

BAG No. 3896

HANNOVER

10. TORPEDO OILS

BAG Tarco *tsol, dl.*

3896 HANNOVER

Holzminde, den 4.1.1944

10  
Forschungsamt für Kraftforschung

der Technischen Hochschule

Hannover

Hannover

Bearbeiter:  
Doz. Dr. Dornow  
Dr. Schünemann

Abtlg. Holzminde  
Tel. 186

Vorgang: ZFP I Nr 3582/44g

v. 26.10.44

Forsch. Auftrag: SS 7006-4607/44

1. Zwischenbericht.

G e h e i m

Aufarbeitung von Torpedoschmieröl LP 295 III EN

Das zur Aufarbeitung vorliegende Schmieröl war von sehr dunkler Farbe und durch sehr feine Ölkohle stark verunreinigt. Es enthält nach Angabe des OKM als Frischöl:

15 Gew.% Fettöl (75 Gew.% Klauenöl + 25 Gew.% Rüböl)

3 " " eingedicktes Rüböl

10 " " Trikresylphosphat C II S (IG-Farben)

3 % Paraflow

Rest Mineralöl-Raffinat (3° E<sub>50</sub>; Stockpunkt -25...-30°)

Die Aufgabenstellung lautete:

- 1) Aufarbeitung von Torpedoschmieröl LP 295 III EN, welches in stark verunreinigter Form als Altöl aufgefangen wird.
- 2) Angabe eines Verfahrens nach dem das im Altöl enthaltene fette Öl und das Mineralöl für sich oder als Gemisch zurückgewonnen werden kann, wobei in ihnen Kresylverbindungen nur noch spurenweise enthalten sein dürfen. Kresylverbindungen sind in Form von Trikresylphosphat im Torpedoschmieröl vorhanden. Die Rückgewinnung des fetten Öles als Fettsäure bzw. Fettsäuremineralölgemisch ist zugelassen. Das Trikresylphosphat ist nach Möglichkeit ebenfalls zurückzugewinnen, aber nicht unbedingt erforderlich.

**Mineralöl** läßt sich bekanntlich von Fettöl durch Verseifen trennen; liegt jedoch das Gemisch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Trikresylphosphat vor, so ist dieser Weg wenig geeignet, da in diesem Falle auch mit einer zumindest partiellen Verseifung des Trikresylphosphats zu rechnen ist, was zu einer Verunreinigung der Fettsäuren führen würde. Außerdem müßte das Glycerin der Fette in einem weiteren Arbeitsgange gewonnen werden.

Es wurde daher nach geeigneten Lösungsmitteln gesucht, welche bei genügender Selektivität eine Trennung in die Inhaltsstoffe des Altöles ermöglichten. Wenn man diese Trennung gleichzeitig mit einer Reinigung des Öles verbinden kann, so ist es entsprechend der Aufgabenstellung unter Ziffer 1 unter Umständen möglich, das Öl wieder auf die Eigenschaften eines Frischöles einzustellen.

Es wurden zunächst Handversuche mit verschiedenen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln gemacht, die sich aber meistens als zu unspezifisch erwiesen und in vielen Fällen bei Raumtemperatur mit dem Öl völlig mischbar waren. Da Anilin mit Trikresylphosphat unbegrenzt mischbar ist, wurde dieses als Extraktionsmittel versucht. Jedoch bei diesen wie auch bei anderen basischen Körpern (z.B. Triäthanolamin, Cyclohexylamin) traten, wahrscheinlich in Folge Seifenbildung mit gespaltenem fettem Öl, Emulsionen auf, die eine Weiterverarbeitung unmöglich machten. Der Zusatz von Disulgatoren erscheint wegen des Einbringens eines weiteren Fremdstoffes abwegig. Auch flüssiges Phenol und Kresol waren neben verschiedenen anderen Körpern wenig geeignet.

Günstiger lagen die Verhältnisse bei kontinuierlicher Extraktion in einem Perforator nach Schett mit Methanol bzw. Furfuröl. Bei verhältnismäßig geringem Lösungsvermögen entfernte das Methanol unter Grünfärbung das Trikresylphosphat bis auf einen Restgehalt von 0,27 Gew.-% im Raffinat. Jedoch enthielt der Extrakt einen merklichen Anteil an fettem Öl. Mit Furfuröl ging die Extraktion unter gleichen Bedingungen erheblich schneller, doch war es ebenfalls ziemlich unspezifisch. Das Öl wurde extrahiert bis die Menge im Perforator nur noch ca. ein Drittel des

Ausgangsvolumen betrug. Dabei sank der Gehalt an Trikresylphosphat bis auf 0,07 Gew.-% und der Gehalt an fettem Öl auf 0,74 Gew.-% (Verseifungszahl 1,4). (Das Trikresylphosphat wurde aus der Alkalischmelze als Phosphat von Dr. Seibert bestimmt.) Daraus ist zu ersehen, daß neben dem Trikresylphosphat fast alles Fettöl und eine große Menge Mineralöl gelöst werden sind. Somit erscheint Furfurol als ziemlich ungeeignet.

Daneben wurde das azeotrop siedende Gemisch von Butanon (I) mit Athanol (II) (60 Gew.-% I; 40 Gew.-% II) als Lösungsmittel versucht. Jedoch waren die Ergebnisse nicht sehr erfolgreich.

Es lagen aber bereits Arbeiten von Doz. Dr. A. Dornow, Reichsinstitut Abtlg. Holzminden, über selektive Lösungseigenschaften hochkonzentrierter Ameisensäure auf Mineralölprodukte vor. (Die Abschrift einer der diesbezüglichen Patentanmeldungen wird dem Bericht beigelegt.) Danach ist es möglich, Altöl durch Behandlung mit Ameisensäure (98,5 %) von Asphaltstoffen soweit zu befreien, daß der Asphaltgehalt nach Wöog nur noch 0,01 % gegenüber 0,30 % Ausgangsmaterial beträgt. Nähere Untersuchungen ergaben, daß Trikresylphosphat mit konzentrierter Ameisensäure unbegrenzt mischbar ist, während Fettöle sowie aromatenarme Mineralöle z.B. Paraffinöl DAB 6, nicht oder nur zum geringen Teil gelöst werden. Daher war zu erwarten, daß Ameisensäure ein gutes Selektivlösungsmittel für die gegebene Aufgabe darstellte, und es wurde als orientierender Versuch eine Probe von ungefähr 1,8 kg mit Ameisensäure im Perforator behandelt.

Das Material wurde zunächst über weiße, geglähte Kieselgur zur Entfernung größerer Mengen Ölkohle filtriert und danach der Extraktion unterworfen (Raumtemperatur), bis die ablaufende Ameisensäure fast farblos war. Aus dem Raffinat wurde die Ameisensäure weitgehend abdestilliert, das Öl mit Wasser gewaschen und über Calciumcarbonat und Natriumsulfat filtriert, wobei das Filtrat völlig blank und trocken wurde. Das Raffinat hatte nachstehend analytische Daten:

	BAG	Target
Nichte <sub>20</sub>	3896	HANNOVER
Viskosität <sub>20</sub>	0,903	
" " 30°	50,9 cP	
Asphaltgehalt	14,0 cP	
Trikresylphosphat	0,00 % Ausgangsöl	0,27 %
freie Ameisensäure	unter 0,04 %	
Verseifungszahl	unter 0,0001 %	
	30,3 mg KOH/g	

Nimmt man für das Fettölgemisch eine mittlere Verseifungszahl von 189 an (berechnet aus der durchschnittlichen Verseifungszahl des Rüböles mit 175 und des Knochenöles mit 194), so ergibt sich im Raffinat ein Gehalt an Fettöl von 16,0 Gew.%. Der Gehalt des Frischöles an fettem Öl ist ohne geblasenes Rüböl 17,9 Gew.%, mit diesem 20,4 Gew.%. Es sind also mithin rund 89 (76) Gew.% des Fettöles im Raffinat verblieben.

Der Extrakt zeigte zwei Schichten, die getrennt aufgearbeitet wurden. Die eine der Schichten war leichter in Ameisensäure löslich als die andere. Die Aufarbeitung erfolgte so, daß zunächst die Ameisensäure größtenteils bei Normaldruck entfernt und dann im Vakuum destilliert wurde. Unterhalb des Siedepunktes des Trikresylphosphates ging etwas öhlartiges Material über, dann folgte ein ziemlich reines Trikresylphosphat. Der in Ameisensäure leicht lösliche Teil bestand aus einem Trikresylphosphat von ca. 91,8 Gew.% Gehalt, der schwerer lösliche enthielt 67,0 Gew.% Trikresylphosphat.

Die Destillationsrückstände rochen schwach nach erhitztem fettem Öl, was so zu erklären ist, daß wahrscheinlich das geblasene Rüböl und speziell die freien Fettsäuren durch die Ameisensäure gelöst worden sind. (Aus anderen Versuchen über die Reinigung von Naphthensäuren, Fettsäuren und anderen Kohlenwasserstoffderivaten war solches bereits bekannt und Gegenstand einer weiteren Patentanmeldung von Doz. Dr. Dornow geworden.) Daß in dem Altöl freie Fettsäuren enthalten sind, ist wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen. Auf diesen Gehalt an fettem Öl, Fettsäuren und kleineren Mengen Mineralölen, das sich aus der Natur des Verfahrens über die Löslichkeitsgrenze anreichern muß,

B.A.G. Tarort

3806 HANNOVER

ist insbesondere die Erzeugung in zwei Schichten zurbesserungsfähig. Es empfiehlt sich daher, den schwer überlichen Teil einer weiteren Extraktion zu unterwerfen.

In einem neuen, inzwischen angestellten Versuch sollen nähere Untersuchungen über die Ausbeuten an Raffinat, Trikresylphosphat und Destillationsrückständen gemacht werden. Ferner wurde eine Laboratoriumwaschkolonne entworfen, um zu untersuchen, wie sich die Raffinationswirkung der Ameisensäure bei verschiedenen Temperaturen verhält und welche Mengen für einen optimalen Effekt benötigt werden.

Soweit das vorgeschlagene Verfahren bis jetzt zu beurteilen ist, erscheint es möglich (vergl. Beispiele der beiliegenden Patentanmeldung : Dornow)

- 1) das Trikresylphosphat praktisch vollständig von dem Mineralöl-Fettöl-Gemisch zu trennen;
- 2) gleichzeitig das Mineralöl-Fettöl-Gemisch von jeglichem Asphaltgehalt zu befreien,
- 3) ein vollständig neutrales Mineralöl-Fettöl-Gemisch zu erhalten,
- 4) zu einem Raffinat zu gelangen, das sich wieder auf die Qualitäten eines Frischöles einstellen läßt;
- 5) das verwendete Lösungsmittel ständig zurückzugewinnen.

Es wäre in diesem Zusammenhang von Interesse, die genauen Anforderungen an das Torpedoschmieröl IP 295 III BN zu erfahren, sowie Proben der verwandten Fettsöle einschließlich des geblasenen Rüböles sowie den verwandten Paraffin zu erhalten, um die Möglichkeit der Aufmischung des Regenerates auf die Qualität eines Frischöles zu untersuchen.

Die Korrosionsgefahr der zu schmierenden Stellen durch Ameisensäure ist unbedeutend, da sie sich aus dem Raffinat sehr leicht entfernen läßt und anderenteils in zwei beigefügten englischen Patenten dieselbe ausdrücklich Hochdruckschmierölsatz angeführt ist. Es handelt sich um die E.P.P. 496,717 und 500,166 folgenden Inhalts:

- 1) E.P. 496,717. Lubricants. Brownson, E.W., and Imperial Chemical Industries, Ltd. May 31, 1937, Nos. 191736, 20933, 21231, and 22122. (Class 91)

An extreme-pressure lubricant liquid at ordinary room temperatures consists of a mineral oil, a small amount (about 1 per cent) of one or more of the addition agents specified below, and an amount of water of the same order of magnitude by weight as the addition agent. Suitable addition agents are (1) aliphatic or aromatic halogen compounds; (2) aromatic compounds containing one or more OH and/or COOH groups; (3) fatty acids containing not more than 4 C atoms, their substitution products esters, amides or aldehydes; or (4) non-gaseous organic and inorganic S<sup>2</sup> compounds, inorganic halogen compounds and compounds of metalloids and metals electronegative towards Fe. Examples of such compounds are (1) S, S<sup>1</sup>-dichloro-ethyl-ether, trichlorethylene, dichlorobenzene; (2) benzoic acid, phenol; (3) formic, acetic and trichloroacetic acids; (4) ammoniacal aqueous AgCl solution, aqueous solutions of Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. In an example, a straight mineral oil, Redwood viscosity 40 secs. at 200° F. was given an addition of 1 per cent of S, S<sup>1</sup> dichloroethyl ether and 1 per cent of water to produce improved lubricating effects.

- 2) E.P. 500,166. Lubricants. Brownson, E.W. and Imperial Chemical Industries, Ltd. July 30, 1937, No. 19054/38. Divided out of 496,717. (Class 91)

An extreme pressure lubricant comprises a mineral oil containing a small proportion of one or more lower fatty acids containing not more than four C atoms. In the example, an addition of 0.005 per cent of formic acid to a straight mineral oil of Redwood viscosity 40 sec. at 200° F. reduced the wear impression of a test piece of 70 per cent Cu and 30 per cent Zn from 4 mm to 0.95 mm. The test piece was scored by a hardened steel wheel with a smooth or emery finish rotating at 500 r.p.m. under a load of 20 lb. Additions of acid varying up to 1 per cent may be given to the oil, but the amounts are generally well below 1 per cent. Specification 496,717 is referred to.

BAG Tare t  
3896 HANNOVER

Die Frage der Rohstofflage bliebe noch zu klären, doch erscheint sie für Ameisensäure als neuartiges Selektiv-Lösungsmittel günstig, besonders im Vergleich zu sonstigen für derartige Zwecke gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Bearbeiter:

*Strom*  
*Schneider*



BAG Tarent  
Hofstr. 10, HANNOVER

Patentmeldung  
Des. Dr. habil. A. Dornow  
H o l s m i n d e n  
Luisenstraße 16

Verfahren zur Aufarbeitung gebrauchter Schmiermittel und  
unreiner Fette.

Es wurde festgestellt, daß Ameisensäure Bestandteile wie Harzsäuren, Asphaltstoffe oder Hochdruckschmiermittelzusätze bedeutend leichter löst, als Kohlenwasserstoffe und Fette. Diese Feststellung wird benutzt, um eine Reinigung von diesen Bestandteilen zu erreichen.

Die Ausführung geschieht in der Weise, daß man die zu reinigenden Schmiermittel oder Fette kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Ameisensäure (bei den Lösungs- und Konsistenzverhältnissen angepaßten Temperaturen und Drucken, ebt. im Gemisch mit Verdünnungs- oder anderen selektiven Lösungsmitteln) behandelt, wobei zur Erhöhung der Selektivität der Extrakt weiter behandelt werden kann. Raffinat und Extrakt können nach Befreiung des Lösungsmittels anderen Verwendungen zugeführt werden.

Die Behandlung hat im Vergleich zur Aufarbeitung z.B. mit Schwefelsäure u.a. den Vorteil, daß hierbei kaum Säureverluste eintreten, da das Lösungsmittel fast restlos aus dem entstehenden Extrakt durch Destillation zurückgewonnen wird.

Beispiele

1.) Ein entwässertes und filtrierte Altöl (ungefettet) wurde mit Ameisensäure (98,5 %) kontinuierlich extrahiert bis zur annähernden Farblosigkeit der ablaufenden Säure. Das filtrierte Öl (Raffinat) wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Während das filtrierte Ausgangsöl einen Asphaltgehalt (nach Woog) von 0,30 % aufwies, war der Asphaltgehalt des Raffinates auf 0,01 % gefallen.

BAG Tars-t

3896 HANNOV. H

2.) Ein gebrauchtes, gefettetes Schmiermittel mit einem Zusatz von ca. 10 % Trikresylphosphat wurde filtriert und in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 100 %iger Ameisensäure behandelt. Das Raffinat enthielt weniger als 0,05 % Trikresylphosphat, während das fette Öl, wie aus den Verseifungszahlen vor und nach der Raffination hervorging, nahezu ungelöst im Raffinat verblieb. Der Extrakt enthielt geringe Mengen Neutralöl, das durch nochmalige Behandlung abgetrennt werden kann. Der Asphaltgehalt war beim Ausgangsöl 0,27 %, beim Raffinat 0,00 %.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Trennung der Schmiermittel und Fette von Verunreinigungen oder Zusätzen, wie z.B. Asphaltstoffe, Harzsäuren, Hochdruckschmiermittelzusätze usw., dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gemische einer Raffination mit Ameisensäure, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von Verdünnungs- oder anderen selektiven Lösungsmitteln, unterwirft.

Reichsinstitut für Erdölforschung  
der Technischen Hochschule Hannover

**Geheim**  
B.A.G. Target  
3896 HANNOV  
Hannover, 13.12.1944

Sonderkurzbericht

Zum Forschungsauftrag: "Aufarbeitung von Torpedoschmieröl IP 295 III EN, welches in stark verunreinigter Form als Altöl aufgefangen wird."

Wehrmacht-Auftrags Nr.: SS 7006-4607/44

Vorgang: OKM v. 22.11.1944, FBP I B b 3582/44 g v. 26.10.44

Aufarbeitung eines gebrauchten Torpedoschmieröles, welches Trikresylphosphat, Fett- und Mineralöl enthält. Anfallende Menge 50 Tonnen je Monat mit einem Gehalt an 15 % fettem Öl.

Die Aufgabe wurde wie folgt gelöst:

Das gebrauchte, gefettete Torpedoschmiermittel mit einem Zusatz von ca. 10 % Trikresylphosphat wurde filtriert und mit 100%iger Ameisensäure behandelt. Im Raffinat verblieb, wie aus den Verseifungszahlen vor und nach der Raffination hervorging, nahezu ungelöst das fette Öl. Der Gehalt an Trikresylphosphat war kleiner als 0,05 %. Der Extrakt enthielt geringe Mengen Neutralöl, das durch nochmalige Behandlung abgetrennt werden kann. Der Asphalthalt war beim Ausgangsöl 0,27 %, beim Raffinat 0,00 %.

Mit Hilfe dieses einfachen Verfahrens wird es dem OKM möglich sein, die heute so wertvollen Ausgangsstoffe wunschgemäß rein wieder zu gewinnen.

*Schneider*

Sachbearbeiter:

Desent Dr. D e r n o w  
Dr. S c h ü n e m a n n