



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 016 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 / 337 778 8	(22)	12.02.90	(44)	18.07.91
(71)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa (Geiseltal), DE				
(72)	Kockert, Markus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dettmann, Hartmut, Dipl.-Chem.; Gießel, Rudolf, Dipl.-Chem.; Völker, Uwe, Dipl.-Chem.; Kopp, Eberhard, Dipl.-Chem.; Weiß, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Altmann, Dietrich, Dipl.-Chem.; Prang, Brunhilde, Dipl.- Chem.; Köppert, Gerhard, Dipl.-Chem.; Drahn, Kläre, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE				
(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 Elektroisoleröle				

(55) Elektroisoleröle; Transformatorenöle; straight-run-Vakuumgasöl; katalytische Crackung; Erdöldestillate;
Aromatenfraktion; Säureraffination; Alterungsbeständigkeit

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

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Elektroisolieröle aus hydrokatalytisch behandelten Erdölfractionen, **gekennzeichnet** dadurch, daß ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes leichtes straight-run Vakuumgasöl des Siedebereiches 540 bis 720 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 Elektroisolierölkomponente aufgetrennt wird, der Elektroisolierölkomponente 0,1 bis 1,0 Masseteile in % einer durch destillative Abtrennung der bei Drücken bis zu 3 mbar und Temperaturen bis maximal 523 K siedenden Anteile aus dem Rückstandsöl der katalytischen Crackung von schweren, hydrokatalytisch vorbehandelten Erdölestillaten 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 Elektroisolieröle, insbesondere von Transformatorenölen aus paraffinischen Erdölfractionen.

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 ist als bedeutender Qualitätsparameter für den Gebrauchswert Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Erfindungsbeschreibungen. Eine bevorzugte Entwicklungsrichtung zur Verbesserung dieses Qualitätsparameters und dazu angebotene technische Lösungen beinhalten die Korrektur des Aromatengehaltes 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 wird.

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 thermisch stabilen Elektroisolieröles polycyclische, naphthenische Kohlenwasserstoffe aromatischen Fraktionen zugesetzt, die durch Hochtemperaturcrackung von Kohlenwasserstoffen, Entschwefelung, Alkylierung und/oder Hydrierung erhalten werden.

Gemäß DE-OS 1008437 wird ein Elektroisolieröl auf der Basis eines raffinierten Mineralöles derart hergestellt, daß Mineralöl 0,1 bis 1,0 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 zugegeben.

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 Behandlungstufen zur Erzeugung von Elektroisolierölen solche mit einem selektiven Lösungsmittel wie Phenol oder Furfural zur Entfernung wenigstens eines Teils der aromatischen Verbindungen, das Entwaschen, 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 Raffination durch Zugabe einer geringen Menge eines Kohlenteeöles, wie beispielsweise eines Anthracen- oder Chrysenöles verbessert werden.

Der optimale Anteil liegt zwischen 0,4 und 2 Gew.-% bezogen auf das Basisöl.

Gemäß DE-OS 1594421 wird das Hydrierprodukt eines schweren Kreislaufgasöles 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 Kreislauföl und Kohlenteeöl zugesetzt. Vor der Zugabe kann das schwere Kreislaufgasöl einer Entwaschung 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 der Verfahren besteht in dem hohen technischen und energetischen Aufwand für die Durchführung der Extraktionen der Basisöle. Er besteht außerdem in der erheblichen Beeinträchtigung der Frischöleigenschaften, wie beispielsweise des dielektrischen Verlustfaktors und der Farbe. Als nachteilig wird auch der Geruch bei Zusatz von Kohlenätheröl angegeben.

In der DE-PS 253430 wird ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisierölen 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 hydrotreatierten 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 Elektroisieröl durch Mischung von hydrokatalytisch scharf behandeltem Produkt und einer mit Molsieb 5A teilentparaffinierten, unter milden Bedingungen hydrotreatierten 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 Hydrotreatment oder Hydrocracking 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 Rückstandölen der katalytischen oder/und thermischen Cracking 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 Rückstandölen der katalytischen oder/und thermischen Cracking von Erdölfractionen mit leichten aliphatischen Kohlenwasserstoffen nach Entfernung der dabei anfallenden festen und hochviskosen Bestandteilen 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 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 von Elektroisierölen mit hoher Alterungsbeständigkeit und guten Betriebseigenschaften für hochbelastete Transformatoren durch geringen materialtechnischen und energetischen Aufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Elektroisieröle 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 Elektroisieröle aus hydrokatalytisch behandelten Erdölfractionen im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß ein aus paraffinischem Erdöl destillativ gewonnenes leichtes straight-run-Vakuumgasöl des Siedebereiches 540 bis 720K an einer zeolithhaltigen Cu-Ni-Katalysatorkombination einstufig bei einem Druck von 23 bis 30 MPa, einer Temperatur von 650 bis 700K und einer Katalysatorbelastung von 0,5 bis 2 V/Vh hydrokatalytisch behandelt wird, das dabei entstehende Reaktionsprodukt destillativ in Kraftstoffkomponenten und eine Elektroisierölkomponeute aufgetrennt wird, der Elektroisierölkomponeute 0,1 bis 1,0 Masseteile in % einer durch destillative Abtrennung der bei Drücken bis zu 3 mbar und Temperaturen bis maximal 523K siedenden Anteile aus dem Rückstandsöl der katalytischen Cracking von schweren, hydrokatalytisch vorbehandelten Erdöldestillaten gewonnenen Aromatenfraction des Siedebereiches 310 bis 510K zugesetzt werden und dieses Gemisch in bekannter Weise zu Elektroisierölen aufgearbeitet wird. 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. Ditertiärbutylparacresol (DBPC), inhibiert werden können, aber auch ohne diese Inhibierungen 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 Aromatenfraction zugesetzt wird.

Im Vergleich zu durch milde Hydrotreatment 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. Die erfindungsgemäßen Bedingungen der hydrokatalytischen Behandlungen des leichten straight-run-Vakuumgasöles führen zu einer Elektroisierölkomponeute, die auf Stockpunktdepressoren vom Alkyl-naphthalintyp allein oder in Kombination mit einem Depressor vom Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Typ gut anspricht.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Aromatenfraction verbessert die Depressorsensibilität der Isierölkomponeute und die Alterungsbeständigkeit.

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 Elektroisolieröles erreicht wird, als zu erwarten gewesen wäre. Ein weiterer bedeutender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der gleichzeitigen Erzeugung wertvoller Komponenten für Vergaser- und Dieselmotoren in flexiblen Mengenverhältnissen.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ein straight-run-Vakuumgasöl der Charakteristik

Dichte	875 kg/m ³
Siedebereich	543 bis 693 K
Schwefelgehalt	1,5 Ma.-%
n-Paraffingehalt	14 Ma.-%

wird in einer großtechnischen Anlage nacheinander an einem zeolithhaltigen Cu-Hydrosphalkatalysator bei mindestens 650 K und einem zeolithhaltigen Ni-Hydrosphalkatalysator bei max. 700 K und einem Druck von 23 MPa, einer Gesamtbelastung von 2 V/Vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis 1000:1 einer hydrokatalytischen Behandlung unterworfen.

Der in dem Reaktionsgemisch der hydrokatalytischen Behandlung enthaltene Schwefelwasserstoff wird sorgfältig und unter Vermeidung der Bildung von elementarem Schwefel entfernt.

Aus dem Reaktionsgemisch wird eine Kraftstoffkomponente destillativ abgetrennt, und die verbleibende Mitteldestillationskomponente wird zwecks Flammpunkteinstellung destillativ zu einer Isolierölkomponekte aufgearbeitet, wobei eine weitere Kraftstoff-Komponente anfällt.

Abhängig vom Aktivitäts- und Selektivitätszustand der Katalysatoren sowie von den Reaktionsbedingungen wurden Isolierkomponenten mit folgenden Charakteristiken erhalten:

Isolierölkomponekte	A	B	C
Dichte (20°C)	846 kg/m ³	822 kg/m ³	823 kg/m ³
Viskos. (20°C)	13,4 mm ² /s	9,7 mm ² /s	13,5 mm ² /s
Schwefel	0,02 Ma.-%	0,0 Ma.-%	0,2 Ma.-%
n-Paraffine	3,8%	n. b.	n. b.
Aromaten	23,2%	6,5%	5%
Stockpunkt	262 K	261 K	263 K

Durch Vakuumdestillation bei 2,5 mbar und Temperaturen bis 520 K werden aus dem Rückstandsöl einer mit hydorraffiniertem Vakuumdestillat betriebenen katalytischen Crackanlage Aromatenfraktionen mit folgenden Kenndaten gewonnen

Aromatenfraktion	I	II	III
Siedebereich			
Siedebeginn (2,5 mbar)	473 K	459 K	313 K
Siedeende (2,5 mbar)	508 K	473 K	483 K
Ausbeute bez. auf Rückstandsöl	15,5 Ma.-%	13 Ma.-%	75 Ma.-%
Arom. gebundener Kohlen- stoff (H ¹ -NMR)	76,9%	77%	76%

Die Alterungsstabilität der Isolierölkomponekten A, B und C ohne und mit Zusatz der Destillatfraktionen I, II und III wird nach der Alterungsprüfmethode nach TGL 17745 bei 373 K bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Öl	D.-Frakt.	Konz. (Ma.-%)	Kennwerte nach Alterung		tan	Schlamm (Ma.-%)
			NZ (mgKOH/g)	VZ (mgKOH/g)		
A	—	—	0,17	0,84	1 · 10 ⁻³	0,006
A	I	0,1	0,04	0,40	6 · 10 ⁻³	frei
A	II	0,1	0,07	0,39	5 · 10 ⁻³	frei
A	II	0,5	0,04	0,50	8 · 10 ⁻³	frei
A	II	1,0	0,0	0,14	5 · 10 ⁻³	frei
A	III	0,1	0,09	0,39	7 · 10 ⁻³	frei
B	—	—	0,10	0,77	2,2 · 10 ⁻³	frei
B	III	1,0	0,03	0,31	2,3 · 10 ⁻³	0,006
C	—	—	0,38	2,3	18 · 4 · 10 ⁻³	0,024
C	III	1,0	0,04	0,12	1 · 9 · 10 ⁻³	frei

Zur Absenkung des Stockpunktes auf kleiner gleich 243 K (Isolieröl Klasse I gemäß IEC-Publikation 296) oder auf kleiner gleich 228 K (Isolieröl Klasse II gemäß IEC-Publikation 296) werden dem Öl Stockpunktdepressatoren zugesetzt. Dabei wird die stockpunktsenkende Wirkung der Depressatoren durch Zugabe der beschriebenen Aromatenfraktion verstärkt. Durch die Nachbehandlung mit Kalk/Bleicherde-Mischungen oder Bleicherde bei 393 K werden Elektroisolieröle erhalten, die in der folgenden Tabelle zwei internationalen Spitzenprodukte gegenübergestellt werden.:

Öl	Depressator (Konz.)	D.-Frakt. (Konz.)	Kennwerte nach der Alterung (373 K)				Schlamm Ma.-%
			Stpkt.	$\tan \delta \cdot 373 \text{ K}$	NZ mgKOH/g	VZ	
A	Alkylnaphthalin-Typ (1 %)	–	228 K	$29 \cdot 10^{-3}$	1,50	5,30	0,008
A	–“–	III (1 %)	221 K	$9 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,14	frei
A	Alkylnaphthalin-Typ (0,5 %)	–	232 K	$18 \cdot 10^{-3}$	0,69	1,90	frei
	Ethylen-Vinylacetat- Copolymer-Typ (0,2 %)						
A	–“–	III (1 %)	228 K	$13 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,40	frei
Vergleichsprodukt 1			215 K	31,2	0,03	0,38	0,010
Vergleichsprodukt 2			223 K	84,3	0,06	0,51	0,013