



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I520158 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100141838

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl. : H01B3/20 (2006.01)

B01J20/10 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/30 美國

61/428,298

(71)申請人：聯合碳業化學及塑膠科技股份有限公司 (美國) UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY LLC (US)

美國

(72)發明人：韓素忠 HAN, SUH JOON (KR)；德魯克斯 彼德 C DREUX, PETER C. (US)；卡洛尼亞 保羅 J CARONIA, PAUL J. (US)；維特 丹尼爾 WITTE, DANIEL (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 492947

JP 2007-42420A

WO 97/49100A1

審查人員：郭炎淋

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 19 頁

(54)名稱

製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之方法，藉該方法製成的介電流體及包含該介電流體的變壓器
METHOD FOR MANUFACTURING NATURAL ESTER OIL-BASED ELECTRICAL INSULATION
FLUIDS, DIELECTRIC FLUID MADE BY THE METHOD, AND TRANSFORMER COMPRISING THE
SAME

(57)摘要

本發明係有關於藉使用含一鹼及/或鹼土金屬(例如鎂)之合成矽酸鹽吸收劑作為吸收劑而改良以該吸收劑接觸精製、已漂白、可視需要經冬化、且去臭之天然酯油(例如大豆油)來製造一以天然酯油為基礎之電絕流體的方法。

The method of manufacturing a natural ester, oil-based electrical insulation fluid by contacting refined, bleached, optionally winterized, and deodorized natural ester oil, e.g., soy oil, with an absorbent is improved by using as the absorbent a synthetic silicate absorbent comprising an alkali and/or alkaline earth metal, e.g., magnesium.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100141838

※申請日：100.11.16

※IPC 分類：H01B 3/20 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)

公告本

一、發明名稱：(中文/英文)

製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之方法，藉該方法製成的介電流體及包含該介電流體的變壓器

METHOD FOR MANUFACTURING NATURAL ESTER OIL-BASED ELECTRICAL INSULATION FLUIDS, DIELECTRIC FLUID MADE BY THE METHOD, AND TRANSFORMER COMPRISING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係有關於藉使用含一鹼及/或鹼土金屬(例如鎂)之合成矽酸鹽吸收劑作為吸收劑而改良以該吸收劑接觸精製、已漂白、可視需要經冬化、且去臭之天然酯油(例如大豆油)來製造一以天然酯油為基礎之電絕流體的方法。

三、英文發明摘要：

The method of manufacturing a natural ester, oil-based electrical insulation fluid by contacting refined, bleached, optionally winterized, and deodorized natural ester oil, e.g., soy oil, with an absorbent is improved by using as the absorbent a synthetic silicate absorbent comprising an alkali and/or alkaline earth metal, e.g., magnesium.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於介電流體。本發明之一方面係有關於以天然酯油為基礎的介電流體，且本發明之另一方面係有關一自此等流體移除雜質的方法。本發明之又另一方面係有關於使用一吸收劑移除此等雜質，且本發明之又另一方面係有關於此等介電流體的用途。

【先前技術】

發明背景

在變壓器操作期間發生的功率損耗為一或多項因素的後果。然而，不論該因素或因素群為何，所有變壓器功率損耗係以熱的形式顯示。為了避免過度溫升及早期變壓器失效，使變壓器填充液體冷卻劑以散逸所產生的熱。天然酯油業經使用作為一尖端的介電絕緣介質，因為其等不僅具有高溫穩定性及優異阻閃燃性(例如大於300°C之燃燒點)的優異介電特性，而且由於其等對環境具親和性。

然而以天然酯油為主之變壓器油的製造典型上需要多項步驟以將該油加工至該油可在變壓器內呈介電流體之形式作用所需的標準規格。在這些步驟中，移除該油中之雜質的步驟會干擾其效能及/或不利地影響其使用壽命。

USP 6,280,659教示一製造一以植物種籽油為基礎的電絕緣流體之方法，該方法包括以下步驟：(1)提供一植物種籽油或植物種籽油之摻合物、(2)將該等植物種籽油加熱至

介於80°C與100°C間之溫度、及(3)純化該經加熱植物種籽油或植物種籽油之摻合物以移除實質上所有極性污染物、游離脂肪酸、及微粒狀物質。純化該油之步驟包括以活性黏土(例如漂白土(Fuller's earth))、及活性氧化鋁之摻合物混合該油，接著藉使該油通過一濾器而分離並使該等經純化植物油除氣以移除水份及其它氣體。該除氣步驟可以使該油之水份含量減至小於或等於200ppm。典型上，藉一或多種氧化抑制劑的添加，該油具抗氧化之安定性。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明為利用一含一鹼金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽吸收劑以製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體(亦即介電流體)之改良方法。就於範圍自25°C至70°C之溫度F的功率因數控制及中和數控制而言，這些吸收劑非可預期地優於其它吸收介質，例如天然黏土及/或氧化鋁。

在一實施例中，本發明為一用於製造以天然酯油為基礎的電絕緣體之方法，該方法包括以下步驟：以一合一鹼金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽吸收劑接觸精製、經漂白且除臭(RBD)的天然酯油、或精製、經漂白、冬化且除臭(RBWD)的天然酯油、及(B)自該油分離該吸收劑。

在一實施例中，本發明為製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之方法，該方法包括以下步驟：(A)使一粗天然酯油去膠、(B)使該經去膠的粗油進行鹼性及酸性漂白中之至少一者、(C)可選擇性冬化(亦即冷却分餾)該經去膠且經漂

白的粗油以移除或減少任何蠟狀化合物的殘留量、(D)使該經去膠、經漂白且可選擇性經冬化的天然酯油脫臭以移除或減少任何揮發性雜質的殘留量來製造一精製、經漂白且除臭(RBD)或精製、經漂白、經冬化且除臭(RBWD)的天然酯油、(E)以一合一鹼金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽吸收劑接觸該PBD或RBWD天然酯油、及(F)自該油分離該吸收劑。

在一實施例中，本發明為一用於製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之改良方法，該方法包括以下步驟：以一吸收劑接觸一RBD或RBWD天然酯油，該改良包括使用一合一鹼金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽作為該吸收劑。

在一實施例中，本發明為一藉上述本發明方法而製成的介電流體。這些流體符合如ASTM D6871中所述的功能標準。

在一實施例中，本發明為含一藉本發明方法而製成之介電流體的變壓器。

圖式簡單說明

第1圖為一典型的種籽油精製法中之步驟的流程圖。

第2圖為描述經一合一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於25°C下，葵花油之功率因數的圖解。

第3圖為描述經一合一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於100°C下，葵花油之功率因數的圖解。

第4圖為描述經一合一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於25°C下，葵花油之中和數的圖解。

第5圖為描述經一合一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽

酸鹽吸收劑處置後，葵花油之功率因數控制動力學的圖解。

第6圖為描述使用一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑進行之芥花籽油的過濾循環之圖解。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

除非另有說明、上下文所隱含、或本項技藝所習用，所有份數及百分率係以重量計且所有試驗方法於本揭示文之提交日期時係屬廣為習用者。就美國專利實務而言，尤其有關於定義之揭示文(至與特定地提供在本揭示文內之任何定義一致的程度)及本項技藝內之一般知識，任何附加參考的專利案、專利申請案或公開案之全文在此併入本案以為參考資料(或其同等美國版本亦併入本案以為參考資料)。

本揭示文內之數值範圍係近似，且因此可包括該範圍外之數值，除非另有指定。數值範圍包括以一單位之增量表示之自且包含該較低及較高值的所有數值，其限制條件為在任何較低值與任何較高值之間有至少兩單位的分隔。作為一實例，若一組成、物理或其它性質，諸如分子量等，為自100至1,000，則明確地列舉所各別數值，諸如100、101、102等；及亞範圍，諸如100至144、155至170、197至200等。就含小於1之數值或含大於1之分數(例如1.1、1.5等)的範圍而言，若合適，一單位被視為0.0001、0.001、0.01或0.1。就含小於10之單一數字(例如1至5)的範圍而言，一單位典型上被視為0.1。這些僅為欲特定地預定之數值的實例，且在所列舉最低值與最高值間之數值的所有可能組合

被認為欲明確地揭示在本揭示文內。

“功率因數”及類似名詞意指當用於一交流電場時在一電絕緣液體內之介電損失、及以熱形式散逸之能源的計量單位。其係藉ASTM D924而測定。低功率因數表示該油之低AC介電損失。

“中和數”及類似名詞意指在該油內之酸性或鹼性物質之含量的計量單位。新及用過的油產物可含有以在該油之精製期間所形成的副產物或添加物或降解產物之形式存在的鹼性或酸性成份。其係藉ASTM D974而測定。低中和數表示在該油內之低酸性成份。

就本發明而言，“去膠”、“水精製”及類似名詞意指先後使用小量水及離心分離法處理該天然酯油以移除磷脂及類似的蠟狀或膠狀固體。

天然酯油

用以實踐本發明之該等天然酯油為衍生自植物及/或種籽及/或其它天然來源(不同於礦物(例如石油)來源)的油且包括，但不限於：蓖麻、大豆、橄欖、花生、菜籽、玉米、芝麻、棉、芥花籽、紅花、亞麻、棕閭、葡萄籽、黑葛縷子、南瓜仁、琉璃苣種籽、木胚芽、杏仁、阿月渾子(pistachio)、扁桃、澳洲堅果、鰐梨、海瀉鼠李(sea buckthorn)、大麻、榛果、月見草、野生玫瑰、薊、胡桃、葵花、荷荷芭(jojoba)種籽油、得自細菌或真菌或動物來源的海藻油及生物油、或這些油中之2或多者的組合。較佳的天然酯油為具足以作為絕緣油之飽和性的油，亦即具有良

好化學安定性、氧化安定性及水解安定性的油，諸如葵花籽、芥花籽油或菜籽油、蓖麻油、白芒花籽油及荷荷芭油。這些油原本就具高不飽和性，因此通常不適於作為絕緣油，若藉基因，化學或其它方法(例如使其等進料氫化反應)而增強其等之安定性及抗氧化性，則亦可作為絕緣油。這些其它植物種籽油包括，例如玉米油、橄欖油、花生油、芝麻油、椰子油、及大豆油。

可單獨或與一或多種其它油類一起使用用以實踐本發明的該等天然酯油，這些其它油類包括，諸如但不限於自天然石油、合成烴、聚烯烴、有機或無機酯及烷基聚矽氧化合物精煉的油。可添加這些其它流體以改良安定性及/或抗氧化性、降低該介電流體的成本、或改良該植物種籽油的功能特性。若用以實踐本發明之該等植物油係與一或多種其它流體(例如礦物油、合成酯油、聚烯烴油等)摻合，則典型上，該摻合物內之該天然油的含量為至少50或至少60或至少70或至少80或至少90重量%(wt%)。

天然酯油精製

自植物種籽萃取天然酯油的方法已為吾人所熟知且闡明在第1圖內。自該母植物及任何體外碎屑乾燥及分離後，將種籽敲破、去殼並削成薄片。然後使該等經加工種籽進行油萃取法(例如就葵花及芥花籽而言，進行壓製、就大豆籽而言，進行己烷萃取等)以製造粗油及粗磨粉。該粗油典型上包含具有16至20個碳之含一或多個雙鍵(亦即不飽和鍵)的石蠟系或異石蠟系分子之摻合物。這些鍵為該分子結

構內之弱部位且最先氧化降解的部位。含16-20個碳原子的分子可以使該油得到能提供易燃性特性(汽壓)及黏性的良好平衡。就作為絕緣流體而言，具有遠超出本範圍之碳原子數之鏈的油類具太強揮發性或太強黏性。因此，較佳為主要含具有最低數之雙鍵(較佳為一單一雙鍵)且具有16-20個碳原子之分子的油類。已知非植物種籽油(例如海藻、真菌、細菌及動物來源的油類)可使用類似的萃取法。

該粗油含有會不利影響該油作為介電流體之性能的雜質。這些雜質包括，諸如但不限於以下的化合物：水、游離脂肪酸、醛、酮、磷脂、金屬皂、卵磷脂、微量金屬等。在使用該植物種籽油作為介電流體前，較佳移除這些雜質或至少減少其含量。可經由一系列萃取/吸收步驟而移除這些污染物。例如且如第1圖內所闡明，可以使該粗油進行脫膠步驟，其中係移除水及卵磷脂與其它磷脂、以及可能存在的其它非所欲化合物，例如葉綠素、微量金屬、醛、酮等；繼而進行鹼性及/或酸性(漂白)以移除色體及可能存在的此等其它非所欲化合物(例如磷脂)與水解副產物(例如皂)；繼而進行真空及/或蒸氣處理以移除有臭味的化合物；繼而進行氫化反應及/或冷却以移除飽和脂肪及蠟。雖然第1圖內之步驟順序係典型的，若需要可重新安排該等步驟。雖然就作為介電流體之合適性而言，所得到之精製、經漂白、可視需要經冬化且除臭的(“RBD”或“RBWD”)油的優點遠高於該起始原油，但是其通常仍含有非所欲污染物。

RBD或RBWD油後加工

在本發明之一實施例中，係藉使一含一鹼金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽吸收劑接觸該PBD或RBWD油而移除或至少大量減少(例如大於50或60或70或80或90或95%)這些殘留污染物。該接觸步驟典型上包括以該RBD或RBWD油混合一數量之吸收劑，攪拌該混合物以確保這兩種組份徹底摻合，且接著藉任何方便的方法(例如過濾)而移除該吸收劑。

在其等被製造的方式之意義上，與天然產生的方式不同，用於實踐本發明之該等矽酸鹽吸收劑具合成性。製造該合成矽酸鹽吸收劑的方法可不同，且一此種方法鹼金屬矽酸鹽(例如矽酸鈉)之酸(例如鹽酸)處理法。代表性天然產生的吸收劑包括漂白土、美國活性白土(Attapulgite clay)及皂土。天然產生的吸收劑並非製成的吸收劑，只不過係在作為一吸收劑前，使其等進行一種或另一種步驟(例如壓碎、清洗、乾燥等)的處理。

該用以實施本發明之含一鹼及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑典型上具非晶形且具有一含大活性部位之多孔性內結構(有時稱為籠或空穴)。這些活性部位含有一鹼金屬或鹼土金屬，亦即元素週期表(Handbook of Chemistry and Physics, 第71版(1990-1991))之第1或2族的一員。較佳金屬包括鈉、鉀、鎂、鈣及鋇。可以使用任何方便方法(例如離子交換)將這些金屬導入矽酸鹽內，且為方便起見，裝載或摻雜入矽酸鹽內之該金屬數量可不同。該吸收劑之經估計BET表面積典型上大於100或200或300平方米/克(m^2/g)。該

等含一鹼性金屬及/或鹼土金屬之合成矽酸鹽吸收劑在市面上係購自許多不同來源，例如購自 The Dallas Group of America, Inc.之D-SOL及MAGNESOL R-60合成矽酸鎂。

該吸收方法為使該吸收劑與一油產生物理及化學交互作用以改良該油的品質。該吸收劑之效力大部份取決於表面引力，其包括凡得瓦力(Vander der Waals force)、對該表面之化學鍵結、經由分子及離子鍵之化學吸附、與分子捕獲。該吸收劑及油之緊密混合為所欲，且可以使用任何不同的方式進行，例如在一容器內進行分批混合、或藉吸收介質匣而進行管柱過濾、或流化床操作法、或漿體法、或吸濾器或壓濾器、或在一自室溫至100°C之溫度範圍內，於真空下使用薄膜匣。進行該吸收方法之更佳溫度係在80°C以下才能避免該天然酯油之熱氧化反應。為了經濟理由，該吸收劑/油比例較佳低，例如在0.01/1至0.2/1的範圍內，該精確比例取決於許多因素，其包括但不限於接觸時間及接觸表面積。一般而言，該接觸時間愈短，該吸收劑/油比例愈高。在一實施例中，該吸收劑/油比例為自0.02/1至0.15/1。在一實施例中，吸收劑/油比例範圍為0.05/1至0.2/1。在一實施例中，該接觸時間為一小時或更短。在這些需要混合步驟的操作(例如分批法)中，該混合步驟可藉機械攪拌器或泵而進行。該吸收劑匣操作法需要循環泵以控制油流動。

在一分批混合法中，該吸收劑可藉匣、機械壓機並使用一系列袋濾器(篩孔大小之範圍為自1至100微米)而分離。

該等藉本發明該方法而製成之介電流體係以如已知介電流體之相同方式使用。這些流體符合ASTM D6871之功能需求，其係為用於電子裝置之天然酯流體的標準規格。

具體實施例

材料

用於本研究內之高油酸的葵花油(HOSO)包含約85%油酸且具有一高功率因數。

D-SOL及MAGNESOL R-60為含鎂之合成矽酸鹽吸收劑。其粒度為約50-70微米且係購自The Dallas Group of America, Inc.。

漂白土為含有一高比例之介晶族礦物的沈積黏土。B-80為漂白黏土。其係購自Oil Dri Corporation of America。美國活性白土為含可變組成物之似黏土材料，其主要由矽、鋁及氧化鐵所組成。其係購自Active Minerals International, LLC。SELECT 450為購自Oil Dri Corporation of America之漂白土。PURE-Flo B-80為購自Oil Dri Corporation of America之蒙脫石(montmorillonite)黏土的混合物。ASCARITE II為得自J. T. Baker之塗氫氧化鈉的無水矽酸鹽。皂土(CAS # 70131-50-9)為吸收性葉矽酸鋁。其係購自BASF。

試驗程序

各吸收劑自RBD葵花油移除污染物的效力係藉按實驗室規模使該油與各該吸收劑進行分批混合而測定。吸收劑及油之各試驗試樣包含0.5或1.5重量%吸收劑，且各試樣係

於70°C下使用一磁性攪拌棒攪拌進行混合，費時一小時。混合後，使用含一玻璃體及一多孔過濾部件之FILTERWARE裝置使該吸收劑自該油分離。於70°C及15、30、45與60分鐘的間隔下回收油，然後藉測試關鍵材料特徵而使其進行動力學研究。結果描述在第2-6圖中的圖解內。

如第2-6圖中所示，兼就功率因數及中和數而言，該含鎂之合成矽酸鹽酸吸收劑顯示好很多的控制性。兼於25°C及100°C下，本矽酸鹽吸收劑僅需10-15分鐘即可控制該功率因數，而在相同時間內，該等天然產生的吸收劑僅獲得部份該控制性。而且，僅經一次過濾循環後，該含鎂之合成矽酸鹽吸收劑即可降低該油的酸度(小於0.06毫克KOH/克-油，其係為工業標準)。

雖然經由該等較佳實施例之上述說明，本發明業經某細節描述，本細節主要用於闡明。只要不違背如以下申請專利範圍內所述之本發明的精神及範圍，熟悉本項技藝者可進行許多變異修飾。

【圖式簡單說明】

第1圖為一典型的種籽油精製法中之步驟的流程圖。

第2圖為描述經一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於25°C下，葵花油之功率因數的圖解。

第3圖為描述經一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於100°C下，葵花油之功率因數的圖解。

第4圖為描述經一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，於25°C下，葵花油之中和數的圖解。

第5圖為描述經一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑處置後，葵花油之功率因數控制動力學的圖解。

第6圖為描述使用一含一鹼金屬及/或鹼土金屬的合成矽酸鹽吸收劑進行之芥花籽油的過濾循環之圖解。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之方法，該方法包括以下步驟：(A)以一合成矽酸鹽吸收劑接觸一精製、經漂白且除臭(RBD)的天然酯油、或一精製、經漂白、經冬化且除臭(RBWD)的天然酯油，且其中該合成矽酸鹽吸收劑包含鹼金屬及鹼土金屬中之一者以上，及(B)自該油分離該吸收劑。
2. 一種製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之方法，該方法包括以下步驟：(A)使一粗天然酯油去膠，(B)使該經去膠之原油受到鹼性及酸性漂白中之至少一者，(C)可選擇地冬化該經去膠且經漂白的原油以移除或降低任何殘留蠟狀化合物的含量，(D)使該經去膠、經漂白及可擇地經冬化的天然酯油除臭以移除或降低任何殘留揮發性雜質的量來製造一RBD或RBWD天然酯油，(E)以一含鹼金屬及鹼土金屬中之一者以上之合成矽酸鹽吸收劑接觸該RBD或RBWD天然酯油，及(F)自該油分離該吸收劑。
3. 一種用於製造以天然酯油為基礎的電絕緣流體之改良方法，該方法包括以一吸收劑接觸一RBD天然酯油或RBWD天然酯油的步驟，該改良包括將一含鹼金屬及鹼土金屬中之一者以上之合成矽酸鹽吸收劑用作為該吸收劑。
4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該天然酯油為以下中之至少一者：葵花籽油、芥花籽油、油菜籽油、蓖麻

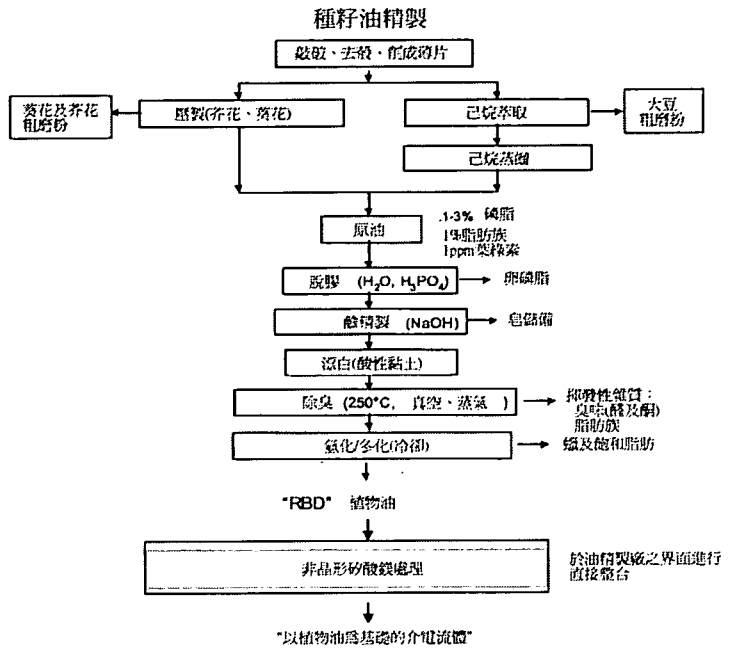
油、大豆油、棕櫚油、白芒花籽油、荷荷芭油、海藻油及得自細菌及真菌物種的生物油。

5. 如申請專利範圍第4項的方法，其中係以該油及吸收劑的合併重量計，以0.1至30重量%吸收劑接觸該天然酯油。
6. 如申請專利範圍第5項的方法，其中該天然酯油及吸收劑係於0至100°C之溫度下接觸。
7. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該吸收劑係藉過濾而自該油分離。
8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該合成矽酸鹽吸收劑包含鈉、鉀、鎂、鈣及鋇中之一或多者。
9. 一種藉申請專利範圍第1項的方法製成之以天然酯油為基礎的介電流體。
10. 一種包含如申請專利範圍第9項之介電流體的變壓器。

八、圖式：

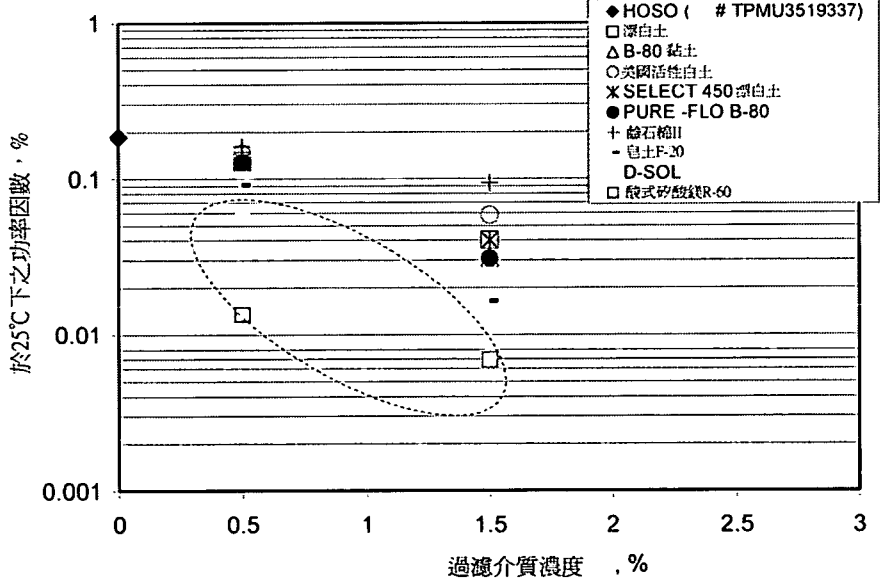
1/3

第 1 圖

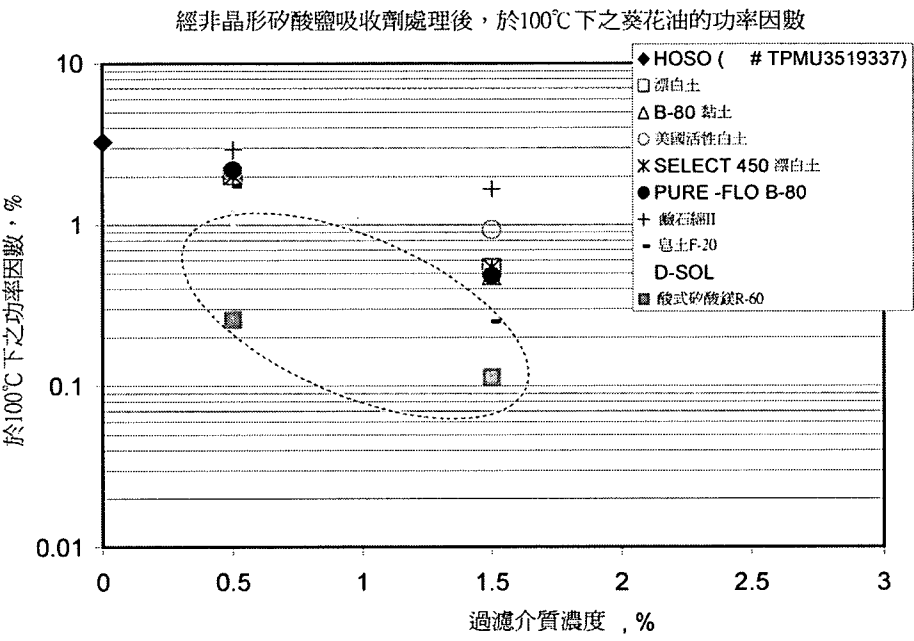


第 2 圖

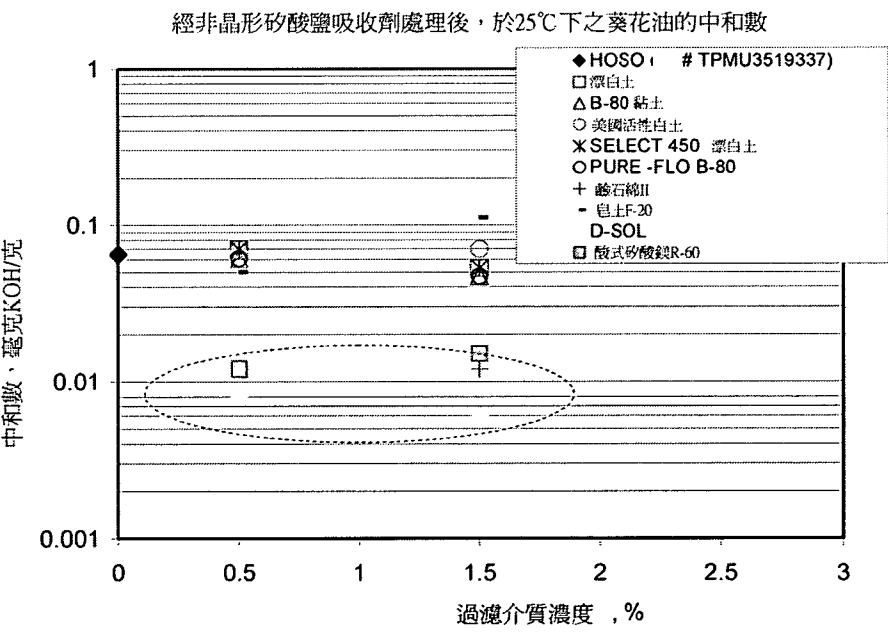
經非晶形矽酸鹽吸收劑處理後，於25°C下之葵花油的功率因數



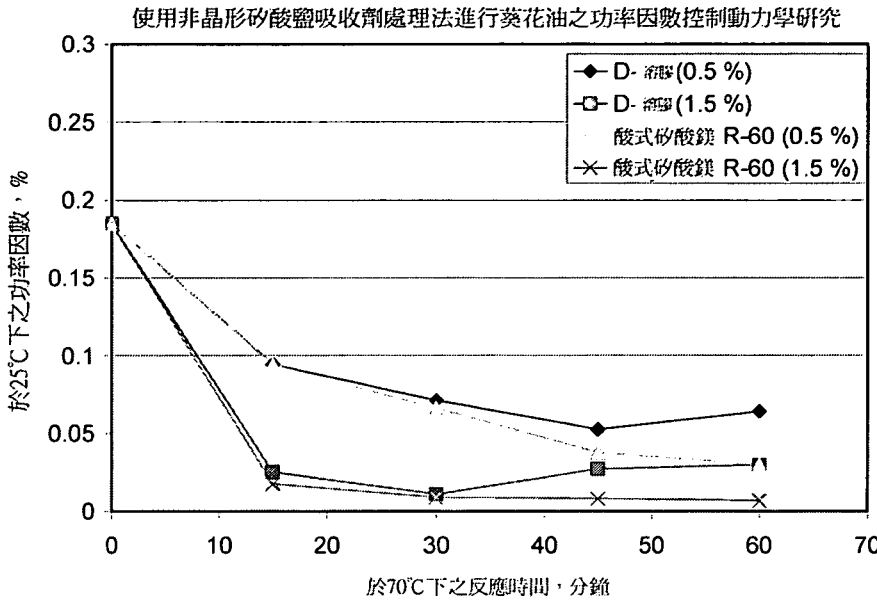
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

