



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 015 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 G 49/04
C 10 M 145/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 G / 337 777 1	(22)	12.02.90	(44)	18.07.91
(71)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa (Geiseltal), DE				
(72)	Dettmann, Hartmut, Dipl.-Chem.; Kockert, Markus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gießel, Rudolf, Dipl.-Chem.; Weiß, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Schönfelder, Dieter, Dipl.-Chem.; Prang, Brunhilde, Dipl.-Chem.; Drahn, Kläre, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Köppert, Gerhard, Dipl.-Chem., D				
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa (Geiseltal); VEB PCK Schwedt, O - 1330 Schwedt; VEB Leuna-Werke, O - 4220 Leuna, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger tiefstockender Elektroisolieröle				

(55) Elektroisolieröle; Transformatorenöle; straight-run-Gasöl; Sekundär-Mitteldestillat; katalytische Crackung; Erdöldestillate; Aromatenfraktion; Säureraffination; Alterungsbeständigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger tiefstockender Elektroisolieröle, insbesondere Transformatorenöle. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß ein Gemisch aus einem straight-run-Gasöl und einem Sekundär-Mitteldestillat unter definierten Bedingungen hydrokatalytisch behandelt und das entstehende Reaktionsprodukt destillativ in Kraftstoffkomponenten und eine Elektroisolierölkomponente aufgetrennt wird und der Elektroisolierölkomponente 0,1 bis 0,5 Masseteile in % einer aus dem Rückstandsöl der katalytischen Crackung von schweren, hydrokatalytisch vorbehandelten Erdöldestillaten gewonnenen Aromatenfraktion zugesetzt werden. Vorteile des Verfahrens sind der Wegfall einer unerwünschten Säureraffination sowie die hohe Alterungsbeständigkeit und guten Betriebseigenschaften der hergestellten Elektroisolieröle.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger tiefstockender Elektroisolieröle aus hydrokatalytisch behandelten Erdölfraktionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes Straight-run-Gasöl und ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes Sekundär-Mitteldestillat aus einem Vakuumdestillat-Hydrosplaltprozeß im Masseverhältnis 2:1 bis 1:2 gemischt werden, das erhaltene Gemisch des Siedebereiches 520 bis 710 K an einer zeolithhaltigen Cu/Ni-Katalysatorkombination einstufig bei einem Druck von 23 bis 30 MPa, einer Temperatur von 650 bis 700 K und einer Katalysatorbelastung von 0,5 bis 2 V/Vh hydrokatalytisch behandelt wird, das dabei entstehende Reaktionsprodukt destillativ in Kraftstoffkomponenten und eine tiefstockende Elektroisolierölkomponente aufgetrennt wird, der tiefstockenden Elektroisolierölkomponente vor oder nach der Flammpunkteinstellung 0,1 bis 1,5 Masseteile in % einer durch destillative Abtrennung der bei Drücken bis zu 3 mbar und Temperaturen bis maximal 520 K siedenden Anteile aus dem Rückstandsöl der katalytischen Crackung von schweren, hydrokatalytisch vorbehandelten Erdöldestillaten gewonnenen Aromatenfraktion des Siedebereiches 310 bis 510 K zugesetzt werden und dieses Gemisch in bekannter Weise zu Elektroisolierölen aufgearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger tiefstockender Elektroisolieröle, insbesondere von Transformatorenölen aus paraffinischen Erdölfraktionen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der zunehmende Bedarf an Elektroisolierölen und die begrenzte Verfügbarkeit naphthenbasischer Rohstoffe sowie die steigenden Anforderungen an die Qualität der Fertigöle sind Anlaß zur Entwicklung und Weiterentwicklung von Verfahren und Technologien zur Herstellung dieser Produkte.

Die Alterungs- und Oxydationsbeständigkeit der Öle sowie ihr Tieftemperaturverhalten sind als bedeutende Qualitätsparameter für den Gebrauchswert Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Erfindungsbeschreibungen. Eine bevorzugte Entwicklung zur Verbesserung dieser Qualitätsparameter und dazu angebotene technische Lösungen beinhalten die Veränderung des Aromaten- und n-Paraffingehaltes des Produktes.

Gemäß DE-OS 1926173 und 2036629 wird zur Erzeugung eines alterungsbeständigen Öles ein naphthenbasisches Öl unter scharfen hydrokatalytischen Bedingungen bei niedriger Belastung und Kreislauffahrweise behandelt, damit der Aromatengehalt ansteigt. Außerdem erfolgt der Zusatz einer Destillatfraktion, die aus einem Kreislauföl der Crackung hergestellt wurde. Der Nachteil des Verfahrens besteht in dem Einsatz der beschränkt verfügbaren naphthenbasischen Rohstoffe. Er besteht weiterhin in dem erheblichen technischen und Energieaufwand für die Durchführung der scharfen hydrokatalytischen Behandlung bei gleichzeitig niedriger Belastung und Kreislauffahrweise.

Gemäß DE-OS 2051934 werden zur Erzeugung eines thermischen stabilen Elektroisolieröles polycyclische, naphthenische Kohlenwasserstoffe aromatischen Fraktionen zugesetzt, die durch Hochtemperaturcrackung von Kohlenwasserstoffen, Entschwefelung, Alkylierung und/oder Hydrierung gehalten wurden.

Gemäß DE-OS 1008437 wird ein Elektroisolieröl auf der Basis eines raffinierten Mineralöles derart hergestellt, daß dem Mineralöl 0,1 bis 10 Gew.-% eines durch Crackung, katalytische Hydrierung oder Alkylierung erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches zugesetzt werden.

In der DE-OS 1745771 wird als Mittel zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von Elektroisolierölen die Verwendung der durch Kältezerlegung aromatenreicher, mittels selektiver Lösungsmittel aus Spindel- und Maschinenölfractionen gewonnener Extrakte hergestellten, im wesentlichen aus Aromaten bestehenden, ursprünglich nicht mit Wasserstoff behandelten oder anschließend vornehmlich bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator behandelten und ggf. fraktioniert destillierten Fraktion angegeben.

Der Nachteil der aufgeführten Verfahren besteht in dem hohen technischen und energetischen Aufwand für die Herstellung der Zusätze.

Bei Einsatz nichtnaphthenbasischer Komponenten sind die üblichen Behandlungsstufen zur Erzeugung von Elektroisolierölen solche mit einem selektiven Lösungsmittel wie Phenol oder Furfurol zur Entfernung wenigstens eines Teils der aromatischen Verbindungen, das Entwachsen, das Behandeln mittels Schwefelsäure oder Oleum, das Behandeln mittels aktivierter Bleicherde und die Hydrierung.

Die durch die üblichen Raffinationsverfahren hergestellten Öle sollen gemäß DE-OS 1965240 um so oxydationsbeständiger sein, je höher ihr Gehalt an aromatischen Verbindungen bis an einen optimalen Wert herankommt, der relativ niedrig liegt. Der Zusatz von schwerem Rückführ-Gasöl, welches ein an aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen sehr reiches Öl ist, bewirkt bis zu Zusatzmengen von 4% eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Öle gegen Oxydation.

Ein Zusatz von mehr als 4% übt keinen günstigen Einfluß auf die Stabilität des sich ergebenden Ölgemisches aus.

Die Stabilität der Mineralöle kann im Laufe der Refination durch Zugabe einer geringen Menge eines Kohlenteeöles, wie beispielsweise eines Anthracen- oder Chrysenöls verbessert werden. Der optimale Anteil liegt zwischen 0,4 und 2 Gew.-%, bezogen auf das Basisöl.

Gemäß DE-OS 1994421 wird das Hydrierprodukt eines schweren Kreislauföles eingesetzt oder dieses Produkt wird vor dem Zusatz zur Entfernung der unter 623 K siedenden Bestandteile einer Destillation unterworfen oder entparaffiniert oder durch Lösungsmittelextraktion an aromatischen Bestandteilen angereichert oder mit Säure behandelt.

Gemäß DE-OS 1965240 werden dem Basisöl Mischungen aus schwerem Kreislaufgasöl und Kohlenteeröl zugesetzt. Vor dem Zusatz kann das schwere Kreislaufgasöl unter Entwachsung oder zur Erhöhung des Gehaltes an aromatischen Verbindungen einer Lösungsmittelextraktion unterworfen werden. Die Komponenten oder die Mischung können einer Behandlung mit Säure oder einem Raffinierungsverfahren unterworfen werden, innerhalb dessen ein Kontakt mit einer natürlichen Erde oder eine Wasserstoffbehandlung vorgesehen ist.

Der Nachteil des Verfahrens besteht in dem hohen technischen und energetischen Aufwand für die Durchführung der Extraktion der Basisöle. Er besteht außerdem in der erheblichen Beeinträchtigung der Frischölkenndaten wie beispielsweise dem dielektrischen Verlustfaktor und der Farbe. Als nachteilig wird auch der Geruch bei Zusatz von Kohlenteeröl angegeben. In der DD-PS 253430 wird ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolerölen mit günstigen Tieftemperatur- und dielektrischen Eigenschaften sowie guter Alterungsbeständigkeit aus Produktströmen der Erdölverarbeitung beschrieben, bei dem hydrokatalytisch scharf behandeltes Produkt mit einer mikrobiologisch teilentparaffinierten und unter milden Bedingungen hydorraffinierten Dieselölfraction gemischt und danach das Grundöl abgetrennt wird, welches in bekannter Weise mit Schwefelsäure und/oder Bleicherde und/oder Phosphorsäure gereinigt und mit Stockpunktniedrigern komplettiert wird. Bei dem Verfahren gemäß DD-PS 253431 wird Elektroisoleröl durch Mischung von hydrokatalytisch scharf behandeltem Produkt und einer mit Molsieb 5A teilentparaffinierten, unter milden Bedingungen hydorraffinierten Dieselölfraction und destillative Abtrennung des Grundöles sowie Nachraffination des Grundöles mit Schwefelsäure und/oder Bleicherde und/oder Phosphorsäure und Legierung mit Stockpunktdepressor hergestellt.

Der Nachteil der beiden Verfahren besteht im wesentlichen in dem Aufwand für die Herstellung der teilentparaffinierten Komponenten und der erforderlichen Nachraffination mit Schwefelsäure und/oder Bleicherde und/oder Phosphorsäure. Ein Transformatorenöl mit verbesserter Alterungsbeständigkeit wird gemäß DD-PS 255744 und 255745 aus durch tiefgreifende Hydorraffination oder Hydrocrackung sowie Teilentparaffinierung und Bleichung hergestellten Grundölen erzeugt, indem diesen Grundölen 0,05 bis 3 Ma.-% einer Komponente zugegeben werden, die aus einem Extrakt besteht, der durch Verwendung von Acetonitril als Extraktionsmittel aus schweren Destillat- oder Rückstandsölen der katalytischen und/oder thermischen Crackung von Erdölfractionen gewonnen wurde. Eine Verbesserung der Alterungsstabilität derartiger Grundöle wird nach DD-PS 255747 auch durch Zusatz von 0,2 bis 2 Ma.-% einer Komponente erreicht, die durch eine Behandlung von schweren Destillat- oder Rückstandsölen der katalytischen und/oder thermischen Crackung von Erdölfractionen mit leichten aliphatischen Kohlenwasserstoffen nach Entfernung der dabei anfallenden festen und hochviskosen Bestandteile sowie der leichten Kohlenwasserstoffe erzeugt wird.

Die Nachteile dieser Verfahren bestehen darin, daß die Lösungsmittelbehandlungen und die Lösungsmittelabtrennung zur Gewinnung der Zusatzkomponente technologisch und energetisch aufwendig sind, die Komponente noch hochviskose, dunkle Produkte enthalten kann, die die Eigenschaften des Trafoöles ungünstig beeinflussen, und die Grundölherstellung durch mehrere spezifische Verfahrensstufen erfolgt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung tiefstockender Elektroisoleröle mit hoher Alterungsbeständigkeit und guten Betriebseigenschaften für hochbelastete Transformatoren durch geringen material-technischen und energetischen Aufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, tiefstockende Elektroisoleröle mit hoher Alterungsbeständigkeit und guten Betriebseigenschaften für hochbelastete Transformatoren aus paraffinischen Erdölfractionen unter Ausschluß einer aus stoffwirtschaftlicher und ökologischer Sicht unerwünschten Säureraffination herzustellen.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger tiefstockender Elektroisoleröle aus hydrokatalytisch behandelten Erdölfractionen dadurch charakterisiert, daß ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes Straight-run-Gasöl und ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes Sekundärmitteldestillat aus einem Vakuumdestillat-Hydrosplaltprozeß im Masseverhältnis 2:1 bis 1:2 gemischt werden, das erhaltene Gemisch des Siedebereiches 520 bis 710 K an einer zeolithhaltigen Cu/Ni-Katalysatorkombination einstufig bei einem Druck von 23 bis 30 MPa einer Temperatur von 650 bis 700 K und einer Katalysatorbelastung von 0,5 bis 2 V/Vh hydrokatalytisch behandelt wird, das dabei entstehende Reaktionsprodukt destillativ in Kraftstoffkomponenten und eine tiefstockende Elektroisolerölkomponeute aufgetrennt wird, der tiefstockenden Elektroisolerölkomponeute vor oder nach der Flammpunkteinstellung 0,1 bis 1,5 Masseteile in % einer durch destillative Abtrennung der bei Drücken bis zu 3 mbar und Temperaturen bis maximal 520 K siedenden Anteile aus dem Rückstandsöl der katalytischen Crackung von schweren, hydrokatalytisch vorbehandelten Erdöldestillaten gewonnenen Aromatenfraction des Siedebereiches 310 bis 510 K zugesetzt werden und dieses Gemisch in bekannter Weise zu Elektroisolerölen aufgearbeitet wird.

Vorzugsweise vor, aber auch nach der Zugabe der Aromatenfraction können dem Isolieröl zur Absenkung des Stockpunktes 0,1 bis 1,5 Ma.-% eines Depressators vom Alkyl-naphthalin-Typ allein oder in Kombination mit einem Stockungsdepressor vom Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat-Typ zugesetzt werden. Das Isolieröl wird nach Zugabe von Depressatoren mit Bleicherde oder einer Mischung aus Bleicherde und Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxiden bei 380 bis 395 K nachbehandelt. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Raffination der Transformatorenölkomponeute mit Schwefel- oder Phosphorsäure nicht erforderlich.

Im Ergebnis der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Elektroisieröle erhalten, welche mit synthetischen Alterungsschutzstoffen, wie z.B. Ditehtiärbetylparacresol (DBPC) inhibiert werden können, aber auch ohne diese Inhibierung eine hohe Alterungsbeständigkeit aufweisen. Als weiterer Vorteil wurde gefunden, daß der Abbau zugesetzter Alterungsschutzstoffe, wie z.B. DBPC, verzögert wird, wenn der Ölkomponeute die beschriebene Aromatenfraktion zugesetzt wird. Im Vergleich zu durch milde Hydrorafination hergestellten Elektroisierölen besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Öle einen sehr niedrigen Gehalt an Schwefelverbindungen, was eine hohe Bedeutung für die Lebensdauer der Silberlötungen und Silberschaltkontakte und damit den störungsfreien Betrieb von Transformatoren hat. Überraschend wurde gefunden, daß, obwohl unter den gewählten Hydrierbedingungen die für die Alterungsbeständigkeit notwendigen Inhaltsstoffe weitgehend entfernt werden, durch die Zugabe einer geringen Menge der ausgewählten Aromatenfraktion eine höhere Alterungsbeständigkeit des Elektroisieröles erreicht wird, als zu erwarten gewesen wäre. Das erfindungsgemäße Verfahren der hydrokatalytischen Behandlung des Vakuumgasöles führt zu einer Elektroisierölkomponeute, aus der durch Zusatz von verringerten Mengen eines Stockpunktdepressators vom Alkyl-naphthalintyp allein oder in Kombination mit einem Depressator vom Etylen-Vinylacetat-Copolymer-Typ in Verbindung mit einer Bleicherde-/Kalk-Behandlung sowie durch Zugabe der erfindungsgemäßen Aromatenfraktion die Depressatorsuszeptibilität erhöht und ein Elektroisieröl mit sehr gutem Alterungs- und Kälteverhalten gewinnbar ist. Überraschend ist, daß die hydrokatalytische Behandlung des erfindungsgemäß eingesetzten Einsatzproduktgemisches zu einer so signifikant guten Ansprechbarkeit auf die genannten Stockpunktdepressatoren führt und damit eine sichere Absenkung des Stockpunktes auf den geforderten Wert von -45°C bewirkt, obwohl die hydrokatalytisch behandelten Einzelkomponenten des Einsatzproduktgemisches und deren nachfolgenden Mischungen diese Eigenschaft nicht aufweisen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der gleichzeitigen Erzeugung wertvoller Komponenten für Vergaser- und Dieselmotoren in flexiblen Mengenverhältnissen.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 50 Masseteilen in % Straight-run-Gasöl eines paraffinischen Erdöles und 50 Masseteile in % Sekundär-Mitteldestillat aus einem Vakuumdestillat-Hydrosplaltprozeß mit den Kenndaten

Siedelage	540 bis 695 K
Stockpunkt	280 K
n-Paraffingehalt	17 Masseteile in %
Aromatengehalt	26 Volumenanteile in %
Schwefelgehalt	0,56 Masseteile in %

wird an einer bekannten zeolithhaltigen Katalysatorkombination (Kt. 9535/Kt. 9570) und verfahrenstechnischer Reihenschaltung der Reaktorsysteme in einer Stufe mit einem Druck von 23 MPa, einem Gas/Produkt-Verhältnis von 1 500:1 Nm^3/m^3 , einer Belastung von 1,25 V/Vh und Temperaturen von 655 bis 700 K hydrokatalytisch behandelt.

Aus dem Reaktionsprodukt wird eine Kraftstoffkomponente destillativ abgetrennt und der verbleibenden Mitteldestillatkomponente wird vor einer weiteren, zur Flammpunkteinstellung notwendigen Destillation, bei der die Elektroisierölkomponeute und eine weitere Kraftstoffkomponente erhalten wird, 1,0 Masseteile in % der erfindungsgemäßen Aromatenfraktion zugesetzt, die durch Vakuumdestillation bei 2,5 mbar und Temperaturen bis 520 K aus dem Rückstandsöl einer mit hydrorafiniertem Vakuumdestillat betriebenen katalytischen Crackanlage gewonnen wurde und durch folgende Kennwerte charakterisiert wird:

Siedebereich	313 bis 483 K
Aromatisch gebundene C-Atome (H-NMR)	75 Masseteile in %
Ausbeute bezogen auf Rückstandsöl	76 Masseteile in %

Die Elektroisierölkomponeute hat folgende Kennwerte:

Dielektrischer Verlustfaktor (363 K)	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Viskosität (293 K)	$10,5 \text{ mm}^2/\text{s}$
Flammpunkt	425 K
Stockpunkt	252 K
Siedebereich	550 bis 685 K

Durch Zugabe von 0,5% Depressator (Alkyl-naphthalin-Typ) und nachfolgende Behandlung mit Kalk/Bleicherde bei 393 K bei einer Kontaktzeit von 20 min wurde ein Elektroisieröl mit folgenden Kennwerten erhalten:

Dielektrischer Verlustfaktor bei 363 K	$1,1 \cdot 10^{-3}$	
Stockpunkt	218 K	
Kennwerte nach der Alterung nach TGL 17 745 (0,75 g Öl, 3 l O_2/h , Cu-Kat., 72 h)		
Alterungstemperatur	373 K	383 K

Dielektrischer Verlustfaktor 373K	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Neutralisationszahl (mgKOH/g)	0,03	0,06
Verseifungszahl (mgKOH/g)	0,35	0,24
Schlamm (Ma.-%)	frei	frei

Beispiel 2

Die nach Beispiel 1 gewonnene Mitteldruckfraktion wird zwecks Flammpunkteinstellung destillativ zu einer Elektroisolierölkomponente und einer Kraftstoffkomponente aufgearbeitet.

Die Elektroisolierölkomponente weist folgende Kenndaten auf:

Siedebereich	545 bis 690 K	
Flammpunkt	421 K	
Stockpunkt	253 K	
Viskosität bei 293 K	10,49 mm ² /s	
Kennwerte nach der Alterung nach TGL 17 745 (75 g Öl, 31 O ₂ /h, Cu-Kat., 72 h)		
Alterungstemperatur	373 K	383 K
Dielektrischer Verlustfaktor bei 373 K	3,0 · 10 ⁻³	28,2
Neutralisationszahl (mgKOH/g)	0,08	2,4
Verseifungszahl (mgKOH/g)	0,73	7,4
Schlamm (Ma.-%)	frei	0,202

Durch Zugabe von 0,5 Masseteile in % Depressor vom Alkylnaphthalin-Typ und 1 Masseteil in % der in Beispiel 1 beschriebenen Aromatenfraktion und nachfolgende Behandlung mit einem Gemisch aus Kalk und Bleichorde bei 393 K und bei einer Kontaktzeit von 20 min wurde ein Elektroisolieröl mit folgenden charakteristischen Kennwerten erhalten:

Dielektrischer Verlustfaktor bei 363 K	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Stockpunkt	225 K	
Kennwerte nach der Alterung nach TGL 17 745 (75 g Öl, 31 O ₂ /h, Cu-Kat., 72 h)		
Alterungstemperatur	373 K	383 K
Dielektrischer Verlustfaktor bei 373 K	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Neutralisationszahl (mgKOH/g)	neutral	neutral
Verseifungszahl (mgKOH/g)	0,06	0,39
Schlamm (Ma.-%)	frei	frei