



PATENTSCHRIFT 146 872

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 146 872 (44) 04.03.81 3(51) H 01 B 3/20
(21) WP H 01 B / 216 909 (22) 15.11.79

-
- (71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, DD
(72) Weitunik, Dieter, Dipl.-Chem.; Knopel, Erhard, Dipl.-Chem.;
Prang, Brunhilde, Dipl.-Chem.; Köppert, Gerhard,
Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Dipl.-Ing.oec. Peter Beier, VEB Hydrierwerk Zeitz,
4900 Zeitz 2
-

(54) Isolieröle auf Mineralölbasis

(57) Die Erfindung betrifft Isolieröle auf Mineralölbasis, die insbesondere zum Einsatz in Transformatoren, Wandlern, Schaltern, Ölkabeln und Kondensatoren geeignet sind. Überraschend wurde gefunden, daß der Zusatz von 0,001 bis 0,3% heterocyclischer Verbindungen mit N = C-S-Gruppierung, insbesondere 2-Mercapto-benzthiazol, Bismercapto-benzthiazol oder Umsetzungsprodukte von Benzthiazolyl-2-sulfendialkylamid mit aciden Verbindungen allein oder in Kombination mit 0,03 bis 0,5% Di-tertiär-butyl-p-cresol Korrosionsfreiheit gegenüber Bunt- und Edelmetallen, niedrigem dielektrischem Verlustfaktor und eine hohe Konstanz dieses Faktors bei der Alterung bewirkt.



5. XI. 1979

21 6909 -1-

5 Titel der Erfindung

Isolieröle auf Mineralölbasis

10 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Isolieröle auf Mineralölbasis, die insbesondere zum Einsatz in Transformatoren, Wandlern, Schaltern, Ölkabeln und Kondensatoren geeignet sind.

15

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aus naphthenbasischen Erdölen Isolieröle herzustellen, die gute Gebrauchswerteigenschaften besitzen. Die Oxydationsbeständigkeit derartiger Mineralölkompontenten wird durch weitestgehende Entfernung der Aromaten erhöht. Die Herstellung von Isolierölen aus paraffinischen bzw. paraffinischen schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen erfordert zusätzliche Verfahrensstufen zur Verbesserung des Kälteverhaltens und zur Entfernung störender Schwefelverbindungen.

25

Es ist bekannt diesen Mineralölen durch Behandlung mit Lösungsmittelgemischen, Molekularsieben, Harnstoffadduktbildung oder mikrobiellen Behandlungsverfahren die störenden Normalparaffine teilweise zu entziehen.

30

- Zur weitestgehenden Entfernung von Schwefelverbindungen werden hydrierende Verfahren benutzt. Zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit behandelt man die Mineralölfractionen mit selektiven Lösungsmitteln und/oder
- 5 mit Schwefelsäure und bleicht die behandelten Fraktionen mit schwefelfreien aktivierten Alumosilikaten. Durch die Kombination der bekannten Verfahrensstufen gelingt es im allgemeinen nicht, alle geforderten Eigenschaften positiv zu beeinflussen. Zur gezielten Verbesserung bestimmter
- 10 Eigenschaften setzt man dem Isolieröl Zusätze, wie Oxydationsinhibitoren und Depressatoren zu. Vielfach führen diese Zusätze jedoch auf Grund der polaren Strukturen zu einer wesentlichen Verschlechterung des dielektrischen Verlustfaktors.
- 15 Nachteilig ist es, daß die bekannten Isolieröle, die aus paraffinischen bzw. paraffinischen schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen gewonnen wurden, eine Reihe korrosiv wirkender Verbindungen enthalten, deren Entfernung durch die bekannten Verfahrensstufen nicht mit Sicherheit möglich ist. Dadurch ist die Einsetzbarkeit der verfügbaren
- 20 Rohstoffe zur Herstellung von Isolierölen erheblich eingeschränkt.

Ziel der Erfindung .

25

Ziel der Erfindung ist es, qualitativ hochwertige Isolieröle kostengünstig aus einer breiten Palette von Erdölen herzustellen.

30 Aufgabe der Erfindung

- Aufgabe der Erfindung ist es, Isolieröle aus Erdölen verschiedener Provenienz, insbesondere aus paraffinischen schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen herzustellen,
- 35 die eine hohe Oxydationsstabilität besitzen, keine Korrosionserscheinungen an Bunt- und Edelmetallen hervorrufen und im Bezug auf das Kälteverhalten, Alterungsstabilität

u.a. gleich gute Eigenschaften besitzen, wie die bekannten Isolieröle. Sie sollen eine hohe Konstanz des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ über einen langen Zeitraum besitzen.

5

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, daß Isolieröle aus Erdölen verschiedener Provenienz, insbesondere aus paraffinischen bzw. paraffinischen schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen mit gutem Kälteverhalten, hoher Oxydationsbeständigkeit, hoher Konstanz des dielektrischen Verlustfaktors und Korrosionsfreiheit gegenüber Bunt- und Edelmetallen erhalten werden, wenn Fraktionen des Siedebereiches 270 °C bis 420 °C nach bekannten Verfahrensstufen zu Isolierölen aufgearbeitet werden und diesem Isolieröl vor oder nach der abschließenden Behandlung mit üblicherweise zur Isolierölherstellung eingesetzten aktiven Erden oder auch schwefelhaltigen aktiven Erden 0,001 bis 0,3 Masse % heterocyclischer Verbindungen mit N = C - S - Gruppierungen, insbesondere 2-Mercapto-benzthiazol und/ oder Bismercapto-benzthiazol und/oder eines Umsetzungsproduktes aus Benzthiazolyl-2-sulfendialkylamid mit aciden Verbindungen, bei Temperaturen von 60 bis 130 °C, vorzugsweise 90 bis 120 °C allein oder gemeinsam mit 0,03 bis 0,5 Masse % Di-tertiär-butyl-p-cresol zugesetzt werden. Erfolgt der Zusatz der heterocyclischen Verbindungen vor der Bleichung, so werden 0,003 bis 0,3 Masse % dosiert, während bei einer Dosierung nach der Bleichung vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Masse % dosiert werden. Die Aufarbeitung der Fraktionen umfaßt die weitgehende Entfernung von Normalparaffinen durch Entparaffinierung, die Raffination mit Schwefelsäure und/oder selektiven Lösungsmitteln und/oder Hydroraffination und den Zusatz von Stockpunkterniedrigern vor oder nach der Bleichung mit aktiven Erden.

Die Herstellung des Umsetzungsproduktes aus Benzthiazolyl-2-sulfendialkylamid und aciden Verbindungen ist in WP C 10 M/216 908 ausführlich beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen Isolieröle besitzen eine hohe
 5 Oxydationsbeständigkeit bei niedrigen dielektrischen Verlustfaktorwerten und guter Korrosionsschutzwirkung. Während bei Zugabe ähnlicher heterocyclischer Verbindungen der dielektrische Verlustfaktor stets sehr hoch bleibt, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nied-
 10 rige dielektrische Verlustfaktorwerte beim Isolieröl auch dann erreicht, wenn die Mineralölfraction hohe dielektrische Verlustfaktorwerte um 10 bis $25 \cdot 10^{-3}$ aufweist, wie die Tabelle zeigt.

- Es war weiterhin überraschend, daß die Kombination von
 15 Di-tertiär-butyl-p-cresol mit Umsetzungsprodukten aus Benzothiazylol-2-sulfendialkylamid mit aciden Verbindungen eine weitere Verbesserung des dielektrischen Verhaltens des Isolieröles bei gleichzeitiger guter Korrosionsschutzwirkung auf Buntmetalle und Silber, ins-
 20 besondere unter den Bedingungen der Alterung des Isolieröles bringt.

Ausführungsbeispiele

25 Beispiel 1

- Eine Fraktion eines paraffinischen schwefel- und stickstoffhaltigen Erdöles der Provenienz Romaschkino mit einem Siedebereich 290 bis 385 °C bei 760 Torr, die mikrobiologisch bis zu einem Stockpunkt von +1 °C ent-
 30 paraffiniert und deren Schwefelgehalt katalytisch bis zu 0,76 Masse % Schwefel verringert wurde, wird mit 6 Masse % verdünnter Schwefelsäure raffiniert, mit wässriger Natronlauge neutralisiert und mit 1 Masse % Stockpunkterniedriger vom Alkyl-naphthalintyp versetzt.
 35 Eine abschließende Adsorptionsraffination mit 5 Masse % aktiver Erde und der Zusatz von 0,005 Masse % eines Umsetzungsproduktes von Benzthiazolyl-2-sulfendialkylamid mit aciden Verbindungen ergeben ein Isolieröl mit den in der Tabelle genannten Eigenschaften.

Beispiel 2

Eine naphthenische Erdölfraktion des Siedebereiches 320 bis 380 °C bei 760 Torr mit einem Schwefelgehalt von 0,14 Masse % wird mit 8 Masse % konzentrierter Schwefelsäure raffiniert, mit wässriger Natronlauge neutralisiert und mit 4 Masse % aktiven Erden behandelt. Nach der Bleicherdebehandlung werden 0,005 Masse % 2-Mercapto-benzothiazol zugesetzt. Die Kennwerte sind in der Tabelle angeführt.

10 Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Isolieröl wird zusätzlich mit 0,3 Masse % Di-tertiär-butyl-p-cresol versetzt. Die Qualitätskennwerte sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

Kennwerte	P r o d u k t		
	Isolieröl ohne Zusatz	mit 0,3 % DBPC	nach Beispiel 1 2 3
Dichte bei 20 °C	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ 0,864	0,864	0,864
Viskosität bei 20 °C	$\frac{\text{mm}}{\text{s}^2}$ 15,1	15,1	20,8 15,1
Flammpunkt	°C 145	145	145
Stockpunkt	°C - 46	- 46	- 55 - 46
Verseifungszahl	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$ 0,08	0,09	0,08 0,06 0,09
Neutralisationszahl	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$ 0,02	0,03	0,02 0,03 0,03
Korrosion auf Silber	vorhanden	vorhanden	k o r r o s i o n s f r e i
Dielektrischer Verlustfaktor	22,3·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³ 1,3·10 ⁻³ 1,1·10 ⁻³
tan δ bei 90 °C und 50 H ₂			
Nach 72 stündiger Alterung			
bei 95 °C, Luft und Kupfer-			
katalysator			
Dielektrischer Verlustfaktor	122·10 ⁻³	39,8·10 ⁻³	34,2·10 ⁻³ 26,3·10 ⁻³ 4,1·10 ⁻³
tan δ bei 90 °C und 50 H ₂			
Verseifungszahl	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$ 0,42	0,34	0,19 0,15 0,14
Neutralisationszahl	$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$ 0,08	0,05	0,03 0,04 0,03
Schlamm	frei	frei	frei frei frei

Erfindungsansprüche

1. Isolieröle auf Mineralölbasis, die aus naphthenischen oder paraffinischen bzw. paraffinisch schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen auf der Basis an sich bekannter Verfahrensstufen hergestellt werden und je nach Erfordernis mit Stockpunktdepressatoren versehen sein können, gekennzeichnet dadurch, daß sie 0,001 bis 0,3 Masse % Heterocyclen mit N = C - S - Gruppierung allein oder im Gemisch mit 0,03 bis 0,5 Masse % Di-tertiär-butyl-p-cresol enthalten.
5
2. Isolieröl nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Heterocyclen 2-Mercapto-benzthiazol oder Bismercapto-benzthiazol oder Umsetzungsprodukte aus Benzthiazolyl-2-sulfendialkylamid mit aciden Verbindungen sind.
10
15