



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102473477 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201080030720. 2

(22) 申请日 2010. 07. 02

(30) 优先权数据

61/223, 656 2009. 07. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/040881 2010. 07. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/005675 EN 2011. 01. 13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 乔斯·温贝托·洛佩斯

大卫·V·马奥尼

拉斐尔·加西亚-拉米雷斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01B 3/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000-90740 A, 2000. 03. 31, 说明书第 0001 段, 权利要求 1.

US 20080283803 A1, 2008. 11. 20, 说明书第 6, 9, 34, 权利要求 18, 32.

邓定辉. 高、低芥酸菜籽油的开发利用. 《农牧产品开发》. 1997, 第 16-17 页.

王幼平等. 高芥酸油料植物海甘蓝的引种和利用. 《植物学通报》. 1998, 第 15 卷 (第 3 期), 23-28.

审查员 崔永涛

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

包含芥酸介电油的电气设备

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于电气设备中的组合物,其包含包括油组分在内的介电流体,所述油组分包括海甘蓝油和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者。

1. 一种组合物,其包含:

包含油组分的介电流体,所述油组分包含海甘蓝油和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者,其中所述油组分包含至少 76 重量%的单不饱和脂肪酸,且其中所述油组分的芥酸含量为至少 45 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述油组分的芥酸含量为至少 50 重量%。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述油组分的芥酸含量为至少 55 重量%。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述油组分的芥酸含量为至少 60 重量%。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,所述组合物进一步包含抗氧化剂。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,所述组合物进一步包含金属净化剂。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述油组分包含约 70 至约 95 重量%的海甘蓝和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及约 30 至约 5 重量%的酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述油组分包含约 95 重量%的海甘蓝和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及约 5 重量%的酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者。

9. 一种电气设备,其包括:

包含油组分的介电流体,所述油组分包含海甘蓝油和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者,

其中所述油组分包含至少 76 重量%的单不饱和脂肪酸,

且其中所述油组分的芥酸含量为至少 45 重量%。

10. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述油组分的芥酸含量为至少 50 重量%。

11. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述油组分的芥酸含量为至少 55 重量%。

12. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述油组分的芥酸含量为至少 60 重量%。

13. 根据权利要求 9 所述的电气设备,所述制品进一步包含抗氧化剂和金属净化剂中的一者或两者。

14. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述油组分包含约 70 至约 95 重量%的海甘蓝和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及约 30 至约 5 重量%的酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者。

15. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述油组分包含约 95 重量%的海甘蓝和高芥酸油菜籽油中的一者或两者以及约 5 重量%的酯化海甘蓝油和酯化高芥酸油菜籽油中的一者或两者。

16. 根据权利要求 9 所述的电气设备,其中所述电气设备为变压器。

包含芥酸介电油的电气设备

技术领域

[0001] 本发明涉及包含具有高芥酸含量的介电油的电气设备。

背景技术

[0002] 配电和电力设备（包括变压器、开关装置和电缆）中使用的介电（或绝缘）流体执行两种重要功能。这些流体用作电绝缘介质，即具有介电强度，并且它们将设备产生的热传出去，即用作冷却介质。当用于变压器中时，例如介电流体从变压器的绕组和线芯或者所连接的电路将热量传送到冷却表面。除了具有介电强度和冷却能力之外，用于电气设备的理想介电流体还对环境具有极小的不利影响或无不利影响，可与用于构成设备的材料相容，并且相对不可燃。

[0003] 一个多世纪以来，源自原油的矿物油被广泛地用作电气设备中的绝缘液体和冷却液体。虽然此类油具有良好的介电强度且可与设备材料相容，但其并非被认为不可燃，并且因为它们基于石油，所以被视为存在环境成本。在本世纪中叶，随着安全标准对许多室内和拱顶设备安装的要求更为严格，矿物油在很大程度上已被诸如多氯化联苯（PCB）流体的不可燃液体所替代。人们最终认识到 PCB 的环境危害，并因此禁止 PCB 的生产和销售以及其在新设备中的使用。

[0004] 由于基于 PCB 的流体存在缺点和不足且由于对矿物油和可用替代物的潜在不利环境影响的认识不断增强，一直以来并持续地做出许多努力，以开发成本较低、环境安全且不可燃的介电流体。

[0005] 由于对环境问题的意识和认识不断增强，越来越需要提供一种介电流体，该流体应：(1) 具有最小的环境危害；(2) 快速且容易降解使得溢出物在任何显著时间内不会污染土壤或地下水位；以及 (3) 不以任何显著的方式干扰自然生物降解过程。

[0006] 也越来越需要用可再生资源来代替非可再生资源，特别是考虑到依赖石油衍生产品是不可取的，并且工业市场和零售市场对于所有的天然产品的需求总体上已增加。这至少部分地归因于对材料及其降解副产物的长期作用的关注。

发明内容

[0007] 本发明的至少一个方面致力于解决对利用绝缘液体的电气设备的需求，所述绝缘液体无毒、可生物降解、相对易燃、对环境无害，符合现有的介电流体规范和指南，并且具有可媲美或超越目前使用的绝缘油的性能特性。

[0008] 在一个方面，本发明提供一种适用于电气设备的介电流体。所述介电流体包含油组分，该油组分包含海甘蓝油和高芥酸油菜籽（HEAR）油中的一者或两者以及酯化或酯交换（这些术语在本文中可交替使用）的海甘蓝油和 HEAR 油中的一者或两者。本发明的一些实施例具有芥酸含量为至少 45 重量%、至少 50 重量%、至少 55 重量%或至少 60 重量%的油组分。

[0009] 本发明的另一个方面提供用于变换、产生和 / 或分配电能的装置（包括电力传

输电缆、开关装置和变压器),其并入包含油组分的介电流体,所述油组分包含海甘蓝油和 HEAR 油中的一者或两者以及酯化或酯交换的海甘蓝油和 HEAR 油中的一者或两者。

[0010] 如本发明中所用:

[0011] “芥酸”是指表示为 C22 : 1 的单不饱和脂肪酸。

[0012] “高芥酸油”是指包含海甘蓝油、HEAR 油、酯化海甘蓝油和酯化 HEAR 油中的至少一者的油。

[0013] 本发明的至少一个实施例的一个优点在于其提供改善导热性的具有低粘度的介电油。

[0014] 本发明的至少一个实施例的另一个优点在于其可生物降解。

[0015] 本发明的至少一个实施例的另一个优点在于,因为高芥酸油通常不可食用,所以采用这些油来产生介电流体不会使这些油转而用作食物源。

[0016] 本发明的上述发明内容不旨在描述本发明的每个公开实施例或每种实施方式。以下附图和具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。

具体实施方式

[0017] 下文为优选实施例的详细描述。应当理解,在不脱离本发明范围的前提下,可以采用其他实施例,并且可以进行结构性或逻辑性的修改。因此,下列详细描述不应从限制的意义上去理解,并且本发明的范围仅由所附权利要求书限定。

[0018] 在本发明的一些实施例中,油组分可包含至少 45 重量%的芥酸、至少 50 重量%的芥酸、至少 55 重量%的芥酸或至少 60 重量%的芥酸。这可理想地用于电气应用中。目前用于电气应用中的一些植物油包含油酸 (C18:1) 作为其主要组分。因为芥酸碳链较长,所以其与油酸相比提供更好的热稳定性和耐热性。

[0019] 在至少一个实施例中,本发明的高芥酸油包含高于 76 重量%的单不饱和脂肪酸。单不饱和脂肪酸比二 - 和三 - 不饱和脂肪酸的热稳定性更强,并因此更适用于电气应用中的绝缘流体。

[0020] 由海甘蓝或 HEAR 油制成的酯提供优异的电阻,从而使其还可理想地用于电气应用中。酯化或酯交换反应优选地产生具有 1 至 8 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子的碳链的烷基酯。此外,因为在酯化期间移除了甘油单元,从而提供个体化的碳链,所以这些酯具有低黏度。低黏度在应用于电气应用期间可改善油冷却过程。植物油的粘度可比矿物油高两倍,矿物油比植物油更普遍地用于电气应用中。因为植物油的黏度较高,所以植物油可能需要与矿物油不同的冷却过程且可对诸如变压器的电气设备的寿命产生负面影响。将本发明的酯包括在介电流体的组合物中可将油组分的粘度降低至可接受的水平。

[0021] 为获得适用于本发明的高芥酸油,首先从海甘蓝或 HEAR 种子中提取油。典型的提取过程包括将己烷用作溶剂以增加从所述种子中榨取的油量。

[0022] 正如其他植物油,粗制海甘蓝和 HEAR 油通常不能合乎要求地用作介电流体,因为其在作为介电流体而用于诸如电力变压器和配电变压器的电气设备中时含有会降低其性能特性的水和其他导电性污染物。因此,优选地,本发明的海甘蓝和 HEAR 油经由纯化过程来移除水、酸和导电性污染物。

[0023] 可移除包括颜料(例如叶绿素)、蜡和磷脂(诸如卵磷脂)在内的极性污染物,其

中将磷酸或柠檬酸、磷脂酶、硅酸盐（诸如金属硅酸盐或硅酸钠），或黏土添加至油中。这些材料的适宜量通常为约 3-4 重量%。这些材料通常会将污染物聚结成颗粒。然后可通过过滤来移除这些颗粒。合适的过滤介质通常会移除 0.5-5 微米范围内的颗粒。通常优选的是较小孔径的介质。

[0024] 极性污染物的移除还可通过在重力下经由包括但不限于漂白土、硅藻土、活性黏土和绿坡缕石的吸附介质对介电流体组合物进行洗脱来完成。

[0025] 水的移除可通过已知的脱水过程来实施。合适的脱水过程的实例包括但不限于在重力下经由吸附介质对介电流体组合物进行洗脱、离心分离以及真空脱水。将水移除的合适的吸附介质包括但不限于化学干燥剂，诸如硅胶或无水硫酸镁、淀粉或分子筛。优选地将水浓度降低至约 100ppm 或更小。

[0026] 酸的移除可通过在碱性水基溶液中添加氢氧化钠或氢氧化钾来实施。该过程形成可从油中滤去的皂。粘土还可用于提高从油中分离这些皂。

[0027] 粗制海甘蓝和 HEAR 油可经由一个或多个纯化过程，以提供用于电气设备中的具有所需性能特性的介电流体组合物。

[0028] 海甘蓝和 HEAR 油还可经酯化过程。酯化或酯交换反应优选地产生具有 1 至 8 个碳原子、更优选地 1 至 4 个碳原子的碳链的烷基酯。已知的酯化方法包括使用碱或酸催化剂。碱催化剂的典型实例包括氢氧化钠；氢氧化钾；醇钠；醇钾；选自甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾、丁醇钾及其混合物的碱金属烷氧基化催化剂；三乙醇胺；以及它们的混合物。酸催化剂的典型实例包括选自硫酸、磷酸、盐酸或其混合物的无机酸催化剂。

[0029] 酯化油可以与原油相同的方式进行纯化。

[0030] 其他类型的植物油和酯可与海甘蓝和 HEAR 油以及酯混合。优选的油可为具有相对高含量的芥酸的那些，诸如其他类型的油菜籽油、罗兰花籽油、池花籽油和芥菜籽油，但在一些实施例中其他植物油或非植物油也可作为合适的添加剂。

[0031] 在本发明的一些实施例中，还将介电流体组合物与诸如抗氧化剂和金属净化剂（缓蚀剂）的添加剂混合。介电流体组合物的氧化稳定性可通过将抗氧化剂和 / 或金属净化剂添加至该介电流体组合物来提高。

[0032] 抗氧化剂包含吸收或清除氧的一种或多种化合物，否则该氧会溶于高芥酸油中且导致油出现氧化降解。合适的抗氧化剂的实例包括但不限于诸如 IRGANOX L109、IRGANOX L64、IRGANOX L94 的酚类抗氧化剂，以及诸如 IRGANOX L57（均以这些商品名得自 CibaCorporation（现为 BASF 的一部分）（Tarrytown, NY））、ETHANOX 4702（得自 Albemarle Corporation（Baton Rouge, LA））、BHA（丁基化羟基苯甲醚）、BHT（丁基化羟基甲苯）、TBHQ（叔丁基对苯二酚）、THBP（四羟基苯丁酮）、抗坏血酸棕榈酸酯（迷迭香油）、没食子酸丙酯和 α -、 β - 或 δ -生育酚（维生素 E）的辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂。

[0033] 合适的金属净化剂的实例包括但不限于诸如甲基苯并三唑、苯并三唑和三唑衍生物的铜净化剂，诸如以商品名 IRGAMET 30（三唑衍生物）和 IRGAMET 39（甲基苯并三唑衍生物）得自 Ciba Corporation（现为 BASF 的一部分）的那些。

[0034] 包含抗氧化剂和金属净化剂的共混物的合适的实例为 KEMIN BF320（得自 Kemin Industries（Des Moines, Iowa）），其包含断链抗氧化剂叔丁基对苯二酚（TBHQ）和金属螯合

剂柠檬酸。

[0035] 介电流体在低温下的性能在某些应用中很重要。海甘蓝和 HEAR 油可具有比某些应用中所需值更高的倾点值。例如,典型的配电应用需要冷却剂的倾点低于约 -20°C 。

[0036] 低温特性通常会在将海甘蓝和 / 或 HEAR 酯添加至海甘蓝和 / 或 HEAR 油时改善。这些组分的共混物可提供比其单独的组分油更低的倾点,因为海甘蓝和 HEAR 酯的倾点比单独的海甘蓝或 HEAR 油更低。合适的混合比例的实例包括约 1 至约 99 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 油与约 99 至约 1 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 酯的任何混合比例,视所需特性而定。适用于某些应用中的共混物的实例包括约 5 至约 95 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 油与约 95 至约 5 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 酯以及约 30 至约 70 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 油与约 70 至约 30 重量%的海甘蓝和 / 或 HEAR 酯。应当理解,这些混合范围并未详尽列举且仅提供用于说明本发明的实质。还可将降凝剂添加至本发明的高芥酸油中。合适的降凝剂为得自 3M Company (St. Paul, MN) 的二辛基戊醇盐 (amilate)。

[0037] 将本发明的介电流体引入到电气设备中,优选地,在引入过程中将介电流体暴露于大气氧、水分和会不利地影响介电流体性能的其他污染物的程度降低至最小化。合适的过程包括干燥槽的内容物、抽气和用干燥氮气代替空气、在部分真空下填充以及对槽进行立即密封。

[0038] 本发明的介电流体可用于采用常规介电流体的任何应用中。因此,可将本发明的基于高芥酸油的流体并入所有类型的电气设备中,包括但不限于反应器、开关装置、调节器、抽头变换器隔间、高压套管和油浸电缆。

[0039] 电力变压器和开关装置通常通过将线芯和绕组以及其他电气设备浸没在介电流体中且将浸没的部件封闭在密封外壳或槽中来构造。较大型设备中的绕组在很多情况下也由纤维素或纸质材料来包裹。

[0040] 本发明的介电流体可用上述方式来填充新电气设备。这些流体还可用于对采用其他不太理想的介电流体的现有电气设备进行倒填充。对现有设备进行倒填充可采用本领域中已知的任何合适方法来实现,但由于植物油流体对水分的敏感性较大,所以可取的是在引入基于高芥酸油的介电流体之前对电气设备的部件进行干燥。

[0041] 实例

[0042] 以下提供的实例和比较例有助于理解本发明,且这些实例和比较例不应被理解为本发明范围的限制。除非另外指明,所有的份数和百分比均按重量计。在以下示例性实例的评价中采用所列出的测试方法和规程:

[0043] 材料列表

[0044]

成分	产品名称	来源
HEAR 油	HEAR 油	Technology Crops International (Winston-Salem, NC)
可溶性硅酸钠	PQ D	PQ Corporation (Valley Forge, PA)
精制粘土 (漂白吸附剂)	PURE-FLO B80 Natural	Oil-Dri Corporation (Chicago IL)
海甘蓝酯	实验材料	3M Brazil (Riviera Preto, Brazil)
抗氧化剂	ETHANOX 4702	Albemarle (Baton Rouge, LA)
抗氧化剂和金属离子净化剂	KEMIN BF 320	Kemin Industries (Des Moines, IA)
金属离子净化剂	IRGAMET 39	CIBA – Basel, Switzerland

[0045] 测试方法

[0046] 比重 -ASTM D 1298 (2005)

[0047] 闪点和燃点 -ASTM D92 (2005)

[0048] 倾点 -ASTM D 97 (2009)

[0049] 运动粘度 -ASTM D445 (2009)

[0050] 60Hz 耗散因数 -ASTM D924 (2008)

[0051] 硫腐蚀性 -ASTM D 1275 (2006)

[0052] 酸值 -ASTM D974 (2008)

[0053] 水含量 -ASTM D 1533 (2005)

[0054] 精制 HEAR 油

[0055] 在 1 升反应器中,将 0.4 质量%的硅酸钠添加至 HEAR 油中。将混合物在低水含量氮气的覆盖下以 750rpm 于 80-85℃ 的温度下持续搅拌 30 分钟。

[0056] 然后添加 0.4 质量%的精制黏土。再将混合物在低水含量氮气的覆盖下以 750rpm 于 80-85℃ 温度下持续搅拌 30 分钟。

[0057] 然后将混合物采用实验室用滤筒在室温下进行过滤,所述滤筒由底部配备有配件以容纳过滤介质的塑料管、将 0.5-5.0 微米范围内的标称颗粒移除的过滤器 (以商品名 ZETA PLUS S SERIES 05S Grade 得自 CUNO(3M company)) 组成。采用压力范围为 10-30psi (69kPa-207kPa) 的压缩空气来促进油流过过滤介质。

[0058] 然后将过滤的油于 70-80℃ 的温度下置于约 -30mmHg (-4kPa) 的真空中约 36 小时。

[0059] 精制海甘蓝酯

[0060] 海甘蓝酯为可从海甘蓝油与 C5-C8 醇的醇共混物的酯交换反应获得的单酯。

[0061] 将上述用于精制 HEAR 油的相同方法用于海甘蓝酯。

[0062] 实例 1- 将 HEAR 油与海甘蓝酯 (95 重量% -5 重量%) 混合

[0063] 以 HEAR 油与海甘蓝酯 95 : 5 的重量%比率将精制的 HEAR 油与精制的海甘蓝酯进行混合。

[0064] 然后将抗氧化剂和金属离子净化剂 ETHANOX 4702、KEMIN BF320 和 IRGAMET 30 于

70-80℃的温度下在搅拌下分别以 3000ppm、500ppm 和 50ppm 的浓度进行添加。

[0065] 然后,在进行测试之前,将油于约 70℃的温度下在约 -30mmHg(-4kPa) 的真空下储存至少 12 小时。测试结果在下面的表 1 中示出。

[0066] 表 1

[0067]

性质	单位	值
比重	不适用	0.91
闪点	℃	313
燃点	℃	340
倾点	℃	-18
运动粘度	cSt	
98℃		10
40℃		42
0℃		261
60Hz 耗散因数	%	
25℃		0.1
100℃		1.4
硫腐蚀性	不适用	未腐蚀
酸值	(mg KOH)/(g 油)	0.02
水含量	ppm	50

[0068] 虽然本文出于说明优选实施例的目的对具体实施例进行了图示和描述,但是本领域的普通技术人员应当理解,在不脱离本发明范围的前提下,各种替代和 / 或等同实施方式可以取代图示和描述的具体实施例。本专利申请旨在涵盖本文所讨论的优选实施例的任何修改形式或变型形式。因此,本发明显然旨在仅受本发明权利要求书及其等同形式的限制。