

Zurück auf LT

Z E A - Bericht Nr. 29/41

Regenerierung von volltolhaltigen
Altölen.



Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.
Hamburg

3996-30/301 dal

52

Es wird geneigt:

Z E A - Bericht Nr. 29/41

1.) Durch
in der **Regenerierung von wertvollen
Altölen.**

2.) ...

3.) ...

4.) ...

Dr. Ho./Du.

ZEA-Nr., den 3. 12. 1941

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt:

- 1.) Durch eine Mischung von Bleicherde mit Kieselgur im Verhältnis 1 : 1 lassen sich gebrauchte VOLTOL GLBITOLELE glatt filtrieren.
- 2.) Bei gebrauchten AEROELEN bleibt ein Kieselgursatz unwirksam.
- 3.) Wird gebrauchtes AEROEL zur Regeneration mit Schwefelsäure behandelt, so besitzen die Regenerate keine schlammtragende Wirkung mehr.
- 4.) Bereits eine Bleicherdebehandlung entfernt die Hälfte der Voltolkomponente aus dem Gel.
- 5.) Da alle bekannten Regenerationsverfahren mit Bleicherde arbeiten, ist eine Aufarbeitung zu Regeneraten mit gleichem Voltolgehalt zu verneinen.

Regenerierung von voltolhaltigen Altölen.

EINLEITUNG.

Zur Regenerierung von Altölen werden verschiedene Verfahren empfohlen und durchgeführt. Sämtliche Methoden - mögen sie sich in der Vorbehandlung der Altöle noch so unterscheiden oder die verschiedensten Geräte benutzen - sehen als letzte Verarbeitungsstufe eine Filtration über Bleicherde vor.

Will man nun diese voltolhaltigen Öle nach einem dieser bekannten Verfahren aufarbeiten, so macht man folgende Erfahrung: Wird durch Destillation oder Schwefelsäurebehandlung das Voltol entfernt, so macht die Aufarbeitung keine Schwierigkeiten und das Öl lässt sich bei der Bleicherdebehandlung glatt filtrieren. Von einer Regeneration im eigentlichen Sinne des Wortes, d. h. einer Aufarbeitung des Altöles auf die Ausgangsqualität kann aber nicht die Rede sein, da aus dem Öl die Voltolkomponente entfernt worden ist.

Beschleunigung der Filtration durch Kieselgur

Wird das Altöl nicht vorbehandelt, sondern nur über Erde filtriert, so ergeben alle voltolhaltigen Öle ein derartiges Verkleben der Filtererde, dass die Filtration praktisch unmöglich wird. Die Aufgabe war also zunächst, erst einmal eine Filtrierung des voltolhaltigen Altöles über Bleicherde zu erzielen. Filtriert man das Altöl durch eine Mischung von Bleicherde und Kieselgur 1 : 1, so wird die Filtermasse derart aufgelockert, dass die Filtrationsdauer auf 1/10 der ohne Zusatz von Kieselgur benötigten Zeit fällt. Die Filtrationsgeschwindigkeit

keit nach dem Kieselgurzusatz entspricht der eines nicht vollhaltigen Oeles gleicher Viskosität. Dieses Resultat wurde mit VOLTOL-GLAITOEL II erhalten (siehe Anlage 1).

Versuche mit AEROOLEN

Die auflockernde Wirkung des Kieselgurs wurde nun bei der Filtration von AEROOLEN geprüft. In Ermangelung von gebrauchtem AEROEL wurden die Versuche mit frischem Oel in Labor und in der kleinen Versuchsanlage ausgeführt. (siehe Anlage 2). Die Filtration des frischen Oeles machte nach Kieselgurzusatz keine Schwierigkeiten.

Als später gebrauchtes AERO-SHELL zur Verfügung stand, wurden die Versuche auch mit dem Altöl durchgeführt. Die auflockernde Wirkung des Kieselgurs trat jedoch nicht ein. Durch eine Reihe anderer Massnahmen wurde versucht, die Filtrierbarkeit zu verbessern. (siehe Anlage 3). Versucht wurde unter anderem folgendes:

- a.) Zusatz von Knochenkohle bei verschiedenen Temperaturen.
- b.) Zusatz von Wasser.
- c.) Behandlung mit Wasserdampf.
- d.) Zusatz von Erde bei höherer Temperatur.
- e.) Behandlung mit Aluminiumoxyd.
- f.) Erhitzen mit Kalk.
- g.) Einwirkung von Schwefelsäure.

Ein positiver Erfolg konnte mit keiner dieser Massnahmen erzielt werden. Regenerate, die nach Vorbehandlung mit geringen Mengen Schwefelsäure gewonnen wurden, haben wir auf schlammtragende Wirkung untersucht. Die aufgearbeiteten Oele besaßen nicht mehr die Fähigkeit, den Schlamm zu tragen.

Selbst bei frischem ARMO-SHELL genügt eine Behandlung mit 3 % Schwefelsäure, um die schlammtragende Wirkung fast völlig aufzuheben (siehe Anlage 3). Eine Behandlung der volltolhaltigen Öle mit Schwefelsäure darf also, wenn man das Voltol erhalten will, niemals erfolgen.

Wirkung der Bleicherde auf volltolhaltige Öle

Wie bereits eingangs erwähnt, sehen alle Regenerationsverfahren eine Aufarbeitung des Altöles mit Bleicherde vor. Um die Frage der Regenerierbarkeit wieder grundsätzlich zu klären, haben wir einmal untersucht, ob eine Bleicherdebehandlung überhaupt angewandt werden darf, da zu befürchten ist, dass die Erde vorzugsweise das Voltol adsorbiert. Wir haben deshalb 2 ungebrauchte Voltolöle und zwar Öl I und Öl II mit 10 % LL-Erde 20 Minuten bei 80°C behandelt.

Zusammensetzung der Öle.

Öl I

88 % 24 517
12 % Endvoltol 25/100

Öl II

95 % 24 517
5 % Halbvoltol 8/100

Als Mass für den Voltolgehalt dient uns die Menge der freien Fettsäuren. Zerlegt man das Endvoltol und das Halbvoltol in Unverseifbares und freie Fettsäure, so findet man die in Tabelle I (Versuche 2 und 3) angegebenen Werte.

Tabelle I

Zusammensetzung von voltolhaltigen Oelen.

Nr.	Oel	Unverseifbares %	Jodzahl (Hanus)	Freie Fettsäuren %	Jodzahl (Hanus)
I	24 574	100	15.4	-	-
II	Endvoltol 25/100	61.5	21.9	36.9	59.6
III	Halbvoltol 8/100	10.0	25.7	86.5	77.9
IV	Oel I	95.3	20.8	4.44	67.2
V	Oel II	95.5	20.8	4.83	71.7
<u>Nach Erdbehandlung:</u>					
VI	Oel I	97.0	17.0	2.93	61.4
VII	Oel II	97.9	17.9	2.53	77.6

In gleicher Weise wurden die unbehandelten Oele I und II (Versuche 4 und 5) untersucht. Prüft man dieselben Oele nach der Erdbehandlung, so ist in beiden Fällen die Menge der Fettsäuren um über 50 % gesunken. (Versuche 6 und 7).

Es genügt also schon eine einfache Erdbehandlung ohne jede Säuerung, um z. B. die Hälfte des Halbvoltoles aus dem Oel zu entfernen.

Ohne Erde wird aber kaum ein Regenerationsverfahren arbeiten können. Die Frage der Regenerierfähigkeit von voltolhaltigen Oelen zu Regeneraten mit gleichem Voltolgehalt ist also zu verneinen.

Anlage I zum Zwischenbericht Nr. 20/41
Aktennummer vom 10. 11. 1942

Bei unseren früheren VOLTOL-GLEITOLEN hatte die Erdebehandlung durchaus brauchbare Regenerate ergeben. Dies steht keineswegs im Widerspruch zu unseren obigen Versuchsergebnissen. Das seinerzeit regenerierte VOLTOL-GLEITOLEL II Nr. 21402 hatte einen Voltolgehalt von 15 %. Sinkt diese Menge durch die Erdebehandlung auf rund 7 %, so ist im Regenerat zwar eine um 50 % verringerte Voltolmenge vorhanden, die jedoch noch ohne weiteres genügt, um dem Oel die verlangten Eigenschaften zu geben. Gänzlich anders liegen die Verhältnisse heute. Unsere VOLTOL-GLEITOLELE erhalten nur noch einen Zusatz von 1 % Voltol, das die Aufgabe hat, dem Oel eine schlammttragende Wirkung zu verleihen. Bei Gebrauch des Oeles wird ein Teil des Voltols zerstört und ein weiterer Teil bei der Regeneration durch die Erde entfernt, so dass das Regenerat dann nur noch maximal 0,5 % - wahrscheinlich erheblich weniger - Voltol enthält. Eine ausreichende schlammttragende Wirkung ist mit einer derartig geringen Voltolmenge aber nicht mehr gegeben.

Z E A - Wbr.

3 Anlagen

Voltolgehalt	Regenerat
15,0	7,0
1,0	0,5

Anlage I zum ZEA-Bericht Nr. 29/41
Aktennotiz vom 19. 12. 1938

Filterierung von VOLTOL-GLEITÖL.

Von der Hamburger Metallverarbeitungsgesellschaft erhielten wir unter der Bezeichnung B 205 T 50 Nr. 3 und Nr. 4 2 Fass gebrauchtes VOLTOL-GLEITÖL II. Eine Regenerierung dieses Altöles mit Bleicherde war bislang durch das Verkleben der Filtertücher verhindert worden.

Nach einer Reihe von Versuchen konnte festgestellt werden, dass ein Zusatz von Kieselgur dieses Verkleben verhindert und eine glatte Filtration ermöglicht. Die Filtrationszeit beträgt dann nur 1/10 der ohne Zusatz von Kieselgur benötigten Zeit und entspricht der eines nicht voltolisierten Oeles gleicher Viskosität. Die Menge des Kieselgurs richtet sich nach der Art der verwendeten Erde, am besten nimmt man die gleichen Prozente Kieselgur wie Erde. Der Kieselgur muss möglichst fein pulverisiert sein. Von uns wurde eine pulverisierte ungereinigte Qualität zum Preis von RM. 18.- für 100 kg verwendet.

Eine Probe aus Fass Nr. 3 ergab nach der Behandlung mit Bleicherde (2 %) und Kieselgur (2%) folgende Daten:

	<u>Vor der</u> <u>Erdebehandlung:</u>	<u>Nach der</u> <u>Erdebehandlung:</u>
d/20:	0,897	0,899
E/20:	11,1	11,2
E/50:	3,2	3,4
Flpkt. o.T.:	104°	116°
N.Z.:	1,1	0,7
Asche:	0,036 %	0,032 %
E.P.:	-43°	-27°
V.Z.:	37,8	37,0
Farbe Union:	-5	+5

Die Daten sind also in der Viskosität, dem Flammpunkt und der Neutralisationszahl verbessert. Der Aschegehalt konnte nicht beseitigt werden, da die Asche in Form von löslichen organischen Eisenverbindungen vorliegt. Auch die Farbe konnte durch die Erdebehandlung nicht verbessert werden.

Regenerierung von AERO-SHELL.

In unserem Schreiben vom 19. 12. 38 hatten wir Ihnen mitgeteilt, dass man durch Zusatz von Kieselgur zur Bleicherde eine glatte Filtration des gebrauchten VOLTOL-GLAITOYLES erzielen kann. Da Versuche, die voltolhaltigen AERO-SHELLOELE zu regenerieren, bislang an dem sofortigen Verkleben der Filter bei dem Filtrieren nach der Erdebehandlung gescheitert sind, haben wir dieses Verfahren auch auf AERO-SHELLOELE angewendet. Unsere Versuche wurden mit AERO-SHELL (mittel) ausgeführt. Da vorerst nur die Möglichkeit der Filtration untersucht werden sollte, haben wir zu den Versuchen frisches Öl benutzt.

1.) Laboratoriumsversuch:

300 g Öl wurden mit 3 % MX Nordal-Erde versetzt und bei 50° filtriert. Die Filtrationszeit betrug 30 Stunden. Die auf dem Filter verbleibende Bleicherde ist stark schmierig und kleberig. Setzt man bei einem analogen Versuch jedoch noch 3% Kieselgur hinzu, so ist bereits nach 2 Stunden alles Öl filtriert und auf dem Filter bleibt die Bleicherde in trockener Form zurück. Durch den Zusatz von Kieselgur ist also die Filtrationsgeschwindigkeit um das 15-fache gesteigert.

2.) Versuch in kleiner Betriebsanlage:

In Agiteur wurden zu 400 kg AERO-SHELL bei 80° 0,5 % Kalk, 3 % MX-Nordal-Erde und 4 % Kieselgur hinzugefügt. Die Mischung wurde mit einem Druck von 5 Atm. durch eine Filterpresse (Kaltpresse) gedrückt. Bei einer Austrittstemperatur von 50° betrug die Durchlaufgeschwindigkeit pro Hahn 1 l in ca. 2 Minuten. Die Erde war nach beendeter Filtration gut trocken und von nicht-klebender Beschaffenheit. Der Zusatz von Kieselgur hat also auch im Betriebsversuch die glatte Filtration des AERO-SHELL-OYLES ermöglicht. Die Durchlaufgeschwindigkeit war bei dem

Versuch noch ziemlich gering, da uns nicht die erforderliche Warmpresse und der nötige Druck (8 - 10 Atm.) zur Verfügung standen.

Die bei unseren Versuchen verwendete Kieselgur ist von der Firma Hilmer & Brauer unter der Bezeichnung "Kieselgur naturell" zum Preise von RM 18.- für 100 kg geliefert worden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich unsere AERO-SHELL-OELES über Bleicherde glatt filtrieren lassen, wenn man zur Bleicherde 150 % Kieselgur, berechnet auf die Erdmenge, hinzufügt und eine geeignete Presse sowie der nötige Pressendruck zur Verfügung stehen. Wie weit sich durch die Bleicherdebehandlung die Daten des gebrauchten AEROCELLS verbessern lassen, wird z. Zt. geprüft.

Regeneration von gebrauchtem AERO-SHELL.

Bei der Aufarbeitung von gebrauchtem AERO-SHELL kann man 2 Wege beschreiten.

- 1.) Man beschränkt sich auf eine Filtrierung des Altöles und entfernt auf diese Weise nur die mechanischen Verunreinigungen, ohne die chemischen und physikalischen Daten wesentlich zu verändern.
- 2.) Man versucht eine vollkommene Regenerierung mit dem Ziel, ein Regenerat zu erhalten, das dem Ausgangsöl möglichst gleichwertig ist.

Zu 1.): Bei unseren Versuchen mit gebrauchtem VOLTOL-GLEITÖL hatten wir festgestellt, dass sich das gebrauchte Öl gut filtern lässt, wenn man der Erde eine gleiche Menge Kieselgur zusetzt (ZEA, 19.12.38). Die Versuche wiederholten wir mit frischem AERO-SHELL und es zeigte sich, dass das Öl nach dem Kieselgurzusatz gut filtrierte. Die Filtrationsgeschwindigkeit war nur wenig geringer als bei einem Öl gleicher Viskosität ohne Voltolzusatz. Der gleiche Versuch bei einem gebrauchten AERO-SHELL mittel scheiterte jedoch. Um die Filtrierbarkeit vielleicht auf einem anderen Wege zu erreichen, haben wir eine Anzahl Versuche unternommen, die im folgenden kurz skizziert werden sollen:

Zusatz von Knochenkohle (Norit F.N.)

Das Altöl wurde über Knochenkohle, Mischung von Knochenkohle und Erde sowie Knochenkohle, Erde und Kieselgur filtrierte. Bei allen Versuchen, die auch bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden, verstopften die Filter sofort.

Zusatz von Wasser.

Durch geringe Zusätze von Wasser sollte analog ähnlicher Verfahren in der Fettindustrie eine bessere Filtrierbarkeit erzielt werden. Sämtliche Versuche ergaben negative Resultate.

681

Behandlung mit Wasserdampf.

Das Altöl wurde 5 Stunden bei 120° mit überhitztem Wasserdampf (120°) geblasen. Der im Altöl enthaltene Treibstoff destilliert ab. Das geblasene Öl wurde einmal nass und einmal getrocknet (120 - 130°) zu den weiteren Versuchen benutzt. Mit 2 % Erde und 2 % Kieselgur verklebten bei beiden Proben die Filter. Mit 10 % Kieselgur filtrierte die feuchte Probe sehr langsam, bei der getrockneten Probe dagegen verstopfte sich das Filter sofort.

Zusatz von Erde bei höherer Temperatur.

Das Altöl wurde rasch auf 200° erhitzt und unter Turbinieren mit 3 % Erde und 3 % Kieselgur versetzt. Eine Filtration konnte nach der Behandlung nicht erzielt werden.

Behandlung mit Aluminiumoxyd.

Das Altöl wurde mit Aluminiumoxyd und danach mit Erde und Kieselgur versetzt. Bei den Filtrationsversuchen verklebten die Filter sofort.

Erhitzen mit Kalk.

Bei dieser Arbeitsweise verklebten die Kalziumseifen das Filter völlig.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Es wurde versucht, ob geringe Mengen Schwefelsäure eine Filtrierbarkeit ermöglichen. Zusätze von 0,1 - 2 % konz. Schwefelsäure sowie 1 - 3% 90%-iger Schwefelsäure bewirkten keine "Fällung" der Schlamnteilchen, und da sich das gefilterte Säureharz nicht absetzte, vergrösserte sich nur noch der Gehalt an nicht-filtrierbaren Bestandteilen.

Zu 2.): Regenerierung des gebrauchten AERO-SHELL.

Die Regeneration sollte durch eine Säuerung mit anschließender Raffination erfolgen:

Das Altöl wurde bei 40° mit 1,2,3 und 5 % Schwefelsäure gesäuert. Das Säureharz bei den Säuerungen mit 3 und 5 % Schwefelsäure



setzte sich gut ab, während es bei den Schmierungen mit weniger Schure im Öl verteilt blieb. Nach der Kalk- und Erdebehandlung filtrierten die mit 3 und 5 % gesäuerten Öle sehr gut, die erhaltenen Regenerate hatten folgende Daten:

Union - 3 1/2
N.Z. v..... 0,4
V.Z. 3,4

Es ist nun die Frage, wie weit dieses Regenerat dem Ausgangsöl, und zwar vor allem in Bezug auf den Voltolgehalt, entspricht. Bei einem frischen AERO-SHELL ist die V.Z. ein gutes Kriterium für den Gehalt an Rußöl und damit für den Voltolgehalt. Das ist möglich, weil die V.Z. der Mineralölkomponente beim ungebrauchten AERO-SHELL so gering ist, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann. Gänzlich anders liegen die Verhältnisse beim Altöl. Ein Mineralöl zeigt nach einem Lauf im Motor ein starkes Anwachsen der V.Z. Die V.Z. erreicht beim gealterten Öl Werte, die wesentlich über den Verseifungszahlen des frischen voltolhaltigen AERO-SHELL liegen können. Das bedeutet, dass wir aus der V.Z. des Regenerates keinerlei Rückschlüsse mehr auf den Gehalt an Voltol ziehen können. Im Extrem wäre es sogar möglich, dass diese V.Z. ausschliesslich durch die gealterte Mineralölkomponente bedingt ist. Es musste also, um die Qualität des Regenerates zu prüfen, vor allem ein eindeutiger Massstab zur Bewertung des Regenerates im Hinblick auf den Voltolgehalt geschaffen werden. In dem Bericht unseres Herrn Burmeister vom 9.8.39 konnten wir zeigen, dass dem Voltol eine schlammtragende Wirkung zukommt, d.h. der in einem voltolhaltigen Altöl entstandene Schlamm setzt sich bei der Verdünnung mit Petroläther nicht ab, sondern bleibt suspendiert. Enthält das Öl kein Voltol, so fällt der Schlamm nach der Verdünnung sofort aus. In diesem Verhalten haben wir die Grundlage für eine schnelle und einfache Prüfung des Voltolgehaltes.

Bei der Untersuchung des oben erhaltenen Regenerates mussten wir feststellen, dass es keine schlammtragende Wirkung mehr zeigte. Hierdurch ergab sich die Frage, wann ist diese Beseitigung des

Voltolgehalt aufgetreten? Ist sie bedingt durch die Behandlung mit Schwefelsäure oder ist bereits im Altöl nach der Entfernung des Schlammes der Voltolgehalt stark herabgesetzt?

Um die Wirkung des Einflusses der Schwefelsäure zu prüfen, behandelten wir ein ungebrauchtes AERO-SHELL mit 3 - 5 % Schwefelsäure und mit Kalk, Erde und Kieselgur analog der obigen Regeneration des gebrauchten Oeles. Bei dem Test auf schlammtragende Wirkung zeigte es sich, dass bei diesen Oelen eine starke Verschlechterung gegenüber dem Ausgangsöl eingetreten war. Selbst wenn man annimmt, dass im Altöl noch das gesamte Voltol vorhanden und wirksam wäre, würde durch die Schwefelsäurebehandlung eine Regeneration unmöglich gemacht. Bei einem Vergleich der Oele aus dem Altöl und aus dem frischen AERO-SHELL nach der Schwefelsäurebehandlung zeigte das vom Frischöl stammende Regenerat eine bessere schlammtragende Wirkung als das regenerierte Altöl. Da wir den Standpunkt vertreten, dass die schlammtragende Wirkung durch eine Adsorption des Voltols auf den Schlammteilchen hervorgerufen wird, muss die Entfernung des Schlammes auch zwangsläufig eine Verminderung des Voltolgehaltes bedingen.

Es erscheint uns also unmöglich, aus dem gebrauchten AERO-SHELL ein Regenerat mit dem gleichen Voltolgehalt wie beim Ausgangsöl zu erhalten. Erfolgt die Aufarbeitung des Altöls mit Schwefelsäure, so wird durch diese Behandlung die schlammtragende Wirkung des AERO-SHELLS sogar völlig aufgehoben, und das Regenerat hat nur noch die Qualität eines nicht-voltolhaltigen Schmieröles.