



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 301 013 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 G 21/16

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 10 G / 295 758 1	(22)	30. 10. 86	(45)	24. 09. 92
(72)	Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Wochnik, Michael; Fiedler, Helmut, Dipl.-Ing.; Gorke, Helmut, Dipl.-Ing.; Lorenz, Klaus, Dipl.-Chem.; Schülert, Günther, Dipl.-Chem.; Staude, Werner; Preißer, Horst; Thieme, Frank; Wagner, Gerhard; Junghans, Werner, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Hydrierwerk Zeitz GmbH, O - 4900 Zeitz 2, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Schmierölkomponenten				

(55) Erdöl; Schmieröl; Extrakt; Lösungsmittel; Antisolvent; Destillation; Hydrierung; Raffination; Trennung; Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölkomponenten. Es ist anwendbar zur Herstellung von Schmierölkomponenten für Schmieröle mit mittlerem bis hohem Leistungsniveau. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß Solventextrakte von hydrierten, redestillierten und raffinierten Mineralölen im Gemisch mit Erdöldestillaten mit einem polaren Lösungsmittel raffiniert werden. Die dadurch erreichte Ausbeutesteigerung an wertvollen Raffinatölen führt zu Schmierölkomponenten hoher Qualität.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Schmierölkomponenten durch Raffination von Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemischen mit Phenol als selektivem Lösungsmittel in einer Extraktionsstufe und Abtrennung des Phenols von der erhaltenen Raffinat- und Extraktlösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein durch Solventraffination einer Redestillatfraktion, die durch Hydrierung von Mineralölen mit einem Flammpunkt größer 200°C bei Hydriertemperaturen von 340 bis 480°C und Hydrierdrücken von 15 bis 40 MPa sowie anschließende Redestillation des Hydrierproduktes gewonnen wird, mit Phenol mit oder ohne Wasser als Antisolvent in einer Ausbeute von 20 bis 50 Ma.-% erhaltener Solventextrakt zu einem Erdölvakuumdestillat in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Masseteilen, bezogen auf 1 Masseil Erdölvakuumdestillat, zugegeben und das erhaltene Gemisch in bekannter Weise mit Phenol mit oder ohne Wasser als Antisolvent raffiniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Solventextrakt mit einer Viskosität von 5 bis 35 mm²/s bei 100°C sowie einem Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff von 45 bis 60 Ma.-%, an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff von 15 bis 30 Ma.-% und an aromatisch gebundenem Kohlenstoff von 20 bis 35 Ma.-% zu einem Erdölvakuumdestillat zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Solventextrakt zu einem Erdölvakuumdestillat in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Masseteilen, bezogen auf 1 Masseil Erdölvakuumdestillat, zugegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölkomponenten, die für Schmieröle mit einem mittleren bis hohen Leistungsniveau einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Erdöldestillate zur Herstellung von Schmierölkomponenten mit selektiven Lösungsmitteln zu raffinieren. Die Solvent-Raffinate werden meist noch entparaffiniert und als Grundkomponenten im Schmierölsortiment eingesetzt. Als selektive Lösungsmittel für die Solvent-Raffination kommen vorwiegend polare Stoffe, wie Phenol, Furfural oder N-Methylpyrrolidon zum Einsatz. Bei der Solvent-Raffination handelt es sich um einen Extraktionsvorgang, bei dem das Lösungsmittel vorrangig die aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen löst, die sich im Extrakt anreichern. Im Raffinat verbleiben zum größten Teil die paraffinischen und naphthenischen Verbindungen. Das führt zu einer Verbesserung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens, der Oxydations- und Alterungsstabilität sowie der Verkokungsneigung der Raffinate gegenüber den Destillaten. Auf Grund der Gleichgewichtsverhältnisse bei der Solvent-Raffination kommt es zu keiner vollständigen Trennung der Kohlenwasserstoffe. Das Raffinat enthält noch geringe Mengen an aromatischen Verbindungen, im Extrakt verbleibt ein Teil der paraffinischen und naphthenischen Ölbestandteile.

Nach DE-OS 2524969 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung technischer Öle bekannt, nach dem eine Fraktion der primären Erdöldestillation im Gemisch mit einem aromatischen Extrakt der Solvent-Raffination unterworfen wird, wobei der Extrakt der Solvent-Raffination unterworfen wird, wobei der Extrakt vorher ebenfalls durch Solvent-Raffination eines primären Erdöldestillates hergestellt wurde.

Die Raffination des Destillates, dessen Extrakt wieder eingesetzt werden soll, läuft unter „scharfen“ Raffinationsbedingungen ab, während die Raffination des Destillat-Extrakt-Gemisches „mäßig“ sein soll.

Ziel dieses Verfahrens ist die Herstellung von Ölen aromatischer Natur, beispielsweise technischer Öle zur Gummi- und Elasteerzeugung, für die Metallbearbeitung oder zur Schmierfettgewinnung.

Nachteil dieses Verfahrens ist, daß derart hergestellte Öle nicht im Schmierölsortiment einsetzbar sind.

Auf Grund des Charakters dieser Extrakte und des relativ hohen Anteiles solcher Extrakte von 20 bis 50 Ma.-% im Destillat-Extrakt-Gemisch, wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 der DE-OS 2524969 vorgeschlagen wird, fallen nur Solvent-Raffinate mit mäßiger Qualität und damit begrenzter Einsatzfähigkeit an.

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Raffinat (Referenz-Nr. IV) ähnelt in wesentlichen Kennwerten (Dichte, Koksrückstand, Brechungsindex, Schwefelgehalt) eher dem Destillat (Referenz-Nr. I) als beispielsweise dem aus diesem Destillat hergestellten Raffinat, auch wenn man die unterschiedlichen Raffinationsbedingungen berücksichtigt. Der Einsatz derart hergestellter Raffinate für Schmieröle mit mittlerem bis höherem Leistungsniveau, wie Motoren- und Getriebeöle, ist nicht möglich. Ursache dafür ist der zu hohe Gehalt an Drei- und Mehringaromaten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Schmierölkomponenten, das zu einer Ausbeutesteigerung an wertvollen Raffinatölen führt und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung von Schmierölkomponenten durch Solventraffination von Mineralölen aus Solvent-Extrakten wertvolle Schmierölbestandteile unter weitgehender Abtrennung der enthaltenen Drei- und Mehringaromaten zu gewinnen.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von Schmierölkomponenten durch Raffination von Erdöldestillat-Solventextrakt-Gemischen mit selektiven Lösungsmitteln in einer Extraktionsstufe und Abtrennung des Lösungsmittels von der erhaltenen Raffinat- und Extraktlösung im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß ein durch Solventraffination einer Redestillatfraktion, die durch Hydrierung von Mineralölen mit einem Flammpunkt größer 200°C bei Hydriertemperaturen von 340 bis 480°C und Hydrierdrücken von 15 bis 40 MPa sowie anschließende Redestillation des Hydrierproduktes gewonnen wird, mit einem polaren Lösungsmittel mit oder ohne Antisolvent in einer Ausbeute von 20 bis 50 Ma.-% erhaltener Solventextrakt zu einem Erdöldestillat in einer Menge von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Masseteilen bezogen auf das Erdöldestillat zugegeben und das erhaltene Gemisch in bekannter Weise mit einem polaren Lösungsmittel mit oder ohne Antisolvent raffiniert wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch ein durch Solventraffination einer entparaffinierten Redestillatfraktion erhaltener Solventextrakt zu einem Erdöldestillat zugegeben werden.

Der Solventextrakt wird vorzugsweise durch Solventraffination einer Redestillatfraktion mit Phenol mit oder ohne Wasser als Antisolvent gewonnen. Er weist vorteilhafterweise eine Viskosität von 5 bis 35 mm²/s bei 100°C sowie einen Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff von 45 bis 60 Ma.-%, an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff von 15 bis 30 Ma.-% und an aromatisch gebundenem Kohlenstoff von 20 bis 35 Ma.-% auf. Bei dem Erdöldestillat handelt es sich vorzugsweise um ein Erdöl-Vakuumdestillat mit einer Viskosität von 2,5 bis 30 mm²/s bei 100°C.

Bei der erfindungsgemäßen Zumischung von Solventextrakt zum Erdöldestillat ist eine annähernd gleiche Viskositätslage zu beachten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Zumischung von bestimmten Solvent-Extrakten aus hydrierten, redestillierten und raffinierten Erdöl-Komponenten zu einer zu raffinierenden Destillatfraktion zu einer höheren Ausbeute an wertvollem Schmierölraffinat führt, ohne daß sich die Qualität des Raffinates verschlechtert, obwohl die Extrakte vorher eigentlich gezielt aus der zu gewinnenden Schmierölsubstanz entfernt wurden.

Die hydrierende Behandlung von Mineralölen unter Bedingungen, die einem Hydrorefining-Prozeß entsprechen, führt zu einer teilweisen Verkleinerung der Molekülgröße und zu einer Veränderung des Gehaltes an paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen, wobei der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen ansteigt.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen reichern sich in der anschließenden Solventraffination analog dem bekannten Trennmechanismus in der Extraktionsstufe im Extrakt an.

Überraschenderweise zeigt sich, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren neben zusätzlichen paraffinisch-naphthenischen Kohlenwasserstoffverbindungen ein weit höherer Anteil an Ein- und Zweiringaromaten und ein weit geringerer Anteil an Drei- und Mehringaromaten in das Raffinat gelangt als das bei den bekannten Verfahren der Fall ist, obwohl sich die Extrakte vom Charakter her nicht von anderen bei bekannten Raffinationsverfahren anfallenden unterscheiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Verfahren nach DE-OS 25 24 696 folgende Vorteile:

- Herstellung hochwertiger Schmierölkomponenten mit hoher Ausbeute,
- damit höhere Veredlung des Erdöles und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Solvent-Raffinationsverfahrens.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zur Herstellung einer Schmierölkomponente wird zu einem Vakuumdestillat aus paraffinischem Erdöl mit den Kennwerten:

Dichte bei 50°C	0,900 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	9,6 mm ² /s
Viskositätsindex	70
Flammpunkt	245°C
Stockpunkt	40°C
Ramsbottom-Test	0,25%

ein Solventextrakt in einer Menge von 0,25 Masseteilen, bezogen auf 1 Masseteil Erdölvakuumdestillat, zugegeben.

Der Solvent-Extrakt wird wie folgt gewonnen:

Ein Gemisch von Vakuumdestillaten aus paraffinbasischem Erdöl mit einem Flammpunkt größer 200°C wird bei einer Temperatur von 400°C und einem Druck von 30 MPa hydriert. Das anfallende Hydrierprodukt wird anschließend redestilliert. Die Redestillatfraktion mit den Kennwerten:

Dichte bei 50°C	0,860 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	10,5 mm ² /s
Flammpunkt	265°C
Stockpunkt	50°C
Ramsbottom-Test	0,15%

wird mit dem selektiven Lösungsmittel Phenol und dem Antisolvent Wasser in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Extraktlösung fällt der Extrakt in einer Ausbeute von 31 Ma.-% an.

Der Solventextrakt hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 50°C	0,901 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	12,3 mm ² /s
Viskositätsindex	56
Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff	51 %
Gehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff	23 %
Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff	26 %.

Das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch wird in bekannter Weise mit dem Lösungsmittel Phenol und Wasser als Antisolvent in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Raffinatlösung fällt ein Raffinat in einer Ausbeute von 55,1 Ma.-%, bezogen auf das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch an. Das Raffinat kann als Schmierölkomponente für Schmieröle mit hohem Leistungsniveau verwendet werden.

Im Vergleich dazu führt die Solventraffination des Erdölvakuumdestillates nach dem bekannten Verfahren des Standes der Technik unter den gleichen Prozeßparametern und bei gleicher Raffinatqualität zu einer Raffinat-Ausbeute von 52,8 Ma.-%.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Schmierölkomponente wird zu dem Erdölvakuumdestillat gemäß Beispiel 1 ein Solventextrakt in einer Menge von 1,0 Masseteilen bezogen auf 1 Masseteil Erdölvakuumdestillat zugegeben.

Der Solventextrakt wird wie folgt gewonnen:

Ein Gemisch von Vakuumdestillaten aus paraffinbasischem Erdöl mit einem Flammpunkt größer 200°C wird bei einer Temperatur von 350°C und einem Druck von 38 MPa hydriert. Das anfallende Hydrierprodukt wird anschließend redestilliert. Die Redestillatfraktion mit den Kennwerten:

Dichte bei 50°C	0,862 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	10,9 mm ² /s
Flammpunkt	269°C
Stockpunkt	52°C
Ramsbottom-Test	0,17 %

wird mit dem selektiven Lösungsmittel Phenol und dem Antisolvent Wasser in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Extraktlösung fällt der Extrakt in einer Ausbeute von 45 Ma.-% an.

Der Solventextrakt hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 50°C	0,884 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	11,6 mm ² /s
Viskositätsindex	64
Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff	53 %
Gehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff	26 %
Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff	21 %.

Das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch wird in bekannter Weise mit dem Lösungsmittel Phenol und Wasser als Antisolvent in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert.

Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Raffinatlösung fällt ein Raffinat mit einer Ausbeute von 63,7 Ma.-% bezogen auf das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch an. Das Raffinat kann als Schmierölkomponente für Schmieröle mit hohem Leistungsniveau verwendet werden.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer Schmierölkomponente wird zu dem Erdölvakuumdestillat gemäß Beispiel 1 ein Solventextrakt in einer Menge von 0,1 Masseteilen bezogen auf 1 Masseteil Erdölvakuumdestillat zugegeben.

Der Solventextrakt wird wie folgt gewonnen:

Ein Gemisch von Vakuumdestillaten aus paraffinbasischem Erdöl mit einem Flammpunkt größer 200°C wird bei einer Temperatur von 460°C und einem Druck von 17 MPa hydriert. Das anfallende Hydrierprodukt wird anschließend redestilliert. Die Redestillatfraktion mit den Kennwerten:

Dichte bei 50°C	0,855 g/cm ³
Viskosität bei 100°C	10,1 mm ² /s
Flammpunkt	260°C
Stockpunkt	49°C
Ramsbottom-Test	0,13 %

wird mit dem selektiven Lösungsmittel Phenol und dem Antisolvent Wasser in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert.

Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Extraktlösung fällt der Extrakt in einer Ausbeute von 22 Ma.-% an.
Der Solventextrakt hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 50°C	0,916g/cm ³
Viskosität bei 100°C	14,4mm ² /s
Viskositätsindex	45
Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff	46%
Gehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff	21%
Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff	33%

Das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch wird in bekannter Weise mit dem Lösungsmittel Phenol und Wasser als Antisolvent in Gegenstromextraktionskolonnen raffiniert.

Nach Abtrennung des Lösungsmittels aus der Raffinatlösung fällt ein Raffinat in einer Ausbeute von 53,9 Ma.-% bezogen auf das Erdölvakuumdestillat-Solventextrakt-Gemisch an. Das Raffinat kann als Schmierölkomponente für Schmieröle mit hohem Leistungsniveau verwendet werden.