

703

3996-30/301 et al.

54

Prof. Z/D

Hamburg, den 8. September 1941

Z E A-Bericht Nr. 19

Über die Zersetzung des bei der Polymerisation angefallenen  
Sludges

---

## Inhalt

Der bei der Polymerisation von Spaltdestillaten zu Schmierölen mit Hilfe von Aluminiumchlorid anfallende Sludge, der aus nicht verbrauchtem Aluminiumchlorid und organischen Chlor-Aluminium-Komplexverbindungen besteht, wird zurzeit im Betrieb mit Hilfe von Kalkmilch in ein Sludgeöl und Aluminiumhydroxyd gespalten. Diese Aufarbeitung ist technisch unbefriedigend. Auch fällt ein stark mit Kalk und Öl verunreinigtes Aluminiumhydroxyd an. Wir haben deshalb untersucht, unter welchen Bedingungen man den Sludge mit Wasser, organischen Säuren und Basen zerlegen kann, und welchen Einfluss das Zersetzungsmittel auf die Qualität des Sludgeöls und das Aluminiumhydroxyd ausübt. Dabei haben wir gefunden:

- 1) Sludge lässt sich mit Wasser quantitativ in ein Sludgeöl und in salzsaures Aluminiumhydroxyd zerlegen.
- 2) Auch mit Säuren lässt sich eine quantitative Zerlegung durchführen, wobei man insbesondere bei Verwendung von verdünnter Salzsäure ein schnelleres Einsetzen der Reaktion und bessere Schichten-trennung beobachtet.
- 3) Bei einer Zerlegung des Sludges mit Alkalien und Ammoniak hat man den <sup>Nach</sup> Vorteil, dass das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd die Trennung zwischen Öl und Aluminiumhydroxyd erschwert, eine Überführung des Aluminiumhydroxyds in Aluminate durch Anwendung eines Überschusses obiger Neutralisationsmittel erscheint wirtschaftlich nicht durchführbar.
- 4) Die Sludgeöl-Qualität ist bei der Zerlegung nach 1 - 3 die gleiche.
- 5) Um ein reines Aluminiumhydroxyd zu gewinnen und die bisherigen bei der Kalkzerlegung aufgetretenen technischen Schwierigkeiten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, den Sludge im Betrieb mit Wasser zu zerlegen und nach Abtrennung des Öles das Aluminiumhydroxyd getrennt zu fällen.
- 6) Der Reinigungsgrad des gemäss 5) auf verschiedene Art gefällten Aluminiumhydroxyd wird festgelegt und festgestellt, dass man ein Produkt erzielt, das sich zu "Weissruss" aufarbeiten lässt.

## A) Einleitung

Bei der Polymerisation von ungesättigten Spaltdestillaten zu Schmierölen mit Hilfe von Aluminiumchlorid scheidet sich ein aus nicht verbrauchtem Aluminiumchlorid und organischen Chloraluminium-Komplexverbindungen bestehender Schlamm (Sludge) ab. Derselbe wird zurzeit im Betrieb mit Kalkmilch in "Sludgeöl" und "Aluminiumhydroxyd" gespalten. Aus dem Gesamt-Reaktionsgemisch wird dann das Aluminiumhydroxyd in Filterpressen abfiltriert und aus dem Filtrat das obenschwimmende Sludgeöl abgetrennt.

Diese Art der Sludgespaltung stellt eine unbefriedigende technische Lösung dar, weil

- 1) zur Erzielung einer quantitativen Zersetzung selbst bei bester Durchmischung erheblicher Überschuss an Kalkmilch angewendet werden muss. Das anfallende Aluminiumhydroxyd ist infolgedessen durch Kalk verunreinigt, auch enthält es noch beträchtliche Mengen anhaftendes Sludgeöl, das als Verlust gebucht werden muss. Eine weitere nutzbringende Verwertung des Aluminiumhydroxydes ist infolgedessen ohne weiteres nicht möglich.
- 2) bereitet die Filtration des Aluminiumhydroxydes aus dem Öllauge-Gemisch erhebliche technische Schwierigkeiten,
- 3) setzt sich das Sludgeöl nach der Filtration nur schwer ab.

Wir haben deshalb die Zersetzung des Sludges mit Wasser, anorganischen Basen und Säuren eingehend studiert, um

- 1) die oben genannten technischen Schwierigkeiten und Verluste auszuschalten,
- 2) festzustellen, ob man durch die Art der Zersetzung und die sich dabei abspielenden Vorgänge die Zusammensetzung und damit die Qualität des Sludgeöles beeinflussen kann,
- 3) zu ermitteln, auf welchem Wege es möglich ist, bei der Sludgezersetzung ein technisch reines Aluminiumhydroxyd zu gewinnen, das als "Weissruss" (worunter man in der Gummiindustrie techn. reines Aluminiumhydroxyd versteht) besonderen und wertvollen Verwertungszwecken zugeführt werden kann.

Das im Sludge erhaltene freie Aluminiumchlorid lässt sich ohne weiteres mit Wasser zerlegen. Eines eingehenden Studiums bedurfte jedoch die Frage, wie sich die organischen Chlor-Aluminium-Komplexverbindungen gegenüber Wasser verhalten und ob durch eine Zersetzung des Sludges mit anorganischen Säuren oder Basen ein spezieller Effekt zu erzielen ist. Für nachfolgende Untersuchungen ergibt sich daraus folgende Gliederung:

I. Zersetzung des Sludges

- a. mit Wasser
- b. mit Säuren
- c. mit Alkalien

II. Gewinnung von reinem Aluminiumhydroxyd.

## B) Versuche

### I. Zersetzung des Sludges und Zusammensetzung des Sludgeöles.

#### a. mit Wasser

Verrührt man Sludge mit kaltem Wasser, tritt unter Erwärmung schnell eine Zerlegung desselben in eine obere ölige und eine untere salzsaure Schicht ein. Die Erwärmung des Gemisches durch die bei der Zersetzung, insbesondere des Aluminiumchlorids, freiwerdende Reaktionswärme hängt von der zur Zersetzung angewendeten Wassermenge ab und beträgt, wie aus Anlage 1 hervorgeht, bei einem Sludge-Wasser-Verhältnis von 1:3 ca  $48^{\circ}$ , bei einem Verhältnis 1:1 dagegen  $90^{\circ}$ . Die Trennung und klare Schichtenbildung verläuft in kurzer Zeit quantitativ, was die Versuchsergebnisse, bei denen man das Gemisch über Nacht absitzen liess, zeigen. (Anlage 1, Spalte 7-9).

Die oben schwimmende ölige Schicht (in der Regel 70 % des Sludges) enthält nur noch Spuren von Wasser, die Säurezahl des Öles beträgt 2,6, der Säuregehalt der salzsauren unteren Schicht liegt bei einem Wasser-Sludge-Verhältnis 1:1 bei 15,6 % und bei einem Verhältnis 1:3 bei 5,3 %.

Zum Nachweis, dass durch Wasser die Aluminium-Komplexverbindungen quantitativ gespalten werden, haben wir das Öl in Petroläther aufgenommen, mit Wasser dreimal gewaschen und die Asche bestimmt, die 0,08 % betrug. Sie bestand in der Hauptsache aus Eisenoxyd, und enthielt nur Spuren von Aluminiumoxyd. Die Säurezahl des Öles war durch das Waschen mit Wasser auf 0 zurückgegangen. Die ursprüngliche Säurezahl des abgetrennten Öles stammte also nur von suspendiertem salzsaurem Wasser der unteren Schicht. Dass die Säurezahl des Sludgeöles gleichmässig 2,6 betrug, trotzdem das darin suspendierte salzsaure Wasser der unteren Schicht (in Abhängigkeit von der zur Zersetzung angewandten Wassermenge) einmal einen Salzsäuregehalt von 15,6 %, das andere Mal nur 5,6 % betrug, muss darauf zurückgeführt werden, dass im ersten Falle ein besseres Absetzen erfolgte.

b) mit Säuren

Trotzdem man mit Wasser bereits eine quantitative Sludgezersetzung erzielt, haben wir die Zersetzung auch unter Zusatz von verdünnten Säuren (HCl und  $H_2SO_4$ ) durchgeführt. Einen besonderen Effekt konnten wir hierbei nicht erzielen, wir beobachteten lediglich, dass bei Verwendung von verdünnter Salzsäure die Zersetzungsreaktion einen gewissen Impuls erhält, d.h. dass die Reaktion sofort und energisch einsetzt und auch die Schichtentrennung etwas schneller verläuft.

Mit schwefliger Säure lässt sich auch eine Zerlegung erzielen, die allerdings unvollkommener und langsamer und nur in Gegenwart von Wasser sich vollzieht. Kohlensäure greift den Sludge weder trocken, noch in Gegenwart von Wasser an.

Wir haben die Zusammensetzung der mit Säuren und ebenfalls der im nachfolgenden Absatz c) mit Basen abgeschiedenen Sludgeöle untersucht, indem wir dieselben mit Petroläther extrahierten, den Petroläther abtrieben und den Rückstand nach Abscheiden eines Vorlaufes im Hochvakuum destillierten. Die Analysendaten der bei 5 mm von 260 bis 340° übergehenden Hauptfraktion und des Destillationsrückstands zeigen, wie aus der Anlage 2 (Spalte 1 u.2) hervorgeht, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure und Salzsäure praktisch keinerlei Unterschiede.

c) mit Basen

Anschliessend haben wir den Sludge anstatt mit Kalk mit Ammoniak und Natronlauge zersetzt und mit den Ergebnissen einer Kalkmilch-Zersetzung verglichen. Bei der Ammoniak-Zersetzung würde man ein - im Gegensatz zu der bisherigen Kalkmilch-Neutralisation - von wasserunlöslichen Neutralisationsmitteln freies Aluminiumhydroxyd erhalten, bei einer Neutralisation mit Natronlauge würde das Aluminiumhydroxyd nur mit wasserlöslichen NaCl verunreinigt anfallen. Die Anwendung eines Überschusses der Neutralisationsmittel würde in beiden Fällen gestatten, das Aluminium in Form von Aluminat in Lösung zu halten, das Öl abzutrennen und dann erst das Aluminiumhydroxyd auszufällen.

Wie die Gegenüberstellung der Anlage 2 (Spalte 3, 4 und 5) zeigt, erhält man mit Ammoniak und Natronlauge als Zersetzungsmittel Sludgeöle, die in ihrer Zusammensetzung den Reaktionsprodukten

der Kalkzersetzung entsprechen. Das gleichzeitige Ausfällen von Aluminiumhydroxyd erschwert jedoch die Abtrennung des Öles ebenso sehr wie bei der Verwendung von Kalkmilch. Eine Anwendung von soviel Natronlauge oder Ammoniak, dass das Aluminium in Form von Aluminat in Lösung bleibt, und seine Fällung nach Abtrennung des Sludges erscheint aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht durchführbar.

Vergleicht man zusammenfassend die oben geschilderten Möglichkeiten, erscheint es am vorteilhaftesten, den Sludge zunächst mit Wasser zu zersetzen, das oben schwimmende Sludgeöl abzutrennen und aus der salzsauren unteren Schicht dann das Aluminiumhydroxyd auszufällen und zu Weissruss aufzuarbeiten. Die immer erforderliche Destillation des abgeschiedenen Sludgeöles, das ja noch sauer ist, müsste dann über Kalk erfolgen.

Die Wasserzersetzung des Sludges erfordert eine gegenüber heisser verdünnter Salzsäure korrosionsfeste Apparatur, die Ausfällung des Aluminiumhydroxyds und die Neutralisation des Sludgeöles könnte in Eisenapparaturen erfolgen, indem man die salzsaure Aluminiumhydroxydlösung in überschüssiges Ammoniak, das saure Sludgeöl in Kalkmilch einlaufen lässt.

Versuche über die Beständigkeit von Pitchpine und Teak-Holz gegenüber verdünnter heisser Salzsäure sind im Gange.

## II. Gewinnung von Weissruss

Durch die vorgeschlagene Wasser-Zersetzung werden nicht nur die mit der bisherigen Kalkmilch-Zersetzung verbundenen Filtrations-Schwierigkeiten vermieden, sondern es wurde auch ein ölfreies praktisch reines Aluminiumhydroxyd gewonnen, das zu Weissruss aufgearbeitet werden könnte, der heute einen Erlöss von RM 1.40 / kg - also das doppelte des ursprünglich eingesetzten Aluminiumhydroxyds - bringt.

Da die Herstellung eines Aluminiumhydroxyds in Form von Weissruss nur mit besonderen und vermutlich geschützten technischen Kniffen möglich ist und da weiterhin die bei uns z.Zt. anfallenden Aluminiumhydroxydmengen zu gering sind, um eine eigene Fabrikation auf-

zubauen, haben wir uns damit begnügt festzustellen, in welcher Weise man aus der nach der Wasserzersetzung des Sludges anfallenden sauren Aluminiumhydroxyd-Lösung ein reines Aluminiumhydroxyd als Ausgangsmaterial für die Weissruss-Herstellung gewinnen kann.

#### a) Reines Aluminiumhydroxyd über Aluminat

Ein völlig reines Aluminiumhydroxyd erhält man, wenn man die abgetrennte, filtrierte, schwachsaure Lösung mit Ammoniak im Überschuss bis zur Aluminatbildung versetzt und das ungelöste Eisenhydroxyd und andere Verunreinigungen abfiltriert. Fällt man aus der Aluminatlösung dann das Hydroxyd mit Säuren aus, erhält man ein schneeweisses, reines Produkt.

Da dieses Verfahren wirtschaftlich zu teuer ist, haben wir festgelegt, welchen Reinigungsgrad ein Aluminiumhydroxyd aufweist, das man durch direkte Fällung der salzsauren Lösung erhält.

#### b) Aluminiumhydroxyd durch Fällung

Versetzt man die nach Abtrennung des Sludgeöles zurückbleibende salzsaure Lösung, nachdem man sie vorher heiss filtriert hat, mit Ammoniak, erhält man ein Aluminiumhydroxyd, das noch ungefähr 3 bis 4 % Eisen als Verunreinigung enthält. Ein ähnliches reines Produkt erhält man auch, wenn man ohne Filtration die in der salzsauren Lösung nach suspendierten Ölteile durch längeres Absitzen in der Wärme entfernt. Das in beiden Fällen erhaltene Aluminiumhydroxyd ist schwach gelb gefärbt, jedoch dürfte der geringe Eisengehalt seiner Verwertung als Weissruss in der Gummiindustrie nicht entgegenstehen.

Z E A

Prof. Zerbe

Anlage 1

Sludge-Zersetzung

mit Wasser, unter verschiedenen Bedingungen  
(angewandt 200 g. Sludge, ¼ Stunde gut gerührt)

Nr.	Vers. Verhältnis Sludge/Wasser	Erwärmung auf C	Zeit nach Absetzen von 1 Stunde	Wasser- gehalt des Öls in Wasser	HCl- Ge- halt d. Öls	Wasser- gehalt d. Öls	INZ- Ge- halt d. Öls	Wasser- gehalt d. Öls
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1:1	90	2,8	Spuren	15,6	2,8	Spuren	15,6
2	1:3	48	2,6	"	5,3	2,6	"	5,3

**Zusammensetzung der bei der Zersetzung von Schludge mit Alkalien und Säuren erhaltenen Schludgeöl-Destillate und Rückstände**

**Zersetzungsmitel**

	$H_2SO_4$	HCl	Ca (OH) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Na OH
	1	2	3	4	5
Menge	40 %	48 %	44 %	48 %	45 %
E/50	2,71	3,29	4,61	5,90	5,79
E/100	1,38	1,45	1,59	1,72	1,68
o.T.	145°	136°	134°	147°	146°
P.M.	113°	104°	89°	114°	109°
N.Z.	0,56	0,28	0,14	0,42	0,56
<b>Kohlenstoff als:</b>					
aromatisch	17,0	18,4	17,5	20,1	19,9
naphtenisch	11,5	13,7	13,5	11,3	11,8
paraffinisch	71,5	67,9	69,0	68,6	68,3
d <sub>20</sub>	0,8756	0,8775	0,8818	0,8840	0,8828
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4898	1,4913	1,4940	1,4956	1,4945
r <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3307	0,3302	0,3301	0,3302	0,3300
Mol.Gew.	424) 425) 425	406) 409) 408	418) 421) 420	474) 479) 477	465) 470) 468
Anilinpunkt	93	88,5	91	92	92
V.I.	79	96	97	95	85
4711 Zahl		9,4 %			

**Destillations-Rückstände**

	35%	24%	22%	30%	30 %
Menge	35%	24%	22%	30%	30 %
E/100	17,08	28,92	23,96	24,47	24,01
o.T.	223°	332°	326°	327°	231°
N.Z.	1,12	0,56	1,0	1,06	0,84
d <sub>20</sub>	0,922	0,929	0,931	0,925	0,922
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,512	1,532	1,5228	1,518	1,517