



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00378**

(22) Data de depozit: **15/06/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2021** BOPI nr. **3/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/12/2018 BOPI nr. **12/2018**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA, SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU ACOPERIRI AVANSATE ICAA S.A., SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE ȘI ÎNCERCĂRI PENTRU ELECTROTEHNICA -ICMET CRAIOVA, B-DUL DECEBAL NR.118 A, CRAIOVA, DJ, RO**

(72) Inventatori:

- **LINGVAY IOSIF, BD.CHIȘINĂU NR.19, BL.A 5, SC.1, ET.10, AP.41, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **OPRINA GABRIELA, STR.NICOLAE BĂLCESCU NR.40 A, CÂMPINA, PH, RO;**

- **VOINA ANDREEA, STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 139-143, BL. 6, SC. C, ET. 4, AP. 45, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PICA ALEXANDRA, STR.AVRIG NR.63, BL.E 2, SC.5, ET.1, AP.140, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ȘERBAN FLORENTINA FĂNICĂ, STR.FILANTROPIEI, NR.15, BUZĂU, BZ, RO;**
- **STANOI VALERICA, STR.MAREȘAL ALEX.AVERESCU, NR.11, BL.N3, SC.1, AP.10, CRAIOVA, DJ, RO;**
- **UNGUREANU LIVIA-CARMEN, STR.ANUL 1848, NR.63, CRAIOVA, DJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

T. V. OOMMEN Ș.A., "BIODEGRADBLE ELECTRICAL INSULATION FLUIDS", ELECTRICAL INSULATION CONFERENCE AND ELECTRICAL MANUFACTURING AND COIL WINDING CONFERENCE, 2002; US 2002027219 (A1)

(54) **FLUID ELECTROIZOLANT ȘI PROCEDEU DE REALIZARE**



Invenția se referă la un fluid electroizolant prietenos mediului destinat realizării izolațiilor mixte solid/lichid (fluid electroizolant/hârtie) din echipamente electrice (transformatoare, inductanțe pentru tratarea nului etc.) și procedeul de realizare.

Se cunosc fluidele electroizolante destinate realizării izolațiilor mixte hârtie/ulei pe bază de uleiuri minerale caracterizate prin aceea că se obțin prin prelucrarea/distilarea fracționată a țiteiului. Dezavantajele majore ale uleiurilor minerale în aceste aplicații sunt: se obțin din resurse epuizabile, conțin o serie de produși cu sulf care corodează componentele echipamentelor electrice și formează pulbere de sulfura de cupru în suspensie care diminuează drastic performanțele dielectrice, degradează hârtia electroizolantă cu formarea de produși furanici cancerigeni, stabilitate termică redusă, punct de inflamabilitate redus (până la 135°C), risc ridicat de explozii urmate de incendii, foarte greu biodegradabil etc. [T.V. Oommen, *Vegetable Oils for Liquid-filled Transformers*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 1/1, pp. 6-11, 2002; T.V. Oommen, C.C. Claiborne, J.T. Mullen, *Biodegradable electrical insulation fluids*, Proceedings: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Conference, IEEE Xplore:06. August 2002; R. Liao, J. Hao, G. Chen, Z. Ma and L. Yang, *A Comparative Study of Physicochemical, Dielectric and Thermal Properties of Pressboard Insulation Impregnated with Natural Ester and Mineral Oil*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 18/5, 2011. pp. 1626-1637; I. Lingvay, Elena Radu, O. Udrea, *Thermochemical stability of insulating oils*, JSE- Journal of Sustainable Energy, Vol. 6, Nr. 2, 2015, pp. 58-61].

De asemenea se cunosc fluidele electroizolante pe bază de esteri sintetici, care deși prezintă o bună stabilitate termică și nu degradează hârtia electroizolantă, sunt relativ scumpi și se obțin din resurse epuizabile prin sinteze chimice complexe cu o serie de produși secundari toxici și greu valorificabile [C. Perrier, A. Beroual, *Experimental Investigations on Insulating Liquids for Power Transformers: Mineral, Ester and Silicone oils*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 25/6, 2009, pp. 6-13]. Se mai cunosc și fluidele electroizolante realizate din esteri vegetali cu adaos de ulei mineral pentru asigurarea unei vâscozități și conductivități termice acceptabile, fluide care deși prezintă o serie de avantaje față de uleiurile minerale, totuși prezintă o serie de limitări [Sorina MITREA, Gabriela OPRINA, Elena RADU, Virgil MARINESCU, Andreea VOINA, Iosif LINGVAY, *Corrosion of copper and carbon steel in some electrical purposes oils*, Rev. Chim. (Bucharest), Vol. 67 (9), 2016. pp. 1707-1712; Andreea VOINA, Elena RADU, Sorina MITREA, Gabriela OPRINA, Iosif LINGVAY, Florentina ȘERBAN, Alexandra PICA, *Study regarding corrosiveness and thermal stability of some insulating oils in contact with red copper and S235J2G3 carbon steel*, 978-1-5090-1249-7/16/S31.0002016 IEEE Explore, DOI: 10.1109/DEMISEE.2016.7530462 DEMISEE 2016, Pages: 44-47] cum ar fi stabilitate termică și compatibilitate cu hârtia și biodegradabilitate limitate (datorate conținutului de ulei mineral), conținut de apă relativ ridicat și rigiditate dielectrică limitată (datorate uleiului vegetal) [Elena Radu, Oana Udrea, Sorina Mitrea, Delia Pătroi, Iosif Lingvay, *Biodegradabilitatea unor uleiuri de uz electrotehnic prin acțiunea mușcăiurilor filamentose (Biodegradability of some Electric Purposes Oils Due to Moulds)*, in Electrotehnica, Electronica, Automatica (EEA), vol. 63 nr. 4, 2015. pp 84-92] etc.

Mai sunt cunoscute fluidele electroizolante caracterizate prin aceea că sunt obținute din uleiuri vegetale rafinate cu un conținut de esteri ai acizilor grași acid oleic (minimum 75%), acizi grași nesaturați cu două legături duble (maximum 10%), acizi grași cu trei legături duble (maximum 3%), restul de 8% fiind acizi grași saturați, care prezintă dezavantajul că se obțin prin procesări tehnologice complexe, care presupun adăugarea unor ingrediente

sintetici pentru scăderea vâscozității (creșterea punctului de congelare), stabilizare termooxidativă (antioxidanți) [T.V. Oommen, CC Claiborne, **High Oleic Acid Oil Composition and Methods of Making and Electrical Insulation Fluids and Devices Comprising the Same**, US 2002/0027219 A1, Mar. 7, 2002] etc. 1 3

Problema care apare la utilizarea fluidelor electroizolante în echipamentele electrice constă în asigurarea caracteristicilor dielectrice (rigiditate dielectrică de peste 40 kV/cm, pierderi dielectrice mici etc. impuse, compatibilizate ridicată cu hârtia electroizolantă (viteza de formare a furanilor cât mai mică), stabilitate termică ridicată (sub acțiunea sinergică a stresului termic și a celui electric, formarea de gaze - în special al celor inflamabile cum ar fi: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 etc. - să fie cât mai mică, termooxidabilitate redusă, în timpul exploatării să nu-și modifice caracteristicile dielectrice și fizice, în special rigiditatea dielectrică, fluiditatea, conductivitatea termică etc), să nu corodeze componentele metalice ale echipamentelor (în special cuprul), la scurgeri accidentale și la epuizarea timpului de utilizare, să nu polueze mediul cu produși toxici persistenți, să prezinte un punct de congelare redus (sub temperaturile ambiante minime din zona de utilizare), să fie ușor biodegradabil etc. Pe de altă parte, în perspectiva dezvoltării durabile și sustenabile, problema care apare la realizarea industrială a fluidelor electroizolante constă în utilizarea de materii prime din resurse regenerabile, obținerea prin tehnici și operații prietenoase mediului (consum energetic redus, fără emanări de produse secundare toxice și/sau greu valorificabile/neutralizabile etc.). 5 7 9 11 13 15 17 19

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui fluid electroizolant din materie primă din resurse regenerabile care să prezinte caracteristici dielectrice funcționale și stabilitate termică ridicată. 21 23

Fluidul electroizolant destinat realizării izolațiilor mixte solid/lichid din echipamente electrice, pe bază de esteri ai acizilor grași, conform invenției, are un conținut de minimum 90% esteri ai acizilor grași mononesaturați, cum ar fi acid oleic - C18:1 și saturați, cum ar fi acid stearic - C18:0, într-un raport dintre conținutul în acizi grași mononesaturați și cei saturați cuprins între 5:1 și 4:1, restul de 10% fiind esteri ai acizilor grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble cum ar fi acid linoleic și acid linolenic, într-un raport dintre conținutul în acizi grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble de minimum 3:1. 25 27 29

Procedeul de realizare a fluidului electroizolant destinat realizării izolațiilor mixte solid/lichid din echipamente electrice constă în uleiul vegetal crud cu un conținut de minimum 90% esteri ai acizilor grași mononesaturați și saturați și 10% esteri ai acizilor grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble, este supus unui tratament termic timp de 3-5 h, la o temperatură de $130 \pm 5^\circ C$, pentru hidroliza trigliceridelor, după care se realizează o dezhidratare primară pe silicagel până la maximum 50 ppm conținut în umiditate, produsul deshidratat primar cu un adaos de 0,5...0,9% butanol se supune unui tratament termic timp de 4-6 h, la o temperatură de $120 \pm 5^\circ C$ când are loc esterificarea - acizilor grași liberi, restul de umiditate și apa de reacție fiind extrase până la un conținut maxim de 30 ppm tot cu silicagel la temperatura ambiantă, rezultând un fluid având o rigiditate dielectrică de minimum 45 kV/cm, un punct de inflamabilitate de minimum $250^\circ C$, și o biodegradabilitate rapidă în condiții naturale. 31 33 35 37 39 41

Fluidul electroizolant și procedeul de realizare conform invenției prezintă următoarele avantaje: 43

- se obține din materii prime regenerabile prin procedee prietenoase mediului; 45
- nu conține produși toxici și/sau agresivi cu sulf;
- este complet și rapid biodegradabil; 47

RO 132988 B1

1 - siguranță sporită în utilizare - formarea de gaze inflamabile de peste 15 ori mai mică
decât la uleiurile minerale tradiționale, punct de inflamabilitate ridicat (peste 270°C față de
3 maximum 135°C al uleiurilor minerale), risc de explozii și incendii substanțial redus;

5 - compatibilitate ridicată cu hârtia electroizolantă, chiar și la încălziri accidentale
excesive, furanii formați (produși cancerigeni) în exploatare sunt de circa 10 ori mai puțini
decât la uleiurile minerale tradiționale;

7 - fără adaos de ingrediente asigură:
- stabilitate termooxidativă și durabilitate în exploatare ridicată (de circa 10 ori
9 mai mare decât la uleiurile minerale);

- fluiditate ridicată, punct de congelare redus (sub -35°C).

11 În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției, în context cu figura 1
care reprezintă Schița fluxului tehnologic de realizare a fluidului electroizolant prietenos
13 mediului.

Conform fig. 1, fluidul electroizolant, conform invenției, se obține dintr-un ulei vegetal
15 crud (presat) cu conținut de minimum 90% esteri ai acizilor grașimononesaturați (a.oleic-
C18:1) și saturați (a.stearic -C18:0) într-un raport cuprins între 5:1 și 4:1, restul de 10% fiind
17 esteri ai acizilor grași înalt nesaturați cu două (a. linoleic C18:2) și trei legături duble (a.
linolenic) într-un raport de minimum 3:1. Acești parametri au ca efect asigurarea unei termo-
19 stabilități ridicate și a unui punct de congelare redus și asigură caracteristicile funcționale ale
produsului finit fără adaos de ingrediente antioxidanți și de reducere a punctului de congelare,
21 deci se impune ca pentru fiecare lot de materie primă să fie verificat (determinat) prin
cromatografie lichidă (HPLC). Materia primă verificată/recepționată se supune unui tratament
23 termic la $130 \pm 5^\circ\text{C}$ timp de 3-5 h când cu apa (umiditatea) conținută în uleiul crud are loc
hidroliza parțială a trigliceridelor cu formare de acizi grași liberi. Restul de umiditate, până
25 la un nivel maximum de circa 50 ppm se extrage prin reținere pe silicagel. Materialului des-
hidratat primar i se adaugă între 0,5 și 0,9% butanol, amestecul fiind supus unui tratament
27 termic la $120 \pm 5^\circ\text{C}$ timp de 4-6 h, când are loc esterificarea cu butanol a acizilor grași liberi.
Restul de umiditate și apa de reacție formată la esterificarea cu butanol se extrage la
29 temperatura ambiantă cu silicagel până când umiditatea produsului coboară sub 30 ppm.
Fluidul dehidratat rezultat este filtrat printr-un filtru celuloidic după care se supune
31 controlului final și este ambalat în recipiente ermetice închise.

La controlul final produsul va satisface următoarele caracteristici:

- 33 - umiditate (determinată prin metoda Cari Fischer) - maximum 30 ppm;
- rigiditate dielectrică (determinată prin IEC 60156) - minimum 45 kV/cm;
- 35 - pierderi în dielectric ($\text{tg}\delta$ - la 90°C - prin IEC 60247) - maximum 0,05;
- vâscozitate la 40°C (conform ISO3104) - maximum 50 mm^2/s ;
- 37 - aciditate (conform IEC 61125) - maximum 0,06mg KOH/g ulei;
- densitatea la 20°C (conform ISO 21158) - maximum 950kg/m³;
- 39 - punct de inflamabilitate (conform ISO 2719) - minimum 250°C ;
- indice de iod (gradul de nesaturare - prin metoda HANUS) - maximum 90;
- 41 - culoare de iod (conform GOST 5477-93) - maximum 11 mg iod/100 cm³.

	1
1. Fluid electroizolant destinat realizării izolațiilor mixte solid/lichid din echipamente electrice, pe bază de esteri ai acizilor grași, caracterizat prin aceea că , are un conținut de minimum 90% esteri ai acizilor grași mononesaturați, cum ar fi acid oleic - C18:1 și saturați, cum ar fi acid stearic - C18:0, într-un raport dintre conținutul în acizi grași mononesaturați și cei saturați cuprins între 5:1 și 4:1, restul de 10% fiind esteri ai acizilor grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble cum ar fi acid linoleic și acid linolenic, într-un raport dintre conținutul în acizi grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble de minimum 3:1.	3 5 7 9
2. Procedeu de realizare a fluidului electroizolant destinat realizării izolațiilor mixte solid/lichid din echipamente electrice conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , uleiul vegetal crud cu un conținut de minimum 90% esteri ai acizilor grași mononesaturați și saturați și 10% esteri ai acizilor grași înalt nesaturați cu două și trei legături duble, este supus unui tratament termic timp de 3-5 h, la o temperatură de $130 \pm 5^{\circ}\text{C}$, pentru hidroliza trigliceridelor, după care se realizează o dehidratare primară pe silicagel până la maximum 50 ppm conținut în umiditate, produsul deshidratat primar cu un adaos de 0,5...0,9% butanol se supune unui tratament termic timp de 4-6 h, la o temperatură de $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ când are loc esterificarea - acizilor grași liberi, restul de umiditate și apa de reacție fiind extrase până la un conținut maximum de 30 ppm tot cu silicagel la temperatura ambiantă, rezultând un fluid având o rigiditate dielectrică de minimum 45 kV/cm, un punct de inflamabilitate de minimum 250°C , și o biodegradabilitate rapidă în condiții naturale.	11 13 15 17 19 21

