

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580041347. X

[51] Int. Cl.

C09K 5/00 (2006.01)

C10M 101/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 7 日

[11] 公开号 CN 101068902A

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200580041347. X

[30] 优先权

[32] 2004.12.1 [33] US [31] 11/000,374

[86] 国际申请 PCT/US2005/042475 2005.11.21

[87] 国际公布 WO2006/060256 英 2006.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.1

[71] 申请人 切夫里昂美国公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 J·M·罗森鲍姆 N·L·燕尼

J·M·帕德莱克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 38 页

[54] 发明名称

介电流体和制造它的方法

[57] 摘要

提供了包括从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的介电流体。进一步提供了制造包括从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的这些介电流体的方法。介电流体可以在新的和现有的电力和分配电气设备如变压器, 调节器, 电路断路器, 开关装置, 地下电缆, 和附属设备中用作绝缘和冷却介质。

1. 介电流体, 包括:

具有 $T_{90} \geq 950^{\circ}\text{F}$ 、在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度、和 $\geq -14^{\circ}\text{C}$ 的倾点的一种或多种油馏分;

其中所述一种或多种油馏分包括 $\geq 10 \text{ wt}\%$ 具有单环烷烃属官能团的分子, $\leq 3 \text{ wt}\%$ 具有多环烷烃属官能团的分子, 和低于 $0.30 \text{ wt}\%$ 芳族烃; 和

其中所述介电流体具有 $\geq 25\text{kV}$ 的介电击穿电压, 由 ASTM D877 测量。

2. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分是费-托法衍生的油馏分。

3. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分包括 $\leq 2.5 \text{ wt}\%$ 具有多环烷烃属官能团的分子。

4. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分包括 $\leq 1.5 \text{ wt}\%$ 具有多环烷烃属官能团的分子。

5. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分包括大于 5 的具有单环烷烃属官能团的分子的 wt% 与具有多环烷烃属官能团的分子的 wt% 的比率。

6. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分包括大于 15 的具有单环烷烃属官能团的分子的 wt% 与具有多环烷烃属官能团的分子的 wt% 的比率。

7. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分包括大于 50 的具有单环烷烃属官能团的分子的 wt% 与具有多环烷烃属官能团的分子的 wt% 的比率。

8. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分具有大于约 1000°F 的 T_{90} 。

9. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分具有 $\geq -12^{\circ}\text{C}$ 的倾点。

10. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述介电流体具有 ≥ 30 kV 的介电击穿电压, 由 ASTM D877 测量。

11. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述介电流体具有 ≥ 40 kV 的介电击穿电压, 由 ASTM D877 测量。

12. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述介电流体具有 $\geq 310^{\circ}\text{C}$ 的燃点。

13. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述介电流体具有 $\geq 325^{\circ}\text{C}$ 的燃点。

14. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述介电流体具有 $\geq 280^{\circ}\text{C}$ 的闪点。

15. 权利要求 1 的介电流体, 其中所述一种或多种油馏分具有 $\geq 150^{\circ}\text{F}$ 的 5-95 沸程分布。

16. 权利要求 1 的介电流体, 进一步包括有效量的添加剂。

17. 权利要求 16 的介电流体, 其中添加剂的有效量低于 1 wt%。

18. 权利要求 16 的介电流体, 其中添加剂选自倾点下降剂, 抗氧化剂, 金属减活剂和它们的混合物组成的组。

19. 权利要求 18 的介电流体, 其中添加剂是倾点下降剂和倾点下降剂的量是在约 0.01 - 约 1.0 wt% 之间。

20. 权利要求 19 的介电流体, 其中倾点下降剂选自聚甲基丙烯酸酯; 聚丙烯酸酯; 聚丙烯酰胺; 卤代链烷烃蜡和芳族化合物的缩合产物; 乙烯基羧酸酯聚合物; 富马酸二烷基酯、脂肪酸乙烯基酯和烷基乙烯基醚的三元共聚物; 和它们的混合物组成的组。

21. 权利要求 18 的介电流体, 其中添加剂是抗氧化剂和抗氧化剂的量是在约 0.001 - 约 0.3 wt% 之间。

22. 权利要求 21 的介电流体, 其中抗氧化剂选自酚醛树脂, 芳香族胺, 含有硫和磷的化合物, 有机硫化合物, 有机磷化合物, 和它们的混合物组成的组。

23. 权利要求 18 的介电流体, 其中添加剂是金属减活剂和金属减活剂的量是在约 0.005 - 约 0.8 wt% 之间。

24. 权利要求23的介电流体，其中金属减活剂选自由三唑，苯并三唑，甲苯基三唑，甲苯基三唑衍生物，和它们的混合物组成的组。

25. 权利要求1的介电流体，其中所述一种或多种油馏分具有低于10 ppm的硫含量。

26. 权利要求1的介电流体，进一步包括第二种油。

27. 权利要求26的介电流体，其中与所述第二种油掺混的所述一种或多种油馏分具有大于约200°F的沸程分布(5-95)。

介电流体和制造它的方法

本发明的领域

本发明涉及包含从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的绝缘介电流体。本发明进一步涉及制造包含从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的这些介电流体的方法。

本发明的背景

介电流体是能够维持稳定的电场和作为电绝缘体的流体。因此，介电流体用于耗散通过供能部件所产生的热量并且将这些部件与设备壳体之间和与其它内部零件和设备之间绝缘。影响到它有效地和可靠地发挥功能的能力的介电流体的性能包括闪点和燃点，热容量，在一定的温度范围内的粘度，脉冲击穿强度，气体生成趋势，和倾点。鉴于介电流体的各种性能，它们常常由这些性能而不是由具体的组成来定义。

介电流体传统上是从环烷烃基础油，硅氧烷油，或合成有机酯制造的。基于矿物油的介电流体已经广泛使用的，因为它们的广泛的可获取性，低成本，和物理性能；然而，矿物油具有相对低的闪点和燃点。多氯化联苯（PCB）已备选的介电流体而开发。多氯化联苯具有优异的介电性质并且它们比矿物油具有低得多的可燃性。每当遇到与流体可燃性有关的安全问题时，政府机构有一时期指定了 PCB 的使用。不幸地是，多氯化联苯原来是环境上有害物质。硅氧烷油和分子量烃目前列为在需要更低可燃液体的应用中的最受欢迎的选择。在低得多的程度上，合成和天然的酯类流体和合成烃类也可以使用。

因为传统上用于介电流体中的油的供应是有限的，介电流体逐渐地变得更加昂贵。此外，对此类油的商业需求不久会超过它们的供给。

已经投入研究来开发制造可用作电气油或变压器油的油组合物的方法和投入研究可用作电气用油或变压器油的油组合物。举例来

说, EP 0 458 574 B1, 美国专利 No. 6, 083, 889, 和 JP2001195920 公开了生产配制变压器油以及生产可用作电气用油或变压器油的油组合物的方法。

现有技术中已知的是生产合成油并且在生产具有高性能的合成油时有很多开发性的尝试。举例来说, EP 0 776 959 A2, EP 0 668 342 B1, WO 00 / 014179, WO 00 / 14183, WO 00 / 14187, WO 00 / 14188, WO 01 / 018156 A1, WO 02 / 064710 A2, WO 02 / 070629 A1, WO 02 / 070630 A1, 和 WO 02 / 070631 A2 涉及合成润滑剂油组合物和生产合成润滑剂油组合物的方法。

仍然需求具有所需性能的介电流体, 这些性能包括高燃点, 高闪点, 优异的介电击穿, 良好的热容量, 和优异的脉冲击穿强度。还需求这些介电流体的丰富和经济性来源或需求生产这些介电流体的有效和经济性方法。

本发明的概述

本发明涉及包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分的介电流体, 其中介电流体显示出高的介电击穿电压, 高闪点, 和高的燃点。

在一个实施方案中, 本发明涉及包括一种或多种油馏分的介电流体, 该油馏分具有 $T_{90} \geq 950^{\circ}\text{F}$; 在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度; 和 $\geq -14^{\circ}\text{C}$ 的倾点。一种或多种油馏分包括 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子, ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子, 和低于 0.30 wt% 的芳族烃, 而介电流体具有由 ASTM D877 测量的 ≥ 25 kV 的介电击穿电压。

本发明的详细说明

已经吃惊地发现, 包含从高度链烷烃属性蜡衍生的某些油馏分的介电流体显示出卓越的性能。因此, 本发明涉及包含这些油馏分的介电流体和制造它们的方法。合适的高度链烷烃属性蜡的例子包括费-托 (Fischer-Tropsch) 法形成的蜡, 疏松石蜡, 去油疏松石蜡, 精炼脚子油, 蜡质润滑剂残液, 正链烷烃蜡, 正 α -烯烃 (NAO) 蜡, 在化工工

艺中生产的蜡，去油的石油衍生蜡，微晶蜡，和它们的混合物。这些高度链烷烃属性蜡经过加工得到具有所需性能(包括 $T_{90} \geq 950^\circ\text{F}$) 的油馏分，而这些油馏分用来得到具有高闪点和燃点和具有高介电击穿电压的介电流体。在一个优选的实施方案中，高度链烷烃属性蜡是费-托法(Fischer-Tropsch)衍生蜡和提供费-托法衍生油馏分。

已经吃惊地发现，包含从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的介电流体显示出由 ASTM D877 测量的 ≥ 25 kV 的优异的介电击穿电压和高闪点和燃点，该油馏分包含 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子， ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子，和低于 0.30 wt% 芳族烃并具有 $\geq 950^\circ\text{F}$ 的 T_{90} 沸点；在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度；和 $\geq -14^\circ\text{C}$ 的倾点。因此，这些油馏分能够理想用作介电流体。

根据本发明的介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分，后者具有 $\geq 950^\circ\text{F}$ ，优选 $\geq 1000^\circ\text{F}$ 的 T_{90} 沸点，和在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度。相对于它们的粘度，这些油馏分的高沸点使得它们具有高闪点和高燃点，与具有类似粘度的其它链烷烃油相比。即使本发明的油馏分具有高沸点，它们仍然有足够好的流动性来提供有效的冷却作用。根据本发明的介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分。根据本发明的介电流体具有由 ASTM D877 测量的 ≥ 25 kV，优选 ≥ 30 kV 和更优选 ≥ 40 kV 的介电击穿电压。优选，根据本发明的介电流体具有 $\geq 310^\circ\text{C}$ 的燃点，更优选 $\geq 325^\circ\text{C}$ 的燃点。优选，根据本发明的介电流体具有 $\geq 280^\circ\text{C}$ 的闪点。

根据本发明的介电流体包括一种或多种油馏分，该油馏分包含 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子， ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子，和低于 0.30 wt% 芳族烃。高数量的单环烷烃属官能团使得本发明的油馏分具有良好的溶解能力，良好的密封适应性，和与其它油的良好溶混性。极低数量的多环烷烃属官能团使得本发明的油馏分具有优异的氧化稳定性。极低量的芳族烃使得油馏分具有优异的氧

化稳定性和 UV 稳定性。

本发明的介电流体可以在新的和现有的电力和分配电气设备如变压器，调节器，电路断路器，开关装置，地下电缆，和附属设备中用作绝缘和冷却介质。它们在功能上与现有的矿物油基的介电流体可混溶并且与现有装置相适应。包含从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的本发明的这些介电流体能够用于需要高闪点、高燃点、优异的介电击穿电压和良好的添加剂溶解度的应用中。尤其，包含从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的本发明的介电流体能够用于那些需要高燃点绝缘油的应用中。另外，从高度链烷烃属性蜡衍生的这些油馏分显示出优异的抗氧化性和良好的弹性体相容性。

本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分是通过包括加氢异构化作用在内的方法从高度链烷烃属性蜡制备的。优选，高度链烷烃属性蜡是在约 600°F 到 750°F 的条件下通过使用包含贵金属加氢组分的形状选择性中等孔隙尺寸分子筛来加氢异构化的。

在一个优选的实施方案中，高度链烷烃属性蜡是费-托法 (Fischer-Tropsch) 衍生蜡和提供费-托法衍生油馏分。油馏分是从费托法合成油的蜡质馏分制备的。同样地，用作介电流体的费-托法衍生的油馏分是通过包括以下步骤的方法制备的：进行费-托合成法得到产品料流；从产品料流中分离出基本上链烷烃属蜡原料；将基本上链烷烃属蜡原料加氢异构化，分离出异构化油；和任选地加氢精制该异构化油。从该工艺中分离出费-托法衍生的油馏分，后者包括 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子， ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子和低于 0.30 wt% 芳族烃以及具有 $\geq 950^\circ\text{F}$ 的 T_{90} 沸点；在 100 °C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度；和 $\geq -14^\circ\text{C}$ 的倾点。费-托法油馏分的在这里列举的优选实例也可以从该工艺过程中分离。

优选，链烷烃属性蜡原料是在约 600°F 到 750°F 的条件下通过使用包含贵金属加氢组分的形状选择性中等孔隙尺寸分子筛来加氢异构化的。制造费托法衍生的油馏分的方法的例子已描述在 2003 年 12

月 23 日申请的 U. S. S. N. 10/744, 870 中, 它以全部内容被引入这里供参考。具有高单环烷烃和低链烷烃的费-托法油馏分的实施方案的例子已描述在 2003 年 12 月 23 日申请的 U. S. S. N. 10/744, 389 中, 它以全部内容被引入这里供参考。

根据本发明, 该介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分, 后者含有较高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子和较低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子和芳族烃。根据本发明的油馏分包括 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子和 ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子。在优选的实施方案中, 从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 ≥ 15 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子。在另一个优选实施方案中, 从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 ≤ 2.5 重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子。在另一个优选实施方案中, 从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 ≤ 1.5 重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子。在又一个优选的实施方案中, 从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括大于 5 的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数的比率。含有具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数之间的高比率的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分是优越的介电流体。即使从高度链烷烃属性蜡衍生的这些油馏分含有高石蜡含量, 它们出乎意料地显示出对添加剂的良好溶解度和与其它油之间的溶混性, 因为环烷烃赋予添加剂溶解度。从高度链烷烃属性蜡衍生的这些油馏分也是所需要的, 因为具有多环烷烃属官能团的分子会降低氧化稳定性, 降低粘度指数, 和提高诺亚克 (Noack) 挥发性。具有多环烷烃属官能团的分子的作用的模型已给出在 V. J. Gatto 等人, "The Influence of Chemical Structure on the Physical Properties and Antioxidant Response of Hydrocracked Base Stocks and Polyalphaolefins", J. Synthetic Lubrication 19-1, April 2002, pp 3-18 中。

因此, 在优选的实施方案中, 根据本发明的介电流体包括从高度

链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分,后者包含极低重量百分数的具有芳族官能团的分子,高的重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子,以及具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数的高比率(或高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子和极低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子)。

介电流体包括含有大于 95 wt%饱和烃的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分,根据洗脱柱色谱法,ASTM D 2549-02 测定。烯烃的存在量低于由长持续时间 C^{13} 核磁共振谱法(NMR)可检测的量。优选,具有芳族官能团的分子的存在量由 HPLC-UV 测定是低于 0.3 重量百分数并且由加以改进以测量低水平芳族烃的 ASTM D 5292-99 得到证实。在优选实施方案中,具有芳族官能团的分子的存在量低于 0.10 重量百分数,优选低于 0.05 重量百分数,更优选低于 0.01 重量百分数。优选,硫的存在量低于 10 ppm,更优选低于 5 ppm,和甚至更优选低于 1 ppm,根据 ASTM D 5453-00 由紫外线荧光法测定。

根据本发明,提供了包括从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的介电流体。本发明的绝缘介电流体可以包括从高度链烷烃属性蜡衍生的并具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的这些油馏分中的一种或多种。根据本发明的介电流体也任选包括一种或多种添加剂。另外,根据本发明的介电流体可以任选包括典型地用作介电流体的其它油。这些其它油可以是费-托法衍生油,矿物油,其它合成油,和它们的混合物。一种以上的油的使用可以允许通过具有更优选性能的第二种油的添加来提升一种油的不太合乎要求的性能。通过掺混来提升的那些性能的例子是粘度,倾点,闪光和燃点,界面张力,和介电击穿电压。

定义和术语

下列术语将在整个说明书中使用并具有下列含义,除非另有说明。

术语“从费-托法衍生的”或“费-托法衍生的”指从费-托法中得到或在一些阶段中由费-托法产生的产物、馏分或原料。

术语“从石油衍生的”或“石油衍生的”指从来自于蒸馏原油过程中的那些蒸气顶部流出料流以及属于不可蒸发的剩余部分的那些残渣燃料得到的产物、馏分或原料。石油衍生的来源能够来自于油气田冷凝物。

高度链烷烃属性蜡是指具有高含量的正链烷烃，一般大于 40 wt%，优选大于 50 wt%，和更优选大于 75 wt%的蜡。优选，用于本发明中的高度链烷烃属性蜡也具有极低水平的氮和硫，一般低于 25 ppm 的总合计氮和硫和优选低于 20 ppm。可用于本发明中的高度链烷烃属性蜡的例子包括疏松石蜡，去油疏松石蜡，精炼脚子油，蜡质润滑剂残液，正链烷烃蜡，NAO 蜡，在化工工艺中生产的蜡，去油的石油衍生蜡，微晶蜡，费-托合成过程中得到的蜡，和它们的混合物。可用于本发明的高度链烷烃属性蜡的倾点是大于 50℃和优选大于 60℃。

术语“从高度链烷烃属性蜡衍生的”是指从高度链烷烃属性蜡得到的或在一些阶段中从高度链烷烃属性蜡生产的产物、馏分或(烃)原料。

芳族烃指含有共享连续离域电子云的至少一个原子基团的任何烃质化合物，其中在原子基团中离域电子的数量与对于 $4n+2$ 的 Huckel 规则的解答(例如，对于 6 个电子而言 $n=1$ ，等等)对应。代表性的例子包括，但不限于，苯，联苯，萘，等等。

具有环烷烃属官能团的分子是指任何分子，后者属于或含有作为一个或多个取代基的单环或稠合多环族饱和烃基团。环烷烃属基团任选被一个或多个，优选一个到三个，的取代基所取代。代表性例子包括，但不限于，环丙基，环丁基，环己基，环戊基，环庚基，十氢萘，八氢并环戊二烯，(十五烷-6-基)环己烷，3,7,10-三环己基十五烷，十氢-1-(十五烷-6-基)萘，等等，

具有单环烷烃属官能团的分子是指属于具有三个到七个环上碳原子的单环饱和烃基团的任何分子或被具有三个到七个环上碳原子的单个单环饱和烃基团取代的任何分子。环烷烃属基团任选被一个或

多个，优选一个到三个，的取代基所取代。代表性例子包括，但不限于，环丙基，环丁基，环己基，环戊基，环庚基，(十五烷-6-基)环己烷，等等。

具有多环烷烃属官能团的分子是指属于具有两个或多个稠环的稠合多环族饱和烃环基团的任何分子，被一个或多个的具有两个或多个稠环的稠合多环族饱和烃环基团取代的任何分子，或被一个以上的具有三个到七个环上碳原子的单环饱和烃基团取代的任何分子。稠合多环族饱和烃环基团优选具有两个稠环。环烷烃属基团任选被一个或多个，优选一个到三个，的取代基所取代。代表性例子包括，但不限于，十氢萘，八氢并环戊二烯，3, 7, 10-三环己基十五烷，十氢-1-(十五烷-6-基)萘，等等。

运动粘度是流体在重力作用下的流动阻力的量度。许多润滑基基础油，从它们制备的精制润滑剂，和设备的正确操作取决于所使用的流体的合适粘度。运动粘度是由 ASTM D 445-01 测定的。结果以厘沲 (cSt) 报道。本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分在 100℃ 下具有在约 6.0 cSt 和 20 cSt 之间的运动粘度。优选，从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分在 100℃ 下具有在约 8 cSt 和 16 cSt 之间的运动粘度。

粘度指数 (VI) 是经验的，无量纲的数值，表示了温度变化对于油的运动粘度的影响。液体随温度改变粘度，当受热时变成较低粘稠的；油的 VI 越高，它随温度改变粘度的倾向越低。每当在广泛变化的温度下需要相对恒定的粘度时，高 VI 油是需要的。VI 可以按照在 ASTM D 2270-93 中所述来测定。优选，从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有在约 130 和 190 之间和更优选在约 140 和 180 之间的粘度指数。

倾点是油的样品在小心控制的条件下开始流动的温度的量度。倾点是按照在 ASTM D 5950-02 中所述方法来测定。结果以摄氏温度报道。许多商购润滑剂基础油对倾点有技术要求。当油具有低的倾点时，它们也可能具有其它良好的低温性能，如低浊点，低的冷滤堵塞点，

和低温曲轴转动粘度。浊点是对倾点补充的量度,并且表达为油样品在小心规定的条件下开始产生浑浊的温度。浊点可以通过,例如,ASTM D 5773-95 来测定。具有低于约 35℃的倾点-浊点展宽(即,在倾点温度和雾点温度之间的差异)的油是所需要的。较高的倾点-浊点展宽要求将油加工成极低倾点,以便符合浊点技术规格。本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有 $\geq -14^{\circ}\text{C}$, 优选 $\geq -12^{\circ}\text{C}$ 的倾点。

诺亚克挥发性被定义为根据 ASTM D5800, 当油在试验坩锅(空气的恒定气流被驱动流过它达到 60 分钟)中在 250℃和比常压低 20 毫米汞柱(2.67 kPa; 26.7 毫巴)下加热时,油所损失的质量(以 wt%表达)。计算诺亚克挥发性的和与 ASTM D5800 很好地关联的更方便方法是根据 ASTM D6375, 使用热重分析器试验(TGA)。TGA 诺亚克挥发性在整个公开物中使用,除非另有说明。优选,本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有低于 10 wt%和更优选低于 5 wt%的诺亚克挥发性。

苯胺点试验指示油是否有可能损害与油接触的弹性体(橡胶复合物)。苯胺点被称作“苯胺点温度”,它是等体积的苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)和油形成单相的最低温度($^{\circ}\text{F}$ 或 $^{\circ}\text{C}$)。苯胺点(AP)粗略地与油样品中的芳族烃的量和类型有关联。低 AP 是较高芳族烃含量的指征,而高 AP 是较低芳族烃含量的指征。苯胺点由 ASTM D611-04 测定。优选,本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有 100-170℃的苯胺点。因此,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分显示出良好的弹性体相容性。

用 L-4 催化剂试验的氧化器 BN 是利用 Dornite 型氧吸附装置测试耐氧化性的试验(R. W. Dornite, “Oxidation of White Oils”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 28, page 26, 1936)。通常地,条件是在 340°F 下一个大气压的纯氧,报道 1000 ml 的 O_2 被 100 g 的油吸收的小时数。在用 L-4 催化剂试验的氧化器 BN 中,每 100 克的油使用 0.8 ml 的催化剂。催化剂是可溶性环烷酸金属盐在煤油中的混合物,模拟所使用的曲轴箱用油的平均金属分析。可溶

性环烷酸金属盐的混合物模拟所使用的曲轴箱用油的平均金属分析。在催化剂中金属的水平是如下：铜 = 6,927 ppm；铁 = 4,083 ppm；铅 = 80,208 ppm；锰 = 350 ppm；锡 = 3565 ppm。添加剂包装料是 80 毫摩尔的双多亚丙基苯基二硫代磷酸锌 (zinc bispolypropylenephenyldithio-phosphate)/每 100 克的油，或大约 1.1 克的 OL0A® 260。用 L-4 催化剂试验的氧化器 BN 测量在模拟应用中成品润滑剂的响应。高的值，或吸附一升氧的长时间，表示良好的稳定性。OL0A®是 Oronite Lubricating Oil Additive®的首字母缩写词，它是 Chevron Texaco Oronite Company 的注册商标。

一般，用 L-4 催化剂试验的氧化器 BN 的结果应该是高于约 7 小时。优选，有 L-4 值的氧化器 BN 的结果是大于约 10 小时。优选，本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有大于约 10 小时的结果。本发明的费-托法衍生油馏分具有远大于 10 小时的结果。

闪点是受热的油放出足够的蒸气与空气形成可燃性混合物的最低温度，该可燃性混合物在与点火源接触时将点燃。它是油的挥发性的指标。根据本发明，闪点由 ASTM D92 测定。优选，本发明的介电流体具有 $\geq 280^{\circ}\text{C}$ 的闪点。

燃点是受热的油放出足够的蒸气与空气形成可燃性混合物的最低温度，该可燃性混合物在与点火源接触时将点燃并维持燃烧最少 5 秒。它是油的可燃性的指标。根据本发明，燃点是由 ASTM D92 测定的。优选，本发明的介电流体具有 $\geq 310^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $\geq 325^{\circ}\text{C}$ 的燃点。

介电击穿电压是在油中产生电飞弧的最小电压。它是油在电源频率下承受电应力但没有破坏的能力的量度。介电击穿电压的低值一般用于表明污染物如水，污物或其它导电性颗粒在油中的存在。介电击穿电压是根据 ASTM D877 测量的。本发明的介电流体具有 $\geq 25\text{ kV}$ ，优选 $\geq 30\text{ kV}$ 和更优选 $\geq 40\text{ kV}$ 的介电击穿电压。

低的水含量是在绝热体系中获得和维持可接受的电气绝缘强度和低的介电损耗所需要的。根据本发明，水含量由 ASTM D 1533 测定。优选，本发明的介电流体具有低于 100 ppm，更优选低于 35 ppm，和

甚至更优选低于 25 ppm 的水含量。

油的界面张力是为了破裂在油水界面上存在的油膜所需要的力(达因/每厘米)。当某些污染物如皂, 漆, 清漆, 和氧化产物存在于油中时, 油的膜强度被削弱, 因此需要较低的力发生破裂。根据本发明, 界面张力是由 ASTM D971 测定的。优选, 本发明的介电流体显示出大于 30, 更优选大于 35, 和甚至更优选大于 40 达因/cm 的界面张力。

油的中和值是酸性或碱性物质存在量的量度。随着油在使用中老化, 酸性和因此该中和值会提高。具有高的中和值的已用过的油表示该油已氧化或被诸如清漆、涂料或其它外来物之类的物质所污染。碱性中和值是从油中的碱性污染物引起的。根据本发明, 中和值是由 ASTM D974 测量的。优选, 本发明的介电流体具有低于 0.05 mg KOH/g, 更优选低于 0.03 mg KOH/g, 和甚至更优选低于 0.02 mg KOH/g 的中和值。

介电流体的损耗因子是在施加于油的正弦曲线电位与所产生的电流之间的相角的余弦。损耗因子表明油的介电损耗; 因此介电加热。高的损耗因子是污染或变质产物如水分, 碳或其它导电性物质, 金属皂和氧化产物的存在的指征。根据本发明, 损耗因子是由 ASTM D924 测量的。优选, 本发明的介电流体具有在 25℃ 下低于 0.05 和在 10℃ 下低于 0.30 的损耗因子。

从本发明的高度链烷烃属性蜡衍生的油的沸点是通过模拟蒸馏, 使用 ASTM D 6352 测量的并且在不同的回收质量百分数下以 °F 报道。沸程分布 (5-95) 是通过从 T_{95} (回收 95 质量百分数) 沸点扣除 T_5 (回收 5 质量百分数) 沸点来计算的, °F。

这里在实施例中使用的其它规格标准包括 ASTM D3487, 用于电气设备中的矿物绝缘油的 ASTM Type II 标准规格; ASTM D5222-00, 高燃点电气绝缘用油的 ASTM 标准规范 (高分子量烃规范); IEEE C57.121, Institute of Electrical and Electronic Engineers 1998 IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Less Flammable

Hydrocarbon Fluid in Transformers; 和 IEC 1099, International Electrochemical Commission Specification for Unused Synthetic Organic Esters for Electrical Purposes。即使不规定, 下列试验方法用于实施例: 运动粘度, ASTM D445; 外观@ 25℃, 可见的, ASTM D1524; 界面张力, ASTM D971; 中和值, ASTM D974; 和沸程分布 (5-95) (T_{95} 减去 T_5), ASTM D6352。

高度链烷烃属性蜡

用于制造本发明的油馏分的高度链烷烃属性蜡能够是具有高正链烷烃含量的任何蜡。优选, 高度链烷烃属性蜡包括大于 40 wt%, 优选大于 50 wt%, 和更优选大于 75 wt% 的正链烷烃。优选, 用于本发明中的高度链烷烃属性蜡也具有极低水平的氮和硫, 一般低于 25 ppm 的总合计氮和硫和优选低于 20 ppm。可用于本发明中的高度链烷烃属性蜡的例子包括疏松石蜡, 去油疏松石蜡, 精炼脚子油, 蜡质润滑剂残液, 正链烷烃蜡, NAO 蜡, 在化工设备工艺中生产的蜡, 去油的石油衍生蜡, 微晶蜡, 费-托合成过程中得到的蜡, 和它们的混合物。可用于本发明的高度链烷烃属性蜡的倾点是大于 50℃ 和优选大于 60℃。

已经发现, 这些高度链烷烃属性蜡能够加工得到具有相对于它们的粘度而言的高沸点的油馏分。因此, 这些油馏分可用于得到具有高闪点, 高燃点, 和高介电击穿电压的介电流体。在一个优选的实施方案中, 高度链烷烃属性蜡是费-托法 (Fischer-Tropsch) 衍生蜡和提供费-托法衍生油馏分。

得到油馏分的方法

根据本发明的介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分。本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分是通过包括加氢异构化作用在内的方法从高度链烷烃属性蜡制备的。优选, 高度链烷烃属性蜡是在约 600°F 到 750°F 的条件下通过使用包含贵金属加氢组分的形状选择性中等孔隙尺寸分子筛来加氢异构化的。来自加氢异构化的产物被分馏得到具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点, 在约 6

cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度, 和大于或等于 -14°C 的倾点的一种或多种馏分。油馏分用来得到具有大于或等于 25 kV 的介电击穿(电压)的介电流体, 由 ASTM D877 测量。从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分也包括低于 0.30 重量百分数的芳族烃和 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子和 ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子。

在一个优选的实施方案中, 高度链烷烃属性蜡是费-托法(Fischer-Tropsch)衍生蜡和提供费-托法衍生油馏分。

这些油馏分是一种方法得到的, 该方法包括提供高度链烷烃属性蜡, 然后将高度链烷烃属性蜡加氢异构化得到异构化油。该方法进一步包括将从加氢异构化过程中获得的异构化油进行分馏以得到具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的一种或多种馏分。馏分然后进行选择以使得具有上述性能。

在优选的实施方案中, 根据本发明的油馏分是费-托法衍生的油馏分。用作介电流体的费-托衍生的油馏分是通过费-托合成方法, 随后通过费-托合成油的蜡质馏分的加氢异构化反应来制备的。

费-托合成法

与费-托化学过程中, 合成气通过在反应条件下与费-托催化剂接触被转化成液烃。典型地, 甲烷和任选的更重的烃(乙烷和更重的烃)能够被输送通过普通的合成气产生器以提供合成气。一般, 合成气含有氢气和一氧化碳, 和可以包括较少量的二氧化碳和/或水。硫, 氮, 卤素, 硒, 磷和砷污染物在合成气中的存在是不希望有的。因此之故和取决于合成气的质量, 优选的是在进行费-托化学过程之前从原料中除去硫和其它污染物。除去这些污染物的方法是本领域中技术人员所熟知的。例如, ZnO 防护床(guardbeds)对于除去硫杂质是优选的。除去其它污染物的方法是本领域中技术人员所熟知的。还希望在费-托反应器之前提纯合成气以便除去在合成气反应过程中产生的二氧化碳和没有预先除去的任何另外的硫化合物。这能够, 例如, 通过让合成气与微碱性的溶液(例如, 碳酸钾水溶液)在填料塔中接触来完成。

在费-托方法中, 让包括 H_2 和 CO 的混合物的合成气与费-托催化剂在合适温度和压力反应条件下接触将形成液体和气态烃类。费-托反应典型地在约 $300-700^{\circ}F$ ($149-371^{\circ}C$), 优选约 $400-550^{\circ}F$ ($204-228^{\circ}C$) 的温度下; 约 $10-600$ psia ($0.7-41$ 巴), 优选约 $30-300$ psia ($2-21$ 巴) 的压力下; 和约 $100-10,000$ cc/g/hr, 优选约 $300-3,000$ cc/g/hr 的催化剂空间速度下进行。进行费-托型反应的条件的例子是本领域中技术人员所熟知的。

费-托合成方法的产物可以是 $C_1 - C_{200+}$, 主要在 $C_5 - C_{100+}$ 范围内。反应能够在各种的反应器类型中进行, 如含有一个或多个催化剂床的固定床反应器, 淤浆反应器, 流化床反应器, 或不同类型反应器的结合。此类反应过程和反应器是众所周知的并且在文献中有记载。

淤浆费-托方法(它在本发明的实施中是优选的)对于强烈放热的合成反应可利用优异的热(和质量)转移特性并且能够在使用钴催化剂时生产出较高分子量、链烷烃属的烃。在淤浆方法中, 包括氢气和一氧化碳的混合物的合成气作为第三相被鼓泡通过淤浆, 该淤浆包括被分散和悬浮在包括合成反应的烃类产品(在反应条件下是液体)的淤浆液体中的颗粒状费-托型烃类合成催化剂。氢气与一氧化碳的摩尔比可以宽泛地在约 $0.5 - 约 4$ 范围内, 但更典型地在约 $0.7 - 约 2.75$ 和优选约 $0.7 - 约 2.5$ 的范围内。特别优选的费-托法已在 EP0609079 中有教导, 出于所有目的也完全地引入到这里供参考。

通常, 费-托催化剂含有在金属氧化物载体上的 VIII 族过渡金属。催化剂还含有贵金属促进剂和/或晶体分子筛。合适的费-托催化剂包括 Fe, Ni, Co, Ru 和 Re 中的一种或多种, 其中钴是优选的。优选的费-托催化剂包括在合适的无机载体材料上的有效量的钴和 Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg 和 La 中的一种或多种, 优选包括一种或多种高熔点金属氧化物的催化剂。通常, 在催化剂中存在的钴的量是总催化剂组合物的约 $1 - 约 50$ 重量百分数。催化剂也能够含有碱性氧化物促进剂如 ThO_2 , La_2O_3 , MgO 和 TiO_2 , 促进剂如 ZrO_2 , 贵金属(Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), 硬币合金(Cu, Ag, Au), 和其

它过渡金属如 Fe, Mn, Ni, 和 Re。合适的载体材料包括矾土, 硅石, 氧化镁和二氧化钛或它们的混合物。含钴的催化剂的优选载体包括二氧化钛。有用的催化剂和它们的制备是已知的并且在美国专利 No. 4, 568, 663 中举例说明, 它被认为相对于催化剂选择而言是举例说明性的但非限制性的。

某些催化剂已知提供从低到中等的链生长概率, 和反应产物包括较高比例的低分子 (C_{2-8}) 量烯烃和较低比例的高分子量 (C_{30+}) 蜡。某些其它催化剂已知提供较高链生长概率, 和反应产物包括较低比例的低分子 (C_{2-8}) 量烯烃和较高比例的高分子量 (C_{30+}) 蜡。此类催化剂是本领域中技术人员所熟知的并且能够容易地获得和/或制备。

来自费-托方法中的产物主要含有链烷烃。来自费-托反应中的产物一般包括轻质反应产物和蜡质反应产物。轻质反应产物(即, 冷凝物馏分)包括沸点低于约 700°F 的烃类(例如, 尾气至中间馏分燃料), 基本上在 C_5 - C_{20} 范围内, 其中一直到约 C_{30} 都在减少量。蜡质反应产物(即, 蜡馏分)包括沸点高于约 600°F 的烃类(例如, 真空瓦斯油至重质链烷烃), 基本上在 C_{20+} 范围内, 其中一直到 C_{10} 都在减少量。轻质反应产物和蜡质产物两者基本上是链烷烃类。蜡质产物一般包括大于 70 wt% 直链烷烃, 和常常大于 80 wt% 直链烷烃。轻质反应产物包括含有较大比例的醇和烯烃的链烷烃产物。在一些情况下, 轻质反应产物可以包括高达 50 wt% 和甚至更高的醇和烯烃。它是在提供费-托衍生油馏分(用作根据本发明的介电流体)的方法中用作原料的蜡质反应产物(即, 蜡馏分)。

可用于本发明中的费-托合成过程中得到的蜡具有低于 0.18 的碳数 60 或更高的产物与碳数 30 或更高的产物的重量比。碳数 60 或更高的产物与碳数 30 或更高的产物的重量比测定如下: 1) 使用 ASTM D 6352 由模拟蒸馏测量费-托合成过程中得到的蜡的沸点分布; 2) 使用在 ASTM D 6352-98 的表 1 中刊登的正链烷烃的沸点, 由碳数将沸点换算成%重量分布; 3) 将碳数 30 或更高的产物的重量百分数合计; 4) 将碳数 60 或更高的产物的重量百分数合计; 和 5) 将碳数

60 或更高的产物的重量百分数的总和除以碳数 30 或更高的产物的重量百分数的总和。

本发明的其它实施方案使用费-托合成过程中得到的蜡，后者具有低于 0.15 和优选低于 0.10 的碳数 60 或更高的产物与碳数 30 或更高的产物的重量比。

用于提供介电流体的费-托油馏分是通过包括加氢异构化反应的方法，从费-托法合成油的蜡质馏分制备的。费-托油馏分可以通过在 2003 年 12 月 23 日中申请的 U.S.S.N. 10/744,870 中描述的方法来制备，它以全部内容被引入这里供参考。用于提供根据本发明的介电流体的费-托油馏分可以在与该介电流体的其它任选组分被接收和掺混的地点不同的地点制造。

加氢异构化

高度链烷烃属性蜡经历包括加氢异构化的过程，得到可用作根据本发明的介电流体的油馏分。

加氢异构化是希望通过在分子结构中分支的选择性添加来改进油的冷流性能。加氢异构化反应理想地实现了从高度链烷烃属性蜡到非蜡质异链烷烃的高转化率，同时将裂化引起的转化减到最少。优选，在本发明中加氢异构化的条件加以控制，使得在蜡原料中沸点高于约 700°F 的化合物到沸点低于约 700°F 的化合物的转化率被维持在约 10 wt% 和 50 wt% 之间，优选在 15 wt% 和 45 wt% 之间。

根据本发明，加氢异构化反应通过使用形状选择性的中等孔隙尺寸分子筛来进行。用于本发明中的加氢异构化催化剂包括形状选择性的中等孔隙尺寸分子筛和任选的在耐火氧化物载体上的催化活性金属加氢组分。在这里使用的短语“中等孔隙尺寸”是指当多孔性无机氧化物呈现煅烧形式时，在约 3.9 - 约 7.1 埃范围内的有效孔隙。用于本发明的实施中的形状选择性的中等孔隙尺寸分子筛一般是 1-D 10-，11-或 12-环分子筛。本发明的优选的分子筛属于 1-D 10-环品种，其中 10 - (11 - 或 12 -) 环分子筛具有 10 个 (或 11 或 12 个) 由氧连接的四面体配位的原子 (T-原子)。在 1-D 分子筛最高，10-环

(或更大)孔隙是彼此平行的,并且不互联。然而,应该注意,符合中等孔隙尺寸分子筛的较宽定义但包括具有 8 节环的交叉孔隙的那些 1-D 10-环分子筛也包括在本发明的分子筛的定义之内。intrazeolite 通道分类成 1-D, 2-D 和 3-D 已经由 R. M. Barrer 描述在 Zeolites, Science and Technology, 编辑 F. R. Rodrigues, L.D. Rollman 和 C. Naccache, NATO ASI Series, 1984, 该分类以全部内容被引入这里供参考(特别地参见 75 页)。

用于加氢异构化的优选的形状选择性的中等孔隙尺寸分子筛是以磷酸铝为基础的,如 SAPO-11, SAPO-31, 和 SAPO-41。SAPO-11 和 SAPO-31 是更优选的,其中 SAPO-11 是最优选的。SM-3 是特别优选的形状选择性的中等孔隙尺寸 SAPO,它具有在 SAPO-11 分子筛的结构之内的晶体结构。SM-3 的制备和它的独有的特性已描述在美国专利 No 4,943,424 和 5,158,665 中。用于加氢异构化中的也优选的形状选择性的中等孔隙尺寸分子筛是沸石,如 ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, 钾沸石,和镁钠针沸石。SSZ-32 和 ZSM-23 是更优选的。

优选的中等孔隙尺寸分子筛体现特征于通道的所选择的结晶学自由直径,所选择的晶体尺寸(对应于所选择的通道长度),和所选择的酸性。分子筛的通道的所需结晶学自由直径是在约 3.9-约 7.1 埃的范围内,具有不超过 7.1 埃的最大结晶学自由直径和不少于 3.9 埃的最低结晶学自由直径。优选最高结晶学自由直径不超过 7.1 埃和最低结晶学自由直径不低于 4.0 埃。最优选最高结晶学自由直径不超过 6.5 埃和最低结晶学自由直径不低于 4.0 埃。分子筛的通道的结晶学自由直径以公开在“Atlas of Zeolite Framework Types”, 第五修订版,2001,Ch. Baerlocher, W.M. Meier, 和 D.H. Olson, Elsevier, pp 10-15, 它被引入在这里供参考。

可用于本发明的方法中的特别优选的中等孔隙尺寸分子筛例如描述在美国专利 No 5,135,638 和 5,282,958 中,它们的内容全部被引入这里供参考。与美国专利 No. 5,282,958 中,此类中等孔隙尺寸

分子筛具有不超过约 0.5 微米的微晶大小和至少约 4.8 埃的最小直径和约 7.1 埃的最大直径的孔隙。催化剂具有足够的酸性，当放置在管式反应器中时，它的 0.5 克可以在 370℃，1200 psig 的压力，160 ml/min 的氢气流速，和 1 ml/hr 的进给速率下可以转化至少 50% 的十六烷。该催化剂还显示出 40 % 或更大的异构化选择性(异构化选择性被测定如下： $100 \times (\text{在产物中 wt\% 支化 } C_{16}) / (\text{在产物中 wt\% 支化 } C_{16} + \text{在产物中 wt\% } C_{13-})$)，当在导致正十六烷(n-C₁₆)有 96% 转化成其它物质的条件下使用时。

此类特别优选的分子筛可以进一步体现特征于孔隙或通道具有在约 4.0 - 约 7.1 埃范围内，和优选在 4.0 - 6.5 埃范围内的结晶学自由直径。分子筛的通道的结晶学自由直径以公开在“Atlas of Zeolite Framework Types”，第五修订版，2001，Ch. Baerlocher, W.M. Meier, 和 D.H. Olson, Elsevier, pp 10-15，它被引入在这里供参考。

如果分子筛的通道的结晶学自由直径是未知的，则分子筛的有效孔隙尺寸能够使用标准吸附技术以及具有已知的最低动力学直径的烃类化合物来测量。参见 Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (尤其第 8 章); Anderson 等人, J. Catalysis 58, 114 (1979); 和美国专利 No. 4,440,871，它的相关部分被引入在这里供参考。在进行吸附测量以测定孔隙大小时，使用标准技术。如果在低于约 10 分钟的时间内在分子筛上没有达到它的吸附平衡值的至少 95% ($p/p_0 = 0.5$ ，在 25℃ 下)，则适宜考虑被排除的特殊分子。中等孔隙尺寸分子筛将典型地容许具有 5.3 - 6.5 埃的动力学直径的分子遇到小的妨碍。

用于本发明中的加氢异构化催化剂包括催化活性加氢金属。催化活性加氢金属的存在导致产品改进，尤其 VI 和稳定性。典型的催化活性加氢金属包括铬，钼，镍，钒，钴，钨，锌，铂，和钯。金属铂和钯是特别优选的，其中铂是最特别优选的。如果使用铂和/或钯，则活性加氢金属的总量典型地是在总催化剂的 0.1 - 5wt% 范围内，通

常 0.1 - 2wt%，并且不超过 10wt%。

耐火氧化物载体可以选自通常用于催化剂的那些氧化物载体，其中包括硅石，矾土，硅石-矾土，氧化镁，二氧化钛，和它们的结合物。

加氢异构化的条件经过调整以获得一种油馏分，后者包括低于约 0.3 wt% 的芳族烃，大于或等于 10 wt% 的具有单环烷烃属官能团的分子，和小于或等于 3 wt% 的具有多环烷烃属官能团的分子。优选，这些条件可以得到一种油馏分，后者包括大于 15 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子和小于或等于 2.5 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子和更优选小于或等于 1.5 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子。优选，这些条件可以得到一种油馏分，后者具有大于 5，更优选大于 15，和甚至更有效大于 50 的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数的比率。加氢异构化的条件也经过调整以获得具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点，在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的运动粘度，大于或等于 -14°C 的倾点的如上所述的油馏分。油馏分用来得到具有大于或等于 25 kV 的介电击穿电压的介电流体，由 ASTM D877 测量。

加氢异构化的条件将取决于所使用的(烃)原料的性能，所使用的催化剂，催化剂是否被硫化，所需的收率，以及油的所需性能。进行本发明的加氢异构化过程的条件包括从约 500°F - 约 775°F (260°C - 约 413°C)，优选 600°F - 约 750°F (315°C - 约 399°C)，更优选约 600°F - 约 700°F (315°C - 约 371°C) 的温度；以及约 15 - 3000 psig，优选 100 - 2500 psig 的压力。在本文中的加氢异构化压力指在加氢异构化反应器内的氢分压，虽然氢分压基本上与总压力相同(或几乎相同)。在接触过程中的液体时空速一般是约 0.1 - 20 hr⁻¹，优选从约 0.1 - 约 5 hr⁻¹。氢气与烃类的比率是约 1.0 - 约 50 摩尔 H₂/每摩尔烃，更优选约 10 - 约 20 摩尔 H₂/每摩尔烃。进行加氢异构化的合适条件已描述在美国专利 No 5,282,958 和 5,135,638 中，它们的内容全部被引入这里供参考。

在加氢异构化过程中氢气存在于反应区中，典型地按照约 0.5 - 30 MSCF/bbl (千标准立方英尺/桶)，优选约 1 - 约 10 MSCF/bbl 的氢气与原料比率。氢气可以从产物中分离并在循环到反应区中。

分馏

得到从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的方法任选地包括在加氢异构化之前分馏该高度链烷烃属性蜡原料。

得到从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的方法包括对于从加氢异构化过程中获得的油进行分馏，得到 T_{90} 沸点大于或等于 950°F 的一种或多种油馏分。高度链烷烃属性蜡原料或异构化油分馏成馏分一般是通过常压或真空蒸馏，或通过常压和减压蒸馏的结合来完成的。常压蒸馏典型地用于从具有高于约 600°F - 约 750°F (约 315°C 到约 399°C) 的初沸点的油脚馏分中分离出轻质馏出物馏分如石脑油和中间馏分。在更高的温度下发生烃的热裂解，导致设备的沾污和重质截馏分的较低收率。真空蒸馏典型地用于将较高沸点物质，如油馏分，分离成不同沸程的截馏分。

异构化油分馏成不同沸程的截馏分使得获得了具有这里所述性能的油馏分。因此，异构化油被分馏得到具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的一种或多种馏分。从异构化油获得的、具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的馏分也具有相当宽的沸程分布 (5-95)。从异构化油获得的、具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的馏分的沸程分布 (5-95) 可以是大于约 125°F，在某些实施方案中大于约 150°F，和在一些实施方案中大于约 200°F。

本发明的绝缘介电流体可以包括从异构化油获得的、具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的一种或多种馏分。当本发明的绝缘介电流体包括从异构化油获得的、具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的至少两个馏分，油馏分的沸程分布 (5-95) 一般是大于约 200°F。

所需的馏分经过选择以提供介电流体，它的介电击穿电压 (由 ASTM D 877 测量) 大于约 25 kV，优选大于约 30 kV，更优选大于约 40 kV。

加氢处理

加氢异构化过程的高度链烷烃属性蜡质原料可以在加氢异构化之前进行加氢处理。加氢处理指一种催化过程，通常在游离氢存在下进行，其中主要目的是从原料中除去各种金属杂质，如砷，铝，和钴；杂原子，如硫和氮；氧化产物；或芳族烃。一般，在加氢处理操作中烃分子的裂化，即将较大的烃分子断裂成较小烃分子，被减到最少，以及不饱和烃被完全地或部分地氢化。

用于进行加氢处理操作的催化剂是现有技术中为大家所熟知。关于加氢处理，氢化裂解，和用于这些方法中的每一种之中的典型催化剂的一般说明，可以参见例如美国专利 No 4,347,121 和 4,810,357(它们的内容全部被引入这里供参考)。合适催化剂包括 VIIIA 族(根据国际纯粹与应用化学联合会的 1975 规则)的贵金属，如在矾土或硅质基质上的铂或钯，和 VIII 族和 VIB 族，如在矾土或硅质基质上的镍-钼或镍-锡。美国专利 No. 3,852,207 描述了合适的贵金属催化剂和温和条件。其它合适催化剂已描述在，例如，美国专利 No 4,157,294 和 3,904,513 中。非贵族加氢金属，如镍-钼，通常作为氧化物存在于最终催化剂组合物中，但通常以它们的还原或硫化的形式使用，当此类硫化物容易从所牵涉的特殊金属形成时。优选的非贵金属催化剂组合物含有超过约 5 重量百分数，优选约 5 - 约 40 重量百分数的钼和/或钨，和至少约 0.5，和一般约 1 - 约 15 重量百分数的镍和/或钴，作为相应氧化物测定。含有贵金属，如铂，的催化剂含有超过 0.01%的金属，优选在 0.1 %和 1.0%金属之间。贵金属的结合物也可以使用，如铂和钯的混合物。

典型的加氢处理条件可以在宽范围内变化。通常，总体 LHSV 是约 0.25-2.0，优选约 0.5 - 1.5。氢分压是大于 200 psia，优选是约 500 psia - 约 2000 psia。氢气再循环速率典型大于 50 SCF/Bbl，和优选是在 1000 和 5000 SCF/Bbl 之间。在反应器中的温度将是约 300°F - 约 750°F (约 150°C - 约 400°C)，优选从 450°F - 725°F (230°C - 385°C)。

加氢精制

加氢精制是可用作在加氢异构化之后的一个步骤以得到从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的加氢处理过程。加氢精制预计通过除去痕量的芳族烃、发色体和溶剂来改进油馏分的氧化稳定性、UV 稳定性和外观。在本公开物中使用的术语“UV 稳定性”指当暴露于 UV 光和氧时，油馏分或介电流体的稳定性。当形成可见的沉淀物，通常看起来象絮凝物或浑浊性，或在暴露于紫外光和空气之后产生深颜色时，表明不稳定性。加氢精制的一般说明见于美国专利 No 3,852,207 和 4,673,487。

本发明的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分可以加氢精制以改进产品质量和稳定性。在加氢精制过程中，总体液体时空速 (LHSV) 是大约 $0.25 - 2.0 \text{ hr}^{-1}$ ，优选约 $0.5 - 1.0 \text{ hr}^{-1}$ 。氢分压是大于 200 psia，优选是约 500 psia - 约 2000 psia。氢气再循环速率典型大于 50 SCF/Bbl，和优选是在 1000 和 5000 SCF/Bbl 之间。温度范围是约 $300^{\circ}\text{F} - 750^{\circ}\text{F}$ ，优选 $450^{\circ}\text{F} - 600^{\circ}\text{F}$ 。

合适加氢精制催化剂包括 VIIIA 族(根据国际纯粹与应用化学联合会的 1975 规则)的贵金属，如在矾土或硅质基质上的铂或钯，和未硫化的 VIIIA 和 VIB 族，如在矾土或硅质基质上的镍-钼或镍-锡。美国专利 No. 3,852,207 描述了合适的贵金属催化剂和温和条件。其它合适催化剂已描述在，例如，美国专利 No 4,157,294 和 3,904,513 中。非贵金属(如镍-钼和/或钨，和至少约 0.5，和一般约 1wt% - 约 15wt%的镍和/或钴，作为相应氧化物来测定。贵金属(如铂)催化剂含有超过 0.01 的金属，优选在 0.1 %和 1.0%金属之间。贵金属的结合物也可以使用，如铂和钯的混合物。

粘土处理以除去杂质，如下所述，是得到从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的另一个最终方法步骤。

后处理

制造从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的方法也包括在加氢异构化过程之后的后处理步骤。异构化蜡的所选择的馏分利用吸附剂的

后处理任选地用于降低倾点，减少混浊性，和进一步减少所处理馏分的蜡含量。使用吸附剂减少混浊性的方法已描述在美国专利 No 6, 579, 441 和 6, 468, 417 中，它们的内容全部被引入在这里供参考。使用吸附剂降低倾点的方法已描述在 EP 105631 和 EP278693 中。

用于后处理的吸附剂一般是具有高吸收能力的固体颗粒状物质。晶体分子筛(包括铝硅酸盐沸石)，活性炭，矾土，硅石-矾土和粘土，是有用吸附剂的例子。最有利于减少混浊性的吸附剂的表面具有一些酸性属性。

溶剂脱蜡

制造从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分的方法也包括在加氢异构化过程之后的溶剂脱蜡步骤。溶剂脱蜡任选地用于在加氢异构化之后从油中除去少量的剩余蜡质分子。溶剂脱蜡是通过将油溶于溶剂如甲基乙基酮、甲基异丁基酮或甲苯中，或沉淀蜡分子来进行的，按照在 Chemical Technology of Petroleum, 3rd Edition, William Gruse and Donald Stevens, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960, pages 566-570 中所讨论。溶剂脱蜡也描述在美国专利 No 4, 477, 333, 3, 773, 650 和 3, 775, 288 中。

介电流体

根据本发明的介电流体包括具有相对于粘度范围而言高沸点的从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分，较高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子，和较低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子，和适当低的倾点。本发明的绝缘介电流体具有高介电击穿电压。根据本发明的油馏分所具有的某些性能可以提供让它们用于得到介电流体的优点。这些性能包括相对于粘度范围而言的它们的高沸点，这提供更好的电阻和更低的闪光和燃点。另外，它们的较高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子可以提供良好的溶解能力，良好的密封适应性，和与其它油的溶混性。此外，它们的较低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子提供优异的氧化稳定性。另外，它们的适当低的倾点允许油的更高收率，但没有由于繁重的脱蜡所引

起的过多收率损失。

本发明的介电流体的优选实施方案 also 具有很高的闪光和燃点,使得根据本发明的介电流体可用作高燃点绝缘介电流体。油馏分对于少量的添加剂,包括倾点下降剂,抗氧化剂,和金属减活剂,是非常敏感的。

根据本发明的介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分。同样地,根据本发明的介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分,后者具有在 100°C 下在约 6 cSt 和约 20 cSt 之间的粘度,大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点,和大于或等于 -14°C 的倾点。在优选实施方案中,油馏分具有大于或等于 1000°C 的 T_{90} 沸点。

根据本发明的介电流体具有大于或等于 25 kV 的介电击穿电压,由 ASTM 877 测量。在优选的实施方案中,根据本发明的介电流体具有大于或等于 30 kV 的介电击穿电压,和更优选大于或等于 40 kV,由 ASTM 877 测量。根据本发明的介电流体显示出优异的介电击穿电压和高闪点和燃点。在优选的实施方案中,根据本发明的介电流体具有 $\geq 310^\circ\text{C}$ 的燃点,更优选 $\geq 325^\circ\text{C}$ 的燃点,和具有 $\geq 280^\circ\text{C}$ 的闪点。

相对于它们的粘度,这些油馏分的高沸点使得它们具有高闪点和高燃点,与具有类似粘度的其它链烷烃油相比。即使本发明的油馏分具有高沸点,它们仍然有足够好的流动性来提供有效的冷却作用。

具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的这些馏分也具有相当宽的沸程分布 (5-95)。具有大于或等于 950°F 的 T_{90} 沸点的馏分的沸程分布 (5-95) 可以是大于约 125°F,在某些实施方案中大于约 150°F,和在一些实施方案中大于约 200°F。

从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括低于 0.30wt% 的芳族烃和 ≥ 10 wt% 具有单环烷烃属官能团的分子和 ≤ 3 wt% 具有多环烷烃属官能团的分子。根据本发明的油馏分包括极低水平的不饱和物质。根据本发明,该介电流体包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分,后者含有较高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子和较低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子和芳族烃。

在优选的实施方案中,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 $>15\text{ wt\%}$ 具有单环烷烃属官能团的分子。在另一个优选实施方案中,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 $\leq 2.5\text{ wt\%}$ 的具有多环烷烃属官能团的分子。在另一个优选实施方案中,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括 ≤ 1.5 重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子。在又一个优选的实施方案中,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分包括大于5, 优选大于15, 和更优选大于50的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数的比率。

高数量的单环烷烃属官能团使得本发明的油馏分具有良好的溶解能力,良好的密封适应性,和与其它油的良好溶混性。极低数量的多环烷烃属官能团使得本发明的油馏分具有优异的氧化稳定性。

用作介电流体的油馏分的倾点是 -14°C 和更高, 优选 -12°C 和更高。具有这些适当低的倾点的油馏分能够大量生产,但没有在为了生产较低粘度和较低倾点的油所需要的繁重的脱蜡中遇到的收率损失。因此,用作介电流体的油馏分能够大量地生产并且以吸引人的价格出售,归因于适当低的倾点。另外,本发明的油馏分很好地响应于添加剂,其中包括倾点下降剂;因此,当需要低得多的倾点时,通过倾点下降剂的使用能够容易地降低油馏分的倾点。

本发明的介电流体可以在新的和现有的电力和分配电气设备如变压器,调节器,电路断路器,开关装置,地下电缆,和附属设备中用作绝缘和冷却介质。它们在功能上与现有的矿物油基的介电流体可混溶并且与现有装置相适应。本发明的这些介电流体能够用于需要高闪点、高燃点、优异的介电击穿电压和良好的添加剂溶解度的应用中。尤其,本发明的介电流体能够用于那些需要高燃点绝缘油的应用中。另外,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分,和因此包含这些馏分的介电流体,显示出优异的抗氧化性和良好的弹性体相容性。

本发明的绝缘介电流体的一个实施方案可以在需要高的燃点和绝缘油的新的和现有的电力和分配电气设备如变压器和开关装置中用作介电和冷却介质。高燃点的绝缘油与普通绝缘油不同在于具有至

少 300 °C 的燃点。这一高燃点性能是为了符合 the National electrical Code(条款 450-23)或其它机构的某些应用要求所需要的。高燃点绝缘油的技术规格的两个例子是 IEEE Std C57.121-1988 和 ASTM D 5222-00。本发明的绝缘介电流体的燃点一般是大于约 250 °C, 优选大于约 300 °C, 更优选大于约 310 °C, 最优选大于约 325 °C。可用作高燃点绝缘油的本发明的绝缘介电流体一般具有在约 300 °C 和约 350 °C 之间的燃点。除具有高燃点之外, 高燃点绝缘油必须还具有至少 275 °C 的闪点。本发明的绝缘介电流体的闪点一般是大于约 150 °C, 优选大于约 280 °C, 更优选大于约 290 °C。

在另一个实施方案中, 本发明的绝缘介电流体可以在地下电缆中用作介电和绝缘流体。在这种情况下除了电绝缘之外, 该绝缘介电流体可以穿透地下电缆的表面以除去任何水分和防止未来的水分进入到电缆中。

用作介电流体的本发明的油馏分含有大于 95 wt% 饱和烃, 根据洗脱柱色谱法, ASTM D 2549-02 测定。烯烃的存在量低于由长时间 C^{13} 核磁共振谱法 (NMR) 可检测的量。优选, 具有芳族官能团的分子的存在量由 HPLC-UV 测定是低于 0.3 重量百分数并且由加以改进以测量低水平芳族烃的 ASTM D 5292-99 得到证实。在优选实施方案中, 具有芳族官能团的分子的存在量低于 0.10 重量百分数, 优选低于 0.05 重量百分数, 更优选低于 0.01 重量百分数。硫的存在量低于 25 ppm, 优选低于 5 ppm, 和更优选低于 1 ppm, 根据 ASTM D 5453-00 由紫外线荧光法测定。

该油馏分不会将任何不希望有的特性, 其中包括例如高挥发性和杂质如杂原子, 引入到介电流体中。

在优选的实施方案中, 根据本发明的油馏分是费-托法衍生的油馏分。费-托衍生的蜡特别地适合于提供具有上述性能的费-托法衍生的油馏分。

由 HPLC-UV 测量芳族烃:

用于测量在油中低水平的具有芳族官能团的分子的方法使用与

联接于 HP Chem-station 的 HP 1050 Diode-Array UV-Vis 检测器联机的 Hewlett Packard 1050 Series Quaternary Gradient High Performance Liquid Chromatography (HPLC) 系统。在高度饱和的油中各芳族烃分类的鉴别是以它们的 UV 谱图和它们的洗脱时间为基础来进行的。用于这一分析中的氨基柱主要以芳族分子的环数目(更正确地说, 双键数)来区别它们。因此, 含有单环芳族烃的分子将首先洗脱, 随后是多环芳族烃, 按照增多双键数目/每分子的顺序。对于具有类似双键特征的芳族烃, 在环上有仅仅烷基取代的那些将比具有环烷烃属取代的那些更快洗脱。

各种油芳族烃从它们的 UV 吸收谱中的不含糊鉴别多少因为以下事实而变复杂: 它们的峰值电子跃迁相对于纯模型化合物类似物全部红位移, 其程度取决于在环体系上烷基和环烷烃属取代的量。这些红移已知是由于在芳族环中 π -电子的烷基离域作用所引起的。因为没有几种未被取代的芳族化合物在油范围内沸腾, 预期到一些程度的红位移, 并且对于所确定的全部主要芳族基团都观察到(红移)。

洗脱用芳族化合物的定量是通过对色谱图进行积分来进行的, 该色谱图是从为了各一般类型的化合物在合适的停留时间窗中为该芳族化合物所优化的波长得到的。各芳族类型的停留时间窗口限度是通过在不同的时间人工评价洗脱用化合物的独立吸收谱并将它们归属于合适的芳族烃类型(以它们相对于模型化合物吸收光谱的定性相似性为基础)来测定的。极少例外, 在高度饱和的 API Group II 和 III 润滑剂基础油中观察到仅仅五种类型的芳族化合物。

HPLC-UV校正:

HPLC-UV 用于确定这些类型的芳族化合物, 甚至在极低的水平。多环芳族烃典型地比单环芳族烃 10 - 200 倍更强烈地吸收。烷基-取代也使吸收影响了约 20%。因此, 重要的是使用 HPLC 来分离和鉴定各种类的芳族烃并知道它们如何高效地吸收。

鉴定五个类型的芳族化合物。在最高度保留的烷基-环烷基-1-环芳族烃和最低度保留的烷基萘之间的小重叠除外, 全部的芳族化合

物类型是基线拆分的。对于在 272nm 下共洗脱 1-环和 2-环芳族烃的积分限度是通过垂线法来得到的。各一般芳族类型的波长依赖性响应因数首先通过以对于取代芳族类似物的最近光谱峰值吸收率为基础，从纯模型化合物混合物创建比尔定律曲线来测定的。

例如，在油中的烷基-环己基苯分子显示出在 272nm 处的清楚的峰吸收率，它对应于未被取代的四氢萘模型化合物在 268nm 处所表现的相同(禁止)过渡。烷基-环烷基-1-环芳族烃在油中的浓度是通过假设在 272nm 处它的摩尔吸光系数响应因数近似等于在 268nm 处四氢萘的摩尔吸光系数(从比尔定律曲线计算)来计算的。芳族烃的重量百分浓度是通过假设各芳族类型的平均分子量近似等于整个油样品的平均分子量来计算的。

这一校准方法进一步通过利用消耗性(exhaustive)的 HPLC 色谱法直接从油中分离 1-环芳族烃来改进。直接用这些芳族烃的校正避免了与模型化合物有关的假设和不确定性。象期望的那样，分离的芳族样品具有比模型化合物更低的响应因数，因为它是更高度取代的。

更具体地说，为了精确地校准 HPLC-UV 方法，取代苯芳族烃通过使用 Waters 半制备性 HPLC 装置从油的本体中分离。10 克样品在正己烷中按 1:1 稀释并注入到氨基-键接的硅石柱，5cm × 22.4mm ID guard, 随后 8-12 微米氨基-键接的硅石颗粒的两个 25cm × 22.4mm ID 柱，由 Rainin Instruments, Emeryville, California 制造，其中正己烷作为移动相，流速 18 ml/min。柱洗脱剂以检测器响应值为基础，从设定在 265nm 和 295nm 的双波长 UV 检测器分级。收集饱和馏分，直至 265nm 吸收率显示了 0.01 吸收率单位的变化为止，这以信号表示单环芳族烃洗脱的起始。收集单环芳烃馏分，直至在 265nm 和 295nm 之间的吸收率比值减少到 2.0 为止，表明两个环芳族烃洗脱的起始。单环芳族烃馏分的提纯和分离是通过将远离“尾部馏分(tailing)”饱和馏分(从过度填充 HPLC 柱所得到的)的单芳族馏分进行再次色层分离来进行的。

这一提纯的芳族“标准物”表明，烷基取代使摩尔吸光系数响应

因数减少了约 20%，相对于未被取代的四氢萘。

芳族烃由 NMR 证实：

具有芳族官能团的分子在提纯的单环芳族标准物中的重量百分数是利用长持续时间碳 13 NMR 分析来证实的。NMR 比 HPLC UV 更容易校正，因为它简单地测量芳族烃碳，这样响应不取决于所要分析的芳族烃的类型。通过得知在高度饱和的油中 95-99% 的芳族烃是单环芳族烃，NMR 结果从 % 芳烃碳换算成 % 芳族分子（与 HPLC-UV 和 D 2007 一致）。

高功率，长持续时间，和良好基线分析是精确地测量芳族烃，一直到 0.2% 芳族分子，所需要的。

更具体地说，为了由 NMR 精确地测量低水平的具有至少一个芳族官能团的全部分子，标准 D 5292-99 方法经过改进可达到 500:1 的最低碳敏感性（由 ASTM 标准操作规程 E 386）。使用在具有 10-12 mm Nalorac 探针的 400 - 500 MHz NMR 上运行的 15-小时持续时间。Acorn PC 积分软件用于形成基线的形状并一致地积分。在实验过程中载波频率变化一次，以避免在将脂肪族峰转移到芳族区域中形成图像时的人为因素。通过在载波谱(carrier spectra)的任一侧上截取谱，分辨率显著地改进。

重量百分数烯烃的测定：

烯烃的重量百分数是按照在下面步骤 A-D 中所述，由质子-NMR (质子 NMR) 测定的：

- a) 制备 5-10 wt% 的试验化合物在氘代氯仿中的溶液。
- b) 获得至少 12 ppm 谱宽的正常质子谱并精确地参考化学位移 (ppm) 轴。所使用的仪器必须具有足够的增益范围以获得信号但没有使接收器/ADC 超负载。当施加 30 度脉冲时，仪器必须具有 65,000 的最小信号数字化动态范围。优选该动态范围是 260,000 或更多。
- c) 测量在 6.0-4.5 ppm (烯烃)；2.2-1.9 ppm (烯丙基)；和 1.9-0.5 ppm (饱和烃) 之间的积分强度
- d) 使用由 ASTM D 2502 或 ASTM D 2503 测定的试验物质的分子

量, 计算下列参数:

- 1) 饱和烃类的平均分子式;
- 2) 烯烃的平均分子式;
- 3) 总积分强度 (= 全部积分强度的总和);
- 4) 积分强度/每样品氢 (= 总积分/在分子式中氢的数量);
- 5) 烯烃双氢的数量 (= 烯烃积分/每个氢的积分);
- 6) 双键的数量 (= 烯烃氢 乘以 在烯烃分子式中的双氢/2); 和
- 7) 由 PROTON NMR = 100 测得的烯烃的 wt% 乘以双键的数量乘以在典型的烯烃分子中的双氢的数量除以在典型的试验物质分子中双氢的数量。

由以上所述的 PROTON NMR 计算程序得到的烯烃重量百分数是步骤 d) 适用, 当烯烃的所得重量百分数是低的, 低于约 15 重量百分数时。烯烃必须是“普通”烯烃; 即有连接于双键碳上的氢的那些烯烃类型的分配混合物, 如: α , 乙叉基, cis, trans, 和三取代的。这些烯烃类型将具有在 1 - 约 2.5 之间的可检测到的烯丙基与烯烃积分比。当这一比率超过约 3 时, 表明存在更高百分数的三或四取代的烯烃, 和必须作不同的假设来计算在样品中双键的数量。

由 FIMS 测得的环烷烃分布:

链烷烃被认为对于氧化是比环烷烃更稳定的, 因此是更令人想望的。单环烷烃被认为对于氧化是比多环烷烃更稳定的。然而, 当具有至少一个环烷烃属官能团的全部分子的重量百分数在油中是极低的时, 添加剂溶解度是低的和弹性体相容性是差的。具有这些性能的油例子是具有低于约 5% 环烷烃的费-托油 (GTL 油)。为了改进在成品中的这些性能, 常常添加昂贵的助溶剂如酯。优选, 从高度链烷烃属性蜡衍生的和用作介电流体的油馏分包括高重量百分数的具有单环烷烃属官能团的分子, 和低重量百分数的具有多环烷烃属官能团的分子, 使得油馏分具有高氧化稳定性, 低挥发性, 与其它油的良好溶混性, 良好添加剂溶解度, 和良好弹性体相容性。

本发明的润滑剂基础油由 FIMS 表征为链烷烃和具有不同数量的

不饱和键的分子。分子在油馏分中的分布是通过场致电离质谱分析法(FIMS)测定的。FIMS谱是在Micromass VG 70VSE质谱仪上获得的。样品借助于固体探测器被引入到分光光度计中,优选通过将少量(约0.1 mg)的需要试验的基础油加入到玻璃毛细管中。毛细管被放置在质谱仪的固体探测器的顶端,探测器以50℃/每分钟的速率从约40℃加热到500℃,在大约 10^{-6} 托的真空下操作。质谱仪(mass spectrometer)以5秒/每十进位(decade)的速度从m/z 40扫描到m/z 1000。获得的质谱共计产生一个“平均”谱。各谱使用PC-MassSpec的软件包进行 ^{13}C 校正。

全部化合物类型的响应因数被假设为1.0,使得从面积百分比测定重量百分数。获得的质谱共计产生一个“平均”谱。FIMS分析的输出额是在试验样品中链烷烃,1-不饱和物,2-不饱和物,3-不饱和物,4-不饱和物,5-不饱和物,和6-不饱和物的平均重量百分数。

具有不同数量的不饱和键的分子可以由环烷烃,烯烃,和芳族烃组成。如果芳族烃以较大的量存在于润滑剂基础油中,它们很可能在FIMS分析中被鉴定为4-不饱和物。当烯烃以较大的量存在于润滑剂基础油中,它们很可能在FIMS分析中被鉴定为1-不饱和物。从FIMS分析中得到的1-不饱和物,2-不饱和物,3-不饱和物,4-不饱和物,5-不饱和物,和6-不饱和物的总和,减去由质子NMR得到的烯烃的重量百分数,和减去由HPLC-UV得到的芳族烃的重量百分数是在本发明的润滑剂基础油中具有环烷烃官能团的分子的总重量百分数。从FIMS分析中得到的2-不饱和物,3-不饱和物,4-不饱和物,5-不饱和物,和6-不饱和物的总和,减去由HPLC-UV得到的芳族烃的重量百分数是在本发明的油中具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数。应该指出,如果没有测量芳族烃含量,它假设低于0.1 wt%并且不包括在具有环烷烃属官能团的分子的总重量百分数的计算中。

在一个实施方案中,从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分具有大于或等于10,优选大于15的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数,以及小于或等于3,优选小于或等于2.5和更优选小于或等于1.5

的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数。优选，从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分也具有大于 5，优选大于 15，更优选大于 50 的具有单环烷烃属官能团的分子的重量百分数与具有多环烷烃属官能团的分子的重量百分数的比率。

用于测量低水平芳族烃的改进 ASTM D 5292-99 和 HPLC-UV 试验方法，和用于表征饱和烃的 FIMS 试验方法已描述在 D.C. Kramer 等人，“Influence of Group II & III Base Oil Composition on VI and Oxidation Stability”，在 1999 年 3 月 16 日休斯敦的 1999 AIChE Spring National Meeting 上发表，它的内容全部被引入在这里供参考。

虽然高度链烷烃属性蜡原料基本上不含烯烃，但是石油加工技术能够引入烯烃，特别在高温下，由于‘裂解’反应。在热或 UV 光的存在下，烯烃能够聚合形成较高分子量的产物，后者能够使油着色或引起沉降。通常，烯烃能够在本发明的方法中通过加氢精制或通过粘土处理被除去。

适合用作介电流体的举例性费-托法油的性能列于实施例中的表 II 中。

本发明的介电流体可以包括两种或多种的具有 $T_{90} \geq 950^{\circ}\text{F}$ 的所需油馏分，以提供具有大于约 25 kV 的介电击穿的介电流体。另外地，本发明的介电流体可以另外包括一种或多种另外的油。包括两种或多种所需油馏分或一种或多种附加油的介电流体将具有大于约 200°F 的沸程分布 (5-95)。本发明的介电流体可以进一步包括一种或多种添加剂。

添加剂

根据本发明的介电流体可以进一步包括一种或多种添加剂。同样地，如这里所述的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分与一种或多种添加剂掺混，提供介电流体。当使用时，一种或多种添加剂以有效量存在。用于介电流体中的添加剂的有效量是赋予所需性能的量。不希望包含超过有效量的那一含量的添加剂。添加剂的有效量是较小的，一

般低于介电流体的 1.5 wt%，优选低于 1.0 wt%，因为本发明的介电流体对于少量的添加剂是非常敏感的。

本发明的介电流体所使用的添加剂包括倾点下降剂，抗氧化剂，和金属减活剂（也已知为金属钝化剂，当它们减活铜时）。不同类型的润滑剂基础油添加剂的综述可以在“Lubricants and Lubrication”，Theo Mang 和 Wilfried Dresel 编，pp. 85-114 中见到。

倾点下降剂通过降低悬浮在油中的蜡在油中形成晶体或固体物的趋势，因此防止流动来降低油的倾点。有用的倾点下降剂的例子是聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸酯；聚丙烯酰胺；卤代链烷烃尾流物和芳族化合物的缩合产物；乙烯基羧酸酯聚合物；以及富马酸二烷基酯，脂肪酸乙烯基酯和烷基乙烯基醚的三元共聚物。倾点下降剂已公开在美国专利 No 4, 880, 553 和 4, 753, 745 中，它们被引入在这里供参考。倾点下降剂的添加量优选是本发明的介电流体的约 0.01 - 约 1.0wt%。

优异的氧化稳定性是介电流体的重要性能。没有足够的氧化稳定性的介电流体在过热的温度和氧气存在下，尤其在小的金属微粒（它作为催化剂）存在下被氧化。随时间推移，油的氧化能够导致形成淤泥和沉积物。在最坏的情况下，在设备中的油道被阻断和设备过热，这进一步加剧了油氧化。油氧化会产生带电荷的副产物，如酸和氢过氧化物，它们倾向于降低介电流体的绝缘性质。归因于具有多环烷烃属官能团的分子的低含量，本发明的介电流体一般没有抗氧化剂的添加下具有优异的氧化稳定性。然而，当需要附加的氧化稳定性时，抗氧化剂可以添加。用于本发明中的抗氧化剂的例子是酚醛树脂，芳香族胺，含有硫和磷的化合物，有机硫化物，有机磷化合物，和它们的混合物。抗氧化剂的添加量优选是本发明的介电流体的约 0.001 - 约 0.3wt%。

与抗氧化剂相结合来钝化铜的金属减活剂显示出强协同效应，因为它们防止铜离子的形成，抑制它们作为助氧化剂的行为。可用于本发明中的金属减活剂包括三唑，苯并三唑，甲苯基三唑，和甲苯基三

唑衍生物。金属减活剂的添加量优选是本发明的介电流体的约 0.005 - 约 0.8wt%。

可用于本发明的介电流体中的添加剂体系的例子已公开在美国专利 No. 6,083,889 中，它被引入这里供参考。

包括从高度链烷烃属性蜡衍生的一种或多种油馏分和一种或多种添加剂的介电流体可以利用本领域中技术人员已知的技术通过掺混从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分和一种或多种添加剂来制备。介电流体组分可以在单个步骤中直接从各个组分(即，费托法衍生的油馏分，倾点下降剂和抗氧化剂)开始，进行掺混来提供介电流体。在另一个实施方案中，从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分和一种添加剂(即，倾点下降剂)最初掺混，所得掺混物与第二种添加剂(即抗氧化剂)掺混。从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分和第一种添加剂的掺混物可以原样被隔离或紧接着添加第二种添加剂。

附加的油

根据本发明的介电流体可以进一步包括典型地用作介电流体的一种或多种其它油。这些其它油可以是费-托法衍生油，矿物油，其它合成油，和它们的混合物。一种以上的油的使用可以允许通过具有更优选性能的第二种油的添加来提升一种油的不太合乎要求的性能。通过掺混来提升的那些性能的例子是粘度，倾点，闪光和燃点，界面张力，和介电击穿电压。

同样地，如这里所述的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分与一种或多种其它油掺混，提供介电流体。当使用第二种油时，根据本发明的介电流体能够包括 5 - 99 wt%从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分和 1 - 95 wt%第二种油。

当使用另一种油，根据本发明的介电流体可以利用本领域中技术人员已知的技术，通过将从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分与一种或多种附加的油和任选的一种或多种添加剂掺混来制备。介电流体组分可以在单个步骤中直接从各个组分掺混来提供介电流体。在备选方案中，从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分和一种添加剂可以最初掺混，

所得掺混物与第二种油混合。从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分 and 第一种添加剂的掺混物可以原样被隔离或紧接着添加第二种油。

所使用的从高度链烷烃属性蜡衍生的油馏分可以在与该介电流体的组分被接收和掺混的地点不同的地点制造。在一个实施方案中，油馏分是在一个地点从费-托法衍生而来，和介电流体是在与最初制造费-托法衍生的油馏分的地点不同的地点进行掺混。此外，介电流体的组分(即，费-托衍生的油馏分，附加的油，和添加剂)可以全部在不同的地点制造。优选，费-托法派生的油馏分是在远地点制造的(即，远离炼油厂或市场的位置，该位置具有比在炼油厂或市场的建筑费更高的建筑费。在数量上，在远地点与炼油厂或市场之间的运输距离是至少 100 英里，优选大于 500 英里，和最优选大于 1000 英里)。

优选，费-托法衍生的油是在第一远地点制造并运输到第二地点。包含在介电流体中的附加油可以在与第一远地点相同的地点或在第三远地点制造。第二地点接收费-托法衍生的油馏分，附加的油，和添加剂。介电流体在该第二地点制造。

实施例

本发明进一步通过非限制性的下列举例说明性的实施例来解释。

使用 Fe 基的费-托合成催化剂和 Co-基的费-托催化剂制备的加氢处理的费-托产物的样品进行分析并测得具有在表 1 中所示的性能。

表 I: 费-托合成过程中得到的蜡

	Fe-基	Co-基
采用GC的N-链烷烃分析	92.15	未测试
Wt%		
氮, wt%	<8	<2
硫, wt%	<2	<2
氧, wt% (中子活化)	0.15	0.08
油含量, D721, wt%	<0.8	未测试
倾点, °C	82	未测试
SIMDIST TBP (wt%), °F		
T _{0.5}	784	414
T ₅	853	565
T ₁₀	875	596
T ₂₀	914	667
T ₃₀	941	710
T ₄₀	968	749
T ₅₀	995	787
T ₆₀	1013	822
T ₇₀	1031	867
T ₈₀	1051	910
T ₉₀	1081	969
T ₉₅	1107	1002
T _{99.5}	1133	1065
Wt% C ₃₀₊	96.9	45.8
Wt% C ₆₀₊	0.55	3.12
C ₆₀₊ /C ₃₀₊	0.01	0.07

费-托合成过程中得到的蜡具有低于 0.18 的有至少 60 个碳原子的化合物与有至少 30 个碳原子的化合物的重量比以及大于约 950°F 的 T₉₀ 沸点。Fe-基的蜡在 Pt/SSZ-32 催化剂或 Pt/SAP0-11 催化剂上加氢异构化, 这些催化剂含有在氧化铝载体上的 0.2 - 0.5 wt% Pt。实验条件是在 670 和 685°F 之间, 1.0 hr⁻¹ LHSV, 1000 psig 反应器压力, 以及在 2 - 7 MSCF/bbl 之间的单流程氢气速率。反应器流出物直接通入到也处于 1000 psig 下的第二反应器中, 后者装有在硅石-矾土加氢精制催化剂上的 Pt/Pd。在该反应器中的条件是 450°F 的温度和 1.0 hr⁻¹ 的 LHSV。

沸点高于 650°F 的产物通过真空蒸馏来分馏, 得到具有不同的粘度等级的油馏分。关于在本发明中可用作油馏分的特定的截馏分的试验数据示于表 II 中。

四个费-托法衍生的油馏分进行试验: FT-6.3, FT-7.5, FT-10, 和 FT-14。关于可用作本发明的介电流体的特定馏分的试验数据示于表 II 中。

表II: 费-托法衍生的油

性能	FT-6.3	FT-7.5	FT-10	FT-14
催化剂类型	SAP0-11	SSZ-32	SAP0-11	SAP0-11
动力学粘度, 40℃, cSt	30.85	37.68	55.93	95
动力学粘度, 100℃, cSt	6.26	7.468	9.83	14.62
粘度指数, D2270	158	170	163	160
倾点, °C, D5950	-12	-9	-12	-1
芳族烃, wt%	未测量	未测量	0.0162	未测量
质子NMR测定的烯烃, wt%	1.1	2.8	0.0	0.7
诺亚克(Noack)挥发性, wt%	<3	<5	<1	<0.5
苯胺点, °C, D611			137	
模拟的TBP (wt%), °F, D6352				
T _{0.5} (初始沸点)	832	701	887	955
T ₅	853	754	911	977
T ₁₀	863	796	921	986
T ₂₀	879	847	936	999
T ₃₀	892	881	948	1009
T ₄₀	904	908	959	1020
T ₅₀	915	933	971	1034
T ₆₀	926	958	985	1047
T ₇₀	938	985	999	1064
T ₈₀	950	1012	1013	1092
T ₉₀	967	1045	1050	1153
T ₉₅	979	1074	1074	1208
T _{99.5} (最终沸点)	1006	1139	1137	1300
沸程分布 (5-95)	126	320	163	231
FIMS 分析, wt%				
链烷烃	76.9	81.4	81.3	76.0
1-不饱和物	22.6	18.6	16.4	22.1
2-不饱和物	0.4	0.0	1.7	1.8
3-不饱和物	0.0	0.0	0.0	0.0
4-不饱和物	0.0	0.0	0.6	0.2
5-不饱和物	0.0	0.0	0.0	0.0
6-不饱和物	0.0	0.0	0.0	0.0
总计	99.9	100.0	100.0	100.1
具有环烷烃属官能团的分子, wt%, 利用FIMS法	21.9	15.8	18.7	23.4
具有多环烷烃属官能团的分子, wt%, 利用FIMS法	0.4	0.0	2.3	2.0

这些油当中的两种, FT-10 和 FT-14 各自与 0.2 wt%的 Viscoplex®系列 1(聚甲基丙烯酸酯)倾点下降剂掺混。另外, 70 wt% FT-14 和 30 wt% FT-10 的混合物与 0.2 wt%的 Viscoplex®系列 1(聚甲基丙烯酸酯)倾点下降剂掺混。这些样品的性能示于表 III 中。

表 III: 介电流体

性能测试	技术标准				GTL 油		
	ASTM D3487	ASTM D5222	IEEE C57. 121	IEC 1099	FT-10	FT-14	70% FT-14 30% FT-10
Wt%倾点下降剂					0.2	0.2	0.2
物理性能							
动力学粘度, 40℃, cSt	≤12.0	≤130	100-130	≤35			
动力学粘度, 100℃, cSt	≤3.0	≤14.0	10-14	*			
倾点, °C, D5950	≤-40	≤21	≤21	≤-45	-24	-18	-21
外观 @ 25℃, 观察	明亮	明亮	*	*	明亮	浑浊	浑浊
闪点, °C, D92	>145	>275	>275	>250			294
燃烧点, °C, D92	*	>300	>300	>300			328
化学性能							
界面张力, 达因/cm	>40	>40	>38-40	*	47.0	35.8	41.1
中和值, mg KOH/g	≤0.03	≤0.03	≤0.03	≤0.03	0.010	0.030	0.024
水含量, ppm, D1533	≤35	≤35	≤25	≤200	23	30	25
介电性能							
介电击穿, kV, D877	>30	>30	>25-30	*	27	46	29
损耗因子, %, D924							
@25℃	≤0.05	≤0.05	≤0.05-0.1	*	0.011	0.003	0.023
@100℃	≤0.30	≤0.30	≤0.30-1.0	≤2.5	0.25	0.26	0.18

* 没有可获得的性能参数

在表 III 中的三个样品所显示出的性能使得它们成为本发明的介电流体的良好非限制性例子。另外, 用 FT-10 和 FT-14 制备的掺混物也具有非常高的闪点和燃点, 使得它成为本发明的介电流体的高燃点的良好例子。这些例子也表明较少量的聚甲基丙烯酸酯倾点下降剂在降低倾点上的有效性。

尽管已经参考特定的实施方案描述了本发明, 但是本申请希望覆盖在不脱离所附权利要求的精神和范围的前提下由本领域中的普通技术人员所作的这些各种变化和替代。