



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **255 747 A1**

4(51) C 10 G 71/00
C 10 M 101/02
C 10 M 127/02
C 10 N 40:22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 295 833 2

(22) 03.11.86

(44) 13.04.88

(71) VEB PCK Schwedt, Direktion F/E, Schwedt, 1330, DD

(72) Dettmann, Hartmut, Dipl.-Chem.; Gießel, Rudolf, Dipl.-Chem.; Kockert, Markus, Dr. Dipl.-Chem.; Kopp, Eberhard, Dipl.-Chem.; Krönke, Harry; Völker, Uwe, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Transformatorenöl**

(55) Transformatorenöl, Alterungsbeständigkeit, Komponentenzusatz, Basisöl mit Aromatengehalt ≤ 40 Ma.-%

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Transformatorenöl, insbesondere nichtinhibiertem Transformatorenöl mit verbesserter Alterungsbeständigkeit aus Erdölprodukten. Das Ziel der Erfindung besteht in der kostengünstigen Herstellung bei nur geringem technischen und Energieaufwand und ohne Beeinträchtigung der Frischölkenndaten, wie dielektrischer Verlustfaktor, Farbe und Geruch. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung ohne Abreicherung von Aromaten im Basisöl. Erfindungsgemäß wird dazu dem Basisöl eine durch Lösungsmittelbehandlung unter speziellen Bedingungen hergestellte Komponente in Mengen von 0,2 bis 2,0 Ma.-% zugesetzt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Transformatorenöl, insbesondere nichtinhibiertem Transformatorenöl mit verbesserter Alterungsbeständigkeit gegebenenfalls unter Zusatz eines Stockpunktdepressators, **gekennzeichnet dadurch**, daß einem Basisöl mit einem Aromatengehalt ≤ 40 Ma.-% eine Komponente, die durch Lösungsmittelbehandlung von schwerem Destillat- oder Rückstandsöl der katalytischen und/oder thermischen Cracking von Erdölfractionen mit einem leichten aliphatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch des Siedebereiches 303–348 K im Verhältnis 1:1,5 bis 1:10 gewonnen wurde, nach Entfernung der dabei entstehenden festen und hochviskosen Bestandteile sowie des verwendeten Lösungsmittels in Mengen von 0,2 bis 2,0 Ma.-%, insbesondere 0,5 bis 1,0 Ma.-% zugesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Transformatorenöl nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der leichte aliphatische Kohlenwasserstoff Petrolether, Pentan oder n-Hexan ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Transformatorenöl, insbesondere nichtinhibiertem Transformatorenöl, mit verbesserter Alterungsbeständigkeit aus Erdölprodukten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der zunehmende Bedarf an Transformatorenöl, die begrenzte Verfügbarkeit der geeigneten naphthenbasischen Rohstoffe und die steigenden Anforderungen an die Qualität der Fertigöle sind Anlaß zur Entwicklung von Verfahren und Technologien zur Herstellung von Transformatorenölen auch auf der Grundlage nichtnaphthenbasischer Rohstoffe.

Die Alterungsbeständigkeit, insbesondere die Alterungsbeständigkeit nichtinhibierter Isolier- und Transformatorenöle, ist Gegenstand vieler Veröffentlichungen und Patentbeschreibungen. Die dabei angebotenen technischen Lösungen zur Herstellung nichtinhibierter Öle sind sehr unterschiedlich.

Gemäß DE 1926173 und 2036629 wird zur Erzeugung eines alterungsbeständigen Öls 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 Cracking 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 2051934 werden zur Erzeugung eines thermisch stabilen Isolieröls polycyclischen, naphthenischen Kohlenwasserstoffen aromatische Fractionen zugesetzt, die durch Hochtemperaturcracking von Kohlenwasserstoffen, Entschwefelung, Alkylierung und/oder Hydrierung erhalten wurden.

Gemäß DE 1008437 wird ein Isolieröl auf der Basis eines raffinierten Mineralöls derart hergestellt, daß dem Mineralöl 0,1–10 Gew.-% eines durch Cracking, katalytische Hydrierung oder Alkylierung erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches zugesetzt werden.

In der DE 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 gegebenenfalls fraktioniert destillierten Fraction angegeben.

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

Bei Einsatz nichtnaphthenbasischer Komponenten sind die üblichen der Behandlungsstufen zur Erzeugung von Isolierölen solche mit einem selektiven Lösungsmittel wie Phenol oder Furfural 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 1965240 um so oxydationsbeständiger sein, je näher 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 Raffination durch Zugabe einer geringen Menge eines Kohlenteeöls, wie beispielsweise eines Anthracen- oder Chrysenöls verbessert werden. Der optimale Anteil liegt zwischen 0,5 und 2 Gew.-% bezogen auf das Basisöl.

Gemäß DE 1594421 wird das Hydrierprodukt eines schweren Kreislaufgasöls eingesetzt oder dieses Produkt wird vor dem Zusatz einer Destillation unterworfen oder entparaffiniert oder durch Lösungsmittelextraktion an aromatischen Bestandteilen angereichert oder mit Säure behandelt.

Gemäß DE 1965240 werden dem Basisöl Mischungen aus schwerem Kreislaufgasöl und Kohlenteeöl zugesetzt. Vor dem Zusatz kann das schwere Kreislauföl einer Entwachsung oder zur Erhöhung des Gehalts 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 der Verfahren besteht in dem hohen technischen und Energieaufwand für die Durchführung der Extraktionen der Basisöle. Er besteht außerdem in der erheblichen Beeinträchtigung der Frischölkenndaten wie z. B. dem dielektrischen Verlustfaktor und der Farbe. Als nachteilig wird auch der Geruch bei Zusatz von Kohlenteeeröl angegeben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Transformatorenöl, insbesondere die Herstellung von nichtinhibiertem Transformatorenöl mit guter Alterungsbeständigkeit bei nur geringem technischem und Energieaufwand und ohne Beeinträchtigung der Frischölkenndaten, wie dielektrischer Verlustfaktor, Farbe und Geruch.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung Transformatorenöl, insbesondere nichtinhibiertes Transformatorenöl mit günstiger Alterungsbeständigkeit und ohne Abreicherung von Aromaten im Basisöl herzustellen. Es wurde gefunden, daß die Herstellung von Schmier- und Isolierölen, insbesondere die Herstellung von nichtinhibierten Transformatorenölen, mit günstiger Alterungsbeständigkeit und ohne eine bemerkenswerte Beeinträchtigung der Frischölkenndaten und ohne eine energie- und apparateaufwendige Abreicherung von Aromaten im Basisöl möglich ist, wenn den Basisölen oder den Ölen, die einen Aromatengehalt bis 40 Ma.-% haben, eine Komponente in einer Menge von 0,2 bis 2,0 Ma.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Ma.-%, zugegeben wird, die durch Lösungsmittelbehandlung mit einem leichten aliphatischen Kohlenwasserstoff oder leichten Kohlenwasserstoffgemisch wie Pentan, n-Hexan oder Petroläther aus einem schweren Destillat- oder Rückstandsöl aus einem Verfahren der katalytischen und/oder thermischen Crackung von Erdölfractionen derart gewonnen wird, daß mit einem Teil des schweren Destillat- oder Rückstandsöls 1,5 bis 10 Teile des leichten Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffgemisches vermischt werden, daß die sich abscheidenden festen oder hochviskosen Bestandteile abgetrennt werden und daß der leichte Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoffgemisch destillativ von der Komponente abgetrennt wird.

Als Basisöle oder Öle gemäß der Erfindung können Öle eingesetzt werden, die durch milde oder tiefe Hydorraffination von Erdölprodukten gewonnen wurden oder die durch Hydrosalten von schwereren Fraktionen hergestellt wurden.

Ebenfalls angewendet werden kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Ölen, die zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften einer Entparaffinierung oder Teilentparaffinierung unterworfen wurden und/oder denen ein Stockpunktdepressator zugesetzt wurde.

Die Zugabe der Komponente erfolgt erfindungsgemäß nach der Hydorraffination und destillativen Abtrennung des Öls. Die Zugabe erfolgt zweckmäßig vor der Behandlung des Öls mit Bleicherde.

Ausführungsbeispiel

1. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde Rückstandsöl der katalytischen Crackung mit n-Hexan bzw. Petroleumbenzin (Siedebereich 303 ... 338 K) in den in Tabelle 1 angegebenen Verhältnissen bei Raumtemperatur behandelt. Danach wurde die n-Hexan bzw. Petroleumbenzinphase abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. In der Tabelle 1 sind die Kenndaten des Rückstandsöls und der hergestellten Komponenten aufgeführt.

Tabelle 1

	Rückstandsöl	Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3
Verhältnis Rückstandsöl zu Hexan	—	1:1,5	1:10	1:4
Dichte bei 293 K (g/cm ³)	1,09	1,07	1,02	1,06
Brechungsindex bei 343 K	1,666	1,662	1,654	1,660
Viskosität bei 323 K (mm ² /s)	170	95	75	103
Molmasse	280	262	275	275
Anilinpunkt (K)	291	298	302	295

Den beiden Komponenten wurden Öle zugesetzt, die

- a) durch biologische Teilentparaffinierung eines paraffinhaltigen Dieselöls, milde hydrokatalytische Behandlung und Destillation (Aromatengehalt 32%) und
- b) durch Hydrosalten von Vakuumdestillat und Gasöl und anschließende destillative Abtrennung (Aromatengehalt 18%) hergestellt wurden.

Die Prüfung der Oxydationsstabilität wurde nach WP DD 229786 (Druckoxydation) bei 408 K, 0,4 MPa, 300 ml Öl, Gasdurchsatz 20 l/h bestehend aus 95% N₂ und 5% O₂, Cu-Katalysator und in der Einheitsapparatur zur Ölalterung (modifiziertes IEC-Verfahren) bei 373 K, 72 h, 75 g Öl, 5 l/h O₂, Cu-Katalysator durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

			Öl, hergestellt durch biologische Teilentparaffinierung und Hydroraffination						
			Induktions- zeit (Min)	Druckoxydation		NZ (mgKOH/g)	modif. IEC-Verfahren		Schlamm (Ma.-%)
				$\tan \delta$ $\times 10^3$ nach ... Min Oxydationszeit			NZ (mgKOH/g)	$\tan \delta$ $\times 10^3$	
Öl ohne Zusatz			13	200	130	0,17	0,10	95	0,005
Öl plus									
Komponente 1 (Ma.-%)	Komponente 2 (Ma.-%)	Komponente 3 (Ma.-%)							
1,0			425	40	455	0,07	0,08	56	0,006
0,2			85	50	135	0,07	0,08	60	0,003
	2,0		760	32	780	0,05	0,04	50	0,010
	0,5		190	25	220	0,04	0,06	65	0,008
0,5									
	1,0								
		1,0	385	35	410	0,07	0,04	40	0,006

Tabelle 2 — Fortsetzung

			Öl aus dem Hydrosplattverfahren						
			Induktions- zeit (Min)	Druckoxydation	NZ (mgKOH/g)	modif. IEC-Verfahren		Schlamm (Ma.-%)	
				$\tan \delta$ $\times 10^3$ nach ... Min Oxydationszeit		NZ (mgKOH/g)	$\tan \delta$ $\times 10^3$		
			76	12	195	0,4	0,24	3	frei
Öl plus									
Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3							
(Ma.-%)	(Ma.-%)	(Ma.-%)							
1,0									
0,2									
	2,0								
	0,5								
0,5			305	10	335	0,18	0,05	3	frei
	1,0		450	12	480	0,11	0,03	3	frei
		1,0					0,03	2	frei