

3996-30/301 et al.
56

Prof. Z/D

Hamburg, den 3. September 1941

Z E A - Bericht Nr. 17

Über die Zusammensetzung von Sludgeöl und dessen Raffination.

Inhalt

Vir haben das in unserer Schmieröl-Synthesanlage durch Sludge-
zersetzung anfallende Sludgeöl untersucht und gefunden:

- 1) Infolge seines niedrigen Flammpunktes muss das Sludgeöl abge-
toppt und - falls man es raffinieren will - redestilliert werden.
Dabei erhält man einen 350° siedenden Vorlauf von ca. 16 %, an
Schmierölen ca. 58 % und einen Rückstand von 24 %.
- 2) Der Rückstand zeigt harzartigen Charakter und ist praktisch
frei von Asphaltenen.
- 3) Durch Säuerung und Erdebehandlung erhält man klare Raffinate
von rotbrauner Färbung. Eine Kontakt-Raffination des gesäuerten
Öles bringt gegenüber einer Trocken-Raffination keine Vorteile.
- 4) Ebense bringt eine Raffination im Gemisch mit Erdöl-Destillaten
keinen besonderen Effekt. Eine Raffination im Gemisch mit Synthese-
ölen ist möglich, jedoch für die Praxis nicht zu empfehlen.
- 5) Löslichkeitsversuche in Schwefelsäure, in der Sludgeöl völlig
löslich, Syntheseöl dagegen völlig unlöslich sind, zeigen, dass
trotz gleicher allgemeiner Analysendaten ein erheblicher Unter-
schied in der chemischen Konstitution beider Öle besteht.
- 6) Über den Schmierwert der Öle sollen Motorenversuche entscheiden.

Einleitung

Bei der Polymerisation ungesättigter Spaltdestillate zu synthetischem Schmieröl scheidet sich ein teerartiger Schlamm (Sludge) ab, aus dem durch Zersetzung ein Öl, das sogen. Sludgeöl, gewonnen wird. In nachfolgenden haben wir versucht, die chemische Zusammensetzung dieses Sludgeöles zu ermitteln und sein Verhalten bei der Raffination festzulegen.

A) Analyse

Zur Untersuchung standen 2 Sludgeöle (Tank 3433 und 3434) mit folgenden Analysen zur Verfügung:

	<u>Tank 3433</u>	<u>Tank 3434</u>
D/20	0,896	0,912
E/100	3,27	-
E/50	22,58	19,1
E/75	7,18	-
o.T.	94°C	76°C
FM	66 "	38 "
N.-Z.	0,06	1,2
E.-P.	-33°C	-33°C
Asche	0,08 %	0,25 %
Farbe	sehr dunkel	sehr dunkel

Watermann-Analyse (Tank 3433)

Mol.Gew. = 545

n_D^{20} = 1.5020

r_D^{20} = 0.3294

Anilinpunkt 107.5

D/20 = 0,8960

% Kohlenstoff:

Aromaten = 12,4 %

Naphtene = 12,6 %

Paraffine = 75,0 %

Wie die Analyse zeigt, muss das Öl infolge seines niedrigen Flammpunktes (FM 66° bzw. 38°) zum mindesten abgetoppt und - falls es raffiniert werden soll - infolge seiner teerartigen Beschaffenheit redestilliert werden.

B) Destillation

Wir haben das Sludgeöl aus Tank 3433 und 3434 einer üblichen Laboratoriums-Probdestillation unterworfen und erhielten dabei gemäss Anlage 1) und 1a):

	<u>Tank 3433</u>	<u>Tank 3434</u>
Vorlauf	18,3 %	16,2 %
Fraktion E/50 5,4	15,7 %	16,1 %
" " 16,6	26,2 %	26,9 %
" " 31,2	16,2 %	15,3 %
Rückstand	18,8 %	21,2 %
Verlust	1,0 %	1,3 %
Kühlerrückstand	<u>3,0 %</u>	<u>3,0 %</u>
	100,0 %	100,0 %

Insgesamt kann man also aus dem Sludgeöl durch Destillation ca. 58 % Schmieröle gewinnen.

1. Vorlauf

Die Siedeanalyse des leicht siedenden Vorlaufes aus Tank 3433 (18,3 %) enthält gemäss Anlage 2 (in den Fraktionen 1 bis 3) recht erhebliche Mengen bis 300° siedende Anteile. Der Dieselindex beträgt 59,9, der Aromatengehalt liegt bei ungefähr 34 Volumenprozent.

2. Rückstand

Die Destillationsrückstände wurden durch ZAL untersucht, die Ergebnisse enthält Anlage 3. Die Untersuchung ergab, dass die Rückstandsprodukte weicher als Spramex 300 und weniger als Bitumen, sondern vielmehr als Erdölarz ansprechen sind, da sie keine Asphaltene enthalten. Sie entsprechen ungefähr den Destillations-Rückständen von Index. ZA sieht als Fluxöle einen guten Verwendungszweck für diese Rückstände. Wir glauben, dass sich ausserdem für ein solches Produkt wertvolle Spezial-Verwendungsgebiete werden erschliessen lassen.

C) Raffination der Schmieröl-Fraktion

Wir haben die Schmieröl-Fractionen von Sludge-Destillat aus Tank 3433 und 3434 gesäuert und mit Erde einer Trocken- und Kontakt-Raffination unterworfen. Die Versuchsergebnisse sind in Anlage 4) zusammengestellt und zeigen, dass man durch die Raffination klare Schmieröle herstellen kann, die jedoch einen roten Farbton zeigen

und deren Union-Farbttest - verglichen mit Naturölen - infolgedessen ziemlich hoch liegen. Der Säuerungsverlust entspricht ungefähr dem von Naturölen. Die Aufsichtsfarbe ist - nach dem für Naturöle üblichen Maßstab gemessen - schlecht, die Konradson-Teste liegen unter 0,5. Die Versuche, durch Kontaktraffination der gesäuerten Öle eine bessere Farbe als durch Trockenraffination zu erzielen, verliefen negativ, auch die Konradson-Teste wurden dadurch nicht verbessert. Im übrigen erwiesen sich die Öle bei einem 10 bis 24 Stunden-Test stabil.

Wir haben anschliessend versucht, die Raffinationsergebnisse zu verbessern, indem wir das Sludgeöl-Destillat mit Maschinendestillaten (Reitbrook) vermischten und raffinierten. Wie die Ergebnisse der Anlage 5 zeigen, erzielt man dadurch keine wesentliche Verbesserung bezüglich Farbe und Säuerungsverlust. Das Reitbrook-Destillat wird schon durch einen geringen Zusatz von Sludgeöl (Versuch 6 der Tabelle 5) erheblich verschlechtert.

Setzt man das Sludgeöl-Destillat Syntheseölen zu, wird - wie Versuch 8 bis 11 der Anlage 5 zeigen - die helle Farbe der Syntheseöle zwar verschlechtert, jedoch in weit geringerem Umfang als bei Reitbrookölen. Auch die Aufsichtsfarbe des Gemisches lässt nach. Im Gegensatz zu einem Zusatz von Reitbrookölen muss das Gemisch Syntheseöl-Sludgeöl nach Säuerung kontaktraffiniert werden, weil Syntheseöl ja erfahrungsgemäss nur bei Kontakt-Raffination einwandfreie Farbtteste liefert.

Eine Beimischung des Sludgeöles zum Syntheseöl ist - sofern nicht besondere schmiertechnische Effekte damit verbunden sind - jedoch aus folgenden Gründen zunächst nicht zu empfehlen:

- 1) weil die Säuerung des Sludgeöles allein mit einem ungefähr gleich hohen Säuerungsverlust durchführbar ist wie im Gemisch mit Syntheseöl,
- 2) weil ein Zusatz von Sludgeöl eine Säuerung der Syntheseöle erforderlich machen würde, deren schmiertechnische Auswirkung wir zurzeit noch nicht kennen.

D) Löslichkeit von Sludgeöl

Zur weiteren Charakterisierung des Sludgeöles haben wir seine Löslichkeit in Alkohol, Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Furfurol geprüft und dabei gefunden:

<u>Lösungsansatz</u>		<u>Löslichkeit des Sludgeöls</u> <u>Vol. %</u>
1) 2,5	ccm Sludgeöl	
47,5	" Alkohol	68
2) 5	" Sludgeöl	
45	" Alkohol	40
3) 10	" Sludgeöl	
40	" Alkohol	18
4) 10	" Sludgeöl	
40	" aromatenfreies Benzin	
20	" Schwefelsäure (98%ig)	100
5) 10	" Sludgeöl	
40	" aromatenfreies Benzin	
20	" Schwefelsäure (80%ig)	unlöslich
6) 10	" Sludgeöl	
40	" aromatenfreies Benzin	
20	" Schwefelsäure (60%ig)	"
7) 10	" Sludgeöl	
40	" aromatenfreies Benzin	
20	" Furfurol	7

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Alkohol-Löslichkeit des Sludgeöles ähnlich liegt wie bei Mineralölen und Syntheseölen gleicher Viskositätslage. In überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure ist das Sludgeöl unter den oben gewählten Bedingungen vollständig löslich. Die Einwirkung der Schwefelsäure wird z.Z. noch weiter untersucht. Seine Löslichkeit in Furfurol beträgt ca. 7 %.

E) SO₂-Extraktion von Sludgeöl

Die Arbeiten über eine SO₂-Extraktion sind zurzeit noch nicht beendet.

F) Bewertung der Öle

Stellt man ein schweres Maschinenöl-Sludgeöl-Destillat einem Syntheseöl gleicher Viskosität gegenüber:

<u>Syntheseöl</u>	!	<u>Sludgeöl</u> (Fraktion 8 - 12 Tab.4) <u>Kontaktraffiniert</u>	
D 20	0,867	!	0,8891
E 50	13,5	!	13,1
E 75	-	!	4,6
E 100	2,56	!	2,4
Mol. Gew.	650	!	532
V.I.	107	!	94
n_D^{20}	1,4818	!	1,4977
r_D^{20}	0,3288	!	0,3295
Anilinpunkt	127	!	101,5
Wp	1,76	!	2,02
m	3,30	!	3,5
% Kohlenstoff:		!	
Aromaten	3,3	!	16,0
Paraffin	82,3	!	73,5
Naphtene	16,4	!	10,5
Farbe Union	+ 2	!	- 4½

so zeigt der Vergleich, dass das Sludgeöl noch einen recht guten Viskositätsindex aufweist (94 gegen 107 bei Syntheseöl), trotz einem erheblich höheren Gehalt an Kohlenstoff in Ring-Bindung. Die allgemeinen Kennzahlen der Vergleichsöle sind einander ziemlich gleich, ein fundamentaler Unterschied zwischen Sludgeöl und Syntheseöl liegt demgegenüber in der Löslichkeit in Schwefelsäure, in der Sludgeöle v ö l l i g l ö s l i c h, Syntheseöle dagegen v ö l i g u n l ö s l i c h sind. Diese Erkenntnis zeigt, dass man mit den allgemeinen Analysendaten den Unterschied in der chemischen Konstitution beider Öle nicht erfassen kann.

Über den Schmierwert des Sludgeöles können nur praktische Schmierversuche entscheiden, die eingeleitet sind. Sollte das Sludgeöl z.B. bei Schmiervorgängen sich als besonders vorteilhaft erweisen, muss man sich mit der rot-braunen Farbe als deren Eigentümlichkeit abfinden.

Destillation von Sludgeöl, Tank 3433

Einwage 16.500 kg	Flammpunkt	Ausbeute
Fraktion 1	o.T. = 48°C	640g
E/50 2	93 "	770"
3	123 "	800"
4	168 "	840"
5	148 "	875"
6 5,44/50	195 "	850"
7 8,98	233 "	878"
8 12,18	248 "	860"
9 14,49	249 "	870"
10 17,60	255 "	865"
11 18,87	230 "	870"
12 20,96	215 "	860"
13 24,51/50	223 "	870"
14 30,68/50	224 "	870"
15 27,91/50	210 "	930"

Ausbeute:

Einwage 16.500 g	
Fraktion 1-4	3050 g = 18,3 %
5-7	2595 " = 15,7 %
8-12	4325 " = 26,2 %
13-15	2670 " = 16,2 %
Rückstand	3100 " = 18,8 %
Verlust	160 " = 1,0 %
Kühlerrückstand	600 " = 3,8 %
	100,0 %

Verarbeitung:

Raffination (Kontakt) im N₂-Strom von TK 3433 (nicht destilliert)
500 g Sludgeöl
1 g Kalk
75 g Terrana = 15 %

Das Raffinat war vollkommen schwarz, weitere Versuche in dieser Richtung daher aussichtslos.

Anlage 1 a)

Destillation von Sludgeöl (Tank 3434)

Destillation 16.500 kg gekalkt

Ölabsbeute =	12,790 kg =	77,5 %
Rückstand =	3,490 " =	21,2 %
Verlust =	220 " =	1,3 %

Zusammensetzung:

Frakt. 1-4 =	2680 =	16,2 %
" 5-7 =	2655 =	16,1 "
" 8-12 =	4415 =	26,9 "
" 13-15 =	2535 =	15,3 "
Rückstand =	3490 =	21,2 "
Verlust =	220 =	1,3 "
Kühlerrückstand	<u>505 =</u>	<u>3,0 "</u>
	16500 =	100,0 "

<u>Fraktion</u>	<u>E/50</u>	<u>Flammpunkt o.T.</u>	<u>Ausbeute %</u>
1		35 ⁰	3,0
2		82	4,2
3		122	4,2
4		145	4,7
5		172	5,0
6	4,52/50	193	5,3
7	6,12/50	183	5,7
8	9,59/50	202	5,4
9	11,65/50	214	5,3
10	15,44/50	222	5,4
11	20,50/50	240	5,3
12	24,83/50	224	5,2
13	29,14/50	215	5,2
14	34,78/50	210	5,4
15	39,69/50	202	4,7

Anlage 2Siedeanalyse der leichten Fraktionen des Sludgeöls

	<u>Fr.1</u>	<u>Fr.2</u>	<u>Fr.3</u>	<u>Fr.4</u>	<u>Fr.1-4</u>	<u>Fr. 1-3</u>
Siedebeginn:	115°C	-	-	-	138°C	140°C
150°C	10 %	-	-	-	2 %	-
200 "	40 %	3 %	2 %	1 %	8 %	11 %
225 "	-	-	-	-	-	20 "
250 "	72 "	22 "	4 "	3 "	24 "	32 "
275 "	-	-	-	-	-	50 "
300 "	91 "	73 "	35 "	6 "	48 "	66 "
325 "	-	-	-	-	-	80 "
350 "	-	-	-	-	-	86,5 "
Rückstand	-	-	-	-	-	4 %
Siedeende	-	-	-	-	-	370 °C
Ausbeute	-	-	-	-	-	96 %
10 %	150°C	228°C	278°C	-	208°C	197°C
20 %	168	248	287	-	242	225
30 %	184	258	296	-	265	247
40 %	200	266	-	-	282	263
50 %	211	276	-	-	302	275
60 %	231	284	-	-	-	290
70 %	247	297	-	-	-	306
80 %	261	-	-	-	-	325
90 %	297	-	-	-	-	356

Analyse Fraktion 1-3

d/15 0,834 d/15 nach der Sulfonierung = 0,797

E/20	= 1,42
N-Z	= 0,59
V-Z	= 0,65
PM	= 41°C
E-P	= -31°C
Union	= über 8
Schwefel	= 0,41
Anilinpunkt	= 69,4
Dieselindex	= 59,9
Aromaten Gew.%	31,5
Aromaten Vol.%	34,0

739

RHENANIA-OSSAG
MINERALÖLWERKE AKT.-GES.

Anlage 3

<u>Muster aus</u>		<u>Tk. 3433</u>	<u>Tk. 3434</u>
<u>Uns.Muster Nr.:</u>		<u>933/41</u>	<u>934/41</u>
Erwpkt.R.u.K.	o	ca. 7	20,5
" K.S.	o	" 2	10
Tropfpkt.n.Ubb.	o	25	30
Brechpkt.n.Fr.	o	zu weich	unt. -20°
Pen./0°		260	102
Dukt./0°	cm	üb.100	üb.100
Lösl.in CS ₂	%	99,7	98,8
" " Benzin	%	99,7	98,8
Paraffin n. A'dam	%	0,11	0,11
Schwefel	%	0,2	0,6
Asche	%	0,22	0,90
Verd.verl.DIN	%	0,68	0,80
<u>danach:</u>			
Erwpkt.R.u.K.	o	ca.17	26
" K.S.	o	" 5	15
Brechpunkt	o	zu weich	-19
Pen./0°		165	55
Dukt./15°	cm	üb.100	üb.100
<u>Veränderungen dabei:</u>			
Anstieg R.u.K.	o	ca.10	5,5
" K.S.	o	" 3	5
Rückgang d.Pen./0°	%	36	56
Reaktion		neutral	neutral

740

RHENANIA-OSAG
MINERALÖLWERKE AKT.-GES.

Anlage 4)

Refination von Sludgeöl-Destillaten aus Tank 3433 und 3434

Fraktion	E 50	%	H ₂ SO ₄	%	Säure-Verhältnis	Trocken-Refination		Kontakt-Refination		Bemerkungen			
						Erde	Auflichts-Parbe	Erde	Auflichts-Parbe				
					%	Union	%	Union					
5-7	5,4	2,5		8	2,5	blau	-5	0,28	2,5	blau	-7	0,29	14,9
8-12	16,6	5		ca.15	5	gut	-4 1/2	0,35	5,0	gut	-4 1/2	0,37	23,9
13-15	31,2	7,5		ca.20	15	gut	+5	0,46	8,0	sehr gut	+5	0,45	13,2
											<u>52,0 % Raffinat</u>		
Tank 3433													
5-7	4,2	2,5		-	2,5	blau	-8	-	-	-	-	-	
5-7	4,2	3,5		-	3,5	blau	+4 1/2	-	-	-	-	-	
8-12	15,8	5		2,6	5	blau	+8	-	-	-	-	-	
8-12	15,8	6		-	6	blau	4 1/2	-	-	-	-	-	
13-15	34,1	7,5		4,4	15	blau	6	-	-	-	-	-	
13-15	34,1	8		-	15	blau	5	-	-	-	-	-	
Tank 3434													

741

Anlage 5)

Raffination von Sludgeöl-Destillat (Fraktion 8-12 Tab.3) unter Zusatz von
 Reitbrook-Destillaten und Syntheseseölen.

(BEI Reitbrook-Zusatz gesäuert mit 5 % Schwefelsäure, mit 5 % Terrana geerdet
 bei Syntheseseöl-Zusatz gesäuert mit 2,5 % Schwefelsäure, mit 4 % Terrana geerdet)

	Säuerung	Trocken-Raff.	Kontakt-Raff.							
	Wasser N-2 des Zusatz Saueröls	Farbe	Aufsichts-Union farbe	Farbe	Aufsichts-Union farbe	Bemerkungen				
a) mit Reitbrook-Destillaten										
1) Sludgeöl-Destillat Fraktion 8-12 (Tab.3)	nein	1,7	4 1/2	blau	-4 1/2	blau				
2) Sludgeöl-Destillat Fraktion 8-12	ja	2,6	+3	"	-	-				
3) s.Ma.Destillat Reitbrook	nein	2,2	2	gut	2	gut				
4) 475 Sludgeöl 25 Reitbrooköl	nein	1,7	4 1/2	blau	-4 1/2	-				
5) 400 Sludgeöl 100 Reitbrook	nein	1,8	-4 1/2	blau	-	-				
6) 25 g Sludgeöl 475 Reitbrook	nein	-	-5	blau	-	-				
7) 100 g Sludgeöl 400 g Reitbrook	nein	-	3	blau	-	-				
8) Syntheseseöl 18/50 ohne Sludgeöl-Zusatz	nicht gesäuert		b) mit Syntheseseöl entfällt		+2	grün sehr gut			Säureharz-Menge %	-
9) 10 % Sludgeöl-Destillat 18/50 90 % Syntheseseöl 18/50	nein	3,9	-7	blau	-2 1/2	grün blau			"	10,9
10) 20 % Sludgeöl-Destillat 18/50 80 % Syntheseseöl 18/50	nein	3,8	-4 1/2	blau	-2 1/2	-			"	10,8
11) 30 % Sludgeöl-Destillat 18/50 70 % Syntheseseöl 18/50	nein	4,8	-4	blau	+3 1/2	grün blau			"	14,8