



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 536 A5

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

5(51) C 10 M 177/00
C 10 G 73/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 M / 333 091 8	(22)	29.09.89	(44)	23.04.92
(71)	Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2, DE				
(72)	Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Lorenz, Klaus, Dipl.-Chem.; Preißer, Horst; Hänel, Rolf, Dipl.-Chem.; Höllwarth, Rolf-Dieter, Dipl.-Ing.; Habel, Herwig, Dipl.-Ing.; Turek, Josef; Misselwitz, Gerd, DE				
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponten				

(55) Schmierölkomponten; schwere Mineralölkomponten; Rückstandsöle; Kristallisationsverbesserer; Polymethacrylat; Gatsch; Entparaffinierung; Siedetemperatur; Einsatzöl; Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponten aus schweren Mineralölkomponten oder Rückstandsölen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß das zu entparaffinierende Einsatzöl mit einem Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat und mit einem Gatsch, der durch Entparaffinierung einer schweren Mineralölkomponten oder eines Rückstandsöles unter Zugabe eines Kristallisationsverbesserers gewonnen wird und im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder höhere Siedetemperatur aufweist, vermischt wird. Vorteile des Verfahrens sind die Herstellung entparaffinierter hochsiedender Schmierölkomponten mit hoher Ausbeute und die Einsparung kostenaufwendiger Polymethacrylat-Wirkstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponenten aus schweren Mineralölkomponenten oder Rückstandsölen durch Zugabe eines Kristallisationsverbessers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat zum Einsatzöl, Verdünnung des Einsatzproduktes mit einem Lösungsmittelgemisch, Abkühlung des Lösungsmittel-Einsatzprodukt-Gemisches, Trennung der entstehenden Lösungsmittel-Öl-Paraffin-Suspension durch ein- oder mehrstufige Filtration und Abtrennung des Lösungsmittelgemisches vom Filtrat und Paraffingatsch, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat in einer Menge von 0,01 bis 0,05 Masseteilen in % und ein Gatsch, der in an sich bekannter Weise durch Entparaffinierung einer schweren Mineralölkomponente oder eines Rückstandsöles unter Zugabe eines Kristallisationsverbessers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat zum Einsatzöl in einer Menge von 0,03 bis 0,1 Masseteilen in % bezogen auf das Einsatzöl mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ketonkomponente und Aromatenkomponente in einer Ausbeute von 10 bis 25 Masseteilen in % erhalten wird, in einer Menge von 2 bis 15 Masseteilen in % jeweils bezogen auf das Einsatzöl zugegeben werden und der Gatsch im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder eine bis zu 120K höhere mittlere Siedetemperatur aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Gatsch mit einer Dichte von 810 bis 840 kg/m³ bei 70°C, einem Erstarrungspunkt von 55 bis 65°C und einem Ölgehalt von 15 bis 25 Masseteilen in % zugegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponenten, die für Schmieröle mit mittlerem bis hohem Leistungsniveau einsetzbar sind, aus schweren Mineralölkomponenten oder Rückstandsölen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Mineralöle, insbesondere Schmierölkomponenten, zur Absenkung ihrer Stockpunktes zu entparaffinieren. Bei den klassischen Verfahren, die mit Hilfe selektiver Lösungsmittel arbeiten, wird das Einsatzöl innerhalb des Kristallisationsprozesses mit Lösungsmittel verdünnt, gleichzeitig wird die entstehende Suspension, bestehend aus Lösungsmittel, Öl und Paraffinkristallen, abgekühlt. Als selektive Lösungsmittel kommen häufig Gemische aus zwei Komponenten, wie Aceton/Toluol, Methyläthylketon/Toluol oder Methyläthylketon/Methylisobutylketon, zum Einsatz. Als Kristallisatoren werden meist Schaberkristallisatoren eingesetzt. Die Kühlung der Suspension erfolgt zunächst durch kaltes Filtrat im Gegenstrom und danach durch ein verdampfendes Kältemittel.

Die Paraffinkristalle werden in einer ersten Filtrationsstufe vom Filtrat, das aus Lösungsmittel und dem entparaffinierten Öl besteht, abgetrennt. Der Paraffingatsch der ersten Stufe wird zum Zwecke der Absenkung seines Ölgehaltes nochmals mit Lösungsmittel angemischt und der zweiten Filtrationsstufe zugeführt. Das Filtrat der zweiten Stufe gelangt als Verdünnungskomponente zur Kristallisation zurück. Aus dem Filtrat der ersten und dem Gatsch der zweiten Filtrationsstufe wird das Lösungsmittel anschließend destillativ abgetrennt. In DD-PS 234437 ist ein solches zweistufiges Entparaffinierungsverfahren beschrieben.

Aus der Literatur sind weiterhin Lösungen bekannt, nach denen durch die Zugabe von bestimmten Kristallisationsverbesserern zum Einsatzöl eine günstigere Kristallstruktur und damit eine Vergrößerung der Filtrationsgeschwindigkeit erreicht werden sollen. In DD-PS 121631 wird diesbezüglich der Einsatz von Alkylnaphthalinen beschrieben. Nach GB-PS 2099015 und DE-PS 2907225 werden dazu auch Polyalkylacrylate mit einem hohen Molekulargewicht, beispielsweise Polymethacrylat, verwendet. Nach SU-PS 950751 ist ein Entparaffinierungsverfahren bekannt, wo ein Teil lösungsmittelhaltiger Gatsch der zweiten Filtrationsstufe in die Gatschlösung vor der ersten Stufe zurückgeführt wird. Durch die zusätzliche Verdünnung des Gatsches der ersten Stufe kommt es zu einem besseren Entölungseffekt in der zweiten Filtrationsstufe und zu einer Ausbeutesteigerung an entparaffiniertem Öl zu Lasten einer Filtrationsflächenvergrößerung auf Grund der größeren Gatschmenge in der zweiten Stufe. Als Kristallisationsverbesserer für die Entparaffinierung wird gemäß SU-PS 564331 dem Einsatzöl ein speziell erzeugter Paraffingatsch in einer Menge von 1 bis 25 % zugegeben, um eine günstigere Kristallstruktur, damit eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit und eine Ausbeutesteigerung an entparaffiniertem Öl zu erreichen. Der spezielle Paraffingatsch soll eine mittlere Siedetemperatur haben, die nicht weniger als 40°C unterhalb der mittleren Siedetemperatur des Einsatzöles liegt. Bei diesem Verfahren wird die Kristallisation von Rückstandsölen durch die Zugabe von Gatschen aus leichtersiedenden, eng geschnittenen Fraktionen, vorzugsweise aus Vakuumdestillaten, verbessert; da hartparaffinhaltige Gatsche leichter Vakuumdestillate eine bessere Kristallstruktur und damit höhere Filtrationsgeschwindigkeit aufweisen als mikrokristallinhalte Gatsch des Rückstandsöles oder intermediateparaffinhaltiger Gatsch schwerer Mineralölkomponenten, wie auch in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 3. Auflage 1955, Band 6, Seiten 697/698 ausgeführt wird. Das Verfahren führt jedoch dazu, daß die Viskosität des entparaffinierten Rückstandsöles durch die Zugabe der leichtersiedenden Gatsche abgesenkt wird, was allgemein unerwünscht ist.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist, daß jeweils bestimmte Kristallisationsverbesserer in Form von hochmolekularen Verbindungen oder Gatschfraktionen mit hohem Aufwand speziell für diesen Zweck erzeugt werden müssen, um in der Filtrationsstufe des Entparaffinierungsprozesses die bezweckte Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit und damit die Ausbeutesteigerung an entparaffiniertem Öl zu erreichen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponenten, das zu einer Ausbeutesteigerung an wertvollen entparaffinierten Ölen und/oder zu einer Einsparung von kostenaufwendigen Kristallisationsverbesserern führt und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponenten aus schweren Mineralölkomponenten oder Rückstandsölen ausgehend vom Einsatz eines Kristallisationsverbesserers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat durch Zugabe eines geeigneten Mittels die Trennung zwischen Öl- und Paraffinsubstanz im Entparaffinierungsprozeß weiter zu verbessern, ohne daß eine Viskositätsabsenkung des entparaffinierten Öles auftritt. Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponenten aus schweren Mineralölkomponenten oder Rückstandsölen durch Zugabe eines Kristallisationsverbesserers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat zum Einsatzöl, Verdünnung des Einsatzproduktes mit einem Lösungsmittelgemisch, Abkühlung des Lösungsmittel-Einsatzprodukt-Gemisches, Trennung der entstehenden Lösungsmittel-Öl-Paraffin-Suspension durch ein- oder mehrstufige Filtration und Abtrennung des Lösungsmittelgemisches vom Filtrat und Paraffinsatz im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß der Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat in einer Menge von 0,01 bis 0,05 Masseteilen in % und ein Gatsch, der in an sich bekannter Weise durch Entparaffinierung einer schweren Mineralölkomponente oder eines Rückstandsöles unter Zugabe eines Kristallisationsverbesserers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat zum Einsatzöl in einer Menge von 0,03 bis 0,1 Masseteilen in % bezogen auf das Einsatzöl mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ketonkomponente und Aromatenkomponente in einer Ausbeute von 10 bis 25 Masseteile in % erhalten wird, in einer Menge von 2 bis 15 Masseteilen in % jeweils bezogen auf das Einsatzöl zugegeben werden und der Gatsch im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder eine bis zu 120 K höhere mittlere Siedetemperatur aufweist. Der zugegebene Gatsch weist vorzugsweise eine Dichte von 810 bis 840 kg/m³ bei 70°C, einen Erstarrungspunkt von 55 bis 65°C und einen Ölgehalt von 15 bis 25 Masseteilen in % auf.

Als Ketonkomponente wird vorteilhafterweise Methyläthylketon und als Aromatenkomponente vorteilhafterweise Toluol verwendet.

Es wurde gefunden, daß die Zugabe von bestimmten Gatschen, die durch Entparaffinierung schwerer Öle unter Zusatz eines Kristallisationsverbesserers vom Wirkstofftyp Polymethacrylat erhalten werden, zu einem zu entparaffinierenden Einsatzöl zu einer Verbesserung der Paraffinkristallstruktur des aus dem Einsatzöl auskristallisierenden Paraffins, damit zu höheren Filtrationsgeschwindigkeiten und zu einer höheren Ausbeute an entparaffiniertem Öl führt, ohne daß eine Viskositätsabsenkung und Qualitätsverschlechterung des entparaffinierten Öles eintritt. Bei vorausgesetzter gleicher Ausbeute an entparaffiniertem Öl wird Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat eingespart.

Überraschenderweise erwies sich, daß die Zugabe der erfindungsgemäßen Gatsche eine Wirkung ähnlich der bekannter Kristallisationsverbesserer zeigt, obwohl das Polymethacrylat im erfindungsgemäßen Gatsch innerhalb der Kristallsubstanz gebunden ist und damit eigentlich wirkungslos sein müßte.

Es ist anzunehmen, daß die kristallisationsverbessernde Wirkung durch das disperse Stoffsystem des Gatsches in Kombination mit dem gebundenen Polymethacrylat zustande kommt.

Des weiteren wird ausgehend von der in SU-PS 564331 aufgezeigten Lehre zu erwarten gewesen, daß eine Zugabe eines Gatsches etwa gleicher Siedelage im Vergleich zum Einsatzöl keine vorteilhafte Wirkung zeigt und daß eine Zugabe eines Gatsches mit höherer Siedelage als das Einsatzöl eine Verschlechterung der Filtrationsgeschwindigkeit und eine Absenkung der Ausbeute an entparaffiniertem Öl bewirkt, da ein erhöhter Anteil an mikrokristallinhalten oder intermediärparaffinhaltigen Gatschen erfahrungsgemäß im Vergleich zu hartparaffinhaltigen Gatschen zu einer Verschlechterung der Kristallstruktur führt. Überraschenderweise erwies sich, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Gatsche dieses zu erwartende Verhalten nicht zeigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den Verfahren des Standes der Technik folgende Vorteile:

- Herstellung entparaffinierter hochsiedender Schmierölkomponenten mit hoher Ausbeute,
- Einsparung kostenaufwendiger Polymethacrylat-Wirkstoffe,
- höherer Veredlungsgrad der eingesetzten Mineralölkomponenten oder Rückstandsöle und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Entparaffinierungsverfahrens.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Zur Herstellung einer entparaffinierten hochsiedenden Schmierölkomponente aus einer schweren Mineralölkomponente werden zu dieser Mineralölkomponente mit folgenden Kennwerten

mittlere Siedetemperatur	480°C (Siedebereich 380–585°C)
Dichte bei 50°C	0,865 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	8,1 mm ² /s
Viskositätsindex	104
Flammpunkt	233°C
Stockpunkt	42°C
Ramsbottom-Test	0,15 %

der Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat in einer Menge von 0,03 Masseteilen in % und ein Gatsch in einer Menge von 10 Masseteilen in % jeweils bezogen auf das Einsatzöl zugegeben.

Der Gatsch wird wie folgt gewonnen:

Ein Rückstandsöl, das durch Entasphaltierung vom Erdölvakuumrückstand und nachfolgender Phenolraffination gewonnen wird, wird einer zweistufigen Entparaffinierung mit dem Lösungsmittelgemisch aus Methylethylketon und Toluol unterworfen, wobei dem Rückstandsöl ein Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat in einer Menge von 0,09 Masseteilen in % zugegeben wird.

Dabei fällt der Gatsch in einer Ausbeute von 21 Masseteilen in % an. Der Gatsch hat folgende Kennwerte:

mittlere Siedetemperatur	590°C
Dichte bei 70°C	830 g/cm ³
Erstarrungspunkt	64°C
Ölgehalt	19 Masseteile in %

Der Gatsch hat im Vergleich zum Einsatzöl eine um 110 K höhere mittlere Siedetemperatur.

Das Einsatzprodukt wird mit dem Lösungsmittelgemisch Methylethylketon-Toluol verdünnt. Nach der Abkühlung des Lösungsmittel-Einsatzprodukt-Gemisches erfolgt die Trennung der entstehenden Lösungsmittel-Öl-Paraffin-Suspension durch zweistufige Filtration. Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus dem Filtrat fällt eine entparaffinierte hochsiedende Schmierölkomponente mit einem Stockpunkt von -15°C in einer Ausbeute von 82,4 Ma.-% bezogen auf die eingesetzte schwere Mineralölkomponente an. Die entparaffinierte hochsiedende Schmierölkomponente kann für Schmieröle mit hohem Leistungsniveau verwendet werden.

Im Vergleich dazu führt die Entparaffinierung der schweren Mineralölkomponente nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik unter den gleichen Entparaffinierungsbedingungen und bei gleicher Qualität des entparaffinierten Öles mit einem Stockpunkt von -15°C zu geringeren Ausbeuten an entparaffiniertem Öl oder zu einem höheren Aufwand an dem Kristallisationsverbesserer vom Wirkstofftyp Polymethacrylat, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

	Ölausbeute (Masseteile in %)	Polymethacrylat-Menge (Masseteile in %)
Erfindungsgemäßes Verfahren	82,4	0,03
Verfahren des Standes der Technik		
- ohne Zugabe Polymethacrylat	78,4	-
- mit Zugabe einer üblichen Menge Polymethacrylat	80,1	0,05
- mit Zugabe einer maximalen Menge Polymethacrylat	82,4	0,1

Im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik, wo die Viskosität des entparaffinierten Öles einen Wert von 9,8 mm²/s bei 100°C hat, führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer höheren Ölviskosität von 10,4 mm²/s bei 100°C, was bezüglich des Einsatzes als hochsiedende Schmierölkomponente, beispielsweise für hochviskose Motoren- und Getriebeöle von Vorteil ist.