

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

DD (11) 217 536 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

3(51) C 10 M 1/04

C 10 M 1/18

C 10 M 1/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 250 702 7

(22) 06.05.83

(44) 16.01.85

(71) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt, DD

(72) Woitunik, Dieter, Dipl.-Chem.; Prang, Brunhilde, Dipl.-Chem.; Staege, Christa; Stöffgen, Rudolf, Dipl.-Chem.; Schramm, Martin, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Ölkabel- und Transformatorenölen sowie Tränkmitteln für Kondensatoren. Es wurde gefunden, daß ein Gemisch aus einer speziellen naphthenischen Mineralölkomponente mit Polyalkylbenzolen, Elektroisolieröle mit guten dielektrischen Eigenschaften, einer hohen Alterungsbeständigkeit, einer hohen Gasaufnahmefähigkeit und geringer Neigung zur Teilentladung ergeben.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

24. III. 1983

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen

5 Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Ölkabel- und Transformatorenöle sowie Tränkmittel für Kondensatoren.

10

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aus naphthenischen und paraffinischen Erdölen Elektroisolieröle herzustellen. Dabei gelingt es jedoch nicht, Dielektrizitätskonstanten zu erreichen, wie sie für Kondensator-Tränkmittel technisch notwendig sind.

Deshalb bevorzugt man synthetische Produkte, speziell chlorierte Diphenyle. Diese Verbindungen haben sehr gute Gebrauchswerteigenschaften und dominierten viele Jahre im Kondensatorenbau und als schwerentflammbarer Isoliermedium für die Transformatorenbefüllung. Verschärfte Vorschriften zur Reinhaltung der Umwelt führten zur Verdrängung der chlorierten Diphenyle, da sie nicht bioakkumulierbar sind.

Intensive Bemühungen zur Substitution der chlorierten Diphenyle führten zur Entwicklung einer Vielzahl von organischen Verbindungen. Dazu gehören Diarylalkane und deren Gemische mit Phosphaten, substituierte Bi- und

Terphenyle und Cyanophenoxybenzole, alkylierte Äther, nichthalogenierte organische Ester, halogenierte Diphenyloxide und auch Siliconöle. Die Herstellung dieser organischen Verbindungen ist teilweise sehr aufwendig
5 und auf Grund des polaren Charakters sind die dielektrischen Kenngrößen, wie Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlustfaktor, unbefriedigend.

Bekannt ist auch die Herstellung von Elektroisolierölen aus Mischungen von Mineralölen mit verschiedenen organischen Verbindungen. Als Mischkomponenten zu Mineralölen werden beschrieben:

10 Diarylalkan, Styroldimere, verschiedene Äther, Phosphorsäureester, Polyoxyäthylen, Alkylamine und Äthylen-Propan-Copolymere. Wegen der teilweise erheblichen Polarität dieser organischen Verbindungen sind aufwendige Verfahrensstufen zur Reinigung dieser Verbindungen erforderlich. Dabei gelingt es in der Regel nicht oder nur mit großem Aufwand, extrem gute dielektrische Eigenschaften zu erreichen.

15 Weiterhin bekannt ist aus DE-OS 26 56 842 die Verwendung von Trialkylbenzol im Gemisch mit Mineralöl, wobei zwei Alkylgruppen max. 6 C-Atome und der dritte Alkylrest 5 bis 15 C-Atome enthält, sowie aus DE-OS 24 53 863 die Verwendung von Alkylaphthalin mit Mineralöl, dessen Alkylrest 1 bis 4 C-Atome enthält. Gemeinsam ist diesen alkylaromatischen Verbindungen, daß sie gezielt synthetisiert werden müssen, um die erforderlichen Eigenschaftsverbesserungen im Mineralöl zu bewirken, d. h. zur Synthese sind exakt definierte Alkylverbindungen mit hohem Reinheitsgrad unumgänglich.

Ziel der Erfindung

30 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Ölkabel- und Trans-

formatorenöle sowie Tränkmittel für Kondensatoren zu schaffen, welches es gestattet, den technologischen Aufwand bei der Herstellung der Elektroisolieröle gering zu halten.

5

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Ölkabel- und Transformatorenöle sowie Tränkmittel für Kondensatoren zu schaffen, welches es gestattet, Elektroisolieröle, insbesondere Ölkabel- und Transformatorenöle sowie Tränkmittel für Kondensatoren mit guten dielektrischen Eigenschaften und hoher Alterungsbeständigkeit, einer hohen Gasaufnahmefähigkeit und geringer Neigung zur Teilentladung sowie Umweltfreundlichkeit herzustellen.

10

Merkmale der Erfindung

15

Überraschend wurde gefunden, daß Elektroisolieröle, insbesondere Ölkabel- und Transformatorenöle sowie Tränkmittel für Kondensatoren mit guten dielektrischen Eigenschaften und hoher Alterungsbeständigkeit erhalten werden, wenn ein naphthenisches Mineralölprodukt mit einem Gehalt von 11,5 bis 14,5 Ma.-% aromatisch gebundenem Kohlenstoff, dessen Verhältnis aromatisch gebundener Kohlenstoff zu naphthenisch gebundenem Kohlenstoff 1 : 2,1 bis 1 : 3,2 beträgt, mit 10 bis 70 Ma.-%, vorzugsweise 50 Ma.-% eines Alkylaromatengemisches gemischt wird, welches Mono- und/oder Polyalkylbenzole und/oder Di- und/oder Polyarylalkane, wie es bei der Herstellung von Mono-C₁₀ bis C₁₄-alkylbenzol als Destillationsrückstand anfällt, enthält. Es ist aber auch möglich, daraus hergestellte Destillate anstelle des Destillationsrückstandes einzusetzen.

20

Dem Gemisch können weiterhin 3 bis 30 Ma.-% Transformatoren-Gebrauchöle naphthenischer Herkunft zugegeben werden.

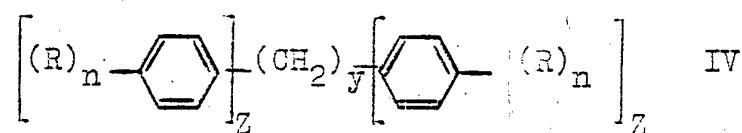
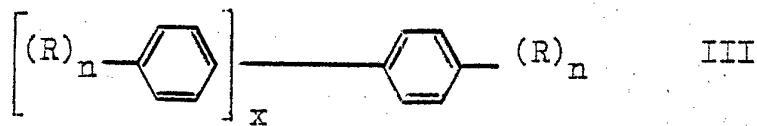
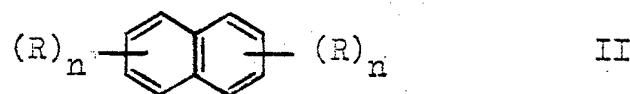
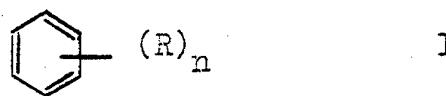
25

Das Mineralölprodukt und/oder Transformatoren-Gebrauchöl und/oder das Alkylaromatengemisch oder die daraus hergestellten Destillate werden allein oder im Gemisch mit Schwefelsäure raffiniert und/oder mit aktiven Erden gebleicht und mit Oxidationsinhibitor legiert.

Das Alkylaromatengemisch hat die Strukturen I, II, III, IV, in denen R ein C₁ bis C₃₆-Alkylrest, vorzugsweise C₁₂ bis C₂₄ und verzweigt, n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, x eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, y eine ganze Zahl von 1 bis 36, vorzugsweise 1 bis 18 und z eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 darstellen, wobei im aromatischen Kern geringe Mengen Halogen und Äthergruppen enthalten sein können.

Das Alkylaromatengemisch enthält 20 bis 30 Teile, vorzugsweise 40 - 65 Teile Polyarylalkane, 20 bis 80 Teile, vorzugsweise 10 bis 30 Teile Dialkylbenzole, 0,1 bis 15 Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Teile Mono-, Tri-, Polyalkylbenzol, Polynaphthalin und 0,1 - 2 Teile kondensierte Aromaten.

Überraschend war, daß im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, bei denen einheitliche definierte Alkylaromaten mit Mineralölen gemischt werden, das weit verzweigte Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit geringem Raffinationsaufwand Elektroisolieröle mit hoher Alterungsbeständigkeit, guten dielektrischen Eigenschaften, geringer Neigung zur Teilentladung und hoher Gasaufnahmefähigkeit ergeben.



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 Ein naphthenisches Mineralölprodukt mit einem Stockpunkt von -56°C , einem Aromatengehalt von 13,5 Ma.-% und einem Verhältnis aromatisch gebundener Kohlenstoff zu naphthenisch gebundenem Kohlenstoff von 1 : 2,4 wird mit einem Alkylaromatengemisch des Siedebereiches 330 bis 550 $^{\circ}\text{C}$ bei 760 Torr im Verhältnis 1 : 1 gemischt, einer Raffination mit 8 Ma.-% konzentrierter Schwefelsäure unterzogen, entharzt, neutralisiert und mit 5 Ma.-% aktiver Erde gebleicht. Nach Legierung mit 0,3 Ma.-% Di-tertiär-butyl-p-Kresol wird ein Öl erhalten, daß die 15 in der Tabelle angegebenen Kennwerte aufweist.

Beispiel 2

Das naphthenische Mineralölprodukt vom Ausführungsbeispiel 1 wird im Verhältnis 1 : 1 mit einer Destillationsfraktion des Alkylaromatengemisches, charakterisiert durch den Siedebereich von 386 - 500 $^{\circ}\text{C}$ bei 760 Torr, einem Gehalt von 65 Teilen Polyaryläkanen, 31 Teilen Dialkylbenzolen, 2 Teilen Mono-, Tri- und Polyalkylbenzolen und 2 Teilen kondensierten Aromaten sowie einem Stockpunkt von -59°C gemischt, mit 5 Ma.-% aktiven Erden behandelt und mit 0,3 Ma.-% Oxidationsinhibitor Di-tertiär-butyl-para-Kresol legiert.
Die Kennwerte des erhaltenen Öles sind in der Tabelle 30 angeführt.

Beispiel 3

75 Ma.-% des naphthenischen Mineralölproduktes von Beispiel 1 werden mit 25 Ma.-% Transformatoren-Gebrauchstöl gemischt, welches einen Stockpunkt von -48°C , einen

dielektrischen Verlustfaktor bei 100 °C von $850 \cdot 10^{-3}$, einen Schlammgehalt von 0,01 Ma.-% und eine Neutralisationszahl um 0,25 mg KOH/g hat, mit 8 Ma.-% konzentrierter Schwefelsäure raffiniert, entharzt, neutralisiert
5 und mit 8 Ma.-% aktiver Erde gebleicht. 50 Ma.-% dieses entstandenen Öles werden mit 50 Ma.-% der Destillatfraktion des alkylaromatengemisches von Beispiel 2, das mit 5 Ma.-% aktiver Erde behandelt wurde, vermischt und mit 10 0,3 Ma.-% Oxidationsinhibitor Di-tertiär-butyl-p-Kresol legiert. Es entstand ein Öl mit den in der Tabelle angegebenen Kennwerten.

Tabelle

Produkt nach Beispiel + Produkte des Standes der Technik +

	1	2	3	1	2	3
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 100 °C und 50 Hz	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$
Viskosität bei 20 °C	45,4	35,9	32,1	-	-	-
Stockpunkt °C	- 59	- 60	- 49	-	-	- 60
Gesaufnahme ml.	2,9	3,4	2,7	0,4	1,1	2,0
Alterungsneigung bei 120 °C und 40 h und Kupferkatalysator						
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 100 °C und 50 Hz	$6 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$12,8 \cdot 10^{-3}$			

+ Produkt naphthenisches Mineralöl (1)
 Produkt auf Basis Phenyl-xylyl-ethan (2)
 Produkt auf Basis Benzyl-neo-caprat (3)

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Ölkalbel- und Transformatorenöle sowie
5 Tränkmittel für Kondensatoren, dadurch gekennzeichnet,
daß ein naphthenisches Mineralölprodukt mit einem Ge-
halt von 11,5 bis 14,5 Ma.-% aromatisch gebundenem
Kohlenstoff, dessen Verhältnis aromatisch gebundener
10 Kohlenstoff zu naphthenisch gebundenem Kohlenstoff
1 : 2,1 bis 1 : 3,2 beträgt, mit einem Alkylaromatengemisch oder daraus abgetrennten Fraktionen, die Mono- und/oder Polyalkylbenzolen und/oder Di- und/oder Polyarylkane enthalten, gemischt, und mit 0,2 bis 0,8 Ma.-% Di-tertiär-butyl-p-Kresol legiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des naphthenischen Mineralölproduktes im Gemisch 10 bis 70 Ma.-%, vorzugsweise 50 Ma.-% beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Raffination mit Schwefelsäure und Bleichung vom Alkylaromatengemisch oder den Destillatfraktionen oder dem naphthenischen Mineralölprodukt allein oder in Mischung durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus naphthenischem Mineralölprodukt und Alkylaromaten 3 bis 30 Ma.-% Transformatoren-Gebrauchöls zugegeben werden können.