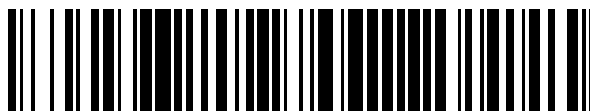


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 817**

51 Int. Cl.:

G01N 33/28 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2012 PCT/IB2012/050908**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12117341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2012 E 12713317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2681549**

54 Título: **Proceso para la determinación del índice de acidez total (TAN) de un aceite mineral aislante**

30 Prioridad:

28.02.2011 IT TO20110170

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2018

73 Titular/es:

**SEA MARCONI TECHNOLOGIES DI VANDER
TUMIATTI S.A.S. (100.0%)
Via Ungheria 20
10093 Collegno (Torino), IT**

72 Inventor/es:

**ROGGERO, CARLO MARIA;
DI CARLO, STEFANO;
TUMIATTI, VANDER y
TUMIATTI, MICHELA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 657 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la determinación del índice de acidez total (TAN) de un aceite mineral aislante

5 La presente invención se refiere a un proceso para la determinación del índice de acidez total (TAN) en aceites minerales aislantes, de conformidad con las directrices de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) y Mejores Prácticas Ambientales (MPA) para ensayos de campo SMART (SFT).

10 El índice de acidez total (TAN) es una propiedad de prioridad para la evaluación de las características de aceites y líquidos orgánicos en general de conformidad con los requisitos prescritos por las normas del sector. Por ejemplo, en el caso de aceites minerales aislantes para transformadores, el TAN es la medida de la cantidad de ácidos presentes, sintomático de fenómenos de oxidación que aceleran la degradación funcional y/o la corrosión de los componentes y/o materiales con los que están en contacto. Esta propiedad está prescrita para realizar el control periódico durante el ciclo de vida del aceite y del equipo de conformidad con las normas técnicas del sector, tales como por ejemplo las normas IEC 60296 e IEC 60422 y el método de laboratorio tal como, por ejemplo, la norma IEC 62021.

15 En cambio, en el caso de aceites vegetales, tales como por ejemplo aceite de oliva, la acidez total es la medida de la cantidad de ácidos grasos libres. Este parámetro afecta a la calidad del aceite en términos de características organolépticas y nutritivas y se puede correlacionar con el origen y la metodología de extracción y producción del aceite y/o sus derivados (ésteres naturales).

20 En el caso de derivados del aceite de petróleo (crudo), el índice de acidez total (TAN) proporciona la información relativa a la cantidad de compuestos carboxílicos, normalmente de naturaleza nafténica, presentes en la fracción hidrocarbonada que durante las operaciones de destilación, por ejemplo, provocan daños por corrosión en tuberías, líneas de transferencia y columnas de destilación al vacío. En cambio, en líquidos aislantes, un valor de acidez elevado es sintomático de factores de degradación que se pueden correlacionar con fenómenos de oxidación térmica y la pérdida de una o más propiedades funcionales (por ejemplo, factor de disipación, FD; tensión interfacial, TIF, etc.). En consecuencia, está prescrito un control periódico específico del TAN (grupo 1, categoría A con una frecuencia mínima de una vez cada 12 meses para transformadores estratégicos) de conformidad con las normas del sector (por ejemplo, la norma IEC 60422).

25 Existen varias normas que prescriben el método de cuantificación del TAN en relación con el límite de uso y el campo de aplicación. En el caso de los derivados del petróleo, por ejemplo, está la norma ASTM D664 (método de ensayo convencional para el índice de acidez de productos derivados del petróleo mediante valoración potenciométrica), la norma IEC 62021 (parte 1 y 2 para líquidos aislantes y parte 3 para líquidos no aislantes. Valoraciones potenciométricas y colorimétricas) y la norma ASTM D974 (método de ensayo convencional para el índice de acidez y basicidad mediante valoración con un indicador de color). En el mercado se ofrecen algunos kits para la determinación del TAN en el campo y el laboratorio. Por ejemplo:

40 - Kit Dexsil® TitraLube para la determinación del TAN en aceites lubricantes. Este kit se describe en la patente US 5.800.782 (1/09/1998)

45 - Kit mediante el ensayo del índice de acidez total (TAN) de Kittiwake.

Ambas normas técnicas mencionadas anteriormente y los kits actuales para la determinación del TAN disponibles en el mercado (por ejemplo, Dexsil y Kittiwake) tienen algunos factores críticos.

50 Factor crítico I - Inversiones relativamente elevadas en equipo e infraestructuras de laboratorio y la formación del personal químico para la determinación del TAN de conformidad con las normas ASTM D664 e IEC 6202. Requieren el uso de equipos de laboratorio caros y voluminosos (por ejemplo, dispositivos de valoración potenciométrica, tomadores de muestras automáticos, electrodos).

55 Factor crítico II - Personal químico experimentado, si se debe analizar un número relativamente significativo de muestras, de conformidad con los métodos ASTM D664 e IEC 62021, que son difícilmente aplicables sobre el terreno, especialmente por personas sin formación química.

60 Factor crítico III - El tiempo de respuesta de los métodos de laboratorio ASTM D664 e IEC 62021 puede ser incompatible con la necesidad de una comprobación rápida durante las operaciones sobre el terreno. "Ensayos de campo" (por ejemplo, en el caso de tratamiento del aceite de los transformadores, la despolarización o regeneración físicoquímica, de conformidad con la norma IEC 60422).

65 Factor crítico IV - Volúmenes relativamente elevados de muestras y residuos correlacionados producidos por la implementación de las normas ASTM D664 e IEC 62021 (10 g de muestra, 50 ml de disolvente, por ejemplo, para un total de al menos 100 g de residuos a desechar por cada muestra procesada).

Factor crítico V - Límite de aplicación sobre aceites oscuros de la norma ASTM D974.

Factor crítico VI - Siete fases operativas de acuerdo con el procedimiento del kit Dexsil®, incluyendo también la transferencia de la solución que se va a valorar desde un recipiente a otro con la posibilidad de algo de pérdida, disminuyendo así la precisión en términos de repetibilidad.

Factor crítico VII - El límite de cuantificación del kit Dexsil para el TAN es equivalente a 0,1 mg de KOH/g de aceite, con lo que no cumple con los requisitos prescritos por las normas IEC 60296 (para nuevos aceites minerales aislantes) e IEC 62021 para la determinación del TAN sobre aceites minerales aislantes, el límite de los que está prescrito como 0,01 mg de KOH/g de aceite.

Factor crítico VIII - El límite de cuantificación y la precisión del kit Kittiwake para el TAN no cumple con los requisitos prescritos por las normas IEC 60296 (para nuevos aceites minerales aislantes) e IEC 62021 para la determinación del TAN sobre aceites minerales aislantes. En particular, el método de Kittiwake determina el TAN entre 0 y 6 (mg de KOH/g de aceite), pero con una precisión de $\pm 0,3$.

Factor crítico IX - Conservación del agente de valoración frente a la acción desactivante del dióxido de carbono, CO₂, (carbonación) que determina la pérdida progresiva del valor con el subsiguiente incremento en el error de medición del TAN.

Factor crítico X - Inversiones y costes de formación del personal de laboratorio relativamente elevados para la determinación del TAN en el caso de aceites de oliva para los cuales se aplica la Normativa (EC) n.º 1989/2003 y modificaciones subsiguientes. De acuerdo con esta normativa, la determinación se realiza mediante un equipo de laboratorio convencional, por ejemplo, buretas que se deben manipular con precaución por personal especializado en laboratorios equipados.

El alcance de la presente invención es proporcionar un proceso para la determinación colorimétrica cuantitativa del índice de acidez total (TAN) de un líquido orgánico, que puede superar los factores críticos enumerados anteriormente.

Este alcance se consigue gracias a un proceso que tiene las características enumeradas en una o más de las reivindicaciones siguientes.

Dentro de esta descripción, "soluciones de valoración" quiere decir una solución con una concentración conocida de una especie química básica dada (en particular hidróxido de potasio) que dosificada a través de un microdispensador permite cuantificar la concentración del/de los compuesto(s) ácido(s). Dicha solución predosificada se prepara de manera ventajosa en una atmósfera inerte (argón, nitrógeno, helio) y se mantiene en un recipiente sellado con un gas para proteger de la acción desactivante producida por la atmósfera (acción de carbonación de la base mediante el dióxido de carbono y conversión en carbonato alcalino, M₂CO₃).

Por "microdosificación" se quiere decir un dispositivo mecánico/electrónico para la dosificación precisa de alícuotas discretas y variables de la solución de valoración.

Los líquidos orgánicos sobre los que se puede realizar el proceso de la invención son aceites aislantes de base mineral.

El proceso de la invención permite la extracción de las especies ácidas del líquido orgánico por medio de una solución hidroalcohólica apropiada, por ejemplo en base a alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico. Proporciona la cuantificación de forma colorimétrica de los componentes ácidos por medio de una valoración ácido-base. Todo esto se puede realizar de manera ventajosa sobre volúmenes pequeños y en el interior de un solo recipiente de un único uso, usando, como instrumento de dosificación, un microdispensador, en lugar de buretas y material de vidrio de laboratorio voluminosos y frágiles, que requieren de un lavado cuidadoso y costes operativos elevados.

Por esta parte, la solución de valoración se puede preparar específicamente en recipientes sellados apropiados en los que se asegura una atmósfera sin oxígeno ni dióxido de carbono.

Gracias al proceso de la invención, se puede determinar el TAN con unos niveles de repetibilidad y reproducibilidad elevados, tanto sobre el terreno como en el laboratorio, por personal no especializado sin requerir de un equipo dedicado caro y voluminoso. Gracias a ello, es posible medir valores de acidez comprendidos entre 0,010 y 2,00 mg de KOH/g de aceite para aceites aislantes. Dicho intervalo de medición amplio no se puede lograr con otros kits para la determinación del TAN, ofrecidos actualmente en el mercado.

Así, el proceso de la invención ofrece una respuesta simple, económica y rápida a todos los escenarios de aplicación para la determinación del TAN de conformidad con las directrices de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) y Mejores Prácticas Ambientales (MTA) para ensayos de campo SMART (SFT).

En particular, el proceso de la invención permite la reducción del volumen de muestra y la cantidad de reactivos requeridos para la determinación del TAN. Así se minimiza el impacto medioambiental, con una reducción de hasta 10 veces del volumen de residuos producidos, con respecto a los métodos de análisis tradicionales. Con respecto a las normas mencionadas anteriormente, las cantidades de la muestra, de la solución de extracción y de la solución de valoración son, de hecho, muy inferiores.

Por ejemplo, para la determinación de acuerdo con la norma IEC 62021 para un TAN de 0,1 mg/g en un aceite aislante se requieren 10 g de muestra, 48 ml de isopropanol y 178 µl de solución de valoración de KOH en isopropanol (0,1 M). Por el contrario, de acuerdo con la presente invención, normalmente sólo se requieren 4,5 g de aceite, 2,5 ml de solución de extracción y 80 µl de solución de valoración de KOH en isopropanol (0,1 M).

Las ventajas y características adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, proporcionada como ejemplo no limitante con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra el recipiente de medición usado por el proceso de la invención, y

la figura 2 es una gráfica que ilustra la discrepancia casi nula entre los resultados de la determinación de TAN realizada en muestras de aceite mineral aislante con la norma IEC 62021 (línea de puntos) y el método objeto de la presente invención (línea continua).

En la figura 1, el número de referencia 1 indica el recipiente de medición transparente, el número de referencia 2 un tapón de tipo roscado para el recipiente, el número de referencia 3 un anillo de sellado situado entre el tapón 2 y el recipiente 1, el número de referencia 4 una primera marca que indica el nivel que se debe alcanzar en el recipiente 1 con el líquido orgánico y el número de referencia 5 una segunda marca que indica el nivel que se debe alcanzar en el recipiente 1 con la solución de extracción.

El proceso de la presente invención comprende el vertido, en el recipiente 1, de una muestra líquida de TAN desconocido hasta que se alcanza la primera marca 4, y a continuación una cantidad de una solución hidroalcohólica adecuada para la extracción de la fracción ácida de dicha muestra, por ejemplo en base a alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, hasta que se alcanza la segunda marca 5.

A continuación, el recipiente 1 se sella con el tapón 2, sellado que se asegura mediante el anillo 3, se agita y se deja reposar hasta que se produce la separación entre las fases de la muestra y del extracto. Después de eso, se dosifica una solución de valoración de KOH en la fase del extracto en el recipiente 1, hasta que un indicador ácido-base presente en ella cambia de color y por último se calcula el TAN.

Para los aceites minerales aislantes, el TAN se puede calcular en base a la fórmula:

$$\text{TAN (mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}) = (V \times 56,1 \times M)/m \quad (1)$$

en la que V es el volumen de la solución de valoración dosificada expresado en ml, 56,1 es el peso molecular del KOH, M es el valor de la solución de KOH expresado en moles por litro y m es la masa de la muestra expresada en g.

En el caso de aceites minerales aislantes oscuros, sorprendentemente se ha encontrado que la solución de extracción no resulta afectada por el componente oscuro del aceite. Así, el análisis de aceites oxidados, que normalmente son aquellos con una acidez superior, no está sujeto a interferencias significativas y se garantiza una buena precisión en la determinación del TAN.

Por otra parte, se ha encontrado que el proceso de la presente invención proporciona resultados de TAN equivalentes a los obtenidos con los métodos conocidos mencionados anteriormente (la norma IEC 62021), como se puede deducir de la figura 2, en la que se muestran las diferencias en los valores absolutos entre el TAN obtenido mediante el método descrito en la norma IEC 62021 y el TAN calculado con el proceso de la presente invención, sobre una serie de muestras de aceite examinadas. En particular, cabe destacar que la diferencia encontrada entre los dos métodos está comprendida entre 0 y 0,04.

Los siguientes ejemplos proporcionados a título no limitante describen adicionalmente la aplicación del proceso de la invención.

60 Ejemplo 1

El recipiente de medición se llena hasta la primera marca con aceite mineral aislante (claro, color: 0,5 de acuerdo con la norma ASTM D1500) con un TAN equivalente a 0,010 mg_{KOH}/g_{aceite} medido previamente de acuerdo con la norma IEC 62021. La solución de extracción, con el indicador ya disuelto, se añade hasta la segunda marca. El

recipiente se tapa y se agita vigorosamente durante unos pocos segundos. Se espera hasta la separación de la fase oleosa de la extraída, acumulada en la parte superior del recipiente. Usando un dispensador de microdosificación, se añaden dosis de una solución alcohólica de KOH hasta el cambio de color. El valor de la acidez expresada como $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ fue de 0,010.

5

Ejemplo 2

El recipiente de medición se llena hasta la primera marca con aceite mineral aislante (claro, color: 0,5 de acuerdo con la norma ASTM D1500) con un TAN equivalente a 0,033 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ medido previamente de acuerdo con la norma IEC 62021. La solución de extracción, con el indicador ya disuelto, se añade hasta la segunda marca. El recipiente se tapa y se agita vigorosamente durante unos pocos segundos. Se espera hasta la separación de la fase oleosa de la extraída, acumulada en la parte superior del recipiente. Usando un dispensador de microdosificación, se añaden dosis de una solución alcohólica de KOH hasta el cambio de color. El valor de la acidez expresada como $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ fue de 0,037.

10

15

Ejemplo 3

El recipiente de medición se llena hasta la primera marca con aceite mineral aislante (amarillo oscuro, color: 2 de acuerdo con la norma ASTM D1500) con un TAN equivalente a 0,209 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ medido previamente de acuerdo con la norma IEC 62021. La solución de extracción, con el indicador ya disuelto, se añade hasta la segunda marca. El recipiente se tapa y se agita vigorosamente durante unos pocos segundos. Se espera hasta la separación de la fase oleosa de la extraída, acumulada en la parte superior del recipiente. Usando un dispensador de microdosificación, se añaden dosis de una solución alcohólica de KOH hasta el cambio de color. El valor de la acidez expresada como $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ fue de 0,194.

20

25

Ejemplo 4

El recipiente de medición se llena hasta la primera marca con aceite mineral aislante (muy oscuro, color: 7 de acuerdo con la norma ASTM D1500) con un TAN equivalente a 0,608 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ medido previamente de acuerdo con la norma IEC 62021. La solución de extracción, con el indicador ya disuelto, se añade hasta la segunda marca. El recipiente se tapa y se agita vigorosamente durante unos pocos segundos. Se espera hasta la separación de la fase oleosa de la extraída, acumulada en la parte superior del recipiente. Usando un dispensador de microdosificación, se añaden dosis de una solución alcohólica de KOH hasta el cambio de color. El valor de la acidez expresada como $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ fue de 0,623.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Método para la determinación del índice de acidez total (TAN) de un líquido orgánico, que es un aceite mineral aislante, que comprende las etapas de:

- 5
- verter en un recipiente de un único uso una muestra de dicho líquido que tiene una masa comprendida entre 1 y 10 g y un volumen comprendido entre 1 y 10 ml de una solución adecuada para la extracción de la fracción ácida de dicha muestra y sellar el recipiente;
 - 10 - agitar el contenido del recipiente y esperar hasta la separación de la muestra de la fase del extracto;
 - dosificar en la fase del extracto en dicho recipiente una solución de valoración de KOH contenida en un microdispensador hasta que un indicador ácido-base presente en la misma cambie de color, de manera que la etapa de valoración tiene lugar en el mismo recipiente en el que se vertió la muestra; y
 - 15 - calcular el TAN sobre la base del volumen de la solución de valoración dosificada de acuerdo con la fórmula:

$$\text{TAN (mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}) = (V \times 56,1 \times M)/m \quad (1)$$

20 en la que V es el volumen de la solución de valoración dosificada expresado en ml, 56,1 es el peso molecular del KOH, M es el valor de la solución de KOH expresado en moles por litro y m es la masa de la muestra expresada en g.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha muestra tiene una masa de 4,5 g, y dicha solución de extracción tiene un volumen de 2 ml.

25 3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de extracción es una solución hidroalcohólica.

30 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha solución de extracción está en base a alcohol metílico, alcohol etílico y/o alcohol isopropílico.

35 5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de valoración se dosifica mediante un dispositivo de microdosificación en cantidades discretas comprendidas en un intervalo entre 1 y 1000 µl.

6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de valoración se coge de un recipiente aislado del ambiente externo y que internamente tiene una atmósfera de gas inerte, en particular argón, nitrógeno o helio.

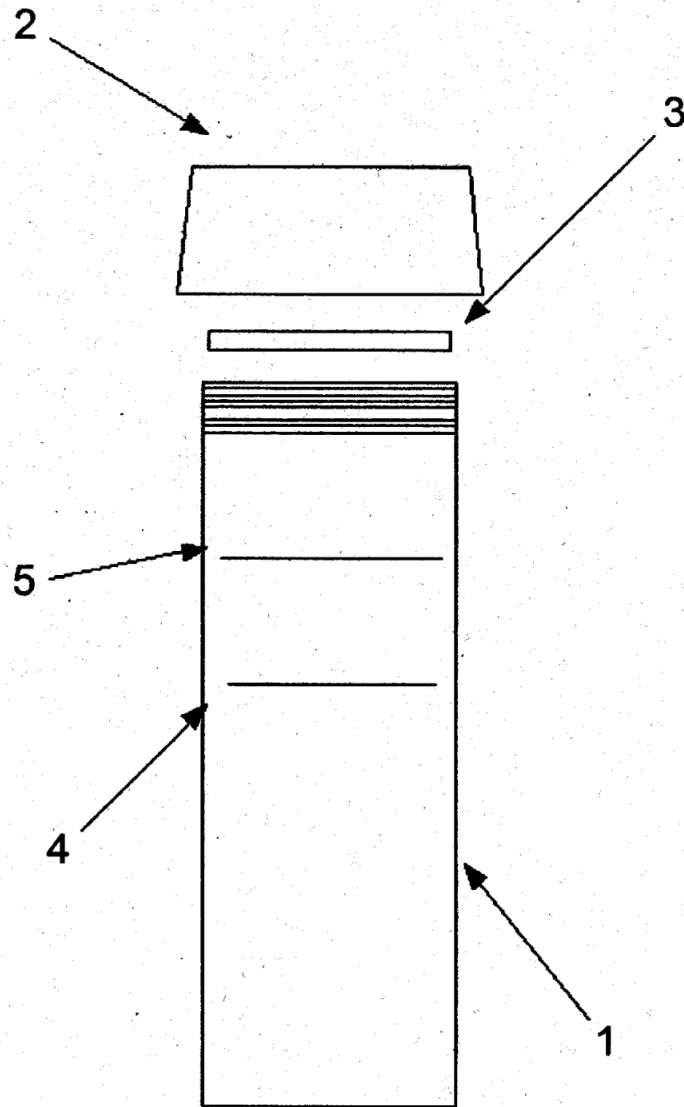


FIG. 1

