



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62333
c Patenti myönnetty 10.10.1982
(45) Patent meddelat

(51) Kv.fk.³/Int.Cl.³ C 10 G 53/04

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 772480
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.08.77
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 19.08.77
(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig 12.03.78
(44) Nähtävääkseen ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.08.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 11.09.76
Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2641055.9

- (71) Deutsche Texaco Aktiengesellschaft, Ueberseering 40, 2000 Hamburg 60,
Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
(72) Walter Geistert, Hamburg, Ulrich Krämer, Buchholz, Gottfried Klippel,
Aumühle, Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Menetelmä muuntajaöljyn valmistamiseksi - Förfarande för framställning
av en transformatorolja

Keksintö koskee vanhenemistakestävän mineraaliöljyjakeen valmistamista, joka jae täyttää normin DIN 51 507 mukaiset tunnusarvot ja soveltuu muuntajaöljyksi ja sähköeristysöljyksi.

On tunnettua erottaa raakamaaöljystä tislausejakeita ja puhdistamalla osia, jotka ovat haitallisia niiden värille, varastointi- tai vanhenemiskestävyydelle tai muille, ajatellulle käyttötarkoitukselle oleellisille ominaisuuksille. Tunnetut puhdistusmenetelmät edellyttävät sellaisten häiritsevien osien erottamiseksi tislausejakeiden käsittelemistä aromaattisia hiilivetyjä varten valinnaisella liuottimella, kuten furfuroli, nestemäinen SO₂, fenoli, N-metyylipyrrolidoni, tetrametyleenisulfoni ja muut sellaiset, jolloin saadaan puhdistettu solvaatti ja ei-toivottuja osia sisältävä uute. Tavallisesti sellaisia solvaatteja puhdistetaan edelleen käsittelemällä väkevällä rikkihapolla ja adsorptioaineilla, kuten bentoniitilla, jolloin niitä yleensä sanotaan puhdisteiksi. Näiden puhdistusmenetelmien

sijasta tai niitä täydentämässä käytetään myös yleensä kantokatalyysaattorien läsnäollessa, laimeista vahvoin ulottuvissa olosuhteissa tapahtuvaa tislausejakeiden tai solvaattien hydratoitumista. Edelleen poistetaan parafiinia parafiinirikkaista tislausejakeista ennen puhdistusta tai sen jälkeen, siihen asti, kunnes saavutetaan määrätty jähmepiste, tavallisesti siten, että tisle tai solvaatti liuotetaan liuotinseokseen, tämä liuos jäähdytetään ainakin haluttuun jähmepisteeseen, jossa tällöin muodostuvat parafiinikiteet erotetaan, ja liuotinaiseos erotetaan ja kerätään suodoksesta. Edellä yleisesti kuvattujen puhdistusmenetelmien avulla valmistetaan vastaavien höyrystymisalueiden tislausejakeista erilaisia mineraaliöljytuotteita, kuten voiteluöljyjä ja muuntaja- tai sähköeristysöljyjä.

Sähköeristysöljyjen, jotka on tarkoitettu mittamuuntajien, katkaisijoiden ja muuntajien täyttämiseen (ja joita seuraavassa sanotaan lyhyesti muuntajaöljyiksi), valmistaminen tunnettujen raffinoitimenetelmien mukaan johtaa kuitenkin vaikeuksiin, sillä tällaisille muuntajaöljyille on asetettu VDE-normin no 0370/10.66 tai normin DIN 51 507 mukaan korkeita vaatimuksia. Tärkeimmät vaadituista ominaisuuksista ovat seuraavat:

Tiheys g/ml 15°C lämpötilassa	enintään 0,890
Kinemaattinen viskositeetti, cSt.	
20°C lämpötilassa	enintään 30
- 30°C lämpötilassa	enintään 1800
Syttymispiste (o.T., Marcussonin mukaan) °C	vähintään 140
Syövyttävä rikki	0
Neutralointiluku, mg. KOH/g:	0
Dielektrinen häviöluku	
tan δ :	enintään $4 \cdot 10^{-3}$

Vanhenemistesti Baaderin mukaan

(DIN 51 554)

28 h 95°C lämpötilassa:

Saippuoitusluku, mgKOH/g:	enintään 0,60
Dielektr. häviökulma, tan	enintään $200 \cdot 10^{-3}$
Lieteosa, paino-%:	enintään 0,05

Muuntajaöljyjen kansainvälisesti hyväksytyt spesifikaatiot ja niiden valmistuksen eräitä ongelmia on lähemmin selitetty aikakauslehti-

dessä "Elektrotechnik und Maschinenbau" 1971, nide 7, s. 290-300. Seurauksena korkeista vaatimuksista, joita erikoisesti asetetaan muuntajaöljyjen vanhenemiskestävyydelle, täytyy käytetyt tislausejakeet puhdistaa tarkasti. Tällöin pääsevät luonnolliset vanhenemisensuoja-aineet, joita sisältyy useihin tislausejakeisiin, yhteen häiritsevien aineosien kanssa uutteessa.

Saksalaisessa patenttijulkaisussa DT-OS 2 049 050 kuvataan eristysöljyjä, jotka koostuvat erilaisten raakamaaöljyjen useista jakeista. Yksittäiset jakeet vaativat erilaisen puhdistuskäsittelyn, ja niiden täytyy poiketa toisistaan niiden aromaattipitoisuutta ajatellen määrättyllä tavalla. Sitäpaitsi tunnetuilla eristysöljyillä edellytetään lisättäväksi synteettisenä hapetusinhibiittinä 2,6-ditert.-butyyli-4-metyylifenolia. Tämän eristysöljyn valmistaminen on monivaiheista ja kallista ja niiden edullinen kokoonpano vaatii nafteenipohjaisten raakamaaöljyjen käyttöä, jotka tuskin ovat enää yleisesti saatavia.

Englantilaisesta patenttijulkaisusta 1 255 897 on tunnettu eräs menetelmä muuntajaöljyjen valmistamiseksi. Tämä menetelmä lähtee sekapohjaisista raakamaaöljyistä ja edellyttää lähtöaineen perusteellista katalyyttistä hydratointia, sen viskositeetin tullessa olla 1,5 - 6 cSt. 99°C lämpötilassa, sekä hydratointituotteen tislauksesta jakeisiin seuraavaksi, parafiinin poistamista ja lopuksi lisäpuhdistusta adsorptioaineilla, kuten bentoniitilla. Katalyyttisellä hydratoinnilla erotetaan O-, N- ja S-pitoiset aineosat, jotka jäävät kuitenkin sisältämään lähtöaineessa olevat luonnolliset vanhenemisen-suoja-aineet hydratointituotteiden muodossa, jotka tulevat vaikuttaviksi vasta vanhenemisen kuluessa.

Saksalaisesta patenttijulkaisusta DT-PS 1 239 424 on tunnettu esim. rikkihapolla katalyyttisesti hydratoidun ja tavallisilla adsorptioaineilla käsitellyn mineraaliöljyjakeen käyttö eristysöljynä. Tämä eristysöljy saadaan edullisesti nafteenisten raakamaaöljyjen, edullisesti kevyiden voiteluöljyjen, alueella ja erikoisesti spindeliöljyjen alueella kiehuista jakeista, käyttämällä laimeaa selektiivistä katalyyttistä hydratointia. Tässä julkaisussa selostetaan, että hydratointituotetta voidaan uuttaa eristysöljyjen vanhenemiskestävyyden kohottamiseksi esim. jollakin tunnetulla liuottimella, edullisesti nestemäisellä SO₂:lla 20 - 35°C lämpötilassa 50 - 300 til.% pitoisuudella.

Saksalaisessa patenttijulkaisussa DT-AS 1 745 771 kuvataan lopuksi aromaattirikkaista maaöljyuutteista saksalaisten patenttijulkaisujen DT-AS 1 214 349 ja 1 233 091 mukaan kylmähajottamalla saatuja spindeli- ja koneöljyosajakeiden uuteosia keinona sähköeristysöljyjen vanhenemiskestävyyden parantamiseksi. Näitä uuteosia lisättiin ns. perusöljyihin 0,5 - 5 % pitoisuuksina. Uuteosien vaikutus tuottaa vanhenemiskestävyyteen kasvoi niiden molekyylipainon ja niiden jodiluvun mukaan. Ensimmäisen tullee olla noin 250 - 400, jälkimmäisen alueella 15 - 25. Ekstrahointilaitteissa saatavat uutteen ovat kuitenkin, kuten käy ilmi julkaisusta DT-AS 1 214 349, vähän sopiva lähtöaine mineraaliöljyn omien vanhenemisensuoja-aineiden saamiselle, johtuen niiden vaihtelevasta kokoomuksesta ja epäedullisista ominaisuuksista. Niinmuodoin täytyy väärttinä- tai voiteluöljyjä sisältävä uute puhdistettaessa julkaisun DT-AS 1 214 349 mukaan, tislata lähinnä tyhjiössä, jolloin tislauksjäännös heitetään pois. Tämän uutteen tisle hajotetaan sitten julkaisun DT-AS 1 214 349 tai 1 223 091 mukaan jakeittavalla kiteytyksellä alhaisissa lämpötiloissa erilaisiin jakeisiin. Aromaattirikas jae jakeitetaan uudelleen tyhjiötislauksella, ja saadut jakeet puhdistetaan edelleen katalyyttisellä hydratoinnilla ja käytetään lopuksi aineena sähköeristysöljyjen vanhenemiskestävyyden parantamiseksi.

Keksinnön pohjana on tehtävä parantaa tunnettuja menetelmiä vanhenemiskestävien mineraaliöljyjakeiden erikoisesti normienmukaisten muuntajaöljyjen valmistamiseksi liuotinpuhdistamalla maaöljytislauksjakeita ja valmistaa tällaisia muuntajaöljyjä helposti saatavista, kohtuuhintaisista raakamaaöljyistä.

Keksinnön kohteena on patenttivaatimuksissa kuvattu menetelmä.

Keksinnön mukainen menetelmä lähtee, päinvastoin kuin tähän asti tavalliset työmenetelmät, parafiinipohjaisesta raakamaaöljystä, suunnilleen "Arabian light"-raakamaaöljystä ja erottaa tästä lähinnä alueella 270 - 400, erikoisesti 300 - 355°C kiehuvan tislauksjakeen jonka tulee omata viskositeetti 6 - 25, erikoisesti 10-12 cSt. 20°C lämpötilassa ja syttymispiste (Marcussonin mukaan) ainakin 140°C, ja josta poistetaan parafiini tavallisella menetelmällä. On usein tarkoituksenmukaista suorittaa tämä parafiininpoisto ennen seuraavaa tislauksjakeiden puhdistamista, kuitenkin tämä voidaan tehdä myös päinvastaisessakin järjestyksessä. Tislauksjake, josta parafiini on mahdollisesti poistettu, puhdistetaan tämän jälkeen sinänsä tunnetulla liuotinpuhdistuksella aromaattisille hiilivedyille valin-

naisella liuottimella, jolloin saadaan solvaatti ja uute. Tämä liuotinpuhdistus suoritetaan keksinnön mukaisen menetelmän erään seuraavassa kuvatus suoritusmuodon mukaan siten, että saadusta solvaatista saadaan tavallisella käsittelyllä väkevän rikkihapon kanssa, adsorptioaineilla kuten bentoniitilla, tai laimealla katalyyttisellä hydratoinnilla puhdiste, joka täyttää kaikissa kohdissa normissa DIN 51 507 vaaditut tunnusarvot. Liuotinpuhdistuksen uutteesta valmistetaan keksinnön menetelmän erään suoritusmuodon mukaan konsentraatti, jota lisätään puhdisteeseen pieniä määriä, ja joka parantaa sen vanhenemiskestävyyttä vielä huomattavasti lisää. Keksinnön menetelmä voidaan suorittaa kaikilla sitä varten tunnetuilla liuottimilla. Näistä pidetään parhaimpina nestemäistä rikkidioksidia tai furfurolia. Keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaan, jota selostetaan esimerkiksi 1, suoritetaan liuotinpuhdistus siten, että saadaan noin 80 paino-% solvaattia ja noin 20 paino-% uutetta.

Toisen suoritusmuodon mukaan, jota selostetaan esimerkissä 2, jaetaan lisätyn tislau Jakeen suodos, josta parafiini on poistettu, noin 45 paino-% käsittäväksi ensimmäiseksi osaksi ja noin 55 paino-% käsittäväksi toiseksi osaksi. Kumpaakin osaa ekstrahoidaan erikseen valinnaisilla liuottimilla siten, että ensimmäinen osa antaa noin 85 paino-% solvaattia ja noin 15 paino-% uutetta ja toinen osa noin 70 paino-% solvaattia sekä noin 30 paino-% uutetta. Ensimmäisen ja toisen osan solvaatit yhdistetään ja puhdistetaan edelleen yhdessä puhdisteeksi. Konsentraatti valmistetaan 15 paino-%:sta ensimmäisestä osasta saatua uutetta siten, että uutteen tätä osaa haihdutetaan tislamalla alennetussa paineessa noin 20 tilavuus-% suuruiseksi jäännökseksi saakka ja että tätä jäännöstä edelleen puhdistetaan. Tämä puhdistus voi tapahtua, kuten solvaatilla, käsittelemällä pienillä määrillä väkevää rikkihappoa ja bentoniittia. Toinen, erikoisen tehokas menetelmä puhdistetun uutekonsentraatin saamiseksi on sellainen, että mahdollisesti väkevällä rikkihapolla ja bentoniitilla esikäsiteltyä uutejäännöstä ohennetaan inertisellä liuottimella, erikoisesti petrolieetterillä ja tämä liuos ekstrahoidaan vesipitoisella mineraalihapolla, erikoisesti väkevällä suolahapolla. Hapan vesipitoinen uute sitten neutraloidaan ja uutetaan inertisellä, matalalla kiehuvalle liuottimella erikoisesti petrolieetterillä. Liuotimen haihduttamisen jälkeen saadaan erittäin vaikuttava uutekonsentraatti, josta jo 0,001 - 0,1 paino-% suuruiset osat puhdisteessa riittävät täyttämään pitkälle yli normin DIN 51 507 menevät modernien

suurtehomuuntajien vaatimukset. Kuten huomattiin, sisältää tämä erittäin vaikuttava uutekonsentraatti orgaanisia typpiyhdisteitä osia määrältään noin 3 - 8 paino-%. Ilmeisesti nämä yhdisteet ovat määrääviä uutekonsentraatin epätavallisen korkealla vanhenemisensuoja-vaikutukselle, kuten nähdään esimerkeistä.

Keksinnön parannetun menetelmän mukaan saadaan siten mineraali-öljyjakeita ja erikoisesti muuntajaöljyjä, joilla on paitsi erinomais- ta vanhenemisenkestävyyttä, lähtöaineen parafiinipohjasta johtuen, suhteellisen alhaiset tiheydet ja alhaiset viskositeetit 20°C lämpö- tilassa ja erikoisesti -30°C lämpötilassa. Nämä ominaisuudet paranta- vat huomattavasti muuntajaöljyjen lämmönpoistamista ja jäähdytysvai- kutusta. Sen lisäksi syttymispiste ei ole niinkään vähän normissa DIN 51 507 vaaditun alimman arvon yläpuolella ja keksinnön mukainen menetelmä on yksinkertaisempi ja vähemmän kallis kuin tähän asti tun- netut työtavat.

Keksinnön menetelmän erilaisia suoritusmuotoja selostetaan tarkem- min seuraavissa esimerkeissä:

Esimerkki 1

Käytettiin "Amma"-raakamaaöljystä erotettua tislettä seuraa- villa ominaisuuksilla:

Höyrystymisalue °C	270-313
Tiheys g/ml 15°C lämpötilassa	0,847
Syttymispiste, °C	
Pensky-Martensin (PM) mukaan	132
Marcussonin mukaan	142
Viskositeetti cSt 20°C lämpötilassa	6,8
Pour Point normin DIN 51597 mukaan °C	0

Tätä tislettä ekstrahoitiin 70 tilavuusosan kanssa nestemäistä SO₂ 100 tilavuusosaa kohti tislettä, 20°C lämpötilassa, joka antoi 80 paino-% solvaattia ja 20 paino-% uutetta.

Näin saadulla solvaatilla oli seuraavat fysikaaliset ominai- suudet:

Tiheys g/ml 15°C lämpötilassa	0,820
Syttymispiste	
Pensky-Martensin mukaan	133
Marcussonin mukaan	144
Viskositeetti cSt 20°C lämpötilassa	6,5

Tätä solvaattia liuotettiin seokseen, joka muodostui 40 paino-%:sta dikloretaania ja 60 paino-%:sta meteenikloridia, suhteessa 300 tilavuusosaa liuotinseosta 100 tilavuusosaa kohti solvaattia, tämä liuos jäähdytettiin ja vapautettiin -42°C lämpötilassa, suodattamalla, kiteisesti erottuvasta parafiinista. Erotetun raakaparafii-
nin määrä oli noin 15 paino-% lisätyn solvaatin määrästä.

Solvaatilla, josta parafiini oli poistettu, oli liuotinseoksen haihduttamisen jälkeen seuraavat ominaisuudet:

Tiheys g/ml 15°C lämpötilassa	0,825
Syttymispiste (PM) $^{\circ}\text{C}$	134
Marcussonin mukaan $^{\circ}\text{C}$	145
Viskositeetti cSt 20°C lämpötilassa	6,7
- 35°C lämpötilassa	96,2
Pour Point normin DIN 51597 mukaan $^{\circ}\text{C}$	- 42

Solvaattia, josta parafiini on poistettu, käsitellään kahdesti 2 paino-%:lla väkevää rikkihappoa, neutraloidaan vesipitoisella NaOH:lla ja puhdistetaan senjälkeen 2 paino-%:lla aktivoitua bentoniittia.

SO_2 -ekstrahoinnista saadusta uutteesta erotettiin tislamalla noin 1 torrin paineessa 85 tilavuus-% uutemateriaalista. 15 tilavuus-% uutemateriaalista käsittävää jäännöstä käsiteltiin 0,5 paino-%:lla 96-prosenttista rikkihappoa ja senjälkeen 1,5 paino-%:lla aktivoitua bentoniittia.

Tämä siten käsitelty uutekonsentraatti lisättiin puhdisteeseen 0,5 paino-% määränä. Tämän seoksen ja puhdisteen ominaisuudet on annettu taulukossa 1:

Taulukko 1

	<u>Puhdiste</u>	<u>Seos</u>
Väri (ASTM)	L 0,5	L 0,5
Tiheys g/ml 15°C lämpötilassa	0,824	0,824
Syttymispiste (PM) $^{\circ}\text{C}$	134	134
Marcussonin mukaan $^{\circ}\text{C}$	144	144
Viskositeetti cSt 20°C lämpötilassa	6,7	6,7
cSt - 35°C lämpötilassa	95,3	95,8
Syövyttävä rikki	vapaa	vapaa
Neutralointiluku mg KOH/g	0	0
Vanheneminen Baaderin mukaan (140 h/ 110°C)		
Saippuointusluku	0,50	0,26
tan δ	0,160	0,055
Liete paino-%	0,04	0,02

Esimerkki 2

Käytettiin "Arabian light"-raakamaaöljystä erotettua tislettä seuraavilla ominaisuuksilla:

Höyrystymisalue:	300-355°C
Tiheys, g/ml 15°C lämpötilassa	0,865
Syttymispiste Pensky-Martensin mukaan °C	150
Marcussonin mukaan °C	160
Pourpoint normin DIN 51 597 mukaan °C	+ 5
Viskositeetti, cSt., 20°C lämpötilassa	11,9

Tämä tisle liuotettiin seokseen, jossa oli 40 paino-% dikloorietaania ja 60 paino-% meteenikloridia suhteessa 260 tilavuusosaa liuotitseosta 100 tilavuusosaa kohti tislettä, tämä liuos jäähdytettiin ja vapautettiin -40°C lämpötilassa, suodattamalla, kiteisesti erottuvista parafiineista. Erotetun raakaparafiinin määrä oli noin 18 paino-% laskettuna lisätyn tisleen määrästä.

Suodoksella, josta parafiini oli poistettu, oli (liuotinseoksen haihduttamisen jälkeen) seuraavat ominaisuudet:

Tiheys, g/ml, 15°C lämpötilassa	0,881
Syttymispiste Pensky-Martensin mukaan °C	150
Marcussonin mukaan °C	161
Pourpoint normin DIN 51597 mukaan °C	-40
Viskositeetti, cSt. 20°C lämpötilassa	13,2
cSt. -30°C lämpötilassa	290

Suodos, josta parafiini oli poistettu, jaettiin 45 paino-% käsittävään 1. osaan ja 55 paino-% käsittävään 2. osaan. Molemmat osat ekstrahoitiin yksinään nestemäisellä SO₂ seuraavissa olosuhteissa:

1. osa käsiteltiin 50 tilavuusosalla SO₂ 100 tilavuusosaa kohti suodosta 25°C lämpötilassa, josta tuloksena oli 85 paino-% 1. solvaattia ja 15 paino-% 1. uutetta.

2. osa ekstrahoitiin 115 tilavuusosalla SO₂ 100 tilavuusosaa kohti suodosta ja saatiin 70 paino-% 2. solvaattia ja 30 paino-% 2. uutetta.

1. ja 2. solvaatti yhdistettiin ja käsiteltiin kahdesti 2,5 paino-%:lla väkevää rikkihappoa (96 %), neutraloitiin NaOH:lla ja puhdistettiin senjälkeen 2 paino-%:lla bentoniittia.

1. uutteesta, joka muodosti 15 paino-% suodoksen, josta parafiini oli poistettu, 1. osasta, erotettiin tislaamalla 1 torrin paineessa 80 tilavuus-% uutemateriaalista. 20 tilavuusprosenttia uutemateriaalia käsittävästä tyhjötislauksen jäännöksestä valmistettiin uute-

konsentraatti seuraavalla tavalla:

a) Osa uutejäännöksestä käsiteltiin 0,75 paino-%:lla 96 -%:sta rikkihappoa ja senjälkeen 2 paino-%:lla aktivoitua bentoniittia. Si-
ten puhdistettu uutekonsentraatti lisättiin yhdistettyihin puhdistei-
siin määränä 0,8 paino-%. Tämän tuotteena A merkityn seoksen ominai-
suudet on lueteltu seuraavassa taulukossa 2.

b) Toinen osa uutejäännöksestä ohennettiin petrolieetterillä ja
liuos ekstrahoitui väkevällä vesipitoisella suolahapolla. Suola-
happoinen, vesipitoinen uute neutraloitiin NaOH:lla ja uutettiin
petrolieetterillä. Petrolieetterin kuivaamisen ja haihduttamisen jäl-
keen jäi jäljelle uutekonsetraatti b) joka lisättiin yhdistettyihin
puhdisteisiin määrän 0,006 paino-%. Tämän tuotteena B merkityn seoksen
ominaisuudet käyvät selville seuraavasta taulukosta:

Taulukko 2

Ominaisuudet	Puhdisteet	Tuote A (puhdisteet + 0,8 paino-% uute- konsentraattia a)	Tuote B (puhdis- teet + 0,006 pai- no-% uutekonsent- taattia b)
Väri (ASTM:n mukaan)	L 0,5	0,5	L 0,5
Tiheys, g/ml 15°C:ssa	0,847	0,848	0,847
Syttymispiste (PM), °C	150	150	150
Viskositeetti, cSt			
20°C lämpötilassa	11,8	12,0	11,8
- 30°C lämpötilassa	208	210	208
Neutralointiluku			
mg/KOH/g	0	0	0
Dielektrinen häviökulma,			
tang δ	0,0008	0,001	0,001
Rikkisyöpyminen:	vapaa	vapaa	vapaa
Vanhenemistesti Baaderin mukaan (140 h 110°C läm- pötilassa, mod. DIN 51 554 mukaan):			
Saippuoitusluku mg/KOH/g	0,58	0,28	0,20
tang δ	0,130	0,065	0,045
Liete, paino-%	0,045	0,02	0,01

Yksittäisissä vaiheissa huomattiin seuraavat määrät typpi-
yhdisteitä (määrättyinä Dumasin mukaan):

	<u>Paino-% N</u>
Lisätyt tislausejakeet	0,0155
1. uute (15 paino-% tislausejakeen	
1. osasta)	0,055
Tyhjööjäännös (20 tilavuus-% 1.uutteesta)	0,26
Uutekonsentraatti 1. uutteen tyhjööjäännök-	
sen suolahappoisesta uuttesta	5,5

Esimerkki 3

Esimerkin 2 mukaan erotettu tisle joka oli valmistettu "Arabian light"-raakaöljystä, ja josta parafiini oli poistettu, jaettiin kahteen, kukin 50 paino-% käsittävään osaan. Molemmat osat ekstrahoitettiin furfurolilla seuraavissa olosuhteissa:

1. osa käsiteltiin 80 tilavuusosalla furfurolia 100 osaa kohti tislettä 85°C lämpötilassa ja saatiin tulokseksi 83 paino-% 1. solvaattia ja 17 paino-% 1. uutetta.

2. osa ekstrahoitettiin 110 tilavuusosalla furfurolia 100 tilavuusosaa kohti suodosta 92°C lämpötilassa ja saatiin tulokseksi 67 paino-% 2. solvaattia ja 33 paino-% 2 uutetta.

1. ja 2. solvaatti yhdistettiin ja saatettiin hydratoivaan vetykäsittelyyn nikkeli-molybdeenikatalysaattorissa. Vedyn osapaine oli 40 baaria, reaktorin lämpötila 250°C ja tilavuusnopeus 0,5 l/l katalysaattoria . h.

1. osan uuttesta erotettiin tislaamalla noin 1 torrin paineessa 85 tilavuus-% uuttesta. 15 tilavuusprosenttia uutemateriaalista käsittäväästä jäännöksestä saatiin hydratoivalla vetykäsittelyllä, vedyn osapaineella 25 baaria, reaktorin lämpötilan ollessa 220°C ja tilavuusnopeuden 0,5 l/l katalysaattoria . h ja lopuksi käsittelemällä 0,5 paino-%:lla bentoniittia, uutekonsentraatti.

Näin saatua puhdistettua uutekonsentraattia lisättiin hydraavalla vetykäsittelyllä saatuihin puhdisteisiin määrä 0,5 paino-%. Tämän seoksen ominaisuudet on lueteltu taulukossa 3:

Taulukko 3

Ominaisuudet	Puhdisteet	Seokset(puhdisteet + 0,5 paino-% uutekonsentraattia
Väri (ASTM)	L 0,5	L 0,5
Tiheys, g/ml 15°C	0,846	0,846
Syttymispiste, (PM) °C	148	148
Viskositeetti, cSt 20°C:ssa	11,5	11,6
Viskositeetti, cSt - 30°C:ssa	195	198
Neutralointiluku, mg KOH/g	0	0
Häviökulma tan δ	0,0008	0,0009
Rikin syövytys	vapaa	vapaa
Vanhenemistesti Baaderin mukaan (140 h 110°C:ssa modmDIN 51554 muk.)		
Saippuoitusluku mgKOH/g	0,54	0,22
tan δ	0,125	0,070
Liete paino-%	0,040	0,025

Keksinnön menetelmän mukaan voidaan siis valmistaa vanhene-
misenkestäviä mineraaliöljyjakeita ja erikoisesti muuntajaöljyjä, jot-
ka vastaavat joka suhteessa normin DIN 51 507 vaatimuksia ja osittain
ylittävät ne jopa laajasti. Samalla on keksinnön mukainen menetelmä
oleellisesti yksinkertaisempi ja taloudellisempi kuin tunnetut mene-
telmät, sillä korkealuokkaisia muuntajaöljyjä voidaan saada pelkäs-
tään halvoista, runsaasti saatavana olevista, parafiinipohjaisten raa-
kamaaöljyjen tisleistä.

Keksinnön menetelmän tärkeän elementin muodostaa mineraaliöl-
jyssä itsessään olevan vanhenemisensuoja-aineen uudenlainen talteen-
otto itsestään käytetystä tislejakeesta, ts. siitä sinänsä tunnetulla
tavalla saadusta liuotinuutteesta. Tässä talteenotossa saadaan liuotin-
uutetta tyhjiössä käsittelemällä jäännöksenä uutekonsentraatti, joka
on osoittautunut hyvin vaikuttavaksi, mineraaliöljyssä itsessään ole-
vaksi vanhenemisensuoja-aineeksi ja voidaan jälleen lisätä käytetyn
tislejakeen liuotinpuhdisteeseen. Uutekonsentraatista voidaan kuiten-
kin ottaa talteen, ekstrahoimalla sitä hapolla, vielä paljon vahvem-

min vaikuttava, mineraaliöljyssä itsessään oleva vanhenemisensuoja-
aine, joka sisältää vähintään noin 3 paino-% typpeä sidotussa tilassa.
On erikoisen edullista, että sekä korkea-arvoisten muuntajaöljyjen
valmistaminen, kuin myös näiden uutekonsentraattien talteenotto, voi
tapahtua tavanomaisissa laitteissa maaöljytisleiden liuotinpuhdistusta
varten, eikä vaadi näiden laitteiden oleellista muuttamista eikä mai-
nittavia lisäkustannuksia.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä vanhenemisenkestävien mineraaliöljyjakeiden valmistamiseksi, jotka täyttävät normin DIN 51507 tunnusarvot, ja jotka soveltuvat muuntaja-, mittamuuntaja-, katkaisija- ja sähköeristysöljyksi, ja jotka koostuvat ainakin yhden raakamineraaliöljyn raffinaatista, joka on saatu poistamalla parafiini, raffinoimalla liuottimen avulla ja käsittelemällä hapolla ja adsorptioaineella, ja pienestä määrästä uutetta, joka on saatu mineraaliöljytisleistä raffinoitaessa, t u n n e t t u siitä, että parafiinipohjaisesta raakamineraaliöljystä erotetaan tislusjake, jonka kiehumisalue on $270 - 400^{\circ}\text{C}$, viskositeetti $6 - 25 \text{ cSt } 20^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa, ja syttymispiste (Marcussonin mukaan) ainakin 130°C , poistetaan parafiini ja puhdistetaan öljy liuotinraffinoimalla käyttäen aromaattisille hiilivedyille selektiivistä liuotinta, jolloin saadaan ainakin noin 70 paino-% solvaattia, joka puhdistetaan edelleen käsittelemällä hapoilla tai adsorptioaineilla tai lievästi hydraamalla, ja että liuotinraffinoinnissa muodostuneesta utteesta otetaan talteen, haihduttamalla alennetussa paineessa ja puhdistamalla jäännöistä happojen tai adsorptioaineiden avulla tai lievästi hydraamalla, utekonsentraatti, joka jälleen sekoitetaan saatuun raffinaattiin määrinä $0,001 - 5$ paino-%, jolloin mahdollisesti suoritetaan parafiinin poisto tislusjakeesta liuotinraffinoinnin jälkeen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uutetta haihdutetaan tyhjössä $10 - 30$, erikoisesti $10 - 20$ tilavuusprosentin suuruiseksi jäännökseksi, jäännös puhdistetaan ja sekoitetaan jälleen raffinaattiin määränä $0,25 - 3$, erikoisesti $0,5 - 1$ paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että utejäännös liuotetaan inerttiin liuottimeen, erikoisesti petrolieetteriin, liuos uutetaan vesipitoisella mineraalihappoliuoksella, hapan uute neutraloidaan, liuotetaan inerttiin, matalalla kiehuvaan liuottimeen, erikoisesti petrolieetteriin, liuotin haihdutetaan eroon ja otetaan talteen jäljelle jäävä utekonsentraatti, joka sisältää $3 - 8$ paino-% typpeä (määrättyinä Dumasin mukaan), ja sekoitetaan raffinaattiin määrinä $0,001 - 0,1$, erikoisesti $0,005 - 0,1$ paino-%.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausejakeet, joista parafiini on poistettu, jaetaan kahteen lähes yhtä suureen osaan (60 - 40 ja 40 - 60 tilavuus-%), kukin osa puhdistetaan yksinään liuotinraffinoimalla siten, että ensimmäinen osa sisältää 80 - 95 paino-% solvaattia ja toinen osa noin 70 - 80 paino-% solvaattia, nämä solvaatit puhdistetaan edelleen raffinaateiksi yhdessä tai erikseen, ja otetaan talteen uutekonsentraatti ensimmäisen osan uutteesta.

5. Patenttivaatimuksien 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausejakeen liuotinraffinointi tapahtuu nestemäisellä rikkidioksidilla tai furfurolilla.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av åldringsbeständiga mineraloljefraktioner, vilka uppfyller kännetecknen för normen DIN 51507, och vilka lämpar sig såsom transformator-, omvandlar-, brytar- och elektroisolerolja, och vilka består av ett raffinat av åtminstone en råmineralolja, vilket raffinat har erhållits genom avlägsnande av paraffin, raffinering med lösningsmedel och behandling med syra och adsorptionsmedel, och av en liten mängd extrakt erhållet ur ett mineraloljedestillat vid raffinering, k ä n n e t e c k n a t därav, att ur en på paraffin baserad råmineralolja separeras en destillationsfraktion med kokningsområdet $270 - 400^{\circ}\text{C}$, viskositeten $6 - 25$ cSt vid 20°C temperatur, och en flampunkt (enligt Marcusson) på minst 130°C , paraffinet avlägsnas och oljan renas genom lösningsmedelsraffinering med användning av ett för aromatiska kolväten selektivt lösningsmedel, varvid erhålles åtminstone ca 70 vikt-% solvat, vilket renas vidare genom behandling med syror eller adsorptionsmedel eller genom en mild hydrering, och att ur det vid lösningsmedelsraffineringen bildade extraktet tillvaratages, genom indunstning vid förminskat tryck och genom rening av resten med syror eller adsorptionsmedel eller genom en mild hydrering, ett extraktkoncentrat, vilket åter inblandas i det erhållna raffinatet i en mängd av $0,001 - 5$ vikt-%, varvid avlägsningen av paraffin ur destillationsfraktionen möjligen utförs efter lösningsmedelsraffineringen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att extraktet indunstas i vakuum till en rest uppgående till $10 - 30$, särskilt $10 - 20$ volymprocent, resten renas och inblandas åter i raffinat i en mängd av $0,25 - 3$, särskilt $0,5 - 1$ vikt-%.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att extraktresten upplöses i ett inert lösningsmedel, särskilt i petroleumeter, lösningen extraheras med en vattenhaltig mineralsyralösning, det sura extraktet neutraliseras, upplöses i ett inert lösningsmedel med låg kokningspunkt, särskilt i petroleumeter, lösningsmedlet avdunstas och det återstående extraktkoncentratet tillvaratages, vilket koncentrat innehåller $3 - 8$ vikt-% kväve (bestämt enligt Dumas),

och inblandas i raffinatet i en mängd av 0,001 - 0,1, särskilt 0,005 - 0,1 vikt-%.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k - n a t därav, att destillationsfraktionerna, från vilka paraffinet har avlägsnats, delas i två nästan lika stora delar (60 - 40 och 40 - 60 volym-%), vardera delen renas skilt för sig genom att lösningsmedelsraffinera, så att den första delen innehåller 80 - 95 vikt-% solvat och den andra delen ca 70 - 80 vikt-% solvat, dessa solvat renas vidare till raffinat tillsammans eller skilt för sig, och extraktkoncentratet tillvaratages ur extraktet från den första delen.

5. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k - n a t därav, att destillationsfraktionens lösningsmedelsraffinerings utföres med svaveldioxid i vätskeform eller med furfurol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 752 512.