物(odiferous compounds);然后氢化和/或冷却从而除去饱和脂肪和蜡。尽管图 1 中步骤的顺序是典型的,但是这些步骤可以按需重排。所得精炼、漂白、任选冻凝处理、且脱臭的(“RBD”或“RBWD”)油尽管与起始粗制油相比在用作介电流体的稳定性方面已经大为改善,但是仍通常包含不期望的污染物。

[0029] RBD 或 RBWD 油精炼

[0030] 在本发明的一种实施方式中,移除这些剩余的污染物,或至少显著减少这些剩余污染物的量(例如,大于 50%,或 60%,或 70%,或 80%,或 90%,或 95%)可通过使 RBD 或 RBWD 油与包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂接触完成。接触通常包括将一定量的吸收剂与 RBD 或 RBWD 油混合,搅拌混合物以确保两种组分的彻底共混,然后通过任何便利方法例如过滤移除吸收剂。

[0031] 用于本发明实践的硅酸盐吸收剂在以下意义上是合成的:相对于天然存在,它们是制造的。制备合成硅酸盐吸收剂的方法可以变化,一种这样的方法是酸(例如盐酸)处理碱金属硅酸盐(例如,硅酸钠)。代表性的天然存在的吸收剂包括漂白土,绿坡缕石粘土和膨润土。天然存在的吸收剂不是人造的吸收剂,仅因为在用作吸收剂之前,使它们经受一种或另一种的处理,例如,碾压、洗涤、干燥等。

[0032] 用于本发明实践的包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂通常是无定形的且具有多孔的内部结构,该结构具有大的活性位点(有时称为笼或腔)。这些活性位点包含碱金属或碱土金属,即,元素周期表的第 1 或 2 族成员(Handbook of Chemistry and Physics, 71<sup>st</sup> Ed., (1990-1991))。优选的金属包括钠,钾,镁,钙和钡。可以通过任何便利的方法例如离子交换将这些金属引入硅酸盐,担载或掺杂进硅酸盐的金属的量可以按需变化。吸收剂的估算的 BET 表面积通常大于 100 平方米每克( $\text{m}^2/\text{g}$ ),或  $200\text{m}^2/\text{g}$ ,或  $300\text{m}^2/\text{g}$ 。包含碱金属和/或碱土金属的合成硅酸盐吸收剂可商购自多种不同来源,例如,购自 The Dallas Group of America, Inc 的 D-SOL 和 MAGNESOLR-60 合成硅酸镁。

[0033] 吸收工艺是吸收剂与油的物理和化学相互作用,用于改善油的品质。吸收剂的功效很大程度上取决于表面吸引力,包括范德华力,与表面的化学键接,经分子和离子键的化学吸附作用,和分子捕获(molecular entrapment)。期望吸收剂和油的密切混合,这可以以任何数量的不同方式完成,例如,在容器中的间歇混合,或通过吸收剂介质滤芯的柱过滤,或流化床操作,或淤浆工艺,或抽滤或压滤过滤器,或在真空下在从室温到  $100^\circ\text{C}$  的温度的隔膜滤芯。进行吸收工艺的较优选温度低于  $80^\circ\text{C}$  以避免天然酯油的热氧化。出于经济原因,优选地吸收剂/油比率较低,例如,为 0.01/1 至 0.2/1,萃取比率取决于多种因素,这包括但不限于接触时间和接触表面积。通常,接触时间越短,吸收剂/油比率越高。在一种实施方式中,吸收剂/油比率为 0.02/1 至 0.15/1。在一种实施方式中,吸收剂/油比率为 0.05/1 至 0.2/1。在一种实施方式中,接触时间为 1 小时或更少。在需要混合的那些操作例如间歇法中,混合可以通过机械搅拌器或泵实现。吸收剂滤芯操作需要循环泵用于油流

量控制。

[0034] 在间歇混合法中,吸收剂可以通过离心机、机械压机和用一系列网格大小为 1 至 100 微米的袋式过滤器分离。

[0035] 通过本发明方法制备的介电流体以与已知介电流体相同的方式使用。这些流体满足 ASTM D6871 的功能要求,它是用于电力设备的天然酯流体的标准规范。

[0036] 实施例

[0037] 材料

[0038] 用于此研究的高油酸含量向日葵油 (HOSO) 包含约 85% 的油酸且具有高的功率因子。

[0039] D-SOL 和 MAGNESOL R-60 是包含镁的合成硅酸盐吸收剂。粒度为约 50 ~ 70 微米并且其购自 The Dallas Groups of America, Inc。

[0040] 漂白土粘土是沉积性粘土,其包含高比例的近晶相族矿物。B-80 粘土是漂白粘土。其购自 Oil Dri Corporation of America。绿坡缕石粘土是组成可变的粘土状材料,其主要由硅、铝和铁的氧化物组成。其购自 Active Minerals International, LLC。SELECT450 是购自 Oil Dri Corporation of America 的漂白土。PURE-Flo B-80 是购自 Oil Dri Corporation of America 的蒙脱石粘土的混合物。ASCARITE II 是购自 J. T. Baker 的氢氧化钠涂覆的不含水硅酸盐。膨润土 (CAS#70131-50-9) 是页硅酸铝吸收剂。其购自 BASF。

[0041] 测试过程

[0042] 各种吸收剂从 RBD 向日葵油移除污染物的功效通过在实验室规模上间歇混合油与各种吸收剂确定。吸收剂和油的每个试样均包含 0.5wt% 或 1.5wt% 的吸收剂,在用磁力搅拌杆搅拌下将各试样在 70°C 混合 1 小时。在混合之后,使用 FILTERWARE 设备将吸收剂与油分离,该设备包括玻璃主体和多孔过滤部分。在 70°C 以及 15 分钟、30 分钟、45 分钟和 60 分钟的间隔回收油,然后通过测试关键材料特性对油进行动力学研究。结果记录于图 2-6。

[0043] 如图 2-6 所记录,包含镁的合成硅酸盐吸收剂对于功率因子和中和值两者都表现出远远较好的控制。在 25°C 和 100°C 该硅酸盐吸收剂仅需要 10-15 分钟控制功率因子,而天然存在的吸收剂在相同的时间段仅达到该控制的一部分。此外,包含镁的合成硅酸盐吸收剂仅在 1 个过滤循环之后就降低了油的酸度 (小于 0.06mg KOH/g-油 (这是工业标准))。

[0044] 尽管已经通过前述优选实施方式的描述以一些细节描述了本发明,但是该细节主要针对说明的目的。在不背离本发明精神和范围的情况下,本领域技术人员可以进行很多变型和修改,本发明精神和范围由所附权利要求所描述。

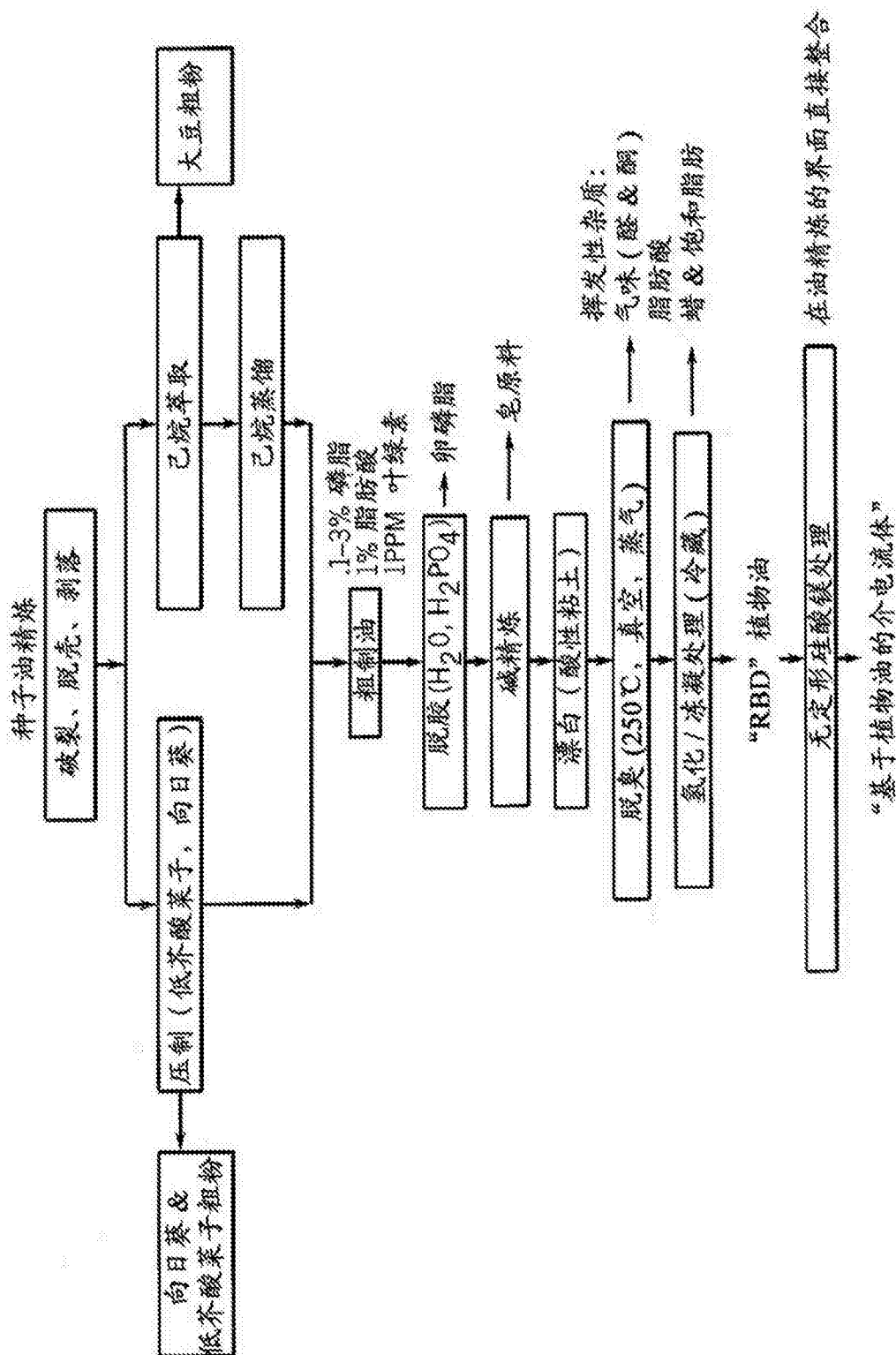


图 1

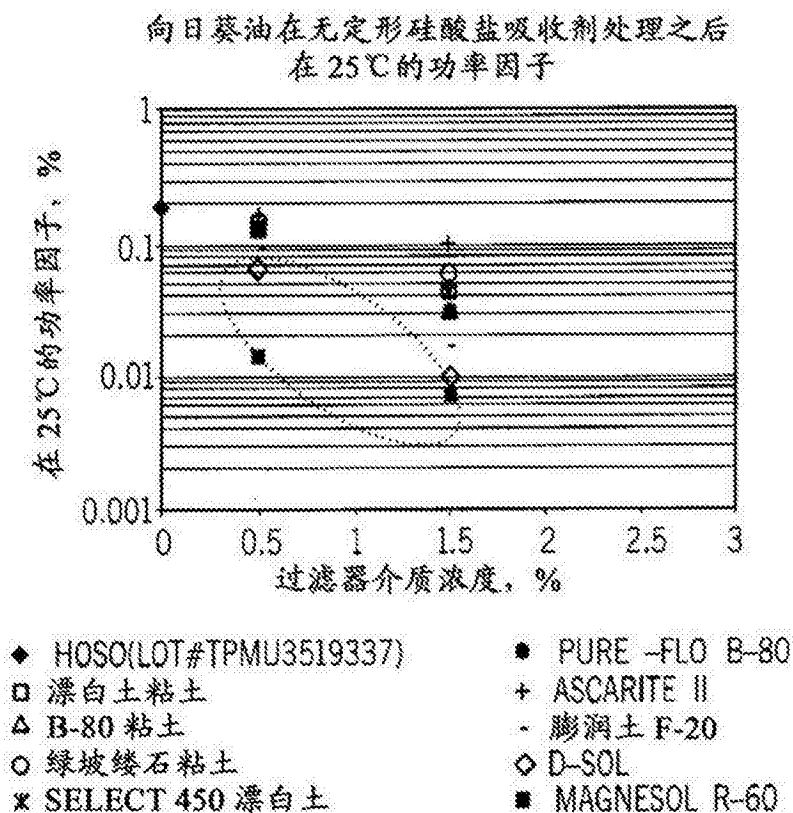


图 2

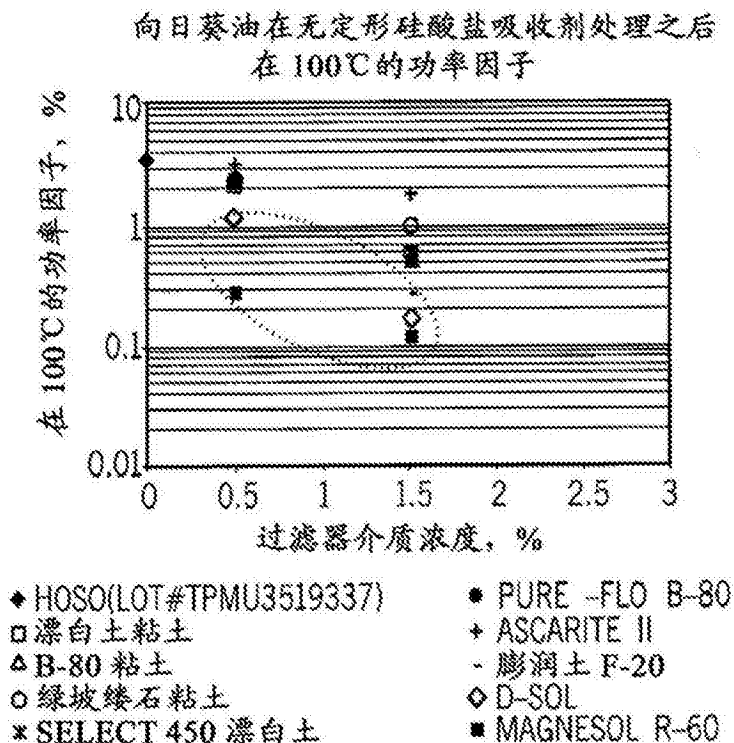


图 3

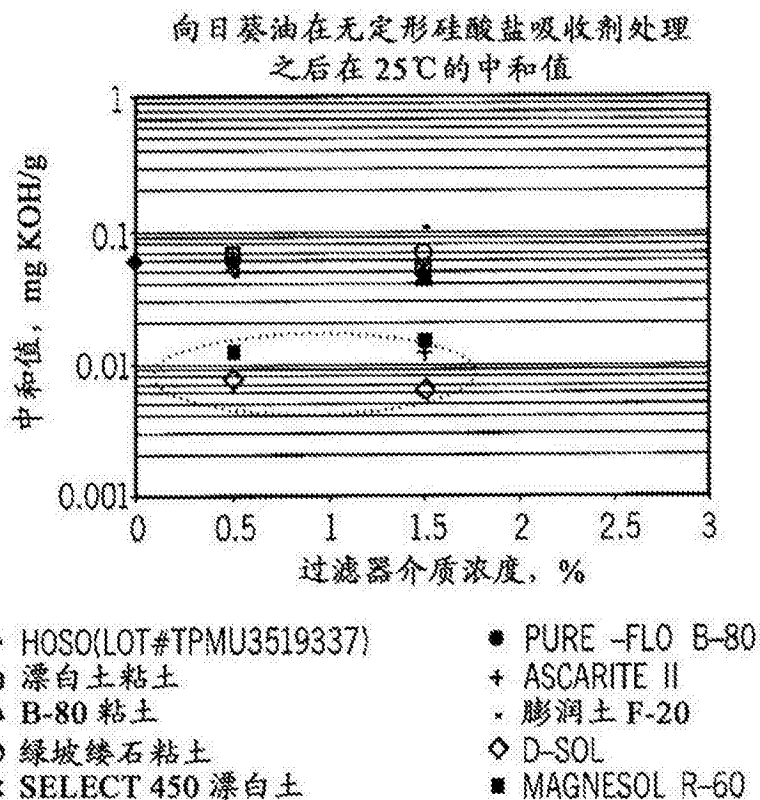


图 4

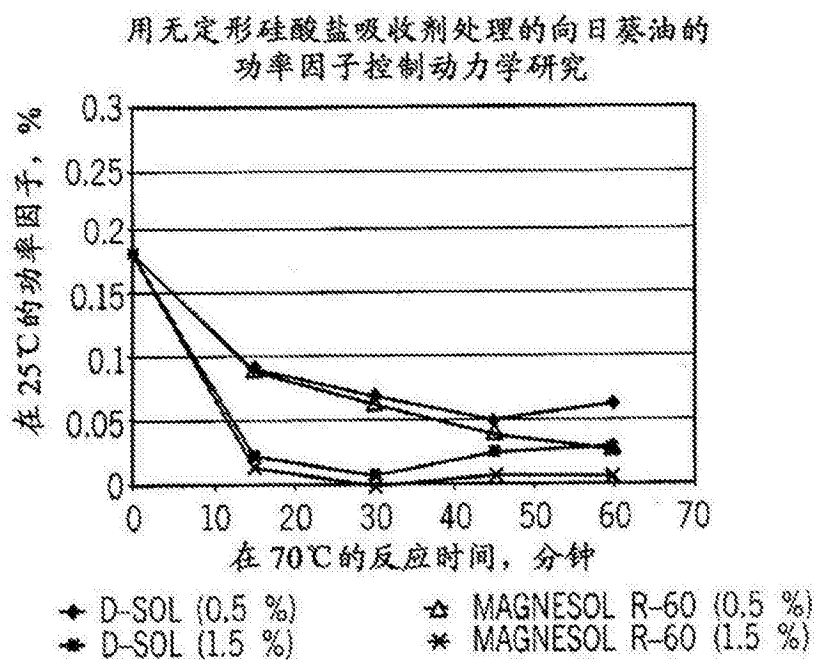


图 5

用无定形硅酸盐吸收剂处理的低芥酸菜子油的过滤循环  
(油:吸收剂介质 D-SOL=1001:1 W/W)

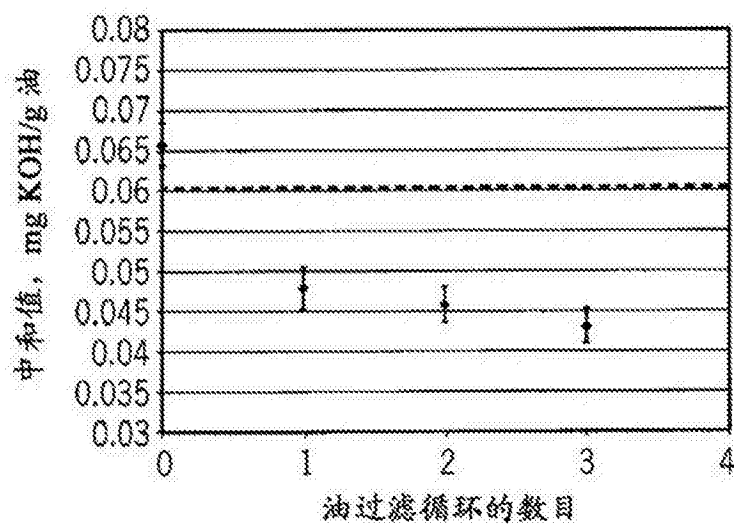


图 6