

Abt. HL - Tr/Mn.

40/4/6

22. April 1940.



Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel
Dr. Velde

002712

Betrifft: Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl.

Ergänzend zu dem anliegenden Bericht über die Aufarbeitung von Kontaktöl möchte ich noch bemerken, daß zur restlosen Vernichtung des Kontaktöles von uns eine Verbrennungsmethode vorgeschlagen worden ist derartig, daß die bei der Abschwelung entstehende Asche in einem Netzwerk mit dem Kontaktöl bzw. dem bei der Grammsilbehandlung anfallenden sehr feinst körnigen Materialien gemischt wird, so daß eine gut schaufelbare Masse entsteht. Diese wird dann bei niedrigen Temperaturen bis zu etwa 600° abgeschwelt. Die entstehende Asche ist ein sehr brauchbares Gleichmedium. (s. frühere Berichte von Herrn Dr. Goethel). Nach meiner Ansicht muß das Verfahren sich technisch sehr leicht durchführen lassen, während die von Herrn Wilke vorgeschlagene und von mir immer grundsätzlich bekämpfte Verflüchtung des Kontaktöles wohl nie zu einem praktischen Erfolg führen wird.

Hausen

22. April 1940

V1
K

Abt. HB - Cl./Fr.

002713

11323

Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl.

Nachdem die Verarbeitung von Kontaktöl, das bei der Synthese oder Nachbehandlung unserer Öle erschöpfend verwendet wurde, erneutes Interesse gewonnen hat, geben wir anbei eine kurze Zusammenstellung der in dieser Richtung bei uns seit 1935 durchgeführten Versuche. -

1.) Analyse.

Kontaktöl, eine mehr oder weniger schleimflüssige bis plastische Masse, enthält neben unersetzbarem $AlCl_3$ und $AlCl_3$ -Holverbindungen noch flüssige Anteile von teilweise ölähnlicher Beschaffenheit. Infolge Abspaltung von HCl während der Polymerisation ist das Holverhältnis $Al:Cl$ auf 1: 2,6 bis 2,3 gesunken. Vgl. Anl. 1. Es hat eine starke Neigung zur Verharzung; wird ein Tropfen ein auf einer Glasplatte 3 Tage der Luft ausgesetzt, so trocknet er zu einer klebrigen Masse ein. Diese Verharzbarkeit bleibt bestehen, wenn man Kontaktöl bei 120° mit 1 % Tonsil behandelt (Vers. 1413); die Kehrsahl BV betrug

vor der Tonsilbehandlung 88 mg/ 100 g

nach " " 104 mg/ 100 g

HCl Gas wird bei 80° nicht von Ktöl aufgenommen, auch tritt hierbei keine Veränderung der schleimigen Struktur ein (Vers. 1715).

2.) Organische Lösungsmittel.

Die Masse ist löslich in Benzol, Tetralin, Chloroform, Chloroöl, dgl. unter starkem Erwärmen in Äther, wenig in Aceton oder Benzin. Extrahiert man mehrfach mit kaltem Benzin, so erhält man wenig Öl, dessen Menge bei Wiederholung ab- und dessen Viscosität zunimmt. Bei höheren Temperaturen verbleiben harzartige Krusten. Mittels gesättigtem Fischerbenzin wurden bei

-2-

11324

80° etwa 8 % als dunkle Schmiere herausgelöst (Vers. 1451).

Eine Sonderstellung nimmt Dioxan insofern ein, als seine Gegenwart bei der Durchführung der Synthese mittels $AlCl_3$ blockiert^{end} wirkt. Mit diesem Lösungsmittel lässt sich unverändertes $AlCl_3$ glatt aus dem gebrauchten Ktöl abtrennen. Die zunächst grüne Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit aus sich auf 45°, wobei ein brauner, gut filtrierbarer Niederschlag entsteht. Die filtrierte Lösung wird bald erneut trübe. Die Ausfällung wird vollständig, wenn man von vornherein dem Ktöl ausser Dioxan auch Benzol zusetzt. (Vers. 1710).

3.) Extrahieren mit Dioxan und Benzol.

Die Durchführung eines solchen Versuches zeigt Anl. 2. Die Abtrennung des $AlCl_3$ lohnt nicht, da viel HCl verloren geht. Die gewinnbaren Destillate sind durch Asphaltstoffe verunreinigt. Die Summe des C + H Gehaltes liegt bei 92 bis 96 %.

4.) Zersetzen mit wässrigen Flüssigkeiten.

Verwandt wurden Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser. Ihre Anwendung bedeutet eine Vernichtung des im Ktöl noch enthaltenen $AlCl_3$. Über die gemachten Beobachtungen ist Folgendes zu sagen:

a) Natronlauge. Zunächst vermischen wir unter Kühlung Ktöl mit 20 %iger Natronlauge und destillieren aus dem Gemisch erst mit Wasserdampf, dann in einer 2. Phase mit auf 400° überhitztem Dampf die flüchtigen Anteile ab. Die Zersetzung verlief trotz Eiskühlung sehr heftig. Es musste das Reaktionsprodukt mit Säure neutralisiert werden, da sonst eine H_2O Dampfdestillation wegen überaus starken Schäumens unführbar blieb. Man gewinnt aus 100 T. Ktöl 64 T. Öl, die zu 2/3 im Vakuum über 200° sieden (Vers. 1719). Dieses^{Öl} > 200° hat : $v_{50} = 17,5^\circ$ VPökhöhe = 2,49 Ramsbottom = 0,70 %.

-3-

002715
11325

air min. Eindickung = 1720 % (Vers.1723). Es füllt also ein Schmieröl von schlechter Qualität an.

b) Schwefelsäure. Die Zersetzung mit 20 %iger Säure verlief ebenfalls unter starker, schwer zu regulierender Wärmeentwicklung. Nach gestaffelter H_2O D.Destillation fielen 63 % Öle an, von denen 60 % über 220° siedeten. (Vers.1719). Der Nachteil dieses Verfahrensweges liegt offenbar in der Korrosionsgefahr der hier freiwerdenden HCl .

c) Wasser. Man zersetzt je nach dem Charakter des vorliegenden Ktöles mit kaltem oder warmen Wasser, reinigt die obere schmutzige Ölschicht mit Wasser, Schwefelsäure, Natronlauge, verdünnt gegebenenfalls mit Bennis, filtriert und destilliert. Schon die niedrigviscose Fraktion $200 - 220^\circ$ ist tiefdunkelrot, der Rückstand $> 265^\circ$ ist schwarz, unbeweglich, sähflüssig (Vers.1709). Die erhaltenen Destillate lassen sich mit Tonsil nicht aufhellen und mit konz. Schwefelsäure der hohen Teerbildung wegen nicht raffinieren.

Ein Zusatz von gefülltem $CaCO_3$ zum Zersetzungswasser erweist sich als günstig, da die Emulgierungseigung zurückgeht. Auch bleibt die Ölschicht sauber und schäumt wenig. Ein Durchführungsbeispiel gibt Anl.3. Polhöhe, VL, Verteuerungszahl, Ransobottom und air min. beweisen, dass nur ein schlechtes Öl erhalten werden kann. - Anl. 4 enthält die Analysenzahlen, wenn man ohne Wasserdampf destilliert (Vers.1755). Auffallend ist wieder die starke Eindickung durch die air min. Methode bei $200^\circ = 3200$ %.

Laut exakten Messungen an verschiedenen Ktölstypen werden bei der Zersetzung mit Wasser je g 93 bis 106 cal. frei.

Aufgrund der durchgeführten Ölanalysen scheint es notwendig, die erhaltenen, von nur einem Teil der Asphaltstoffe durch Destillation befreiten Öldestillate einer Nachbehandlung mit $AlCl_3$ zu unterziehen. Dadurch werden deren Eigenschaften ohne Zweifel verbessert. (Anl.5). Indessen bedeutet es einen Umweg, zunächst das im Ktöl vorhandene $AlCl_3$ zu zerstören und dann doch in frischer Form wieder zuzusetzen.

-45

11326

002716

5.) Erhitzen mit Granneil.

Wir haben deswegen einen einfacheren Weg ausgearbeitet, über den wir am 21. Juli 1939 berichteten. Hier wird das anfallende Ktöl zunächst für die Nachbehandlung des Sauerstoff-instrahlen Schmieröles verwandt und sodann durch Zugabe von Granneil und Erhitzen auf 220 - 230°C in eine körnige, leicht filtrierbare und transportable Form übergeführt. Sollte die Nachbehandlung als normale Betriebsmassnahme fortfallen, so teilt man das Ktöl durch ein dünnes Medium wie Dieselöl oder Schmierölverlauf auf, gibt Granneil zu und erhitzt lange genug auf die oben erwähnte Temperatur von 220 - 230°.

Heuer *Clav*

Anlagen.

13327

Analyse einiger Kontaktöle aus Katalysator

1.) 10 g des gut durchgemischten dickflüssigen Kontaktöles wurden direkt verascht. Ein Teil des $AlCl_3$ kann hierbei sublimieren.

2.) 100 g wurden langsam in 300 cm³ eingekühltem Äther eingetragen; Ätherlösung in Wasser gegeben. Untersuchung der ätherischen und wässrigen Schicht.

	1949			
	1	2	3	4
Asche durch Verglühen				
Asche gelbbraun	10,2 %	9,33 %	7,~ %	6,7 %
Al_2O_3 durch Fällung	9,03 %	13,66 %	8,03 %	7,00 %
Al also	4,79 %	7,24 %	4,26 %	3,71 %
Wasserlös. Cl	16,26 %	18,93 %	16,00 %	11,93 %
Ätherlös. Cl	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,02 %
Gesamt Cl	16,27 %	18,96 %	16,01 %	11,95 %
Molverhältnis Al : Cl	1 : 2,6	1 : 2,0	1 : 2,9	1 : 2,5

2. Probe 1 (1932)

Benzinlös. in Katal. 15,15 %
Ätherlös. " " 69,5 %
Al : Cl 1 : 2,3

11328

Extrahieren des Kontaktschlammes mit Dioxan und dann mit Benzol.

1000 g KtSl, enthaltend 10,5 % Asche, wurden mit 1 l Dioxan 3 Std. gerührt, & steigt von selbst auf 60°, Höl Entwicklung. Man gibt 1,5 l gesättigtes Benzol 70 - 120° zu, rührt 16 Std. kalt, filtriert ab.

1.) Filtrationsrückstand.

Schwarz, bröcklig, raucht stark, ungetrocknet 660 g.
Analyse: 35,03 % C, 6,86 % H = 5,1 : 1, 15,4 % Asche,
getrocknet 37,9 % Asche. Erzeugt aus Benzol nur 1 %
Schmieröl, da Dioxan die polymerisierende Wirkung von
AlCl₃ blockiert.

2.) Filtriertes Öl

wurde mit Soda gereinigt, bis 150° abdestilliert, dann
im Vakuum unter erheblichem Schäumen aufgeteilt. Einsatz
Vak. = 100 % gesetzt.

Fractionen

bis 80°	7,7 %	
80-120°	3,3 %	
120-160°	0,9 %	
160-200°	3,9 %	
x) 200-240°	7,4 %	enthält 82,28 % C, 11,98 % H = 6,9 : 1
240-280°	30,- %	" 84,02 % C, 12,66 % H = 6,6 : 1
280-320°	27,2 %	" 80,54 % C, 11,97 % H = 6,7 : 1
Rstd.	19,4 %	asphaltähnliche unbeweglich
	100,- %	

x) Beim Zerethuben bleibt viel Asphalt zurück.

11329

Zersetzung von Kontaktöl mit Wasser und CaCO_3 ,
dann Wasserdampfdestillation.

1148 g Ktöl wurden durch 2 l Wasser, in die 50 g gefüllter CaCO_3 , suspendiert waren, unter Rühren zersetzt, alsdann die Flüssigkeit abgetrennt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Mässiges Schäumen, 47 g Rückstand im Kolben. Es fielen, bezogen auf Ktöleinsatz 62,1 % Destillat an, die durch Destillation wie folgt aufgeteilt wurden (Vers. 1734)

Destillat bis 160° Atm.	9,9 %
" " 200° Vak.	11,1 %
Verlust Vak.	0,7 %
Hauptöl > 200° Vak.	<u>40,4 %</u>
insgesamt	62,1 %

Analyse des mit 10 % Tensil behandelten Hauptöls:

d ₂₀	0,899
v ₅₀	18,6°E
VPolhöhe	2,64
NZ	0,20
VZ	1,12
Asche	0,003 %
Ramsbottom	0,53 %
Verteerungszahl	Ausscheidungen
Koksaahl	19,8 mg/100 g
air min, v ₅₀	+1338 %
" VPH	2,89

002820

11330

Zersetzung von Kontaktöl mit Wasser und CaCO_3 ; keine

Wasserdampfdestillation.

Nach Zersetzung mit Wasser und CaCO_3 wurde die oben-auf schwimmende dunkle Ölschicht nicht mit H_2O Dampf destilliert, sondern nach Behandlung mit 5 % Tensil im Vakuum fraktioniert. (Vers. 1755).

Die Vak. Fraktion 280 - 320° zeigt:

d_{20}	0,884
v_{50}	8,0°E
VPOHöhe	2,45
Stockpunkt	-36°
NZ	0,17
VZ	0,45
Ramsbottom	0,51 %
Koksahl	1,65 mg/100 g
Verleerungsahl	0,76 %
Air min. v_{50}	+ 3200 %

002821

11331

Nachbehandlung des aus zersetztem Kontaktöl gewonnenen

Destillates.

Nach Zersetzung des Öls mit Wasser + CaCO_3 wurde die abgetrennte ölige Schicht im Vakuum destilliert. Das Vak. Destillat 200 - 320° ergab (Vers. 2086):

1.) Vor der Nachbehandlung.

Öl schwarz, auch mit grossen Mengen Tonsil nicht aufzuhellen.

V_{30} = 5,8°

Flpkt. = 160°

NZ = 0,11

VZ = 0,79

Ramabottom = 0,29

therm. Stabilität 325°

V_{50} sinkt auf 75 %

Flpkt. " um 65°

2.) Nach der Nachbehandlung 3 % Al₂O₃, 3 Std. 180°

Lässt sich mit Tonsil leicht aufhellen, Farbe rotbraun, schöne Fluorescenz

V_{50} = 12,1°

Flpkt. = 229°

NZ = 0,003

VZ = 0,17

Asche = 0,055 %

Ramabottom = 0,37

Conradson = 0,53

therm. Stabilität 325°

V_{50} bleibt auf 100 %

Flpkt. sinkt um 5°