

ÖZET**ELEKTRİKSEL YAĞ FORMÜLASYONU**

Buluş, bir baz yağ ve bir katkı maddesi içeren bir elektriksel yağ formülasyonu ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Bir baz yağ bileşeni ve bir katkı maddesi içeren elektriksel yağ formülasyonu olup, burada;

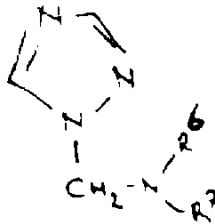
- 5 (i) baz yağ bileşeninin ağırlıkça %80'i, bir Fischer-Tropsch türevli balmumunun hidro-izomerizasyonu ve ardından balmumu giderme ile elde edilen bir parafin baz yağı olmaktadır; parafin baz yağı, ağırlıkça %80 parafinden daha fazla olan bir parafin içeriğine ve ağırlıkça %98'in üzerinde bir doymuş içeriğine sahiptir ve n, n+1, n+2, n+3 ve n+4 karbon atomuna sahip olan bir dizi izo-parafin ihtiva etmektedir ve burada n, 20 ila 35 arasında yer almaktadır; burada parafin baz yağı, 40 °C'de, 15 mm²/s kara arasındaki bir kinematik viskoziteye ve -30 °C'nin altında bir akma noktasına sahiptir; ve
- 10 (ii) bir anti-oksidan katkı maddesi; burada, anti-oksidan katkı maddesi, bir engellenmiş fenolik veya amin anti-oksidandır ve burada, antioksidan katkı maddesinin içeriği, ağırlıkça %2'den az ve 10 mg/kg'dan daha büyüktür;

- 15 burada, baz yağ bileşeni, ISO 2592 ile belirlenen en az 170 °C parlama noktasına sahip olmakta, ve

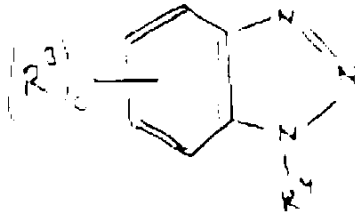
- burada, formülasyon; tetrahidronaftalen, dietilbenzen, diizopropilbenzen ve ticari olarak "Shell Oil 4697" veya "Shellsol A 150" altında ticari olarak elde edilebilen alkilbenzenlerin karışımlarından seçilen bir aromatik bileşikten ağırlıkça %0,05 ila %10 arasındaki bir miktarda içermektedir.
- 20

2. İstem 1'e uygun formülasyon olup, özelliği; bir bakır pasifleyici katkı maddesinin de mevcut olmasıdır.

3. İstem 2'ye uygun formülasyon olup, özelliği; bakır pasifleştiricinin, (II) formülüne göre bir bileşik veya (III) formülü ile temsil edilen isteğe bağlı olarak ikame edilmiş bir benzotriazol bileşiği olmasıdır;
- 25

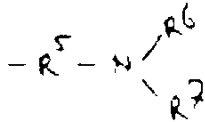


()



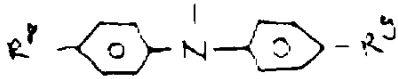
(III)

burada, R₄, hidrojen veya (IV) formülü ile temsil edilen,



(IV)

5 veya (V) formülü ile temsil edilen bir grup olabilmektedir;



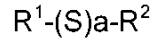
(V)

burada:

c; 0, 1, 2 veya 3'tür;

10 R³, düz veya dallanmış bir C₁₋₄ alkil grubu; R⁵, bir metilen veya etilen grubu; R⁶ ve R⁷, hidrojen veya 1-18 karbon atomlu aynı veya farklı düz veya dallanmış alkil grupları, tercihen 1-12 karbon atomlu dallanmış bir alkil grubu; R⁸ ve R⁹, 3-15 karbon atomlu aynı veya farklı alkil gruplarıdır.

4. İstem 3'e uygun formülasyon olup, özelliği; R³'ün, metil veya etil ve C'nin, 1 veya 2 olmasıdır.
- 15 5. İstemler 1-4'ten herhangi birine uygun formülasyon olup, özelliği; 10 mg/kg'dan daha büyük ve ağırlıkça %0,3 arasında bir di-t-bütillenmiş hidroksotolüen anti-oksidan katkı maddesi mevcut olmasıdır.
6. İstemler 1-5'ten herhangi birine uygun formülasyon olup, özelliği; 1 ila 1000 mg/kg arasında bir sülfür veya fosfor içerikli katkı maddesi ihtiva etmesidir.
- 20 7. İstem 6'ya uygun formülasyon olup, özelliği; kükürt içeren katkı maddesinin şu formül ile temsil edilmesidir;



burada:

a; 2, 3, 4 veya 5 ya da R^1 ve R^2 ; aynı veya farklı olabilmekte ve her biri; 1 ila 22 karbon atomlu düz veya dallanmış alkil grubu, 6-20 karbon atomlu aril grupları, 7-20 karbon atomlu alkilaril grupları veya 7-20 karbon atomlu arilalkil grupları olabilmektedir.

8. İstem 7'ye uygun formülasyon olup, özelliği; organik polisülfid içeriğinin, 50 ila 800 mg/kg arasında olmasıdır.
9. İstemler 1-8'den herhangi birine uygun formülasyon olup, özelliği; formülasyonun, ağırlıkça %4'ün altında bir sülfür içeriğine sahip olmasıdır.
10. İstemler 1-9'dan herhangi birine uygun bir elektriksel yağ formülasyonu hazırlamaya yönelik bir proses olup, özelliği; baz yağ bileşeninin, bir kil işlemine tabi tutulması ve burada, kil işlemi gerçekleştirildikten sonra eğer varsa antioksidan katkı maddesi ve bakır pasifleştirici ilave edilmesidir.
11. İstemler 1-10'dan herhangi birine uygun formülasyonun, bir elektriksel yağ olarak kullanımı.
12. Yılda 10 defadan fazla 0 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta çalıştırılan bir uygulamada İstem 11'e uygun kullanım olup, özelliği; uygulama çalışırken yağın sıcaklığının 0 °C'nin üzerinde olmasıdır.
13. İstemler 11-12'den herhangi birine uygun kullanım olup, özelliği; elektriksel yağın, bir transformatör uygulamasında bir transformatör yağı olarak kullanılmasıdır.

TARİFNAME**ELEKTRİKSEL YAĞ FORMÜLASYONU**Buluşun ilgili olduğu alan

- 5 Buluş, bir baz yağ ve bir katkı maddesi içeren bir elektriksel yağ formülasyonu ile ilgilidir.

Buluşun arka planı

US-A-6790386, bir izo-parafin baz yağı ve katkı maddeleri içeren bir dielektrik akışkanı tarif etmektedir. İzo-parafin baz yağı, bir parafinik vakum stoğunun hidro-işlenmesi, hidro-izomerizasyonu ve hidrojenlenmesi ile hazırlanmaktadır.

- 10 US-A-5912212; hidrokraklı bir parafinik mineral baz yağı, 3-metil-5-yert-bütil-4-hidroksi propiyonik asit esteri, dioktilaminometiltolil-triazol ve dilaüriltiodipropiyonattan oluşan oksidatif kararlı yağlama formülasyonlarını açıklamaktadır. Yağın oksidatif kararlılığı yüksek olmuştur.

- WO-A-02070629, bir Fischer-Tropsch işleminde yapıldığı gibi bir balmumundan izo-parafinik baz yağları yapmak için bir prosesi tarif etmektedir. Bu yayına göre, 100 °C'de 2 ila 9 cSt arasında yer alan bir kinematik viskoziteye sahip olan baz yağlar, elektriksel yağlar veya transformatör yağları gibi formülasyonlarda baz yağ olarak kullanılabilir.

- WO-A-02070629'da tarif edildiği gibi Fischer-Tropsch türevli baz yağın özelliklerine sahip olan bir baz yağ kullanılarak elektriksel yağ formüle etme isteği bulunmaktadır. Temel nedenler; bahsedilen baz yağların mükemmel düşük sıcaklık özelliklerinin yanı sıra, bahsedilen baz yağların mineral ham kaynaklardan hazırlanan benzer yağlara kıyasla daha basit bir işlemlerle imal edilmeleridir.

- Elektriksel yağ formülasyonları, kullanımda uygulanabilir olması için bazı özellikler gerektirmektedirler. Tipik gereksinimler arasında; çamur oluşumunun düşük olması, oksidasyon kararlılığının yüksek olması, soğuk akış özelliklerinin kullanım amacına uygun olması, parlama noktasının kullanım amacına uygun olması ve dielektrik yitim faktörünün yüksek sıcaklıkta uzun süre test edildikten sonra bile düşük kalması yer almaktadır. Özellikle, yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gerektiren ve elektriksel yağ formülasyonunda yükseltilmiş tepe sıcaklığının meydana geldiği uygulamalar için, çok yüksek bir parlama noktası lazım gelmektedir. Aynı zamanda, formülasyon, hala iyi bir düşük sıcaklık performansına sahip olmalıdır.

Başvuru sahipleri ayrıca, bu tür bir sentetik izo-parafin baz yağından başlayan bir elektriksel yağ formülasyonunun formüle edilmesinin, mineral bazlı parafinik bir baz yağdan başlatıldığındakine kıyasla dolambaçsız olmadığını keşfetmiştir. Bu buluşun amacı, kullanımı için yeterli özelliklere sahip olan bir elektriksel yağ formülasyonu sağlamaktır. Bu amaca aşağıdaki yağ

5 formülasyonunda ulaşılmaktadır.

Buluşun özeti

Bir baz yağ bileşeni ve bir katkı maddesi içeren elektriksel yağ formülasyonu olup, burada;

(i) baz yağ bileşeninin ağırlıkça %80'i, bir Fischer-Tropsch türevli balmumunun hidro-izomerizasyonu ve ardından balmumu giderme ile elde edilen bir parafin baz yağı

10 olmaktadır; parafin baz yağı, ağırlıkça %80 parafinden daha fazla olan bir parafin içeriğine ve ağırlıkça %98'in üzerinde bir doymuş içeriğine sahiptir ve n, n+1, n+2, n+3 ve n+4 karbon atomuna sahip olan bir dizi izo-parafin ihtiva etmektedir v burada n, 20 ila 35 arasında yer almaktadır; burada parafin baz yağı, 40 °C'de 1 ila 15 mm²/s arasındaki bir kinematik viskoziteye ve -30 °C'nin altında bir akma noktasına sahiptir; ve

(ii) antioksidanın bir engellenmiş fenolik veya amin anti-oksidan olduğu bir anti-oksidan katkı maddesi ve burada antioksidan katkı maddesinin içeriği, ağırlıkça %2'den az ve 10 mg/kg'dan daha fazla olmaktadır; baz yağ bileşeni, ISO 2592 tarafından belirlendiği gibi en az 170 °C'deki bir parlama noktasına sahip bulunmaktadır ve burada, formülasyon,

15 "Shell Oil 4697" veya "Shellsol A 150" altında ticari olarak elde edilebilenler gibi

20 tetrahidronaftalen, dietilbenzen, diizopropilbenzen ve alkilbenzenlerin karışımlarından seçilen bir aromatik bileşikten ağırlıkça %0,05 ve 10 arasında içermektedir.

Sekillerin kısa açıklaması

Şekil 1 ve 2, örneklerde kullanıldığı gibi iki Fischer-Tropsch türevli baz yağın karbon dağılımını göstermektedir.

Buluşun detaylı açıklaması

Baz yağ bileşeni; ağırlıkça %80 parafinden daha fazla olan bir parafin içeriğine ve ağırlıkça %98'in üzerinde bir doymuş içeriğine sahip olan ve n, n+1, n+2, n+3 ve n+4 karbon atomuna sahip bir dizi izo-parafin ihtiva eden bir parafin baz yağı olup, burada n, 20 ila 35 arasında yer almaktadır. Tercihen, IP386 ile ölçüldüğü üzere baz yağın doymuş içeriği; tercihen ağırlıkça

30 %98'den daha büyük, daha tercihen ağırlıkça %99'dan daha fazla ve daha da tercihen ağırlıkça %99,5'ten daha yüksektir. Ayrıca tercihen, baz yağ; ağırlıkça %0 ila 20 arasında, tercihen ağırlıkça %1 ila 20 aralığında bir naftenik bileşik içeriğine sahiptir. Bu baz yağların, örneğin

- oksidasyon kararlılığını geliştirmeyi amaçlarken yukarıda listelenen katkı maddelerine iyi bir katkı maddesi tepkisine sahip olduğu bulunmuştur. Baz yağ, 40 °C'de 1 ila 15 mm²/s arasında bir kinematik viskoziteye sahip olmaktadır. Baz yağ; uygun bir şekilde, 100 °C'de 2 ila 50 mm²/s arasında, daha çok tercihen 2 ila 25 mm²/s aralığında, en çok tercihen 2 ila 10 mm²/s arasında
- 5 bir kinematik viskoziteye sahip olabilmektedir. Daha tercihen, eğer yağ formülasyonu bir transformatör yağı olarak kullanılırsa, baz yağ; tercihen, 40 °C'de 5 ila 15 mm²/s arasında bir kinematik viskoziteye sahip olacaktır. Eğer elektriksel yağ düşük sıcaklık şalter tesisi yağı olarak kullanılıyorsa, 40 °C'deki baz yağ viskozitesi, tercihen 1 ila 15 arasında ve daha çok tercihen 1 ila 4 mm²/s aralığında yer almaktadır. Baz yağın akma noktası, -30 °C'nin altındadır.
- 10 Baz yağın ASTM D92 ile ölçülen parlama noktası; 170 °C'ye eşit veya daha büyük, tercihen 175 °C'den daha fazla veya daha da tercihen 180 °C'in üzerinde bulunmaktadır. Baz yağın parlama noktası, yağın uygulamasına bağlı olacaktır. Başvuru sahipleri; talep edilen baz yağların parlama noktalarının, belirli bir viskozitedeki mineral yağdan türetilmiş baz yağlara kıyasla avantajlı bir şekilde yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu, izo-parafinik bileşenlerin varlığının
- 15 uçuculuğu arttırması ve dolayısıyla parlama noktasını düşürmesi gerektiği gerçeği göz önüne alındığında şaşırtıcıdır. Özellikle, 250 °C'nin üzerinde bir parlama noktasına ve 6 mm²/s'den daha büyük bir vk100'e sahip baz yağlar, aleve dayanıklı elektriksel yağ formülasyonlarında avantajlı bir şekilde kullanılabilir. Bu buluşa uygun baz yağ bileşeninin nispeten düşük viskozitesinde yüksek parlama noktası, hem düşük sıcaklık performansına hem de gelişmiş bir
- 20 oksidasyon direncine sahip olan elektriksel yağ formülasyonlarının formüle edilmesine izin vermektedir. Bu; yüksek bir genel sıcaklığa maruziyetin gerçekleştiği ve/veya elektriksel yağda yüksek tepe sıcaklıklarının ya da sözüm ona sıcak noktaların bulunduğu ve/veya sıcaklıktaki artışın, nth2e elektriksel yağ formülasyonu içeren bir cihazın boyutu veya ısı değişim kapasitesindeki kısıtlamalar nedeniyle elektriksel yağ tarafından kolayca kabul edilmediği
- 25 uygulamalarda özellikle önemlidir. Bu tür cihazlara veya uygulamalara örnek olarak, küçük yüksek kapasiteli transformatörler veya güvenlik anahtarları verilebilmektedir. Naftenik bileşik içeriği ve izo-parafinlerin böyle bir sürekli dizisinin varlığı, Alan Desorpsiyonu/Alan İyonizasyonu (FD/FI) tekniği ile ölçülebilmektedir. Bu teknikte, yağ numunesi, ilk önce yüksek performanslı bir sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi IP368/01'den faydalanılarak bir polar (aromatik) faza ve bir
- 30 polar olmayan (doymuş) faza ayrılmakta olup, burada yöntemin belirttiği gibi mobil faz olarak heksan yerine pentan kullanılmaktadır.

Doymuşlar ve aromatik fraksiyonlar daha sonra, Alan Desorpsiyonu/Alan İyonizasyonu (FD/FI) ara yüzü ile donatılmış bir Finnigan MAT90 kütle spektrometresi kullanılarak analiz edilmekte

olup, burada FI ("yumuşak" bir iyonizasyon tekniği), hidrokarbon tiplerinin karbon sayısı ve hidrojen eksikliği bakımından belirlenmesi için kullanılmaktadır.

Bileşiklerin kütle spektrometresindeki tip sınıflandırması, oluşan karakteristik iyonlarla belirlenmekte ve normalde "z sayısı" ile sınıflandırılmaktadır. Bu, tüm hidrokarbon türleri için genel formül ile verilmektedir: C_nH_{2n+z} . Doymuş faz, aromatik fazdan ayrı olarak analiz edildiğinden, aynı stokiyometri veya n sayısına sahip farklı izo-parafinlerin içeriğini belirlemek mümkündür. Kütle spektrometresinin sonuçları, her bir hidrokarbon tipinin nispi oranlarını belirlemek üzere ticari yazılım (poly 32; Sierra Analytics LLC, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, California GA95350 ABD'den temin edilebilmektedir) kullanılarak işlenmektedir.

- 10 Yukarıda tarif edildiği gibi sürekli izo-parafinik diziye sahip olan baz yağ, tercihen bir parafinik balmumunun hidro-izomerizasyonu, ardından tercihen çözücü veya katalitik mum giderme gibi bir tür mum giderme ile elde edilmektedir. Balmumu; saflığı ve yüksek parafinik içeriğinin yanı sıra, bu gibi balmumlarının arzu edilen moleküler ağırlık aralığında n, n+1, n+2, n+3 ve n+4 karbon atomuna sahip olan sürekli bir izo-parafin dizisi ihtiva eden bir ürünle sonuçlanmasından dolayı bir Fischer-Tropsch türevli balmumudur. Burada tarif edildiği gibi bir Fischer-Tropsch balmumundan türetilen baz yağlar, bu tarifnamede Fischer-Tropsch türevli baz yağlar olarak anılacaktır.

- Örneğin yukarıda tarif edilen Fischer-Tropsch türevli baz yağını hazırlamak için kullanılabilecek Fischer-Tropsch proseslerinin örnekleri arasında; Sasol'un sözüm ona ticari Çamur Fazı Distilat teknolojisi, Shell Orta Distilat Sentez Prosesi ve "AGC-21" Exxon Mobil prosesi yer almaktadır. Bunlar ve diğer prosesler; örneğin EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9934917 ve WO-A-9920720'de daha ayrıntılı olarak tarif edilmektedir. Tipik olarak, bu Fischer-Tropsch sentezi ürünleri, 1 ila 100 arasında ve hatta 100'den fazla karbon atomuna sahip hidrokarbonları içerecektir. Bu hidrokarbon ürünü; normal parafinler, izo-parafinler, oksijenlenmiş ürünler ve doymamış ürünler içerecektir.

- Baz yağların istenen izo-parafinik ürünlerden biri olması durumunda, nispeten ağır bir Fischer-Tropsch türevli besleme kullanılması avantajlı olabilmektedir. Nispeten ağır Fischer-Tropsch türevli besleme; en az 30 karbon atomuna sahip bileşiklerden ağırlıkça en az %30, tercihen ağırlıkça en az %50 ve daha fazla tercihen ağırlıkça en az %55 ihtiva etmektedir. Ayrıca, Fischer-Tropsch türevli beslemedeki en az 60 veya daha fazla karbon atomuna sahip bileşiklerin ve en az 30 karbon atomuna sahip bileşiklerin ağırlık oranı; tercihen en az 0,2, daha fazla tercihen en az 0,4 ve en çok tercihen en az 0,55'tir. Tercihen Fischer-Tropsch türevli besleme; en az 0,925, tercihen en az 0,935, daha çok tercihen en az 0,945, daha da tercihen

en az 0,955 olan bir ASF-alfa değerine (Anderson-SchulzFlory zincir büyüme faktörü) sahip $C_{20}+$ fraksiyonu içermektedir. Böyle bir Fischer-Tropsch türevli besleme, yukarıda tarif edildiği gibi nispeten ağır bir Fischer-Tropsch ürünü veren herhangi bir prosesle elde edilebilmektedir. Fischer-Tropsch proseslerinin tümü, bu kadar ağır bir ürün vermemektedir. Uygun bir Fischer-Tropsch prosesinin bir örneği, WO-A-9934917'de açıklanmaktadır.

Fischer-Tropsch türevli ürün, hiç veya çok az miktarda kükürt ve azot içeren bileşikler ihtiva edecektir. Bu, neredeyse hiç safsızlık içermeyen sentez gazı kullanan bir Fischer-Tropsch reaksiyonundan türetilen bir ürün için tipiktir. Kükürt ve azot seviyeleri, genel olarak, mevcut durumda sırasıyla kükürt için 5 mg/kg ve azot için 1 mg/kg olan saptama sınırlarının altında olacaktır.

Proses; bir Fischer-Tropsch sentezi, bir hidro-izomerizasyon aşaması ve isteğe bağlı bir akma noktası azaltma aşaması içerecek olup, burada söz konusu hidro-izomerizasyon aşaması ve isteğe bağlı akma noktası azaltma aşaması, şu şekilde gerçekleştirilmektedir:

(a) Fischer-Tropsch ürününün hidro-kraklanması/hidro-izomerizasyonu,

(b) (a) aşamasının ürününün en az bir veya daha fazla distilat yakıt fraksiyonu ve bir baz yağ veya baz yağ ara fraksiyonu halinde ayrılması.

Eğer (b) aşamasında elde edildiği gibi baz yağın viskozitesi ve akma noktası istendiği gibiyse, başka bir işlem gerekli değildir ve yağ, buluşa uygun baz yağ olarak kullanılabilir. Eğer gerekirse, baz yağ ara fraksiyonunun akma noktası, tercih edilen düşük akma noktasına sahip olan bir yağ elde etmek için (b) aşamasında elde edilen yağın çözücü veya tercihen katalitik mum giderme işlemi vasıtasıyla bir (c) aşamasında uygun şekilde daha da indirgenmektedir. Baz yağın istenen viskozitesi, ara baz yağ fraksiyonundan ya da mumu giderilmiş yağdan distilasyon yoluyla istenen viskoziteye karşılık gelen uygun bir kaynama aralığındaki ürünü izole ederek elde edilebilmektedir. Distilasyon, uygun bir şekilde bir vakum distilasyon aşaması olabilir.

(a) aşamasındaki hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon reaksiyonu, tercihen hidrojen ve bir katalizör varlığında gerçekleştirilmekte olup, katalizör, teknikte uzman kişilerce bu reaksiyon için uygun olarak bilinenlerden ve bazıları daha ayrıntılı olarak aşağıda tarif edileceklerden seçilebilmektedir. Katalizör; prensipte, parafinik molekülleri izomerleştirme için uygun olarak teknikte bilinen herhangi bir katalizör olabilir. Genel olarak, uygun hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörleri; amorf silika-alümina (ASA), alümina, florürlü alümina, moleküler elekler (zeolitler) veya bunların ikisinin veya daha fazlasının karışımları gibi bir refrakter oksit taşıyıcı üzerinde desteklenen bir hidrojenleme bileşeni içerenlerdir. Bu buluşa uygun olarak

hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon aşamasında uygulanacak tercih edilen bir katalizör tipi, hidrojenleme bileşeni olarak platin ve/veya paladyum içeren hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörleridir. Çokça tercih edilen bir hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörü, bir amorf silika-alümina (ASA) taşıyıcı üzerinde desteklenen platin ve paladyum içermektedir. Platin ve/veya paladyum; element olarak hesaplandığı ve toplam taşıyıcı ağırlığına dayandığı şekliyle, uygun olarak ağırlıkça %0,1 ila 5,0 aralığında, daha uygun olarak ağırlıkça %0,2 ila 2,0 arasındaki bir miktarda mevcut bulunmaktadır. Eğer her ikisi de mevcutsa, platinin paladyuma ağırlık oranı, geniş sınırlar içinde değişebilmekte, ancak uygun olarak 0,05 ila 10 arasında, daha uygun bir şekilde 0,1 ila 5 aralığında yer almaktadır. ASA katalizörleri üzerindeki uygun soy metal örnekleri, misal olarak WO-A-9410264 ve EP-A-0582347'de açıklanmaktadır. Bir florürlü alümina taşıyıcı üzerindeki platin gibi diğer uygun soy metal bazlı katalizörler, örneğin US-A-5059299 ve WO-A-9220759'da açıklanmaktadır.

İkinci tip bir uygun hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörü; hidrojenleme bileşeni olarak en az bir Grup VIB metali, tercihen tungsten ve/veya molibden ve en az bir soy olmayan Grup VIII metali, tercihen nikel ve/veya kobalt içerenlerdir. Her iki metal de oksitler, sülfidler veya bunların bir kombinasyonu olarak bulunabilmektedir. Grup VIB metali; element olarak hesaplandığı ve toplam taşıyıcı ağırlığına dayandığı şekliyle, uygun olarak ağırlıkça %1 ila 35 aralığında, daha uygun olarak ağırlıkça %5 ila 30 arasındaki bir miktarda mevcut bulunmaktadır. Soy olmayan Grup VIII metali; element olarak hesaplandığı ve toplam taşıyıcı ağırlığına dayandığı şekliyle, uygun olarak ağırlıkça %1 ila 25 arasında, tercihen ağırlıkça %2 ila 15 aralığındaki bir miktarda bulunmaktadır. Özellikle uygun bulunan bu tip bir hidro-dönüşüm katalizörü, florürlü alümina üzerinde desteklenen nikel ve tungsten içeren bir katalizördür.

Yukarıdaki soy olmayan metal bazlı katalizörler, tercihen kükürtlü formlarda kullanılmaktadır. Kullanım sırasında katalizörün kükürtlü formunu korumak için beslemede bir miktar kükürdün bulunması gerekmektedir. Beslemede tercihen en az 10 mg/kg ve daha çok tercihen 50 ila 150 mg/kg arasında kükürt bulunmaktadır.

Kükürtlü olmayan bir formda kullanılabilen tercih edilen bir katalizör; asidik bir destek üzerinde desteklenen örneğin bakır gibi bir Grup IB metali ile birlikte örneğin demir, nikel gibi bir soy olmayan Grup VIII metali içermektedir. Parafinlerin metana hidrojenolizini bastırmak için tercihen bakır mevcut bulunmaktadır. Katalizör; su emilimi ile belirlendiği şekliyle tercihen 0,35 ila 1,10 ml/g aralığındaki bir gözenek hacmine, BET azot adsorpsiyonu ile belirlendiği şekliyle tercihen 200-500 m²/g arasında bir yüzey alanına ve 0,4-1,0 g/ml aralığında bir kütle yoğunluğuna sahiptir. Katalizör desteği, tercihli olarak; alüminanın ağırlıkça %5 ila 96, tercihen ağırlıkça %20 ila 85 gibi geniş bir aralıkta mevcut olabileceği bir amorf silika-alüminadan

meydana getirilmektedir. SiO_2 şeklindeki silika içeriği, tercihen ağırlıkça %15 ila 80 arasındadır. Aynı zamanda, destek; küçük miktarlarda, örneğin ağırlıkça %20 ila 30 arasındaki bir miktarda, bir bağlayıcı, örneğin alümina, silika, Grup IVA metal oksitleri ve çeşitli kil, magnezya ve benzerlerini, tercihen de alümina veya silika içerebilmektedir.

- 5 Amorf silika-alümina mikro kürelerinin hazırlanması; Ryland, Lloyd B., Tamele, M.W. ve Wilson, J.N. tarafından Cracking Catalysts, Catalysis: volume VII'de (Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, ss. 5-9) tarif edilmiştir.

- 10 Katalizör, metallerin çözeltilerden destek üzerine birlikte emdirilmesi, 100-150 °C'de kurutulması ve havada 200-550 °C'de kalsine edilmesiyle hazırlanmaktadır. Grup VIII metali; ağırlıkça yaklaşık %15 veya daha az, tercihen ağırlıkça %1-12 aralığındaki bir miktarda bulunurken, Grup IB metali; genellikle daha düşük miktarlarda, örneğin Grup VIII metale göre ağırlıkça 1:2 ila 1:20 aralığındaki oranlarda bulunmaktadır.

Tipik bir katalizör, aşağıda gösterilmektedir:

Ni, ağı%	2,5 - 3,5
Cu, ağı%	0,25 - 0,35
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ağı%	65 - 75
Al_2O_3 (bağlayıcı), ağı%	25 - 30
Yüzey Alanı	290-325 m^2/g
Gözenek Hacmi (Hg)	0,35 - 0,45 ml/g
Kütle Yoğunluğu	0,58 - 0,68 g/ml

- 15 Bir başka uygun hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörü sınıfı; uygun bir şekilde hidrojenleme bileşeni olarak en az bir Grup VIII metal bileşeni, tercihen Pt ve/veya Pd içeren moleküler elek tipi malzemelere dayananlardır. Bu durumda, uygun zeolitik ve diğer alüminosilikat malzemeler arasında; Zeolit beta, Zeolit Y, Ultra Kararlı Y, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, ferrierit, mordenit ve SAPO-11 ile SAPO-31
- 20 gibi silika-alüminofosfatlar bulunmaktadır. Uygun hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon katalizörlerinin örnekleri, örneğin WO-A-9201657'de açıklanmaktadır. Bu katalizörlerin kombinasyonları da mümkündür. Çok uygun hidro-dönüşüm/hidro-izomerizasyon prosesleri; bir zeolit beta veya ZSM-48 bazlı bir katalizörün kullanıldığı bir birinci aşamayı ve bir ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, ferrierit, mordenit bazlı katalizörün
- 25 kullanıldığı bir ikinci aşamayı içerenlerdir. İkinci gruptan ZSM-23, ZSM-22 ve ZSM-48 tercih edilmektedir. Bu tür proseslerin örnekleri; platin ve zeolit beta içeren bir birinci aşama

katalizörünü ve platin ile ZSM-48 içeren bir ikinci aşama katalizörünü ihtiva eden bir prosesi açıklayan US-A-20040065581'de tarif edilmektedir.

Fischer-Tropsch ürününün ilk önce yukarıda anlatıldığı gibi bir silika-alümina taşıyıcı içeren amorf katalizörü kullanılan bir birinci hidro-izomerizasyon aşamasına, ardından moleküler elek içeren katalizörün kullanıldığı bir ikinci hidro-izomerizasyon aşamasına tabi tutulduğu kombinasyonlar da mevcut buluşta kullanılacak baz yağı hazırlamak üzere tercih edilen bir proses olarak tanımlanmıştır. Daha tercihen, birinci ve ikinci hidro-izomerizasyon aşamaları, seri bir akışta gerçekleştirilmektedir. En çok tercihen, iki aşama, yukarıdaki amorf ve/veya kristalin katalizörden yataklar ihtiva eden tek bir reaktörde gerçekleştirilmektedir.

- 5 (a) aşamasında, besleme, yüksek sıcaklık ve basınçta katalizör varlığında hidrojen ile temas ettirilmektedir. Sıcaklıklar, tipik olarak 175 ila 380 °C arasında, tercihen 250 °C'den yüksek ve daha çok tercihen 300 ila 370 °C aralığında olacaktır.

Basınç, tipik olarak, 10 ila 250 bar arasında ve tercihen 20 ila 80 bar aralığında olacaktır. Hidrojen; 100 ila 10000 NI//saat aralığında, tercihen 500 ila 5000 NI//saat arasında bir gaz halinde saatlik uzay hızında (GHSV) temin edilebilmektedir. Hidrokarbon beslemesi; 0,1 ila 5 kg//saat, tercihen 0,5 kg//saatin üzerinde ve daha tercihen 2 kg//saatin altında bir ağırlık halinde uzay hızında sağlanabilmektedir. Hidrojenin hidrokarbon beslemesine oranı, 100 ila 5000 NI/kg arasında değişebilmekte ve tercihen 250 ila 2500 NI/kg aralığında olmaktadır.

Her bir geçişte 370 °C'nin altında kaynayan bir fraksiyona tepkime veren 370 °C'nin üzerinde kaynayan beslemenin ağırlık yüzdesi olarak tanımlanan (a) aşamasındaki dönüşüm; ağırlıkça en az %20, tercihen ağırlıkça en az %25, ancak tercihen ağırlıkça en fazla %80, daha tercihen ağırlıkça en fazla %65'tir. Yukarıdaki tanımda kullanılan besleme, (a) aşamasına beslenen toplam hidrokarbon beslemesi, dolayısıyla (b) aşamasında elde edilebilecek yüksek kaynama dereceli herhangi bir fraksiyonun isteğe bağlı herhangi bir geri dönüşümüdür.

- 25 (b) aşamasında, (a) aşamasının ürünü tercihen, bir veya daha fazla distilat yakıt fraksiyonuna ve istenen viskozite özelliklerine sahip bir baz yağı veya baz yağı öncü fraksiyonuna ayrılmaktadır. Eğer akma noktası arzu edilen akma noktası aralığında değilse, baz yağı, bir mum giderme aşaması (c) ile, tercihen de katalitik mum giderme vasıtasıyla daha da indirgenmektedir. Böyle bir yapılanmada, (a) aşamasının ürününün daha geniş bir kaynama fraksiyonunu mumdan arıtmak için diğer bir avantaj olabilmektedir. Ardından, istenen viskoziteye sahip baz yağ ve yağlar, avantajlı bir şekilde damıtma yoluyla elde edilen mumu giderilmiş üründen izole edilebilmektedir. Mum giderme işlemi, tercihen, örneğin buraya referans olarak dahil edilen bir yayın olan WO-A-02070629'da tarif edildiği gibi katalitik mum
- 30

giderme işlemi ile gerçekleştirilmektedir. (c) mum giderme aşamasına olan beslemenin nihai kaynama noktası, (a) aşamasının ürününün nihai kaynama noktası veya istenirse daha düşüğü olabilmektedir.

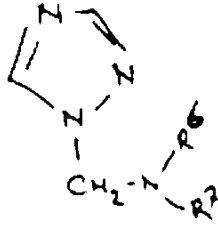
Yağ formülasyonunun katkı maddesi bileşeni (ii), bir anti-oksidan katkı maddesi ihtiva etmektedir. Özellikle yukarıda tarif edilen baz yağ ve anti-oksidan katkı maddesinin kombinasyonunun, IEC 61125 C Oksidasyon testinde test edildiği şekliyle yağın toplam asitlik değerlerini önemli ölçüde geliştirdiği bulunmuştur. Baz yağ, tek katkı maddesi olarak anti-oksidan ile birlikte veya aşağıda tarif edildiği gibi diğer katkı maddeleri ile birlikte kullanılabilir. Anti-oksidan; bir engellenmiş fenolik veya amin antioksidan, örneğin naftoller, sterik olarak engellenmiş monohidrik, dihidrik ve trihidrik fenoller, sterik olarak engellenmiş dinükleer, trinükleer ve polinükleer fenoller, alkillenmiş veya stirenlenmiş difenilaminler veya iyonol türevli engellenmiş fenollerdir. Özellikle ilgi uyandıran steril olarak engellenmiş fenolik antioksidanlar, aşağıdakilerden oluşan gruptan seçilmektedir: 2,6-ditert-bütülfenol (IRGANOX TM L 140, CIBA), di-tert-bütillenmiş hidroksitolüen (BHT), metilen-4,4'-bis- (2,6-tert-bütülfenol), 2,2'-metilen bis- (4,6-di-tert-bütülfenol), 1,6-heksametilen-bis- (3,5-di-tert-bütül-hidroksihiidrosinamat) (IRGANOX TM L109, CIBA), ((3,5-bis (1,1-dimetiletıl)-4-hidroksifenil) metil) tiyo) asetik asit, C10-C14 izoalkil esterler (IRGANOX TM L118, CIBA), 3,5-di-tert-bütıl-4-hidroksihiidrosinamik asit, C7-C9 alkil esterler (IRGANOX TM L135, CIBA,) tetrakis-(3-(3,5-di-tert-bütıl-4-hidroksifenil)-propiyoniloksimetil)metan (IRGANOX TM 1010, CIBA)), tiodietilen bis(3,5-di-tert-bütıl-4-hidroksihiidrosinamat (IRGANOX TM 1035, CIBA), oktadesil 3,5-di-tert-bütıl-4-hidroksihiidrosinamat (IRGANOX TM 1076, CIBA) ve 2, 5-di-tert-bütılhidrokinon. Bu ürünler bilinmekte ve ticari olarak temin edilebilmektedir. En özel ilgiyi uyandıran, 3,5-di-tert-bütıl-4-hidroksihiidrosinamik asit-C7-C9-alkil esterdir.

Amin antioksidanlarının örnekleri; aromatik amin anti-oksidanlar, örnek olarak da N,N'-Di-izopropil-p-fenilendiamin, N,N'-di-sek-bütıl-p-fenilendiamin, N,N'-bis(1,4-dimetıl-pentıl) -p-fenilendiamin, N,N'-bis (1-etıl3-metıl-pentıl) -p-fenilen-diamin, N,N'-bis(1-metıl-heptıl) -p-fenilendiamin, N,N'-disikloheksil-p-fenilendiamin, N,N'-difenil-p-fenilendiamin, N,N'-di(naftıl-2-) -p-fenilendiamin, N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1,3-dimetılbütil)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N-(1-metılheptıl)-N'-fenil-p-fenilendiamin, N'-sikloheksil-N'-fenil-p- fenilendiamin, 4-(p-tolüen-sülfoamido)difenilamin, N,N'-dimetıl-N,N'-disek-bütıl-p-fenilendiamin, difenilamin, N-alilidifenilamin, 4-izopropoksi-difenilamin, N-fenil-1 -naftilamin, N-fenil-2-naftilamin, oktilenmiş difenilamin, örn. p,p'-di-tert-oktildifenilamin, 4-n-bütılaminofenol, 4-bütirilaminofenol, 4-nonanolaminofenol, 4-dodekanolaminofenol, 4-oktadekanolaminofenol, di(4-metoksifenil)amin, 2,6-di-tert-bütıl-4-dimetılamino-metılfenol, 2,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-diaminodifenilmetan,

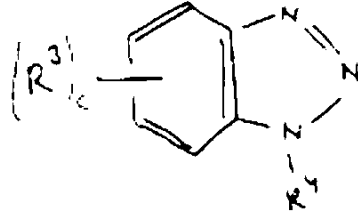
N,N,N',N'-tetrametil-4,4' -diaminodifenilmetan, 1,2-di(fenilamino)etan, 1,2-di[(2-metilfenil)amino] etan, 1,3-di(fenilamino) -propan, (o-tolil) biguanid, di[4-(1',3'-dimetil-bütil)fenil] amin, tert-oktilenmiş N-fenil-1-naftilamin, mono- ve dialkilenmiş tert-bütil-/tert-oktidifenilaminlerin karışımı, 2,3-dihidro-3,3 -dimetil-4H-1,4-benzotiyazin, fenotiyazin, N-allilfenotiyazin, tert-oktilenmiş fenotiyazin, 3,7-di-tert-oktil-fenotiyazin. Aynı zamanda, olası amin antioksidanlar, yayınları buraya referans olarak dahil edilen EP-A-1054052'deki VIII ve IX formüllerine uygun olanlar ve US-A-4,824,601'de ayrıca açıklanan bileşiklerdir.

Anti oksidan katkı maddesinin içeriği, ağırlıkça %2'den az ve daha çok tercihen ağırlıkça %1'den azdır. İçerik, yağ formülasyonunun bir elektriksel yağ olarak kullanıldığı zamanlar gibi bazı uygulamalarda ağırlıkça %0,6'dan düşüktür. Antioksidan içeriği, tercihen 10 mg/kg'dan daha büyüktür. Eğer anti-oksidan tek katkı maddesi olarak mevcutsa veya en azından kükürt veya fosfor içeren bileşik yokluğunda veya bu tür P- veya S- bileşiği yokluğunda ve bakır pasifleştirici yokluğunda bulunuyorsa, anti- oksidan içeriği, tercihen ağırlıkça %0,01 ila 0,4 aralığında, daha tercihen ağırlıkça %0,04 ila 0,3 arasında yer almaktadır. Yine daha tercihen, buluşa uygun olarak elektriksel yağ formülasyonunda 10 mg/kg ve ağırlıkça %0,3 arasında bir di-t-bütillenmiş hidroksotolüen anti-oksidan katkı maddesi mevcuttur.

Yağ formülasyonu, tercihen, bazen elektrostatik boşalma bastırıcı veya metal deaktivatör olarak da adlandırılan bir bakır pasifleştirici de içermektedir. Olası bakır pasifleştirici katkı maddelerinin örnekleri aralarında; N-salisilidenetilamin, N,N'-di salisiden-etildiamin, trietilendiamin, etilendiammin-tetraasetik asit, fosforik asit, sitrik asit ve glukonik asit bulunmaktadır. Daha tercih edilenler; lesitin, tiyadiazol, imidazol ve pirazol ve bunların türevleridir. Daha da çok tercih edilenler; çinko dialkilditiyofosfatlar, dialkilditiyokarbamatlar ve benzotriazoller ve bunların tetrahidro-türevleridir. En çok tercih edilenler; (II) formülüne uygun bileşikler veya hatta daha çok tercih edilenler; (III) formülü ile temsil edilen isteğe bağlı olarak ikame edilmiş benzotriazol bileşiğidir:

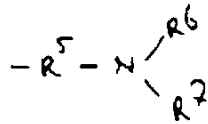


(II)



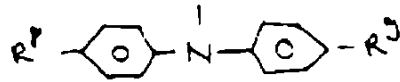
(III)

burada, R4, hidrojen veya (IV) formülü ile temsil edilen,



(IV)

5 veya (V) formülü ile temsil edilen bir grup olabilmektedir;



(V)

burada:

c; 0, 1, 2 veya 3'tür;

R³, düz veya dallanmış bir C₁₋₄ alkil grubudur.

- 10 Tercihen R³, metil veya etildir ve C, 1 veya 2'dir. R⁵, bir metilen veya etilen grubudur. Daha tercihen, R⁶ ve R⁷; hidrojen veya 1-18 karbon atomlu aynı veya farklı düz veya dallanmış alkil grupları, tercihen 1-12 karbon atomlu dallanmış bir alkil grubudur, R⁸ ve R⁹; 3-15 karbon atomlu, tercihen 4-9 karbon atomlu aynı veya farklı alkil gruplarıdır.

- Tercih edilen bileşikler; 1-[bis(2-etilheksil)amino-metil]benzotriazol, metilbenzotriazol, dimetilbenzotriazol, etilbenzotriazol, etilmetil-benzotriazol, dietilbenzotriazol ve bunların karışımlarıdır.
- 15 Yukarıda tarif edildiği gibi bakır pasifleştirici katkı maddelerinin örnekleri; yayınları buraya

referans olarak dahil edilen US-A-5912212, EP-A-1054052 ve US-A-2002/0109127'de açıklanmaktadır. . Bu benzotriazol bileşikleri, tercih edilmektedir çünkü yağ formülasyonu bir elektriksel yağ olarak kullanıldığında faydalı olan bir elektrostatik boşalma bastırıcı olarak da işlev görmektedirler. Yukarıda açıklananlar gibi bakır pasifleştirici katkı maddeleri; CIBA Ltd

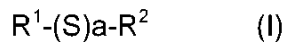
5 Basel Switzerland firmasından IRGAMET 39, IRGAMET30 ve IRGAMET 38S ürün isimleri altında, ayrıca CIBA tarafından Reomet ticari ismi altında ticari olarak temin edilebilmektedir.

Yukarıdaki bakır pasifleştiricinin yağ formülasyonundaki içeriği, tercihen 1 mg/kg'dan fazla ve daha çok tercihen 5 mg/kg'ın üzerindedir. Pratik bir üst limit, yağ formülasyonunun spesifik uygulamasına bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin, elektriksel yağ olarak kullanılmak üzere

10 yağın geliştirilmiş dielektrik boşalma eğilimleri istendiğinde, bakır pasifleştirici katkı maddesinin yüksek bir konsantrasyonunun eklenmesi arzu edilebilmektedir. Bu konsantrasyon, ağırlıkça %3'e kadar olabilmektedir. Bununla birlikte, başvuru sahipleri; buluşun avantajlarının, 1000 mg/kgw'nin altındaki ve daha da tercihen 300 mg/kg'ın altındaki, daha da tercihen 50 mg/kg'ın altındaki konsantrasyonlarda elde edilebileceğini bulmuştur.

15 1 ila 1000 mg/kg arasında bir miktarda kükürt veya fosfor içeren katkı maddesinin aynı zamanda katkı maddesi bileşeninin (ii) bir parçası olduğu durumda, istenen özelliklerin daha da arttığı bulunmuştur. Tercih edilen kükürt ve fosfor içeren bileşikler; sülfidler, fosfitler, ditiyofosfatlar ve ditiyokarbamatlardır. Tercihen bir organik polisülfid bileşiği kullanılmaktadır. Burada polisülfid ile; organik bileşiğin, iki sülfid atomunun doğrudan bağlandığı en az bir grup

20 içerdiği kastedilmektedir. Tercih edilen bir polisülfid bileşiği, bir disülfid bileşiğidir. Tercih edilen polisülfid bileşikleri, (I) formülü ile temsil edilmektedir:



burada:

a; 2, 3, 4 veya 5'tir;

25 R^1 ve R^2 ; aynı veya farklı olabilmekte ve her biri; 1 ila 22 karbon atomlu düz veya dallanmış alkil grubu, 6-20 karbon atomlu aril grupları, 7-20 karbon atomlu alkilaril grupları veya 7-20 karbon atomlu arilalkil grupları olabilmektedir. Arilalkil grupları tercih edilmekte, isteğe bağlı olarak ikame edilmiş benzil grupları daha çok tercih edilmektedir. Daha çok tercihen, R^1 ve R^2 , bir benzil grubundan ya da düz veya dallanmış bir dodesil grubundan

30 bağımsız olarak seçilmektedir. Olası kükürt ve fosfor içeren bileşiklerin ve burada sözü edilen tercih edilen bileşiklerin örnekleri, yukarıda belirtilen ve yayını buraya referans olarak dahil edilen US-A-5912212'de (b) bileşeni olarak tanımlanmaktadır. Uygun disülfid

- bileşiklerinin bir örneği; dibenzildisülfid, ditertdodesildisülfid ve didodesildisülfittir. Buluşa göre olan elektriksel yağ formülasyonu, ağırlıkça %4'ün altında bir kükürt içeriğine sahiptir. Yağ formülasyonundaki organik kükürt veya fosfor katkı maddesinin içeriği; formülasyonun tercihen ağırlıkça %0,1'inden daha düşük, daha tercihen 800 mg/kg'dan daha az ve daha da tercihen 400 mg/kg'dan daha düşüktür. Alt sınır; tercihen 1 mg/kg, daha çok tercihen 10 mg/kg, en çok tercih edildiği durumda 50 mg/kg'dır. Yağ formülasyonu; baz yağ olarak sadece yukarıda tarif edildiği gibi baz yağı veya alternatif olarak başka bir baz yağ ile kombinasyonu içerebilmektedir. İlave baz yağ; uygun olarak bir şekilde toplam elektriksel yağ formülasyonunun ağırlıkça %20'sinden daha azını, daha tercihen ağırlıkça %10'undan daha azını oluşturacaktır. Bu tür baz yağların örnekleri; mineral bazlı parafinik ve naftenik tip baz yağlar ve sentetik baz yağlar, örneğin esterler, poli alfa olefinler, poli alkilen glikoller ve benzerleridir. Esterler, yağ formülasyonunun biyobozunurluğunu geliştirmek için faydalıdır. Başvuru sahipleri; 100 °C'de 1 ila 3 mm²/s arasında bir kinematik viskoziteye sahip düşük viskoziteli baz yağ için, yağın biyobozunurluğunun ISO 14593'e göre kolayca biyolojik olarak çözünebilir nitelikte olduğunu bulmuşlardır. Fischer-Tropsch türevli baz yağların, örneğin EPA-876446'da tarif edildiği gibi biyobozunur özelliklere sahip olabileceği bilinmektedir. Bununla birlikte, söz konusu yayında biyobozunurluk, CEC-L-33-T-82 testi kullanılarak ölçülmüştür. Başvuru sahipleri; bir Fischer-Tropsch ürününden türetilen ve EP-A-876446'da açıklanan baz yağ özelliklerine sahip olan baz yağların, ISO 14593'te belirtilen daha doğru test yöntemine göre her zaman kolayca biyobozunur olmadığını bulmuşlardır. CEC-L-32-T-82 testinin ve bu testin CEC L-33-A-93 olarak bilinen daha yeni sürümünün, ISO 14593 ile ölçülen nihai biyobozunurluk ile karşılaştırıldığında biyobozunurluğu fazla değerlendirebileceği yaygın olarak bilinmektedir.
- İlave ester baz yağının içeriği, tercihen ağırlıkça %1 ila 30 arasında, daha çok tercihen ağırlıkça %5 ila 25 aralığında olmaktadır. Uygun ester bileşikleri; bir alifatik mono, di ve/veya poli karboksilik asidin esterifikasyon koşulları altında izo-tridesil alkol ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen ester bileşikleridir. Adı geçen ester bileşiklerinin örnekleri; 2-etilheksan-1,6 dioik asit, dodekan-1,12-dioik asit ve oktan-1,8-dioik asidin izotridesil esteridir. Tercihen, ester bileşiği; pentaeritritolün (= PET) dallanmış veya doğrusal yağ asitleri, tercihen C6-C10 asitleri ile esterleştirilmesiyle meydana getirilen sözüm ona pentaeritritol tetra yağ asidi esteridir (PET esteri). Ester, bir safsızlık olarak alkol bileşeni şeklinde di-PET içerebilmektedir.

Fischer-Tropsch türevli baz yağın büyük ölçüde tek baz yağ bileşeni olarak kullanılması özellikle avantajlıdır. Burada "büyük ölçüde" ile, yağ formülasyonundaki baz yağ bileşenin ağırlıkça

%70'ten fazlasının, daha fazla tercihen ağırlıkça %90'dan fazlasının ve en çok tercihen ağırlıkça %100'ünün yukarıda ayrıntılı olarak tarif edildiği gibi bir Fischer-Tropsch türevli baz yağ olduğu kastedilmektedir.

Yağ formülasyonu, tercihen ağırlıkça %0,5'in altında ve daha da tercihen ağırlıkça %0,15'in altında bir kükürt içeriğine sahiptir. Yağ formülasyonundaki kükürdün çoğunluğunun kaynağı, herhangi bir ilave mineral bazlı baz yağ bileşeninde bulunan kükürt ve buluşa uygun yağ formülasyonunda bulunabilecek isteğe bağlı kükürt içeren katkı maddeleri olacaktır.

(ii) bileşeni için yukarıda tarif edilen katkı maddesine ek olarak, ilave katkı maddeleri de bulunabilmektedir. Katkı maddelerinin türü, özel uygulamaya bağlı olacaktır. Sınırlayıcı olma amacı olmadan, muhtemel katkı maddelerinin örnekleri arasında; dispersanlar, deterjanlar, viskozite modifiye edici polimerler, hidrokarbon veya oksijenli hidrokarbon tipi akma noktası bastırıcılar, emülsiyonlaştırıcılar, emülsiyon kırıcılar, kirlenme önleyici katkı maddeleri ve sürtünme modifiye ediciler bulunmaktadır. Bu tür katkı maddelerinin spesifik örnekleri; örneğin Kirk-Othmer Kimyasal Teknoloji Ansiklopedisi, üçüncü baskı, cilt 14, sayfa 477-526'da açıklanmaktadır. Uygun olarak, dispersan, külsüz bir disperdandır, örneğin polibütillen süksinimid poliaminler veya Mannik baz tipi dispersanlardır. Uygun olarak, deterjan; yukarıdaki General Textboo'ta tarif edildiği gibi fosfonat, sülfonat, fenolat veya salisilat tipleri gibi bir aşırı bazlı metalik deterjandır. Uygun olarak, viskozite modifiye edici; bir viskozite modifiye edici polimer, örneğin poliizobütillenler, olefin kopolimerleri, polimetakrilatlar ve polialkilstirenler ve hidrojenlenmiş poliizopren yıldız polimeridir (Shellvis). Uygun köpük önleyici maddelerin örnekleri; polidimetilsiloksanlar ve polietilen glikol eterler ve esterlerdir.

Yağ formülasyonunun gazlanma eğilimini arttırmak üzere ağırlıkça %0,05 ila %10 arasında, tercihen ağırlıkça %0,1 ila %5 aralığında bir aromatik bileşik eklenmektedir. Aromatik bileşikler; örneğin tetrahidronaftalen, dietilbenzen, diizopropilbenzen, her ikisi de Shell Deutschland GmbH'den temin edilebilen "Shell" ürünleri olan "Shell Oil 4697" veya "Shellsol A 150" altında ticari olarak elde edilebilen alkilbenzenlerin bir karışımı bulunmaktadır.

Yağ formülasyonu, tercihen ilave bir kil işlemine tabi tutulmaktadır.

Dolayısıyla mevcut buluş ayrıca; Fischer Tropsch sentez ürünlerinden türetilmiş bir baz yağ bileşeni ve bir katkı maddesi içeren bir elektriksel yağ bileşimi ile ilgili olup, burada, (i) baz yağ bileşeninin ağırlıkça en az %80'i, ağırlıkça %80 parafinden daha fazla olan bir parafin içeriğine ve ağırlıkça %98'in üzerinde bir doymuş içeriğine sahip olan ve n, n+1, n+2, n+3 ve n+4 karbon atomuna sahip bir dizi izo-parafin ihtiva eden bir parafin baz yağı olup, burada n, 20 ila 35

arasında yer almaktadır ve burada, elektriksel yağ formülasyonu, bir kil işlemine maruz bırakılmıştır.

- 5 Tercihen, kil işlemi; eğer mevcutsa daha tercihen kükürt veya fosfor içeren katkı maddesi ihtiva eden yağ formülasyonu üzerinde gerçekleştirilmektedir. Anti-oksidan ve bakır pasifleştirici katkı maddeleri, kil işleminin gerçekleştirilmesinden sonra tercihen yağ formülasyonuna ilave edilmektedir. Kil işlemi, polar bileşikler yağ formülasyonundan uzaklaştırmak için iyi bilinen bir işlemdir. Yağ formülasyonunun renk, kimyasal ve termal stabilitesini daha da geliştirmek için gerçekleştirilmektedir. Bu tarifnamede belirtilen katkı maddelerinin kısmen formüle edilmiş bir yağ formülasyonuna eklenmesinden önce gerçekleştirilebilmektedir. Kil işlemi prosesleri;
- 10 örneğin 'Yağlayıcı baz yağ ve balmumu işleme'de (Avilino Sequeira, Jr., Marcel Dekker, Inc, New York, 1994, ISBN 0-8247-9256-4, sayfa 229-232) tarif edilmektedir. Başvuru sahipleri; bir Fischer-Tropsch türevli baz yağ ve bir mineral yağ türevli baz yağ ve bir antioksidan katkı maddesinin bir karışımına dayanan bir elektriksel yağ formülasyonunun oksidatif stabilitesinin bir kil işlemiyle artırılabilceğini bulmuşlardır.
- 15 Yukarıdaki yağ formülasyonu; iyi oksidatif stabilitesi, düşük çamur oluşumu ve ayrıca mükemmel düşük sıcaklık viskozite değerleri nedeniyle bir elektriksel yağ olarak kullanılmak için özellikle uygundur. Uygulamalara örnek olarak; şalter tesisi, transformatörler, regülatörler, devre kesiciler, elektrik santrali reaktörleri, kablolar ve diğer elektrikli ekipmanlar verilmektedir. Tercih edilen elektriksel yağ uygulamaları, bir transformatör yağı ve düşük sıcaklıklı bir şalter tesisi
- 20 yağıdır. Bu tür uygulamalar, uzman kişilerce iyi bilinmektedir ve örneğin 'Yağlayıcılar ve ilgili ürünler'de (Dieter Klamann, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984, sayfa 330-337) tarif edilmektedir. Söz konusu uygulamalarda bir naftenik baz yağa dayanan bir elektriksel yağ kullanıldığında sıkça karşılaşılan bir problem, -30 °C'de kinematik viskozitenin çok yüksek olmasıdır. Düşük sıcaklıklarda, özellikle de 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalıştırılması gereken
- 25 uygulamada böyle bir yağ kullanıldığında, yüksek viskozite, elektriksel yağın gerekli ısı yitimi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olacaktır. Ekipmanın aşırı ısınması ile sonuçlanabilmektedir. Başvuru sahipleri; mevcut buluşa uygun yağ formülasyonu kullanıldığında, özellikle de baz yağın 40 °C'de 1 ila 15 mm²/s arasında bir kinematik viskoziteye ve -30 °C'nin altında, daha tercihen -40 °C'nin altında bir akma noktasına sahip olduğu durumda, yukarıda istenen
- 30 özelliklere sahip olan bir elektriksel yağ formülasyonu elde edildiğini bulmuşlardır. Bu yağlar ayrıca, yüksek sıcaklıkta uzun süreli testlerden sonra bile çok düşük bir dielektrik yitim faktörü göstermektedir. Düşük yitim faktörü, elektriksel yağın kullanıldığı uygulamada düşük bir elektrik gücü kaybının göstergesidir. Yitim faktörü zamanla önemli ölçüde artmadığından, özellikle

naftenik bazlı elektriksel yağ formülasyonlarına kıyasla, yağın çok verimli bir şekilde uygulanması sonucu ortaya çıkmaktadır.

Mevcut buluşun başka bir yapılanmasında, yağ formülasyonu, tercihen düşük sıcaklıklı bir şalter tesisi formülasyonu olarak kullanılmaktadır. Geleneksel olarak düşük sıcaklıklı şalter tesisi formülasyonları, düşük viskoziteli mineral bazlı yağlar kullanılarak formüle edilmektedir. Bununla birlikte, bilinen düşük sıcaklıklı şalter tesisi akışkanlarının bir sorunu, (düşük) viskozimetrik özelliklerinin bir sonucu olarak, düşük bir parlama noktasına sahip olmalarıdır. Bu problem, çok düşük viskoziteler gerektiren kutup bölgelerinde daha da belirgin olmaktadır. Başvuru sahipleri şimdi de; yukarıda tarif edildiği gibi bir baz yağ, özellikle de bir Fischer-Tropsch türevli baz yağ kullanılarak, düşük sıcaklıklarda mükemmel viskometri özelliklere sahip bir şalter tesisi akışkan formülasyonunun, formülasyonun düşük sıcaklıklı bir şalter tesisi formülasyonu olarak kullanım için uygun hale getirilmesiyle elde edilebildiğini bulmuşlardır. Diğer bir avantaj; baz yağın, şalter tesisi akışkanının çok kritik anahtarlama işlemlerinde, örneğin sözüm ona yüksek yüklü bir şebekede güvenle kullanılmasına izin veren bir yüksek parlama noktasına sahip olmasıdır.

Yukarıda tarif edilen düşük sıcaklıklı şalter tesisi yağları; düzenli olarak, özellikle de yılda 10 kereden fazla, 0 °C'nin altındaki, daha tercihen -5 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta başlatılması gereken uygulamalarda uygulama çalışırken yağın sıcaklığının 0 °C'nin üzerinde olduğunda kullanım bulabilmektedir.

Tercih edilen başka bir elektriksel yağ uygulaması, yangına dayanıklı elektriksel yağ uygulamasıdır. Söz konusu uygulamanın baz yağı, tercihen 100 °C'de 6 mm²/s'nin üzerinde, daha tercihen 7'nin üzerinde ve uygun olarak 12 mm²/s'nin altında bir kinematik viskoziteye sahip olmaktadır. Bu viskozite aralığındaki parafinik baz yağların 250 °C'den fazla ve tercihen 260 °C'den büyük bir yüksek parlama noktasına sahip oldukları ve bu tür uygulamalar için çok uygun oldukları bulunmuştur. Bu tür formülasyonlar, düşük yanıcılık ve gelişmiş yangın güvenliği özellikleri gerektirmektedir. Bu yağlar, uygun olarak iç mekân veya yer altı ortamlarında kullanılan transformatör yağı olarak kullanılmaktadır.

Başvuru sahipleri, düşük viskoziteli baz yağın biyolojik olarak kolayca çözünebilir olduğunu bulmuşlardır. Biyobozunurluk, yukarıda tarif edildiği gibi sözü edilen formülasyona bir ester bazlı baz yağ ilave edilerek daha da geliştirilebilmektedir. Mevcut buluşun bir başka yapılanmasında, yağ formülasyonu; avantajlı bir şekilde, söz konusu formülasyonda bir biyobozunur baz yağ gerektiren uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle, yağ formülasyonu; mobil elektrikli ekipmanlarda, özellikle de trenler, elektrikli motorlu taşıtlar veya hibrit motorlu taşıtlarda transformatör yağı olarak kullanılmaktadır. Yağ formülasyonları; örneğin milli parklar, koruma

alanları, su koruma alanları, içme suyu depolama tesisleri ve benzerleri gibi çevreye duyarlı alanlarda kullanılan ekipmanlarda da avantajlı kullanım bulabilmektedir.

Buluş, aşağıdaki sınırlayıcı olmayan örneklerle açıklanacaktır. Örneklerde, dört farklı baz yağ türünden yararlanılmıştır. GTL BO olarak adlandırılan bir Fischer-Tropsch türevli baz yağ, 5 naftenik-1 ve naftenik-2 olarak adlandırılan iki naftenik baz yağ türü ve bir mineral parafinik baz yağ. Bu baz yağların özellikleri, Tablo 1'de listelenmektedir.

Tablo 1

Baz Yağ			GTL BO-1	GTL BO-2	GTL BO-3	Naftenik-1	Naftenik-2	Parafinik-1	Parafinik-2
Vk @ 100 °C	ASTM D445	mm ² /s	2,4	4,0	7,8	2,1	2,1	2,2	8,3
Vk @ 40 °C	ASTM D445	mm ² /s	7,9			8,8	7,8	8,0	75,1
VI	ASTM D2270		126	135	148	<0	47	88	73
Akma Noktası	ASTM D5950	°C	-51	-30	-24	-60	-60	-15	-18
Parlama Noktası	ASTM D92	°C	192	228	274	147	154	186	232
FD/FI tekniği ile parafinler		(ağ%)	90,7	92,3	90,8				
Karbon dağılımı			Bkz. Şekil 1 (*)		Şekil 2 (*)				
Temel Azot	ISO 3771 mod	mg/g				4	<1	1	3
Kükürt	ISO 14596	%m	<0,001			0,075	0,001	0,015	0,021
Renk	ASTM D2049		L0,5			L0,5	L0,5	L0,5	L1,5
28 gün sonra biyobozunma	ISO 14593	%	60						

(*) Alan desorpsiyonu/Alan İyonizasyonu (FD/FI) tekniği ile ölçülen karbon sayısı başına karbon dağılımı olup, burada Z=2, izo ve normal parafinleri; Z=0, 1-halka naftenik bileşikler; Z=-2, 2-halka naftenik bileşikler; Z=-4, 3-halka naftenik bileşikler, vb. temsil etmektedir.

Ornek 1

Tablo 1'deki naftenik-1, mineral parafin baz yağ-1 ve GTL baz yağ-1 ile başlayarak, tablo 2'deki 1-8 ilave şemalarına göre beş farklı yağ karışımı meydana getirilmiştir. Bu yağ karışımlarının tümü için, Çamur Oluşumu, 164 saat/120 °C'de IEC 61125 C Oksidasyon Testine göre ölçülmüştür. Değer ne kadar düşükse, çamur o kadar az bulunmuştur. Sonuçlar, ayrıca Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2

IEC 61125 C'ye göre çamur oluşumu									
İlave şeması		1	2	3	4	5	6	7	8
Dibenzildisulfit	mg/kg	-	-	200	200	200	200		
1-[bis(2-etilheksil)-aminometil]benzotriazol(Reomet38S)	mg/kg	-	10	-	10	10		10	
Antioksidan BHT	%m	-	-	-	-	0,08	0,08	0,08	0,3
Naftenik baz yağ	Çamur	1,700	1,530	0,561	0,281	0,295			
Parafinik baz yağ-1	Çamur	3,340	2,440	0,209	0,086	<0,006			
GtL baz yağ-1	Çamur	0,085	0,023	0,043	0,071	0,006	0,006	0,006	<0,006

Yukarıdaki 1-5 nolu ilave şemalarına göre bu yağ karışımlarının tümü için, 164 saat/120 °C'de IEC 61125 C Oksidasyon Testi kullanılarak Toplam Asitlik de ölçülmüştür. Değer ne kadar düşükse, asit bileşikleri de o kadar az oluşmakta ve yağ formülasyonu o kadar oksidatif kararlı olmaktadır. Sonuçlar, Tablo 3'te sunulmaktadır.

5

Tablo 3

İlave şeması		1	2	3	4	5	6	7	8
Dibenzildisulfit	mg/kg	-	-	200	200	200	200		
1- [bis(2-etilheksil) aminometil] benzotriazol	mg/kg	-	10	-	10	10		10	
Antioksidan BHT	ağ%	-	-	-	-	0,08	0,08	0,08	0,3
IEC 61125 C'ye göre toplam asitlik									
Naftenik baz yağ-1	Mg KOH/g	4,14	3,87	1,59	0,83	1,02			
Parafinik baz yağ-1	Mg KOH/g	9,12	6,78	0,78	0,38	0,02			
GTL Baz Yağ-1	Mg KOH/g	13,67	10,55	12,65	12,57	0,10	<0,01	<0,01	0,02

Örnek 2

Tablo 4'te sunulan şemaya göre 4 yağ karışımı hazırlanmıştır. İki yağ karışımı da Sued Chemie, Münih'ten (D) elde edilebilen Tonsil 411 kili kullanılarak bir kil işlemine tabi tutulmuştur. Kil işleminden sonra antioksidan ve bakır pasifleştirici katkı maddeleri eklenmiştir. Yağ karışımlarının özellikleri ölçülmüş ve yağ karışımları, 500 saat/120 °C'de IEC OKSİDASYON TESTİ'ne tabi tutulmuştur.

10

Tablo 4

Örnek Tanımlama			U	V	X	Y	Z	W
GTL baz yağ-1	ağ%		99,61	99,3	99,68	-	94,68	-
Naftenik-1	ağ%				-	99,68	94,68	94,68
Mineral parafinik baz yağ-1	ağ%				-	-	5,00	5,00
Dibenzildisulfit	ağ%		0,09	0,4	0,02	0,02	0,02	0,02
Kil işlemi (Tonsil)	%				-	-	1	1

[illegible]

Tablo 4; Fischer-Tropsch türevli baz yağa dayalı yağ formülasyonunun, mükemmel oksidatif stabilite özellikleri ile kombinasyon halinde -30 °C'de düşük bir viskoziteye sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 4'teki Z Karışımının gazlanma eğilimi, Tablo 5'te gösterildiği gibi bir aromatik çözücü eklenerek geliştirilebilmektedir.

5

Tablo 5

Örnek Tanımlama		Z	Z'
GTL baz yağ-1	ağ%	94,68	94,18
Mineral Parafinik baz yağ-1	ağ%	5,00	5,00
Dibenzildisulfit	ağ%	0,02	0,02
Kil işlemi (Tonsil)	ağ%	1	1
1-[bis(2-etilheksil)amino-metil]benzotriazol	mg/kg	10	10
Shellsol A 150 (aromatik hidrokarbon çözücü)	ağ%		0,5
Antioksidan BHT	ağ%	0,30	0,30
BS 5797'ye göre ölçülen GAZLANMA EĞİLİMİ	mm ³ /dak	> 0	-8,9

Örnek 3

Tablo 6'da listelenen formülasyonlara göre Tablo 1'deki GTL Baz Yağları 1, 2 ve 3'ü kullanarak üç yağ formülasyonu A-C meydana getirilmiştir. A-C yağ formülasyonları; Sued Chemie, Münih'ten (D) elde edilebilen Tonsil 411 kili kullanılarak bir kil işlemine tabi tutulmuştur. Kil işleminden sonra antioksidan ve bakır pasifleştirici katkı maddeleri eklenmiştir.

10

Yağlar, Tablo 6'da listelenen test yöntemleri ile test edilmiştir. Sonuçlar, elektriksel yağ olarak kullanım için mükemmel yağların olduğunu göstermektedir.

Tablo 6

Yağ özellikleri			Yağ A	Yağ B	Yağ C
Formülasyon					
GTL BO-1	ağ%		94,7		
GTL BO-2	ağ%			98,7	
GTL BO-3	ağ%				98,7
Parafinik baz yağ-1	ağ%		5,0		

Parafinik baz yağ-2	ağ%			1,0	1,0
Dibenzildisulfit	mg/kg		200	200	200
1-[bis(2-etil-heksil)aminometil] - benzotriazol	mg/kg		10	10	10
Ionol 861805	%		0,3	0,3	0,3
Test sonuçları					
TEST	Ölçü	YONTEM			
PARLAMA NOKTASI	°C	ISO 2592	160	226	263
AKMA NOKTASI	°C	DIN ISO 3016	-51	-30	-18
KIN.VİSKOZİTE 40 °C	mm ² /s	DIN 51562	7,8	17,5	Ölçülmedi
KIN.VİSKOZİTE 100 °C	mm ² /s	DIN 51562	2,4	4,1	7,8
IEC OKSİDASYON TESTİ 500 saat/120 °C IEC 61125/C					
- Toplam asitlik	mgKOH/g		0,02	0,02	0,04
- Çamur	Gew. %		< 0,006	< 0,008	< 0,007
- Dielektr. Yit. F. 90 °C			0,0035	0,0004	0,0004

Örnek 4

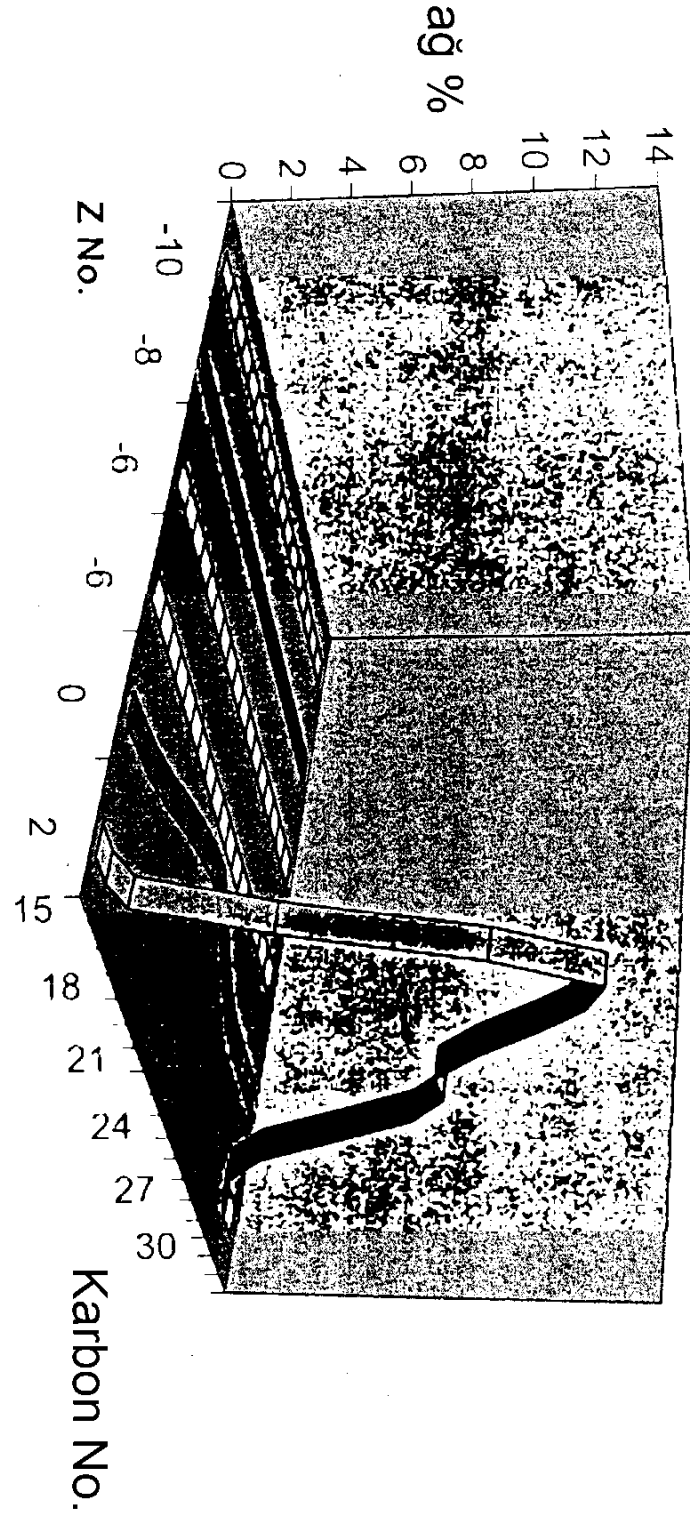
Dört yağ karışımı, ISO 14593'e göre biyobozunurluk açısından test edilmiştir. Sonuçlar, Tablo 7'de sunulmaktadır. Tablo 7'den, IEC 60296 şartnamesine göre bir transformatör yağında kullanım için bir biyobozunur baz yağ veya baz yağ karışımının sağlandığı görülebilmektedir. Münhasıran ester baz yağı kullanan yağ formülasyonları, 40 °C spesifikasyonunda kinematik viskoziteyi karşılamamıştır.

Bu avantajlıdır, çünkü kural olarak ester bazlı yağların hazırlanması Fischer-Tropsch türevli baz yağlardan daha zor ve dolayısıyla pahalıdır.

Tablo 7

Tanım			Yağ	GTL BO-1	GTL BO-1/ ester	GTL BO-1/ ester	Ester formülasyonu	IEC 60296 Transformatör Yağı	IEC 61099 Tip T1
Formülasyon									
GTL BO-1	%		99,92	100,0	80,0	60,0			
Dibenzildisulfit	ppm		200						
1-[bis(2-etilheksil) aminometil] - benzotriazol	ppm		10						
Pentaeritritetrafettsäureester (C ₆ -C ₁₀) (CAS 68987-94-0)					20,0	40,0			
Anti-oksidan BHT	ağ%		0,08				99,7 0,3	99,7	99,7
TEST		YONTEM							
PARLAMA NOKTASI	°C	ISO 2719 DIN ISO	160	160	>160	>160	265	dak. 135	dak. 250
AKMA NOKTASI	°C	3016	-51	-51	-52	-54	-60	maks. -40	maks. -45
KIN.VİSKOZİTE 40 °C	mm ² /s	DIN 51562	7,8	7,8	9,8	12,5	31,9	maks. 12	maks. 35
KIN.VİSKOZİTE 100 °C	mm ² /s	DIN 51562	2,4	2,4	2,7	3,3	5,7		
DİELEKTR. YİTİM FAKTÖRÜ 90 °C		VDE0370-1	0,0010				0,0100	maks. 0,005	
KIRILMA GERİLİMİ	kV	IEC 61156	>70				82	dak. 70	dak. 45
IEC OKSİDASYON TESTİ 164 saat/120 °C		IEC 61125/C					82	dak. 70	dak. 45
- Toplam asitlik	mgKOH/g		0,10				0,04	maks. 1,2	maks. 0,3
- Çamur	Gew. %		0,006				0,002	maks. 0,8	maks. 0,01
28 gün sonra biyobozunma	%	ISO 14593		60	63	70	>60		

1/2



Şekil 1

