

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1963
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 299 537 A5**

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 / 333 092 6	(22)	29.09.89	(44)	23.04.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2, DE
(72)	Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Preißer, Horst; Habel, Herwig, Dipl.-Ing.; Turek, Josef; Misselwitz, Gerd; Hänel, Rolf, Dipl.-Chem., DE
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa, DE

(54)	Verfahren zur Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten
------	--

(55) Schmierölkomponenten; hydrierte Redestillate; Solventraffinate; Einsatzöl; Paraffingatsch; Ölstockpunkt; Entparaffinierung; Siedetemperatur; Mineralölkomponente; Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß das zu entparaffinierende Einsatzöl mit einem Paraffingatsch, der durch tiefe, auf einen Ölstockpunkt von unterhalb -20°C gerichtete Entparaffinierung einer hydrierten Mineralölkomponente gewonnen wird und im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder höhere Siedetemperatur aufweist, vermischt wird. Vorteil des Verfahrens ist die Herstellung hochwertiger hydrierter und entparaffinierter Schmierölkomponenten mit hoher Ausbeute.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten durch Vermischung des Einsatzöles mit Paraffingatsch in einer Menge von 3 bis 20 Masseteilen in % bezogen auf das Einsatzöl, Verdünnung des Einsatzproduktes mit einem Lösungsmittelgemisch, Abkühlung des Lösungsmittel-Einsatzprodukt-Gemisches, Trennung der entstehenden Lösungsmittel-Öl-Paraffin-Suspension durch ein- oder mehrstufige Filtration sowie Abtrennung des Lösungsmittelgemisches vom Filtrat und Paraffingatsch, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Paraffingatsch ein in an sich bekannter Weise durch tiefe, auf einen Ölstockpunkt von unterhalb -20°C gerichtete Entparaffinierung einer hydrierten Mineralölkompente, die durch Hydrierung von Erdölvakuumdestillation mit einem Flammpunkt größer 200°C bei Hydriertemperaturen von 370 bis 430°C und Hydrierdrücken von 25 bis 35 MPa und anschließende Redestillation des Hydrierproduktes oder Redestillation des Hydrierproduktes und nachfolgende Solventraffination einer Redestillatfraktion gewonnen wird, mit dem Lösungsmittelgemisch aus Ketonkomponente und Aromatenkomponente in einer Ausbeute von 15 bis 40 Masseteilen in % erhaltener Paraffingatsch, der im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder eine bis zu 100K höhere mittlere Siedetemperatur aufweist, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Paraffingatsch mit einer Dichte von 790 bis 820 kg/m^3 bei 70°C , einem Erstarrungspunkt von 45 bis 60°C und einem Ölgehalt von 25 bis 35 Masseteilen in % eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten, die für Schmieröle mit mittlerem bis hohem Leistungsniveau einsetzbar sind, aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Mineralöle, insbesondere Schmierölkomponenten, zur Absenkung ihres 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 Schaberkrystallisatoren 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. Bei der tiefen Entparaffinierung zur Erreichung von Ölstockpunkten von unterhalb -20°C , beispielsweise bei Transformatorenölen, Weißölen oder Hydraulikölen, erfolgt die Abkühlung des Mineralöl-Lösungsmittel-Gemisches bis auf Temperaturen unterhalb -25°C .

Aus der Literatur sind weiterhin Lösungen bekannt, nach denen durch die Zugabe von bestimmten Kristallisationsverbesserern zum Einsatzöl vor dem Kristallisationsprozeß eine Vergrößerung der Filtrationsgeschwindigkeit und eine Verbesserung der Gatschqualität erreicht werden soll. 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 Molgewicht verwendet. Nach SU-PS 950751 ist ein Entparaffinierungsverfahren bekannt, wo ein Teil lösungsmittelhaltiger Gatsch der zweiten Filtrationsstufe in die Gatschlösung vor der ersten Filtrationsstufe 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 zu erreichen, die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen und damit ebenfalls die Ausbeute an entparaffiniertem Öl zu steigern. Dieser 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 mikrokristallinhaliger 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 hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten, das zu einer Ausbeutesteigerung an wertvollen entparaffinierten Ölen führt und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten durch Zugabe eines Paraffingatsches die Trennung zwischen Öl- und Paraffinsubstanz im Entparaffinierungsprozeß zu verbessern, ohne daß eine Viskositätsabsenkung des entparaffinierten Öles auftritt. Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponenten aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten durch Vermischung des Einsatzöles mit Paraffingatsch in einer Menge von 3 bis 20 Masseteilen in % bezogen auf das Einsatzöl, Verdünnung des Einsatzproduktes mit einem Lösungsmittelgemisch, Abkühlung des Lösungsmittel-Einsatzprodukt-Gemisches, Trennung der entstehenden Lösungsmittel-Öl-Paraffin-Suspension durch ein- oder mehrstufige Filtration sowie Abtrennung des Lösungsmittelgemisches vom Filtrat und Paraffingatsch im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß als Paraffingatsch ein in an sich bekannter Weise durch tiefe, auf einen Ölstockpunkt von unterhalb -20°C gerichtete Entparaffinierung einer hydrierten Mineralölkomponeute, die durch Hydrierung von Erdölvakuumdestillaten mit einem Flammpunkt größer 200°C bei Hydriertemperaturen von 370 bis 430°C und Hydrierdrücken von 25 bis 35 MPa und anschließende Redestillation des Hydrierproduktes oder Redestillation des Hydrierproduktes und nachfolgende Solventraffination einer Redestillatfraktion gewonnen wird, mit dem Lösungsmittelgemisch aus Ketonkomponente und Aromatenkomponente in einer Ausbeute von 15 bis 40 Masseteilen in % erhaltener Paraffingatsch, der im Vergleich zum Einsatzöl eine gleiche oder eine bis zu 50 K höhere mittlere Siedetemperatur aufweist, eingesetzt wird.

Als Ketonkomponente wird vorteilhafterweise Methylethylketon und als Aromatenkomponente vorteilhafterweise Toluol verwendet. Der eingesetzte Paraffingatsch weist vorzugsweise eine Dichte von 790 bis 820 kg/m^3 bei 70°C , einen Erweichungspunkt von 45 bis 60°C und einen Ölgehalt von 25 bis 35 Masseteilen in % auf.

Es wurde gefunden, daß die Zumischung von bestimmten Paraffingatschen aus hydrierten Redestillaten oder Solventraffinaten zu einem zu entparaffinierenden hydrierten Redestillat oder Solventraffinat zu einer höheren Ausbeute an entparaffiniertem Öl bei mindestens gleicher Qualität des entparaffinierten Öles führt, ohne daß eine Viskositätsabsenkung des entparaffinierten Öles auftritt.

Ausgehend von der in SU-PS 564331 aufgezeigten Lehre wäre 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 intermediateparaffinhaltigen Gatschen erfahrungsgemäß im Vergleich zu hartparaffinhaltigen Gatschen zu einer Verschlechterung der Kristallstruktur führt. Überraschenderweise erwies sich, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Paraffingatsche dieses zu erwartende Verhalten nicht zeigen. Im Gegensatz dazu tritt ein zusätzlicher strukturelektiver Trenneffekt bei der Paraffinkristallisation auf, indem vermutlich zusätzliche naphthenischaromatische Kohlenwasserstoffverbindungen und ein weit höherer Anteil an kurzkettigen Iso-Paraffinen sowie ein weit geringerer Anteil an langkettigen Iso-Paraffinen in das entparaffinierte Öl gelangen als das bei den bekannten Entparaffinierungsverfahren der Fall ist.

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

- Herstellung hochwertiger hydrierter und entparaffinierter Schmierölkomponenten mit hoher Ausbeute,
- damit höhere Veredlung des Einsatzgemisches und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Entparaffinierungsverfahrens.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Zur Herstellung einer hydrierten und entparaffinierten Schmierölkomponeute aus einem Solventraffinat wird Raffinatöl, welches durch Hydrierung eines Erdölvakuumdestillatgemisches aus paraffinbasischem Erdöl mit einem Flammpunkt größer 200°C bei einer Temperatur von 400°C und einem Druck von 30 MPa, anschließende Redestillation des Hydrierproduktes sowie nachfolgende Phenolraffination des Redestillationsrückstandes gewonnen wird und folgende Kennwerte hat

mittlere Siedetemperatur	525°C (Siedebereich $440\text{--}615^{\circ}\text{C}$)
Dichte bei 50°C	$0,858\text{ g/cm}^3$
Viskosität bei 100°C	$9,85\text{ mm}^2/\text{s}$
Viskositätsindex	137
Flammpunkt	269°C
Stockpunkt	52°C
Ramsbottom-Test	0,08%

mit einem Paraffingatsch in einer Menge von 10 Masseteilen in % bezogen auf das zur Entparaffinierung eingesetzte Raffinatöl vermischt.

Der Paraffingatsch wird wie folgt gewonnen:

Das beschriebene Raffinatöl wird zur Erreichung eines Raffinatöl-Stockpunktes von -25°C einer tiefen, zweistufigen Entparaffinierung mit dem Lösungsmittelgemisch aus Methylethylketon und Toluol unterworfen. Dabei fällt der Paraffingatsch in einer Ausbeute von 35,2 Masseteilen in % an. Der Paraffingatsch hat im Vergleich zum eingesetzten Raffinatöl eine um 5K höhere mittlere Siedetemperatur.

Der Paraffingatsch hat folgende Kennwerte:

mittlere Siedetemperatur	530°C
Dichte bei 70°C	0,815 g/cm ³
Erstarrungspunkt	59°C
Ölgehalt	34 Masseteile in %

Das Raffinatöl-Paraffingatsch-Gemisch wird in bekannter Weise 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 ein entparaffiniertes Raffinatöl mit einem Stockpunkt von -16°C in einer Ausbeute von 74,8 Ma.-% bezogen auf die eingesetzte Raffinatölmenge an. Das entparaffinierte Raffinatöl kann als Schmierölkomponekte für Schmieröle mit hohem Leistungsniveau verwendet werden.

Im Vergleich dazu führt die Entparaffinierung des Raffinatöles nach dem bekannten Verfahren des Standes der Technik ohne Gatschzugabe unter den gleichen Entparaffinierungsbedingungen und bei gleicher Qualität des entparaffinierten Raffinatöles mit einem Stockpunkt von -16°C zu einer Ausbeute von 69,3 Ma.-%.