



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 468

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

11) 151 468 (44) 21.10.81 3(51) C 10 G 32/00
C 10 M 1/04
C 10 M 1/16
21) WP C 10 G / 211 428 (22) 07.03.79
61) 135 396

-
- 71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, DD
72) Hieke, Wolfgang, Dr.; Kockert, Markus, Dr.; Bauch, Joachim, Dr.; Gentzsch, Herbert, Dr.; Köppert, Gerhard, Dipl.-Chem.; Woltunik, Dieter, Dipl.-Chem.; Wenzel, Bernd, Dipl.-Chem.; Stöffgen, Rudolf, Dipl.-Chem., DD
73) siehe (72)
74) Dipl.-Ing.-Ök. Peter Beier, VEB Hydrierwerk Zeitz, 4900 Zeitz 2
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Transformatorenölen

57) Es wurde gefunden, daß der nach WP 135 396 mikrobiologisch behandelten Erdölfraktion durch bekannte Verfahren entparaffinierte Erdölfraktionen vergleichbarer Siedelage in einer Menge bis zu 0 Ma.-% zugesetzt werden können. Es ist jedoch auch möglich, straight-run Destillate oder andere nicht entparaffinierte Erdölfraktionen vor oder nach der Hydoraffination jedoch immer vor der destillativen Auftrennung der mikrobiologisch entparaffinierten Fraktion in solchen Mengen zuzusetzen, daß der Stockpunkt der destillativ abgetrennten Fraktion maximal -7°C , vorzugsweise jedoch im Bereich bis maximal -15°C liegt. Derart gewonnene Komponenten besitzen ein gleichgutes Kälteverhalten wie die Komponenten nach WP 135 396.

5. III. 1979

5 Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen,
insbesondere Transformatorenölen

10

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Elektroisolierölen, insbesondere Transformatorenölen aus
15 paraffinischen, schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen
nach WP 135 396.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

20 Es wurde bereits im WP 135 396 vorgeschlagen, sowohl Einweiß-
stoffe mit guter Raum-Zeit-Ausbeute als auch Elektroisolier-
öle mit gutem Kälteverhalten, einer hohen Oxydationsbestän-
digkeit und guten Alterungsstabilität herzustellen, indem
Fraktionen eines paraffinischen bzw. paraffinischen schwefel-
25 und stickstoffhaltigen Erdöles im Siedebereich von 230 bis
420 °C bei 760 Torr einer mikrobiellen Entparaffinierung
derart unterworfen werden, daß der Stockpunkt der entparaffi-
nierten Ölfraction, die nach der Hydoraffination destillativ
abgetrennt wird, im Bereich von -1 °C bis - 18 °C, vorzugs-
30 weise -1 °C bis - 10 °C liegt.

Die derart gewonnene Ölfraktion unterwirft man einer ein- oder mehrmaligen Schwefelsäureraffination, verbunden mit einer Neutralisation des Saueröles. Vor oder nach der abschließenden Behandlung mit Bleicherden wird mit
5 einem Stockpunkterniedriger der erforderliche Stockpunkt von kleiner -45°C eingestellt.

Ziel der Erfindung

10 Ziel der Erfindung ist es, den Anfall von Elektroisolierölen, insbesondere Transformatorenölen nach WP 135 396 zu erhöhen.

Aufgabe der Erfindung

15 Aufgabe der Erfindung ist es, daß Verfahren nach WP 135 396 so auszugestalten, daß Elektroisolieröle in maximaler Menge gewonnen werden, die ein gleichgutes Kälteverhalten, eine hohe Oxydationsbeständigkeit und gute Alterungsstabilität
20 besitzen.

Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Elektroisolieröle mit gutem Kälteverhalten aus biologisch behandelten Erdölfraktionen auch
25 dann hergestellt werden können, wenn der biologisch entparaffinierten Erdölfraktion nach WP 135 396 durch bekannte Verfahren, wie Ketonentparaffinierung, Molekularsiebverfahren, Harnstoffadduktverfahren, entparaffinierte Erdölfraktionen
30 vergleichbarer Siedelage derart zugesetzt werden, daß der Stockpunkt der Mischung mit der destillativ abgetrennten Ölfraktion maximal -5°C beträgt, jedoch nicht mehr als 30 Ma.-% zugesetzt werden. Der Zeitpunkt der Zugabe der Fraktion ist abhängig vom Aufarbeitungsgrad. Dieser muß dem
35 in WP 135 396 genannten entsprechen. Es ist jedoch auch möglich, den biologisch entparaffinierten Erdölfraktionen straight-run Destillate oder andere nicht antparaffinierte

vor oder nach der Hydrorafination, jedoch vor der destillativen Trennung der biologisch entparaffinierten Erdölfraction zuzusetzen, daß der Stockpunkt der destillativ abgetrennten Ölfraction bei maximal -7°C , vorzugsweise jedoch im Bereich bis maximal -15°C liegt.

Die weitere Aufarbeitung der Komponente erfolgt wie im WP 135 396 angegeben.

Das Kälteverhalten dieser Mischungen ist gleich oder nur unwesentlich schlechter als das Kälteverhalten des reinen biologisch entparaffinierten und nach WP 135 396 aufgearbeiteten Produktes, wie Tabelle 2 zeigt.

Ausführungsbeispiel 1

Eine Erdölfraction mit den Siedegrenzen 228 bis 385°C bei 760 Torr, einem Stockpunkt von $+4^{\circ}\text{C}$ und einem n-Paraffin-gehalt von 20 Ma.-%, die mikrobiologisch in einem kontinuierlich arbeitenden Fermentor behandelt und von Biomasse befreit wurde, hatte einen Stockpunkt von -11°C und einem Schwefelgehalt von 0,43 Ma.-%.

Durch Hydrorafination wurde der Schwefelgehalt abgesenkt. Dieser Fraction werden 20 Ma.-% einer hydrorafinierten DK-Fraction der Siedegrenzen 209 bis 364°C bei 760 Torr zugesetzt und das Gemisch destillativ in eine leichte und eine schwere Fraction, mit einem Siedebeginn von 300°C bei 760 Torr und eines Stockpunktes von -7°C , aufgetrennt. Sie wurde einstufig mit 8 Ma.-% Schwefelsäure raffiniert, mit wässriger Natronlauge neutralisiert und mit 1 Ma.-% Stockpunkterniedriger vom Alkylnaphthalintyp versetzt.

Die anschließende Adsorptionsraffination erfolgte mit 5 Ma.-% aktiver Erde bei 120°C . Das erhaltene Transformatorenöl besitzt die in Tabelle 1 angegebenen Kennwerte.

Ausführungsbeispiel 2

Der im Beispiel 1 genannten mikrobiologisch behandelten Erdölfraction werden 30 Ma.-% einer Erdölfraction mit den
5 Siedegrenzen 200 bis 343 °C bei 760 Torr und einem Stockpunkt von -44 °C zugegeben, deren n-Paraffine durch Molekularsiebe des Typs 5 A weitestgehend entfernt wurden.
Das Gemisch wird hydrorafiniert und danach destillativ
10 in eine leichte und eine schwere Fraction mit einem Siedebeginn von 299 °C bei 760 Torr und einem Stockpunkt von -14 °C getrennt und wie im Beispiel 1 weiter behandelt.
Das erhaltene Transformatorenöl besitzt die in Tabelle 1 angegebenen Kennwerte.

Tabelle 1

Kennwerte der Transformatorenöle

		Ausführungsbeispiele	
		1	2
Dichte bei 20 °C	g/cm ³	0,858	0,848
Flammpunkt bei 20 °C	°C	149	144
Viskosität bei 20 °C	cSt	13,6	10,4
Stockpunkt	°C	- 46	- 49
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,01	0,01
Verseifungszahl	mg KOH/g	0,06	0,04
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 90 °C und 50 Hz		$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Nach 72 h Alterung bei 95 °C, Luft und Kupferkatalysator entsprechend TGL 0-51 554			
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 90 °C und 50 Hz		$10,5 \cdot 10^{-3}$	$34,5 \cdot 10^{-3}$
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,06	0,06
Verseifungszahl	mg KOH/g	0,17	0,19
Schlamm		frei	frei

Tabelle 2

Mischungsverhalten der Transformatorenöle in Bezug auf den
Stockpunkt

Einsatzprodukt	Stockpunkt nach mit 1 % Alkylnaphthalin der destillativen Abtrennung	
	°C	°C
mikrobiologisch behan- delte Erdölfraction ohne Zusatz	- 1	- 52
mit Zusatz von		
30 % nicht entparaffi- nierter Erdölfraction	- 6	- 46
20 % nicht entparaffi- nierter Erdölfraction	- 7	- 46
10 % nicht entparaffi- nierter Erdölfraction	- 8	- 47
30 % entparaffinierter Erdölfraction	- 14	- 49
20 % entparaffinierter Erdölfraction	- 13	- 49
10 % entparaffinierter Erdölfraction	- 11	- 51
30 % straight-run Fraktion	- 9	- 46
20 % straight-run Fraktion	- 8	- 46
10 % straight-run Fraktion	- 6	- 45

Erfindungsanspruch

- 5 Verfahren zur Herstellung von Elektroisolierölen, insbesondere Transformatorenölen und Eiweißstoffen aus paraffinischen, schwefel- und stickstoffhaltigen Erdölen nach WP 135 396, gekennzeichnet dadurch, daß der mikrobiologisch behandelten Erdölfraction durch bekannte Verfahren entparaffinierte Erdölfractionen vergleichbarer Siedelage in einer Menge bis zu 30 Ma.-% zugegeben werden, wobei der
- 10 Stockpunkt der Mischung mit der destillativ abgetrennten mikrobiologisch entparaffinierten Ölfraction maximal -5°C beträgt, oder aber straight-run Destillate oder andere nicht entparaffinierter Erdölfractionen vergleichbarer Siedelage vor oder nach der Hydrorafination, jedoch vor der destillativen Auftrennung der mikrobiologisch behandelten Fraction in solchen Mengen zugesetzt werden, daß der Stockpunkt der destillativ abgetrennten Fraction maximal -7°C , vorzugsweise bis maximal -15°C beträgt.