



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 253 430 A1

 4(51) C 10 M 101/02
 C 10 N 40:16
 C 10 G 71/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 295 416 0

(22) 21.10.86

(44) 20.01.88

(71) VEB PCK Schwedt, Direktion F/E, Schwedt, 1330, DD

(72) Gießel, Rudolf, Dipl.-Chem.; Weiß, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Kockert, Markus, Dr. Dipl.-Chem.; Dettmann, Hartmut; Nette, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Bätz, Robert, Dr. Dipl.-Chem.; Pfeiffer, Fritz, Dr. Dipl.-Chem.; Weiß, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Altmann, Dietrich; Koberstein, Axel, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Isolierölen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isolierölen mit günstigen Tieftemperatur- und elektrischen Eigenschaften sowie guter Alterungsbeständigkeit aus Produktströmen der Erdölverarbeitung, um eine hohe Standzeit der Öle in den Transformatoren zu erreichen. Erfindungsgemäß werden dazu eine mikrobiologisch bis auf mindestens 9 Ma.-% teilentparaffinierte, unter milden Bedingungen hydorraffinierte Dieselölfraction (A) und ein bis auf einen Aromatengehalt unter 25 Ma.-% hydrokatalytisch scharf behandeltes Produkt aus einem Produktstrom der Erdölverarbeitung im Siedebereich 540–830 K (B) hergestellt. Danach werden 15–40 Ma.-% A mit 85–60 Ma.-% B gemischt und das Grundöl abgetrennt oder 30–80 Ma.-% des Grundöls aus A mit 70–20 Ma.-% des Grundöls aus B gemischt. Die Grundöle werden abschließend in bekannter Weise in einer finishing-Stufe mit Schwefelsäure und/oder Bleicherde und/oder Phosphorsäure gereinigt und mit Stockpunkterniedrigern komplettiert.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Isolierölen mit günstigen Tieftemperatur- und elektrischen Eigenschaften sowie guter Alterungsbeständigkeit aus Produktströmen der Erdölverarbeitung, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine mikrobiologisch bis auf mindestens 9 Ma.-% teilentparaffinierte und vor oder nach der Teilentparaffinierung hydorraffinierte Dieselölfraction (A) und ein bis auf einen Aromatengehalt unter 25 Ma.-% hydrokatalytisch scharf behandeltes Produkt aus einem Produktstrom der Erdölverarbeitung im Siedebereich 540–830 K (B) hergestellt werden und daß 15–40 Ma.-% A mit 85–60 Ma.-% B gemischt werden und das Grundöl abgetrennt wird, oder daß 30–80 Ma.-% des Grundöls aus A mit 70–20 Ma.-% des Grundöls aus B gemischt werden und die Grundöle in an sich bekannter Weise in einer finishing-Stufe mit Schwefelsäure und/oder Bleicherde und/oder Phosphorsäure gereinigt und mit Stockpunkterniedriger komplettiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isolierölen, vorzugsweise nichtinhibierten Isolierölen mit günstigen Tieftemperatur- und elektrischen Eigenschaften sowie guter Alterungsbeständigkeit aus Produktströmen der Erdölverarbeitung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

An die Qualität von Transformatorenölen werden hinsichtlich der elektrischen und der Tieftemperatureigenschaften genau einzuhaltende Forderungen gestellt.

Zusätzlich ist zur Gewährleistung einer hohen Einsatzdauer eine ausreichende Stabilität gegenüber Alterungs- und Oxydationsprozessen zu sichern, wobei zur Einschätzung des Alterungsverhaltens Prüfverfahren nach Baader und nach der IEC-Publikation Nr. 474 verbreitet sind.

Für eine Herstellung von Transformatorenölen sind naphthenbasierte Erdöle besonders geeignet, die aber in immer geringerem Umfang zur Verfügung stehen, so daß in zunehmendem Maße gemischt- oder paraffinbasierte Erdöle zum Einsatz kommen. Insbesondere bei gemischt- oder paraffinbasierten Erdölen beeinflußt der hohe Gehalt an n-Paraffinen das Tieftemperaturverhalten negativ.

Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, mit denen zur Erzeugung von Isolierölen störende n-Paraffine zumindest teilweise entfernt oder umgewandelt oder Komponenten erzeugt werden, die auf Stockpunkterniedriger ausreichend gut ansprechen. Nach DD-WP 109023 werden Transformatorengrundöle durch katalytische Hydorraffination geeigneter Erdöldestillatfraktionen, anschließende Molekularsiebentparaffinierung und fraktionierte Kondensation erzeugt. Nach USP 4057489 wird ein Transformatorenöl und nach USP 4090950 ein niedrigstockendes Kältemaschinenöl hergestellt, indem das Einsatzprodukt nach einer hydrokatalytischen Raffination an speziellen Katalysatoren des Mordenittyps entparaffiniert und zum Abschluß durch eine Säure- oder Bleicherdebehandlung nachraffiniert wird. Gemäß DD-WP 135390 wird ein Transformatorenöl hergestellt, indem Erdöldestillate der geeigneten Siedelage mikrobiologisch teilentparaffiniert und hydrokatalytisch behandelt werden und die destillativ abgetrennte Grundölfraction einer Säure- und Bleicherdebehandlung unterzogen wird. Es ist ein Nachteil der nach diesen Verfahren aus gemischt- oder paraffinbasierten Erdölen hergestellten Transformatorenöle, daß das Alterungsverhalten der Fertigöle nur wenig unterhalb der zulässigen Grenzwerte liegt.

Eine zusätzliche ungünstige Beeinflussung elektrischer und chemischer Kennwerte kann sich ergeben, wenn zur Einstellung des Kälteverhaltens ein üblicher Stockpunkterniedriger, beispielsweise des Alkyl-naphthalentyps, zugesetzt werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es Isolieröle, vorzugsweise nicht inhibierte Isolieröle, mit günstigen Tieftemperatur- und elektrischen Eigenschaften sowie guter Alterungsbeständigkeit aus Produktströmen der Erdölverarbeitung zu erzeugen, um eine hohe Standzeit der Öle in den Transformatoren zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, aus Produkten der Verarbeitung von insbesondere gemischt- oder paraffinbasierten Erdölen Isolieröle zu erzeugen, die günstige Tieftemperatur- und elektrische Eigenschaften sowie eine gute Alterungsbeständigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Dieselölfraction gemischt- oder paraffinbasischer Erdöle mikrobiologisch bis auf einen n-Paraffingehalt von mindestens 9 Ma.-% teilentparaffiniert, gereinigt und vor oder nach der

Teilentparaffinierung einer milden Hydorraffination unterzogen und daraus destillativ eine Transformatorengrundölfraction abgetrennt wird, die mit einer zweiten Grundölfraction gemischt wird, die destillativ aus einer unter scharfen hydrokatalytischen Bedingungen behandelten Fraction des Siedebereiches 540 K–830 K abgetrennt wurde.

Bei dem Einsatzprodukt für die scharfe hydrokatalytische Behandlung kann es sich um ein Gemisch aus Destillaten der primären Erdölverarbeitung in der genannten Siedelage mit Produkten der katalytischen oder thermischen Konversion von Erdölrückständen ebenfalls der genannten Siedelage in einem beliebigen Mischungsverhältnis handeln.

Wesentlich für die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist, daß die scharfe hydrokatalytische Behandlung unter solchen Bedingungen erfolgt, daß der Aromatengehalt der erhaltenen Grundölkomponeute unter 25 Ma.-% liegt.

Als Grenzen des Mischungsbereiches wurde ein Anteil des mikrobiologisch teilentparaffinierten Produktes im Gemisch von ≥ 30 Ma.-% aber ≤ 80 Ma.-% ermittelt.

Das derart erhaltene Gemisch spricht in den Nachraffinationsstufen gut auf die Behandlung mit Schwefelsäure und/oder mit Bleicherde an, wobei zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens vor oder nach diesen Nachraffinationsstufen ein oder mehrere der üblichen Stockpunktniedriger zugesetzt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß auch dadurch gelöst, daß die Transformatorengrundölfraction destillativ aus einem Gemisch von 15–40 Ma.-% der mikrobiologisch behandelten Komponente mit 85–60 Ma.-% der unter scharfen hydrokatalytischen Bedingungen behandelten Komponente abgetrennt wird.

Die milde Hydorraffination der mikrobiologischen teilentparaffinierten und gereinigten Dieselölfraction erfolgt vorteilhaft an einem aus Nickel und einem oder mehreren Elementen der VI. Nebengruppe des PSE in sulfidischer Form sowie Aluminiumoxid bestehenden Katalysator, der bis zu 10 Ma.-% Fluor enthalten kann.

Die scharfe hydrokatalytische Behandlung erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen von 600–740 K und Drücken über 14 MPa, bei Belastungen von max. 2 v/vh an einem Ni-Mo-Al₂O₃-Katalysator.

Zur Verbesserung des Kälteverhaltens werden die üblichen Stockpunktniedriger zugesetzt, beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymere nach der Bleicherdebehandlung in Anteilen von 0,05 bis 0,2 % oder Verbindungen von Alkyl-naphthalentyp vor der Bleicherdebehandlung in Anteilen von 0,1–1 Ma.-% aber auch Kombinationen von Stockpunktniedrigern.

Eine zusätzliche signifikante Verbesserung der Alterungsbeständigkeit wird erreicht, indem die mikrobiologisch teilentparaffinierte Komponente, die daraus gewonnene Grundölfraction oder die entsprechenden Gemische mit den unter scharfen hydrokatalytischen Bedingungen gereinigten Produkte derart mit konzentrierter Phosphorsäure behandelt werden, daß der Gehalt an basischem Stickstoff weniger als 20 ppm beträgt.

Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind, daß durch Mischen der mikrobiologisch und der scharf hydrokatalytisch behandelten Komponenten hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit ein deutlicher, die elektrischen und die chemischen Kennwerte verbessernder, synergistischer Effekt eintritt. Darüber hinaus weist das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Transformatorenöl sowohl ein gutes Tieftemperaturverhalten, als auch eine gute Ansprechbarkeit der mikrobiologisch behandelten Komponente auf Stockpunktniedriger auf.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Ein Transformatorengrundöl wird durch Mischung der folgenden beiden Komponenten hergestellt.

- A) Eine Dieselölfraction des Siedebereiches 510 bis 670 K aus paraffinbasischem Erdöl wird durch n-paraffinutilisierende Hefen von 14,0 Ma.-% auf einen Wert von 6,5 Ma.-% n-Paraffinen teilentparaffiniert und gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in einer großtechnischen Anlage zur katalytischen Hydorraffination bei einem Reaktionsdruck von 4,5 MPa, einer Temperatur von 630 K, einer Kontaktbelastung von 3 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von 200:1 an einem üblichen Ni-Mo-Al₂O₃-Katalysator umgesetzt.

Aus dem Raffinat wird auf destillativem Wege eine Grundölfraction derart abgetrennt, daß eine Flammpunktsforderung von mindestens 413 K (offener Tiegel) eingehalten wird. Durch Behandlung dieser Grundölkomponeute bei 303 K mit 2,5 Ma.-% konzentrierter Phosphorsäure wird der Gehalt an basischem Stickstoff auf 12 ppm abgesenkt.

- B) Ein Vakuumdestillat des Siedebereiches 630–880 K wird in einer großtechnischen Anlage an einem Ni-Mo-Al₂O₃-Festbettkatalysator bei einer Katalysatorbelastung von 1 v/vh, einem Druck von 23 MPa, einer Temperatur von 720 K und einem Gas-Produkt-Verhältnis von 1000:1 einer scharfen hydrokatalytischen Behandlung unterworfen. Aus dem so erhaltenen Produkt wird auf destillativem Wege eine Grundölfraction abgetrennt, die einer Flammpunktsforderung von mindestens 412 K (offener Tiegel) gerecht wird und die 23 Ma.-% Aromaten enthält.

Aus (A) und (B) wird ein Gemisch mit 65 Ma.-% Anteil der mikrobiologisch teilentparaffinierten Komponente hergestellt. In einer finishing-Stufe erfolgen eine Extraktion des Grundöls mit 2,5 Ma.-% Schwefelsäure und eine anschließende Raffination auf 4 Ma.-% Bleicherde bei 393 K.

Durch eine abschließende Zugabe von 0,20 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers wird ein Stockpunkt des Fertigöls von 220 K eingestellt. Das Transformatorenöl weist nach 28-Tage-Baader-Alterung einen dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ von $90 \cdot 10^{-3}$ und einen Schlammgehalt von 0,03 % auf.

Beispiel 2

Ein Transformatorenöl wird ausgehend von folgenden beiden Komponenten hergestellt.

- A) Ein Mitteldestillat des Siedebereiches 510 bis 680 K aus paraffinbasischem Erdöl wird durch n-paraffinutilisierende Hefen von 14,5 Ma.-% auf 9 Ma.-% n-Paraffine teilentparaffiniert und gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in einer großtechnischen Anlage zur katalytischen Hydorraffination bei einem Reaktionsdruck von 4,5 MPa, einer Temperatur von 630 K, einer Katalysatorbelastung von 1,3 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von 500:1 an einem üblichen Ni-Mo-Al₂O₃-Katalysator umgesetzt.

- B) Ein Vakuumdestillat des Siedebereiches 620–820 K wird in einer großtechnischen Anlage an einem Ni-Mo-Al₂O₃-Festbettkatalysator bei einer Kontaktbelastung von 1 v/vh, einen Druck von 15 MPa, einer Reaktionstemperatur von 720 K und

einem Gas-Produkt-Verhältnis von 1000:1 einer scharfen hydrokatalytischen Behandlung unterworfen, so daß der im Bereich des Trafoöles siedende Anteil des Reaktionsproduktes 24 Ma.-% Aromaten enthält.

Aus (A) und (B) wird ein Gemisch mit 45 Ma.-% Anteil der mikrobiologisch teilentparaffinierten Komponente hergestellt, aus dem auf destillativem Wege eine Grundölfraction abgetrennt wird, die der Flammpunktsforderung von mindestens 413 K (offener Tiegel) entspricht.

Das so erhaltene Grundöl wird mit 3 Ma.-% Schwefelsäure extraktiv gereinigt. Anschließend werden 0,9 Ma.-% eines Stockpunktniedrigers vom Alkyl-naphthalentyp zugesetzt. In einer letzten Reinigungsstufe wird das Öl bei 393 K mit 5 Ma.-% Bleicherde raffiniert. Durch Zugabe von 0,15 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers wird ein Stockpunkt des Fertigöls von 228 K erreicht.

Das Transformatorenöl weist nach 28-Tage-Baader-Alterung einen dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ von $80 \cdot 10^{-3}$ und einem Schlammgehalt von 0,04 % auf.

Beispiel 3

Ein Transformatorengrundöl wird durch Mischung der folgenden beiden Komponenten hergestellt:

- A) Eine Dieselölfraction des Siedebereiches 510 bis 670 K aus paraffinbasischem Erdöl wird durch n-paraffinutilisierende Hefen von 13,5 Ma.-% auf einen Wert von 7,0 Ma.-% n-Paraffinen teilentparaffiniert und gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in einer großtechnischen Anlage zur katalytischen Hydroraffination bei einem Reaktionsdruck von 4,5 MPa, einer Temperatur von 640 K, einer Kontaktbelastung von 2,5 v/vh und einem Gas-Produkt-Verhältnis von 500:1 an einem üblichen Ni-Mo-Al₂O₃-Katalysator umgesetzt. Aus dem Raffinat wird auf destillativem Wege eine Grundölfraction derart abgetrennt, daß eine Flammpunktsforderung von mindestens 114 K (offener Tiegel) eingehalten wird. Durch Beladung dieser Grundölkomponeute bei 303 K mit 2,5 Ma.-% konzentrierter Phosphorsäure wird der Gehalt an basischem Stickstoff auf 8 ppm abgesenkt.
- B) Ein Vakuumgasöl des Siedebereiches 540–750 K wird in einer großtechnischen Anlage nacheinander an einem Ni-Mo-Al₂O₃- und einem paraffinspaltenden zeolithhaltigen Festbettkatalysator bei einer Katalysatorgesamtbelastung von 0,8 v/vh, einem Druck von 23 MPa, einer Tempertur von 720 K und einem Gas-Produkt-Verhältnis von 1000:1 einer scharfen hydrokatalytischen Behandlung unterworfen. Aus dem so erhaltenen Produkt wird auf destillativem Wege eine Grundölfraction abgetrennt, die eine Flammpunktsforderung von mindestens 413 K (offener Tiegel) gerecht wird und die 16 Ma.-% Aromaten und 7,5 Ma.-% n-Paraffine enthält.

Aus (A) und (B) wird ein Gemisch mit 50 Ma.-% Anteil der mikrobiologisch-teilentparaffinierten Komponente hergestellt.

In einer finishing-Stufe wird das so erhaltene Grundöl nach Zugabe von 0,4 Ma.-% eines Stockpunktniedrigers vom Alkyl-naphthalentyp mit 4 Ma.-% Bleicherde bei 393 K raffiniert und abschließend durch Zugabe von 0,10 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers ein Stockpunkt des Fertigöls von 226 K eingestellt.

Das Transformatorenöl weist nach 28-Tage-Baader-Alterung einen dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ von $15 \cdot 10^{-3}$ und Schlammfreiheit auf.