

CONTINUATION SHEET

BAG N° 3450

C.I.O.S. TARGET

N° 30 / 5.01

KUARCHEMIE A.G.

STERKRADE-HOLTEN

Item-21

1. August 1941

Herren Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l
Dr. V e l d e

Betrifft: Fremdprodukt,
Herstellung von Öl aus Kreislaufbenzinen der
Firma Hoesch.

— Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die Unter-
suchung und Verarbeitung von 2 Produkten:

- I) einem Synthesegaskreislaufbenzin
- II) einem Wassergaskreislaufbenzin,

die beide bei der Firma Hoesch hergestellt waren. Die Daten
der analytischen Untersuchung sind aus den Anlage 1 und 2
ersichtlich.

Das Produkt I (Anl.1) entspricht in bezug auf
Olefingehalt (=50 %) und OH Zahl (=23) weitgehend dem Ben-
zin, das der Versuchsofen 10, mit einem Kobaltkontakt als
10. Füllung zuletzt, vor dem Abstellen Februar 1941 lieferte.
Die CO Zahl dagegen liegt niedriger = 2, während unsere
Produkte im allgemeinen 5 bis 7 haben. Nur die ersten Produk-
te des frisch angefahrenen Ofens 10, 11. Füllung zeigen eine
CO Zahl von etwa 2 1/2.

Das Hoeschbenzin II (Anl.2) mit höherem Olefin-
gehalt = 64 % und verhältnismässig tiefer OH Zahl = 12,
lässt an sich schon eine bessere Ausbeute und ein günstigere
Verhalten bei der Ölsynthese erwarten. Auch hier ist die
CO Zahl (=1) sehr niedrig.

Die Ölsynthese wurde lt. Anl.3 vergleichsweise
einmal mit dem unveränderten, dann mit dem durch metallische
Natrium gereinigten Benzin durchgeführt. Als Einsatz diente
der über 60°C siedende Anteil. Benzin I ergibt in beiden
Fällen ein Öl mit einer Viscositätspolhöhe von etwa 2,-.
Das Öl ist also gleichwertig mit dem Syntheseprodukt aus

dem oben erwähnten Benzin, das der Ofen 10, 10.Füllung vor dem Abstellen lieferte. Dort war die VPH ebenfalls 2,00. Auffallend ist jedoch, dass das unbehandelte Benzin I bei der Polymerisation durch den hohen Alkoholgehalt - OH Zahl = 23 - wider Erwarten wenig gestört wird. Mit oder ohne Natriumreinigung bilden sich 45 % Polymerisate. Von diesen sind nach Vorbehandlung 35 % hochviscoses, ohne diese 4 % weniger = 31 % hochviscoses. Dieser Unterschied ist also, von der OH Zahl aus gesehen, überraschend gering. Die Synthesen wurden mit normalen Katalysatormengen gefahren. Ebenso überraschend war für uns die Feststellung, dass entgegen dem Verhalten unserer Kreislaufbenzin sich trotzdem erhebliche Mengen eines vorzüglichen, dünnflüssigen Kontaktöles gebildet hatten. Wir nehmen daraus die Erkenntnis, dass offenbar die Voraussetzung für reichliche Kontaktölbildung eine niedere CO Zahl ist. Dieser Wert ist für die Beurteilung einer Vorbehandlungsmethode zum mindesten von der gleichen Bedeutung wie die OH Zahl.

Das Bild, das das olefinreichere und alkoholärmere Benzin II erwarten lässt, muss naturgemäss günstiger sein als bei I. Die Ausbeute an n-Öl beträgt, wenn man das Benzin direkt ohne Vorbehandlung zur Synthese einsetzt, bereits 46,1%. ~~Durch die Na-Reinigung verschoben sich lediglich die unter und über 200° im Vakuum siedenden Polymerisatanteile gegeneinander.~~ Die Polhöhe beträgt 1,73, erreicht also noch nicht den guten Wert von 1,65, den wir bei der Umsetzung unserer Kreislaufbenzine aus Ofen 10, 11.Füllung bis 30.Juni, also während 119 Ofentagen, beobachten konnten. Auch bei Benzin II bildet sich, ohne Vorbehandlung, mit normalen $AlCl_3$ -Mengen in grossen Mengen dünnflüssiges Kontaktöl.

Anlagen.

Analyse der Probe I : Synthesegaskreislaufbenzin.

1.) Hauptdaten

d ₂₀	= 0,681
Olefine	= 50 %
OH Zahl	= 23
CO Zahl	= ca. 2
NZ	= 0,08
VZ	= 0,57

2.) Englerdestillation

siedet ab	48°
5 Vol %	60
10	66
20	74
30	82
40	90
50	98
60	107
70	118
80	135
90	156
95	168

3.) Feinschnittanalyse

3113

Fraktion	Vol %	Gew. %	d ₂₀	Olefine	n _D 20
Tiefkondensat	13,6	12,1	0,600	-	-
bis 51°	28,4	27,6	661	--	-
51 bis 82°	9,8	9,8	684	57	1,3780
82 " 110	21,6	22,-	692	51	3957
110 " 135	12,3	12,9	711	47	4048
135 " 160	9,7	10,5	725	44	4112
Rstd. 160°	4,6	5,1	753	35	4244

Das Tiefkondensat enthält vor allem 2 - n-Buten, daneben Butan, Pentane und Isopenten.

Analyse der Probe II : Wassergaskreislaufbenzin.

1.) Hauptdaten.

d ₂₀	= 0,695
Olefine	= 64 %
OH Zahl	= 12 /
CO Zahl	= ca. 1
NZ	= 0,07
VZ	= 0,31

2.) Englerdestillation

siedet ab	60°
5 Vol %	65
10	70
20	79
30	89
40	99
50	113
60	120
70	133
80	148
90	170
95	186

3.) Feinschnittanalyse

3113

Fraktion	Vol %	Gew. %	d ₂₀	Olefine	n _D 20
Tiefkondens.	18,7	16,4	0,600	-	-
bis 51°	4,8	4,5	645	70	1,3787
51 bis 82	18,2	17,9	670	68	3852
82 "	110 18,-	18,3	694	66	3969
110 "	135 16,8	17,5	712	62	4058
135 "	152 11,2	11,9	724	59	4119
Rstd.	152° 12,3	13,5	747	53	4222

Das Tiefkondensat enthält vorwiegend Penten, daneben Buten, Isobuten und Pentan.

Direkte oder nach Vorbehandlung der Benzine durchgeführte

Ölsynthese .

Der über 60°C siedende Anteil der beiden Benzine I und II wurde entweder direkt (A) oder nach Vorbehandlung mit Natrium bis 110° (B) zu Öl polymerisiert.

	Benzin I	Benzin II
<u>A. Direkte Ölsynthese</u>		
Benzin Olefine	50 %	64 %
" CO Zahl	2	1
Rstd.atmosph.Dest.	44,8 %	59,1 %
Restolefine	1 %	1,5 %
Polymerisat bis 200°	14,- %	13,- %
Rstdöl 200°	30,8 %	46,1 %
" d ₂₀	0,843	0,844
" V ₅₀	12,-	13,6
" V _{PH}	2,00	1,73
<u>B. Ölsynthese nach Vorbehandlung d. Benzins</u>		
Benzin Olefine	52 %	62%
" CO Zahl	1,5	0,4
Rstd.atmosph.Dest.	45,3 %	59,2 %
Restolefine	3 %	3 %
Polymerisat b.200°	10,5 %	9,9 %
Rstdöl 200°	34,8 %	49,3 %
" d ₂₀	0,844	0,842
" V ₅₀	13,3°E	10,1°
" V _{PH}	2,08	1,73

Oberhausen-Holtcn, den 23. Juli 1941

Herren Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l

Betrifft: Entchlörung der oberen Schicht

Das Ausgangsmaterial zu den nachfolgenden Analysen und Versuchen bildeten 3 Betriebsproben aus der Ölanlage RB

- 1) im Betrieb entchlörte obere Schicht vom 12.7.41
- 2) nicht entchlörte, ungeklärte ob. Schicht Vorlage 5 v. 10.7.
- 3) nicht entchlörte, ungeklärte ob. Schicht Vorlage 6 v. 10.7.41

Für 1) ergab unsere Analyse:

NZ = 0,11

bei 300° abspaltbares Cl = 20 mg/kg

Gesamt-Cl₂ lt. Verbrennung = 80 mg/kg

Die Entchlörung war im Betrieb in der Weise durchgeführt, worden, dass man die ungeklärte ob. Schicht mit 1,5 % Tonsil + 1,5 % ZnO 2 Std. lang auf 180°C erhitzte. Diese Bedingungen ~~müssen nach unseren bisherigen Versuchserfahrungen in bezug auf die Dauer der Umsetzung und die Menge der Zusätze als untere Grenze bezeichnet werden. Wir verwenden im allgemeinen 2 % und erhitzen 3 Stunden lang.~~

Zur Vergleich entchlörten wir die Probe 2 (NZ = 2,37) bzw. 3 (NZ = 1,70) unter den gleichen Bedingungen wie der Betrieb, nur der einfacheren Anordnung halber im offenen Glasgefäß, und erhielten:

	<u>Probe 2</u>	<u>Probe 3</u>
NZ	0,08	0,05
bei 300° abspaltbares Cl	16 mg/kg	15 mg/kg
Gesamt Cl	83 "	108 "

Laboratorium und Betrieb kommen also zu dem gleichen Ergebnis bezüglich der restlichen Chlorgehalte. Übrigens zeigen die bekannten Mineraltypen einen Chlorgehalt, der in der gleichen Größenordnung liegt. In früheren analytischen Untersuchungen fanden wir folgende Werte:

Stanavo 120	87 mg/kg
Asfo Shell schwer	87 "
Kompressol	64 "
Grünring	30 "

Was allerdings die neutralisierbaren Bestandteile in unsern entchlorten oberen Schichten betrifft, so liegt bei der untersuchten Betriebsprobe die NZ etwas höher als bei den beiden Proben 2 und 3, die im Kleinversuch entchlort waren. Offenbar ist diese Differenz in der Natur des angewandten Tonsils begründet; wir verwandten nach Rücksprache mit Herrn Dr. Goethel das z.Zt. im Betrieb eingesetzte Material und kamen dann auf eine NZ von 0,11 bzw. 0,12 für Probe 2 bzw. 3.

Behandelt man Probe 1 bei 30-40° mit 2 % Tonsil und filtriert ab, so kann die NZ von 0,11 auf 0,03 gesenkt werden. Diese Senkung tritt auch in ähnlicher Weise bei ungeklärten oberen Schichten ein, wobei gleichzeitig unter Aufhellung dunkel färbende Bestandteile (Kontaktölrest) von dem Bleichmittel adsorbiert werden. Es sank nach Tonsilbildung und Filtration

bei 2) die NZ von 2,37 auf 0,95

" 3) " 1,70 " 0,35

Die nach den Bedingungen des Betriebes dann angeschlossene Entchlörung ergab:

	<u>geklärte Probe 2</u>	<u>geklärte Probe 3</u>
NZ	0,05	0,02
bei 300° abspaltbares Cl	14 mg/kg	3 mg/kg
Gesamt Cl	51 "	18 "

d.h. je niedriger die NZ vor der Entchlörung liegt, umso glatter und vollständiger verläuft die Entchlörung.

Der einfachste Weg, die Entchlorung über die bisherigen Betriebsergebnisse hinaus weiter zu treiben, besteht wohl in der Verlängerung der Einwirkungsdauer bzw. in der Erhöhung der Zuschläge. Entsprechende Versuche sind angesetzt.



11. Mai 1941

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l

Ölsynthese nach Aufteilung des Benzins in schmale Siede-
streifen bzw. nach Reinigung mit Natrium.

I. Teil: Crackbenzin aus Kaltpressöl.

Zwar liegen aus Laboratorium und Betrieb zahlreiche Beobachtungen über den Zusammenhang vor, der zwischen der Siedelage des olefinischen Ausgangsbenzins und der Polhöhe des aus diesem Benzin erhaltenen Öles besteht. Indes schien es uns doch notwendig zu sein, in einer systematischen, die verschiedenen Benzintypen erfassenden Untersuchung den Einfluss zu ermitteln, den die Zahl der Kohlenstoffatome, also die Kettenlänge, auf die verschiedensten Analysenwerte und Eigenschaften der durch Polymerisation gewinnbaren Öle nimmt.

Als Ausgangsmaterial diente in der vorliegenden Arbeit ein Crackbenzin, das aus Kaltpressöl hergestellt war. Entsprechende Untersuchungen über Crackbenzin aus Dieselöl sowie über Primärbenzine, die sich aus der Drucksynthese mit Eisen bzw. Kobalt als Katalysator ergeben, sind in Arbeit.

Da das erhaltene Zahlenmaterial der Auswertung für den praktischen Betrieb dienen soll, gingen wir nicht von reinen Kohlenwasserstoffen C_6 , C_7 usw., sondern von schmalen Siedestreifen aus, die sich bei der Destillation des Crackbenzins RB in der 1 m^3 -Blase (Hauptlabor) ergaben. Aufgrund der Engleranalyse und unter Ausschaltung von Zwischenfraktionen wurden die in der Blase erhaltenen, in engen Grenzen siedenden Streifen, so vereinigt, dass ein bestimmter Kohlenwasserstofftyp wie C_6 oder C_7 in dem Gemisch vorherrschte (vgl. Siedekurven Anl.1).

Ausser der Siedelage interessierte der Einfluss der in den Benzinfractionen vorhandenen Sauerstoff enthaltenden Verunreinigungen. Stoffklassen wie Säure, Ester, Aldehyde und Ketone kommen hier bestimmt in Frage. Dass diese Körper die Ölsynthese, namentlich bei höherer Konzentration, stören können, ist uns bei der Untersuchung der unter Druck im Kreislauf gewonnenen Benzine besonders bewusst geworden. Wir haben deswegen versucht, durch ein möglichst vielseitig wirkendes Mittel die obigen störenden Beistoffe aus dem Crackbenzin zu entfernen. Als solches schien uns Natriummetall, kombiniert mit einer erneuten Destillation, geeignet zu sein. Na bindet organische Säuren, ermöglicht die Zersetzung der Ester, fällt Alkohole als Alkoholate und kondensiert Aldehyde. Aus dem so gereinigten Crackbenzin wurde ebenfalls, unter gleichen Synthesebedingungen, Öl gewonnen. Eine nunmehr eingetretene Qualitätsverbesserung des Öles zeigte uns die Schädlichkeit gewisser Verunreinigungen im Benzin an.

Eine Annäherung an die Betriebsverhältnisse und eine Verstärkung des Reinigungseffektes wäre erreicht worden, wenn ein bestimmter Siedestreifen mehrfach über dem gleichen Kontaktöl zur Polymerisation angesetzt worden wäre. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, dass oft bereits eine einmalige Umsetzung mit $AlCl_3$ den schädlichen Einfluss der Benzinverunreinigungen sichtbar macht.

Der Bericht ist in 2 Abschnitte gegliedert:

- 1) Analyse der schmal geschnittenen Benzindestillate
- 2) Untersuchung der erhaltenen n-Öle.

1.) Analyse der schmal geschnittenen Benzindestillate.
Anlage 2 bis 7.

Als Ausgangsmaterial dienten Destillatstreifen, die vorwiegend C_6 , C_7 usw. bis C_{14} als gesättigte und olefinische Kohlenwasserstoffe enthielten. Da ein Teilbestand des C_8 abhanden gekommen war, musste hier ein Gemisch von $C_8 + C_9$ eingesetzt werden.

Zur Entfernung der eingangs erwähnten Verunreinigungen wurde das Bensin mit 4 % Natriummetall versetzt, in der Kälte sich selbst überlassen, bis die zunächst lebhafteste Gasentwicklung aufhörte, dann bis zum Schmelzen des Metalls ($97^\circ C$) aufgeheizt, vom braunen Niederschlag abfiltriert und bis zur Trockne destilliert. Die Untersuchung des ungereinigten (I) bzw. des gereinigten Bensins (II) ergab:

Die Dichte (Anl. 2) steigt mit der Anzahl der C-Atome stetig an; bei C_6 bis C_9 erscheinen die Werte durch die Verunreinigungen überhöht.

Der Brechungsindex (Anl. 3) nimmt einen analogen Verlauf, C_7 bis C_{10} haben durch die Beistoffe fraglos eine Erhöhung erfahren.

Die Schwefelphosphorsäurezahl (Anl. 4), die einen Anhalt über den Olefingehalt und damit über die Höhe der zu erwartenden Ölausbeute gibt, senkt sich mit steigender Anzahl der C-Atome. Die Differenzen zwischen I und II erklären sich wohl durch die Ungenauigkeit der Kattwinkelmethode.

Bei der Neutralisationszahl (Anl. 5) fällt der hohe Wert für C_7 auf. Ihm entspricht eine besonders niedrige Ausbeute an n-Cl = nur 31,9 %. Die Na-Behandlung bedingt bei allen Destillaten ein Absinken des Säuregehaltes.

Die Verseifungszahlen (Anl. 6) haben ebenfalls bei C_7 ein ausgesprochenes Maximum. Von C_8 ab gehen die Gehalte an

Estern in den Destillaten rasch zurück. Für die Beobachtung, dass die Reinigung bei C_{10} und C_{11} die VZ erhöht, fehlt uns eine Erklärung.

Die Dielektrizitätskonstante (Anl. 7) müsste eigentlich mit steigender Kettenlänge zunehmen; unter dem Einfluss der Beistoffe (I) nimmt die Kurve den umgekehrten Verlauf, wobei wieder dem C_7 eine Sonderstellung zukommt. Nach der Na-Behandlung setzt sich die ansteigende, der Theorie entsprechende Tendenz in etwa durch (II).

Was den Gehalt an Aldehyden betrifft, so weist eine starke Färbung von Fuchsin-schwefeliger Säure auf deren Anwesenheit zu mindest bei den niedriger siedenden Fraktionen hin. Besonders kräftig ist diese Färbung bei C_7 . Mit dieser Fraktion entsteht bei der Na-Behandlung bei weitem der meiste Niederschlag, der rotbraun gefärbt ist. Aus ihm lassen sich harzartige Körper abscheiden (wahrscheinlich Aldehydharz).

Die OH-Zahl ist bei allen Schnitten von I und II gleich Null. Alkohole sind also, im Gegensatz zu den Benzinen aus der Kreislaufdrucksynthese, in dem gekrackten Material nicht vorhanden.

2.) Untersuchung der erhaltenen n-Öle (Anlage 8 bis 17).

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die Destillate C_6 bis C_{14} nur einmal, und zwar mit 5 % $AlCl_3$, 11 Std. meist bei $95^\circ C$ polymerisiert. Von den eingesetzten 1200 g Benzin wurden 300 g zusammen mit dem grössten Teil des $AlCl_3$ vorgelegt und die weiteren 900g sowie die restlich Katalysatormengen innerhalb $1\frac{1}{2}$ Std., allmählich zugefügt. Die Synthesetemperaturen, die während der gesamten 11 Std. mögl. konstant gehalten

waren, betragen für C_6 etwa 60° , C_7 80° , sonst $95^\circ C$.
Die Anarbeitung der oberen Schicht erfolgte in der üblichen Weise : Entzuckerung, atmosphärische Destillation, Vakuumdestillation bei 5 mm Hg bis Erreichen des bei 200° (Dampf) anfallenden Rückstandsöles, auch "n-Öl" genannt, zum Schluss Bleichung mit 2 % Tonsil. -

Bei der Auswertung der analytischen Ergebnisse, ist das Öl ausbehandeltem Benzin mit I, aus gereinigtem mit II bezeichnet.

Zunächst möchten wir 3 Ölkonstanten aufführen, deren Vergleich hier besonders interessiert; das sind Polhöhe, Conradson und Harzasphaltgehalt:

Die Viscositätspolhöhe (Anl.8) wird bekanntlich mit steigen der Siedelage des Ausgangsmaterials besser; so ist (I):

bei Einsatz von C_6	VPH = 2,01
C_9	" = 1,67
C_{11}	" = 1,56
C_{14}	" = 1,41

Die Reinigung des Benzins verbessert diesen wichtigen Wert um einen merklichen Betrag; so sinkt (II) die VPH z.B. bei C_7 von 1,93 auf 1,77, bei C_{11} von 1,56 auf 1,48.

Der Conradsonstest (Anl.9) zeigt den umgekehrten Einfluss der Siedeanteile auf die Qualität des Öles: Während bei der Polhöhe die hohen Fraktionen günstig wirken, sind es hier die niedrigsiedenden Benzinfractionen. Je länger die C-Ketten sind, umso mehr neigt das aus ihnen gewonnene Polymerisat zur Kokebildung. Bei C_9 bis C_{13} wirkt sich die Reinigung des Benzins verbessernd auf den Conradsonstest aus.

Der Harzasphaltgehalt (Anl.10) schwankt bei I um einen mittleren Wert. Werden die Beistoffe, namentlich wohl die Aldehyde, durch die Umsetzung mit metallischem Natrium entfernt, so senken sich die Harzasphaltgehalte dergestalt, dass diese Gehalte mit der Anzahl der C-Atome ansteigen.

Die Anwertung der 3 Ölkonstanten lässt also den schädlichen Einfluss der in einem aus Kaltpressöl hergestellten Crackbensin vorhandenen Verunreinigungen klar erkennen.

Über die weiteren Analysendaten ist Folgendes zu sagen:

Die Stoßpunkte (Anl.11) fügen sich nicht zu einem einheitlichen Bild. Warum bei C_{10} ein Maximum liegt und die Na-Behandlung sich bei $C_{10} = C_{12}$ sogar ungünstig auswirkt, bleibt unerklärt.

Der Brechungsindex (Anl.12) für das C_7 -Öl fällt ganz heraus. Bei II nimmt die Kurve einen in Richtung $C_6 \rightarrow C_{14}$ langsam ansteigenden Verlauf, wobei also das C_7 -Öl die auffälligste Korrektur erfährt.

Die Anilinpunkte (Anl.13) geben namentlich nach der Reinigung ein ähnliches Kurvenbild; für Reihe I liegen die AP durchgehend tiefer. Im ganzen gesehen, entspricht ihre Größenordnung - 140 - 150 angesichts der niederen Dichte (Anl.16) von nur 0,855 der Erwartung: Für eine bestimmte Viscosität gilt, dass Anilinpunkt und Dichte eine gegenläufige Bewegung haben.

Die Jodzahlen (Anl.14) fügen sich bei I naturgemäß zu einer absteigenden Kurve. Einzelne überhöhte Werte - C_8 , C_{10} , C_{11} - werden durch die Raffination herabgemindert.

Die nachfolgenden Anlagen 15 und 16 bringen eine Reihe von Untersuchungsergebnissen, deren kurvenmäßige Erfassung sich erübrigt.

Anl.15: Die Ausbeuten gehen mit dem Olefingehalt zurück. C_6 liefert 65,6 %, C_{14} dagegen nur 34,5 %. Bei C_7 stört wahrscheinlich der hohe Verunreinigungsgrad, sodass nur 31,9 % n-Öl gebildet wurden. Exakte Vergleichszahlen für II können unseres Erachtens nur gewonnen werden, wenn eine Reihensynthese mit mindestens 5 Einzelwerten vorliegt. - Bei der Viscosität (V_{50}) streuen die Werte trotz exakt eingehaltener Herstellungsbedingungen zwischen 12 und 21^oE. Überraschenderweise fehlen hier wechselseitige Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht der Ausgangsbensine.

Der Flammpunkt liegt im allgemeinen zwischen 255 und 290°C. Bei den Molekulargewichten hätten wir einen stetigen Anstieg der Werte in Richtung $C_6 \rightarrow C_{14}$ erwartet. Dieser Erwartung entsprechend nicht alle Werte, obgleich einzelne Öle mehrfach untersucht wurden. Nach Entfernung der Beistoffe fallen die Mittelwerte (II) für die Öle, die ja komplizierte Gemische darstellen, höher aus; s.B.

	I		II		III
	Mol.Gew.		Anzahl polym.Mol.	Anzahl polym.Mol.	Anzahl polym.Mol.
Öl aus C_6	84	671	8,8	596	7,1
C_7	98	611	6,2	683	7,0
C_{10}	140	767	5,5	870	6,2
C_{13}	182	872	4,8	896	4,9

Die Anzahl der zu einem Öl-molekül im Mittel polymerisierten Benzolmoleküle sinkt mit steigender Kettenlänge der Benzine.

Anl. 16: Die Dichte der Ölproben I und II liegt fast ausschliesslich bei 0,852 - 0,855. C_7 mit 0,862 nimmt wiederum eine Sonderstellung ein; als Folge der Na-Reinigung geht d_{20} ebenfalls auf 0,852 zurück. - Die Neutralisationszahlen

lassen keinen Schluss auf die ursprünglichen Gehalte der Ausgangsbenzine an neutralisierbaren Beimengungen zu; denn die NZ Werte bewegen sich bei I und II in der Grössenordnung von nur 0,01 - 0,04. Es wäre voreilig, aus diesem Befund zu schliessen, dass eine hohe NZ für die Synthese völlig belanglos sei. Die Frage, ob auch geringere Gehalte des Benzins an Säuren im Dauerbetrieb dem Öl oder Kontaktöl schaden, lässt sich ngr durch Reihensynthesen beantworten. - Die Verseifungszahlen der n-Öle und die ihrer Ausgangsbenzine gehen bei 1maliger Polymerisation mit $AlCl_3$ keineswegs parallel. Auch ist ein swangsläufiger Verbesserungseffekt durch die Massnahme der Reinigung nicht immer zu erkennen. Die DK entbehrt gleichfalls dieser strengen Abhängigkeit.

Die Werte für die Reihe I liegen zwischen 2,11 und 2,18, für II rücken sie auf den Bereich 2,10 - 2,14 zusammen.

Als Abschluss untersuchten wir die Alterungsneigung der beiden Ölreihen, dadurch, dass wir sie 6 Std. lang bei 140°, also unter milden Bedingungen, mit reinem, unverdünntem Sauerstoff behandelten (Anl.17). Während die Öle aus kurzen C-Ketten lebhaft O₂ aufnehmen, und erheblich altern, erweisen sich die Polymerisate aus C₁₃ und C₁₄ als wesentlich stabiler. Man vergleiche folgende Alterungszahlen (I):

	<u>C₆, C₉</u>	<u>C₁₃, C₁₄</u>
Eindickung (+V ₅₀)	77 - 105 %	6 - 9 %
VZ	29,3- 31	3,3-3,9
Zunahme der DK	0,46-0,56	0,03-0,06
Oxydationswasser	6 - 6,2 cm ³	0,2-1,6 cm ³ .

Zusammenfassung

Der Vergleich der einmaliger Synthese aus schmalen Siedestreifen hergestellten Restöle (n-Öle) zeigt, dass mit zunehmender Kettenlänge insbesondere die Polhöhe eine Verbesserung, dagegen der Conradsontest eine Verschlechterung erfährt; die Molekulargewichte ansteigen, dagegen Anilinpunkt und Jodzahl abnehmen. Eine bei 140°C mit O₂ durchgeführte Alterung lässt eine wesentlich höhere Stabilität der aus C₁₃ und C₁₄ hergestellten Öle gegenüber den von C₆ bis C₁₁ ausgehenden Polymerisation erkennen.

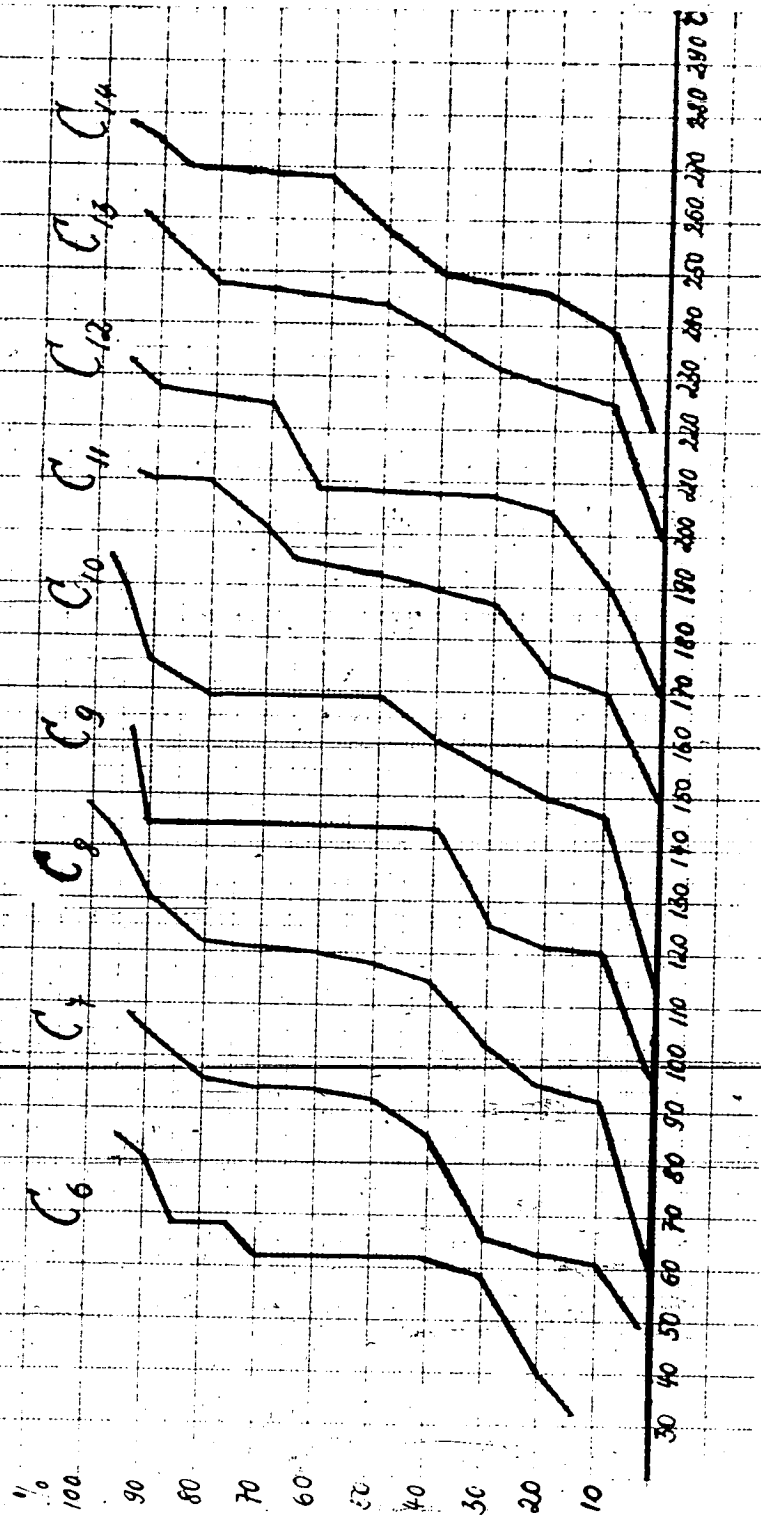
Selbst aufgrund einer einmaligen Synthese erweisen sich die in dem Crackbenzin vorhandenen Beistoffe (Säuren, Ester, Aldehyde) als schädlich. Denn nach ihrer Entfernung erfahren insbesondere Polhöhe, Conradson und Neigung zur Harzasphaltbildung eine Aufbesserung.

Zahlreiche weitere Konstanten in Benzol und Öl wurden
untersucht.

Anlagen.

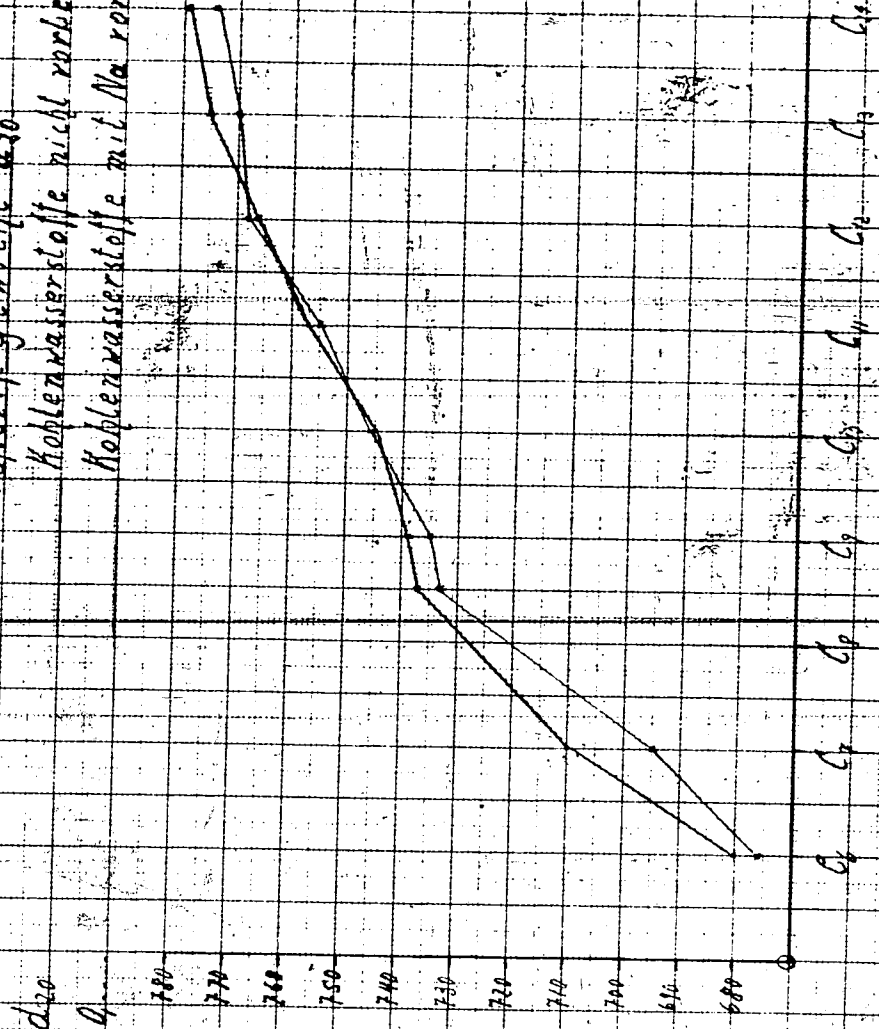
Heinrich Clau

Brenzinsiedekurve C₆ ... C₁₄



Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe C₆ bis C₁₂

- spezif. Gewicht d₂₀
- Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt
- Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt



Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe $C_6 \dots C_{14}$

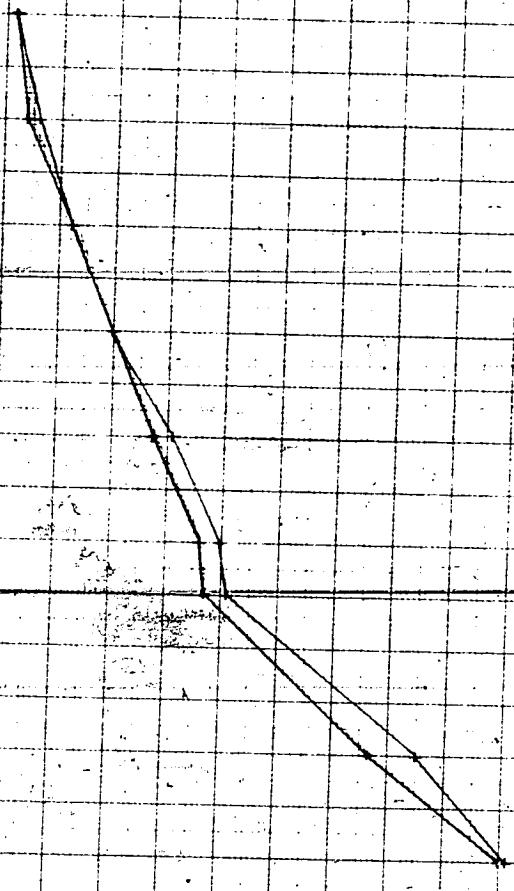
Berechnungsinde^x n_D^{20}

Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt

Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt

20
1

440
435
430
425
420
415
410
405
400
395



C₆ C₇ C₈ C₉ C₁₀ C₁₁ C₁₂ C₁₃ C₁₄

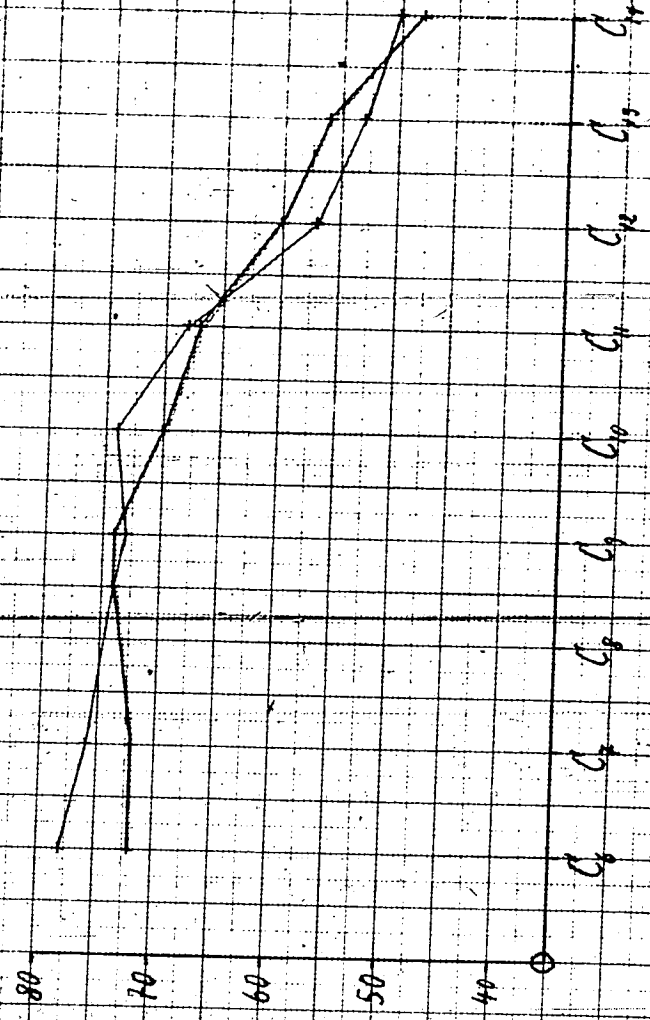
Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe $C_6 \dots C_{14}$

Schwefel-Phosphorsäurezahl SPZ

Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt

Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt

SPZ



Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe $C_6 \dots C_{14}$

Neutralisationszahl NZ

Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt

Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt

NZ

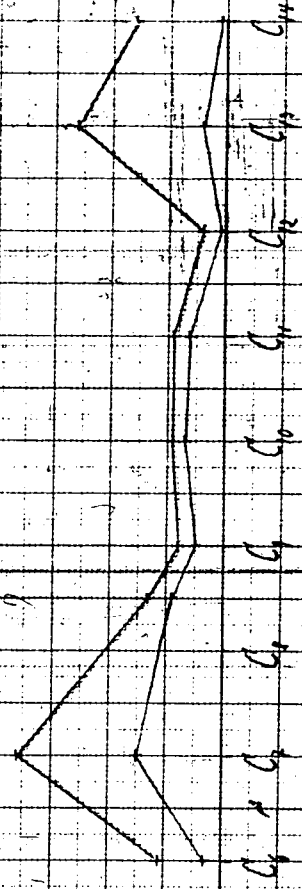
0.4

0.3

0.2

0.1

0



Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe $C_1 \dots C_{14}$

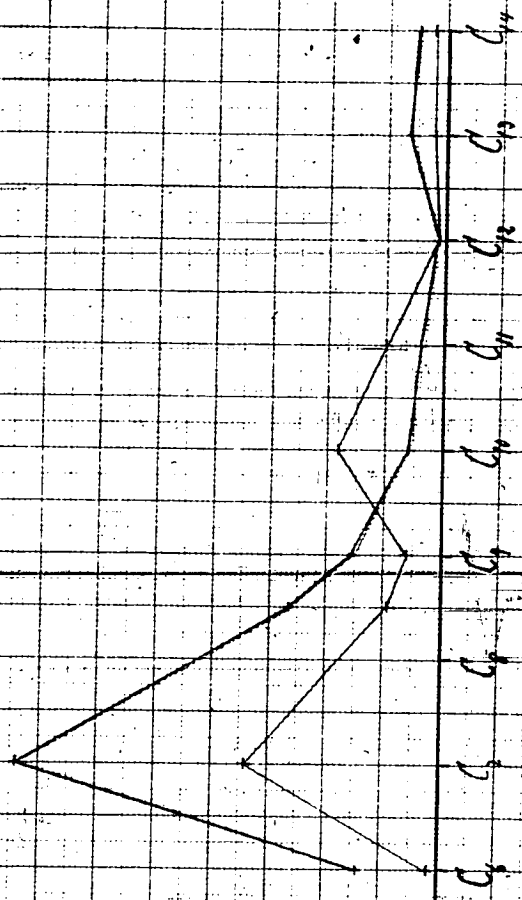
Verseifungszahl VZ

Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt

Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt

VZ

8
7
6
5
4
3
2
1



Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe $C_6 \dots C_{14}$
 Dielektrizitätskonstante DK

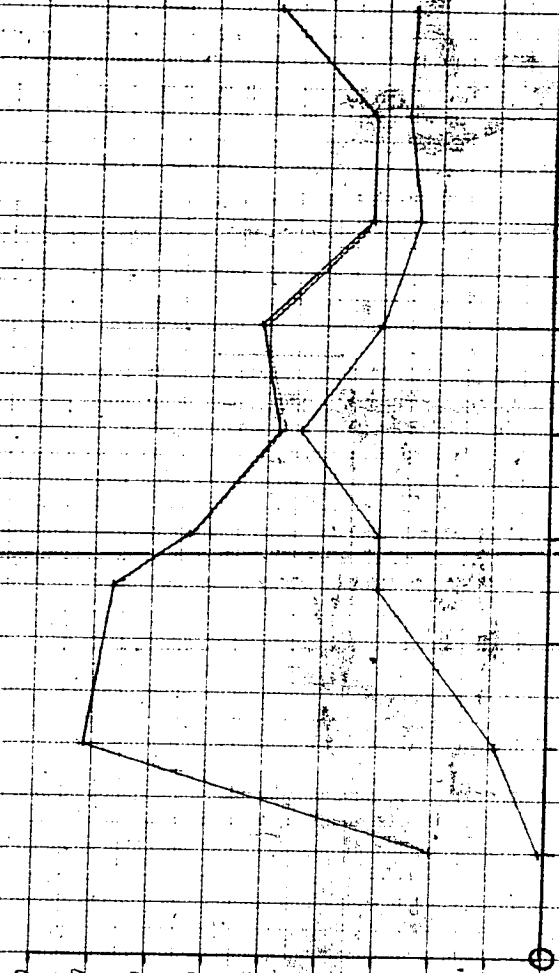
Kohlenwasserstoffe nicht vorbehandelt
 Kohlenwasserstoffe mit Na vorbehandelt

DK

2,4...

180
160
140
120
100
80
60
40
20

C_6 C_7 C_8 C_9 C_{10} C_{11} C_{12} C_{13} C_{14}



Ölsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C₁...C₁₄
Conradson test

Benzin nicht vorbehandelt
 Benzin mit Na vorbehandelt

Conradson

ger.%

932

928

924

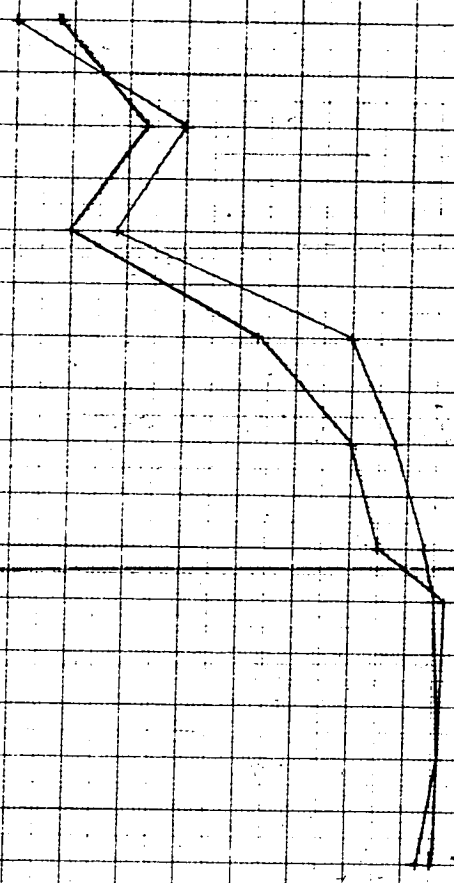
920

916

912

908

904



C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆ C₇ C₈ C₉ C₁₀ C₁₁ C₁₂ C₁₃ C₁₄

Olsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C₁ ... C₁₄

Harzaspaltgehalt

Benzin nicht vorbehandelt

Benzin mit Na vorbehandelt

Harzaspalt

gew. %

5

4

3

2

1

C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆ C₇ C₈ C₉ C₁₀ C₁₁ C₁₂ C₁₃ C₁₄

Olsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C_n

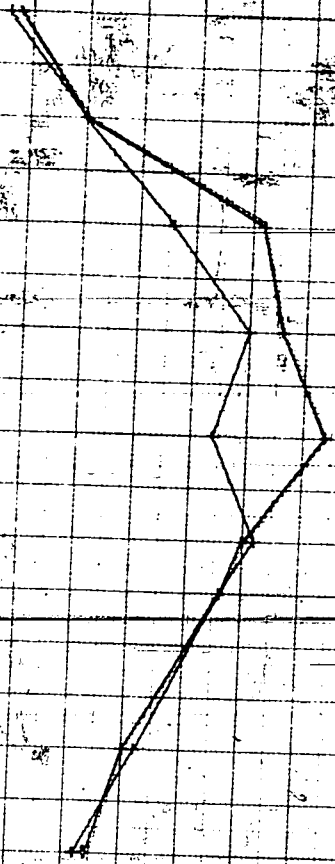
Stoekpunkt

Benzin nicht vorbehandelt

Benzin mit Na vorbehandelt

Stoekpunkt
°C

20
25
30
35
40
45
50
55



C_6 C_7 C_8 C_9 C_{10} C_{11} C_{12} C_{13} C_{14}

Disynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen ... C_n

Brechungsindex n_{D,20}

Benzin nicht vorbehandelt

Benzin mit Na vorbehandelt

n_{D,20}

1,1

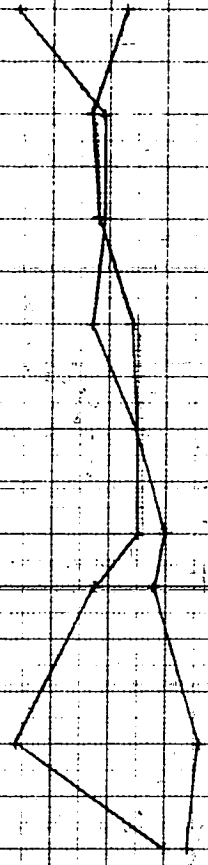
1,482

1,480

1,478

1,476

1,474



C₆ C₇ C₈ C₉ C₁₀ C₁₁ C₁₂ C₁₃ C₁₄

Olsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen $C_1 \dots C_6$
 Anilinpunkt AP

— Benzol nicht vorbehandelt
 — Benzol mit Na vorbehandelt

AP

$^{\circ}C$

154

150

144

142

138

136

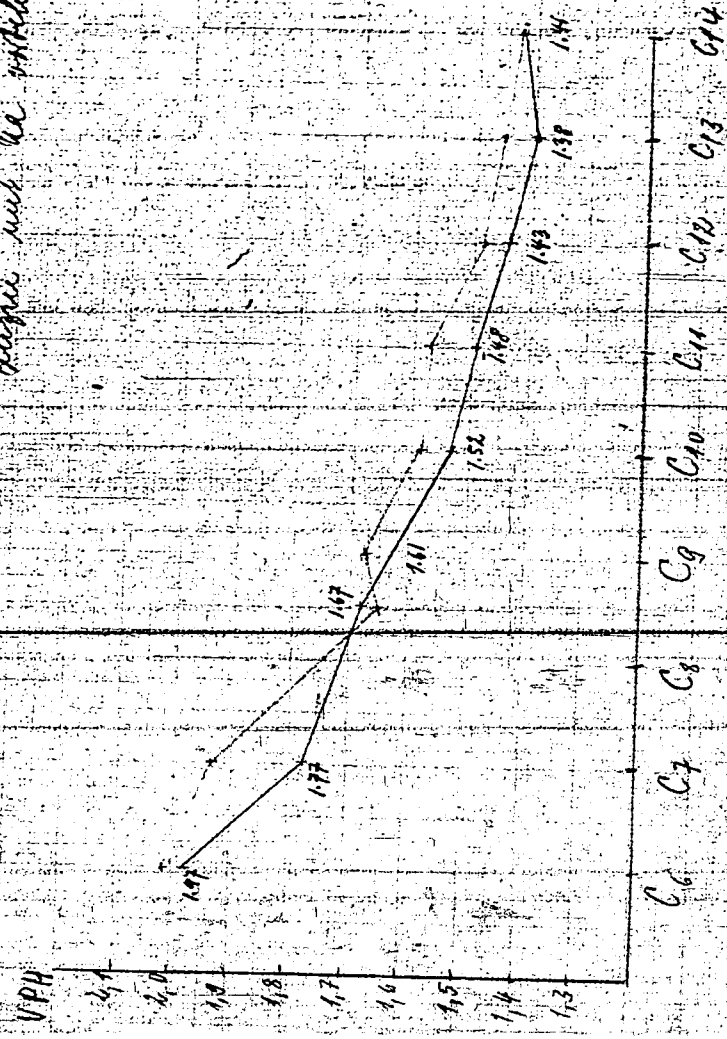
130

C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 C_7 C_8 C_9 C_{10} C_{11} C_{12}

Stumpfsäure aus unpolaren Stoffen C₆ ... C₁₄

Versäuerungspolichte VP H

Poligren nicht versäuert
Poligren mit Se versäuert



Olsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C₁..C₆

Jodzahl

Jodzahl

60

50

40

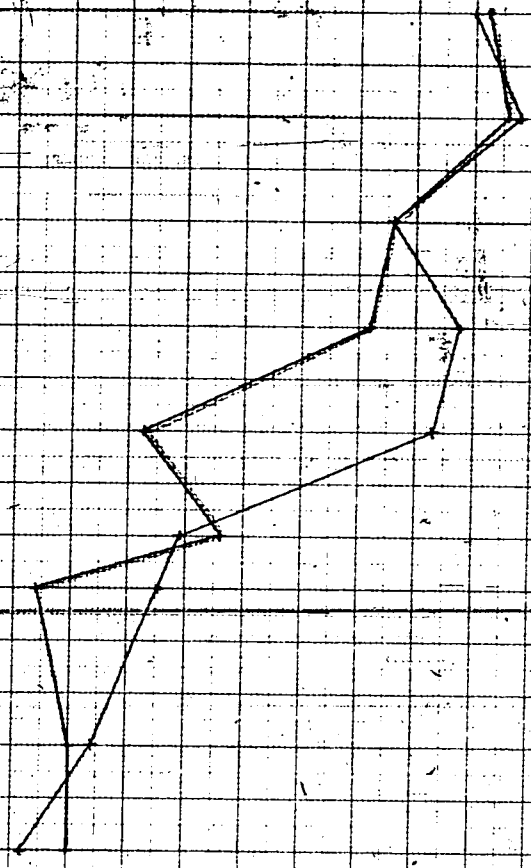
30

20

10

Benzin nicht vorbehandelt

Benzin mit Na vorbehandelt



C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆

Ölsynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C₆ C₁₄

	Ansbeute n-Öl		V ₅₀		Flammpkt.		Mol. Gew.	
	umb.	Na	umb.	Na	umb.	Na	umb.	Na
C ₆	65,6	62,3	21,4	16,7	264	221	671	596
C ₇	51,9	58,4	20,1	16,2	254	255	611	688
C ₈ ⁺	57,5	55,2	12,3	15,6	252	264	629	738
C ₉	56,4	57,5	15,3	13,5	260	256	650	699
C ₁₀	60,9	43,5	15,9	21,8	275	289	767	870
C ₁₁	51,-	44,6	18,7	18,1	271	255	833	897
C ₁₂	51,9	50,3	19,7	21,4	276	283	891	893
C ₁₃	48,9	45,9	19,8	19,2	286	291	872	896
C ₁₄	34,5	25,-	16,7	18,-	276	277	782	-

Oxynthese aus einzelnen Kohlenwasserstoffen C₆ C₁₄

	C ₂₀		KZ		VZ		IK	
	umb.	Ha	umb.	Ha	umb.	Ha	umb.	Ha
C ₆	0,854	0,852	0,01	0,01	0,17	0,30	2,13 ⁴	2,14
C ₇	852	852	0,04	0,04	0,32	0,26	2,17	2,10
C ₈ + C ₉	857	854	-	-	-	-	2,11	2,14
C ₉	855	854	0,02	0,03	0,08	0,12	2,18 ⁶	2,14
C ₁₀	854	855	-	-	-	-	2,15	2,13
C ₁₁	855	855	0,02	0,03	0,33	0,15	2,14 ⁵	2,12
C ₁₂	855	855	0,03	0,02	0,05	0,04	2,13	2,14
C ₁₃	854	854	0,02	0,02	0,11	0,07	2,14	2,13
C ₁₄	855	855	0,01	0,01	0,34	0,18	2,13	2,14

Alterung einzelner Öle 6 Std. 140°C

Je 150 g Öl wurden mit 15 l Sauerstoff/h 6 Std. lang behandelt. Die gealterten Öle wurden untersucht.

	O ₂ aufg. %	v ₅₀ %	NZ	VZ	+ IK	H ₂ O cm ³	Conradson	
							vorher	nachh
G ₆ unbeh.	14,4	10,5	11,6	29,3	0,56	6,-	0,01	0,15
" Na	14,6	94	13,5	30,8	0,58	6,-	0,01	0,19
G ₉ unbeh.	9,9	77	11,3	31,-	0,46	6,2	0,03	0,27
" Na	11,3	97	15,3	37,7	0,62	8,3	0,03	0,18
G ₁₁ unbeh.	9,-	52	10,4	21,4	0,45	4,3	0,13	0,59
" Na	10,-	56	12,6	27,9	0,43	6,6	0,07	0,36
G ₁₃ unbeh.	0,9	6	0,9	3,9	0,06	1,6	0,21	0,31
" Na	1,-	7	0,9	3,9	0,10	1,-	0,16	0,25
G ₁₄ unbeh.	1,6	9	0,6	3,3	0,03	0,2	0,29	0,36
" Na	1,2	6	0,6	3,2	0,02	0,-	0,27	0,38

Herren Professor H a r t i n
Dr. H a g e m a n n

Über die Stabilisierung des Flugöles durch Zugabe von
Phenthiazin vor der Synthese.

Das Thiodiphenylamin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} C_6H_4$, auch Phenthiazin genannt, hat sich gemäss Analyse und Verhalten im Prüfmotor als ein sehr guter Inhibitor bewährt. Der Nachteil, dass sich nach seinem Zusatz im Öl, beim Lagern in durchsichtigen Glasbehältern, störende Gallerten abscheiden, kann dadurch vermieden werden, dass man den Inhibitor bereits dem Benzin vor der Ölsynthese zusetzt. (vgl. Bericht v. 30.10.40.)

Bei der Bedienung, die wir dem Phenthiazin als Mittel für die Herstellung eines gegen Sauerstoff stabilen Öles beimessen, erscheint die experimentelle Beantwortung folgender Fragen notwendig:

- 1.) Wie wirken sich geringe Zusätze - 0,05 bis 0,3 % - auf Ausbeute und Viscosität des durch Polymerisation in Gegenwart des Phenthiazins erhaltenen Öles aus?
- 2.) Wie verschiebt sich mit gesteigerten Zusätzen die Stabilität des Öles und welches sind im Dauerbetrieb die kleinsten Inhibitormengen, mit denen sich eine gute Sauerstofffestigkeit erreichen lässt?

Frage 1.) wird durch Anlage 1 - 5, Frage 2.) durch Anlage 6 beantwortet.

1.) Einfluss variierter Phenthiazinmengen auf den Ablauf der Synthese. (Anl. 2 + 5)

Als Ausgangsmaterial diente der über 150° siedende Anteil eines aus Kaltpressöl gewonnenen Krackbenzins, d.h. ein

hochsiedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das ein Öl mit einer besonders guten Viscositätspolhöhe von etwa 1,5 liefert. Um die Schlüsse aus dem Laboratoriumsversuch auf die Verhältnisse im Dauerbetrieb zu sichern, führten wir mit einer bestimmten Menge Phenthiazin jeweils eine Reihe von zehn Synthesen aus, wobei das in einer Synthese anfallende Kontaktöl nach Auffrischung durch 2,5 % $AlCl_3$ in der nachfolgenden Synthese, also im Ganzen 9mal, zur Anwendung kam. Durch Destillation im Vakuum wurde zunächst das bei 200° (Dampf) 5 mm Hg anfallende "n-Öl", sodann durch weiteres Destillieren ein Rückstandsöl (Flugöl) von der Viscosität $V_{50} = 18 - 20^\circ E$ abgetrennt. Vom Inhibitor setzten wir, bezogen auf 100 Gew. Teile Kraackbenzin $> 150^\circ$, folgende Mengen zu jeder der 10 Synthesen zu:

0 %	Anlage 1	Basis des Vergleichs
0,05%	" 2	
0,1 %	" 3	
0,2 %	" 4	
0,3 %	" 5	

Der im Kontaktöl etwa gelöste Anteil des Inhibitors kam also den nachfolgenden Synthesen der gleichen Zehnerreihe wieder zu Gute.

Was nun den Einfluss der variierten Phenthiazingaben betrifft, so ergab sich in bezug auf die verschiedenen Faktoren folgendes:

a) Kontaktölbildung: Die $AlCl_3$ -Mengen mittlerer Grössenordnung = 2,5 % wirken sich in der Reihe ohne Zusatz, Anl. 1, so aus, dass wechselnd bald neues Kontaktöl gebildet (+), bald solches von der Ölschicht aufgenommen wird (-). Das Phenthiazin ändert an diesem Zahlenbild grundsätzlich nichts; in allen 4 Reihen wechseln Neubildung und Abnahme der Katalysatorschicht.

b) Ausbeute und Viscosität des n-Öles: Die Mittelwerte aus je 10 Synthesen sind:

Anl.	1	0 % Inhibitor	Ausbeute	V_{50}
"	2	0,05	57,7 %	15,5° E
"	3	0,1	56,7 %	14,-
"	4	0,2	58,8 %	13,-
"	5	0,3	56,7 %	13,1
			55,5 %	13,2

Ohne Zweifel sinkt also die Viscosität mit Zugabe von Phenthiazin etwas ab, nämlich von 15,5 auf etwa 13° E. Indes leidet die Ausbeute, wenigstens bezogen auf 0,1 % Phenthiazin bestimmt nicht. Im Abschnitt 2 weisen wir nach, dass mit 0,1 % Zusatz vorzügliche Alterungsergebnisse erreicht werden.

In den Reihen Anl. 1 - 5 bestätigt sich übrigens die bekannte Beobachtung, dass eine frisch angesetzte Synthese infolge vermehrter Kontaktölbildung nicht das meiste Öl liefert, dass vielmehr die Ausbeute nach mehrfachem Ansatz im Chargenbetrieb noch zunimmt; z.B.

	<u>Anl. 1</u>	<u>Anl. 3</u>	<u>Anl. 5</u>
1. Synthese	30,1 %	50,4 %	46,7 %
2. Synthese	61,5 %	54,5 %	54,5 %
3. Synthese	66,3 %	66,5 %	58,1 %

Die Viscosität dagegen fällt in allen 5 Reihen, jedenfalls bei der gewählten Synthesetemperatur von 95°C, bei mehrfacher Benutzung des Kontaktöles gegenüber dem mit frischem AlCl₃ erhaltenen Wert ab.

	<u>0 %</u>	<u>0,05 %</u>	<u>0,1 %</u>	<u>0,2 %</u>	<u>0,3 %</u>
Synthese Nr. 1	20,4° E	20,9°	17,3°	18,2°	18,1°
"	8	14,1°	7,-°	8,2°	8,7°
bis	bis	bis	bis	bis	bis
10	17,-°	15,4°	12,2°	13,-°	13,-°

e) Ausbeute und Viscosität des Flugöles. Dickt man die n-Öle im Vakuum auf $V_{50} = 18-20^{\circ} E$ ein, so ergibt sich aus den Mittelwerten der 5 Synthesereihen à 10 Versuche:

	<u>Ausbeute</u>	<u>V₅₀</u>
0 % Inhibitor	50,3 %	19,2° E
0,05 % "	48,5 %	20,1
0,1 "	<u>50,6 %</u>	19,2
0,2 "	49,5 %	18,4
0,3 "	47,8 %	18,7

Aus den Zahlen ist zu entnehmen, dass eine Zugabe von 0,1 % Phenthiazin dem Anfall von Flugöl nicht schadet. Auch die Polhöhe erfährt keine Veränderung.

Indes muss darauf hingewiesen werden, dass Phenthiazin, selbst wenn es von grösster Reinheit ist, erstens dem Öl eine dunkle, an Mineralöl erinnernde Färbung gibt, die sich auch durch Tonsil nicht aufhellen lässt, zweitens die Geschwindigkeit des Filtrierens beeinträchtigt. Dieser letztere Mangel macht sich im Betrieb gerade bei höherer viscosen Ölen störend bemerkbar.

2.) Alterungsfestigkeit der Öle Anl. 1-5 in Abhängigkeit von der zugesetzten Inhibitormenge. (Anl. 6)

Von den 50 angesetzten Synthesen wurden nur ein Teil untersucht, und zwar aus jeder Reihe ausser der letzten (10.) Charge noch dieser oder jener Versuch.

Nach den Alterungswerten stellt das Grundöl Anl. 1 einen verhältnismässig stabilen Typ eines unbehandelten Flugöles dar. Meist liegen die Analysenwerte eines derart mit Sauerstoff gealterten Öles noch ungünstiger. Die Zugabe von 0,05 % Phenthiazin verbessert die Werte nur wenig, sodass diese Menge als unzureichend bezeichnet werden muss,

Dagegen wirken sich 0,1 % als vorzügliche Verbesserung aus. So geht, bezogen auf die 10. Umsetzung und verglichen mit dem Grundöl, z.B.

die Eindickung von 87 % auf 3 %
" Verseifungsz. " 31,5 " 2,9
das Oxydat. Wasser " 6,8 cm³ " 1,6 cm³ zurück.

Eine weitere Steigerung der Inhibitorgabe bringt keine Vorteile.

Zusammenfassung:

Die Zugabe kleiner Phentiazinmengen zum Krackbenzin vor der Synthese beeinträchtigt die Bildung von Kontaktöl oder den Anfall an Öl nicht, drückt wohl etwas die Filtrationsgeschwindigkeit und verursacht eine gewisse Dunkelfärbung des Fertigöles. Der Betrieb muss deshalb den Inhibitor in grosser Reinheit verwenden, um mit kleinsten Zusätzen auszukommen. Um eine volle Wirkung des Phentiazins und damit eine vorzügliche Stabilität gegen Sauerstoff zu erreichen, sind 0,1% bezogen auf 100 T. Krackbenzin, erforderlich.

Vergleichsversuche, um den notwendigen Mindest-Reinheitsgrad des Thiodiphenylamins und die geeignete Herstellungsmethode zu ermitteln, sind in Arbeit.

Anlagen.



10 Synthesen ohne Inhibitor

Ausgangsbensin: Krackbensin, hergestellt aus Kaltpressöl;
Fraktion über 150° siedend aus 1 m³ Blase. KZ = 225°
Olefine = 66 %.

Synthese: Stets 8 Std. 95°. Erster Ansatz mit 5 % AlCl₃.
Die weiteren 9 Synthesen jeweils mit dem Kontaktöl des vor-
aufgegangenen Umsatzes gefahren, unter gleichzeitiger Zugabe
von je 2,5 % AlCl₃.

3033

Synth. Nr.	Ktöl von	Ktöl- bildg. %	n-Dl 200° Ausbeute %	V ₅₀	Flugöl V ₅₀ = 18 bis 20°E Destill. bis	Ausbeute %	V ₅₀	VPH
1	-	+ 29,8	30,1	20,4	200 °C D.	30,1	20,4	1,48
2	1	+ 0,5	61,5	21,2	200	61,5	21,2	-
3	2	- 1,-	66,3	17,5	220	64,1	19,8	1,52
4	3	+ 4,-	62,3	10,9	290	46,6	18,7	-
5	4	+ 20,-	54,3	11,3	280	40,1	18,-	-
6	5	- 1,5	64,4	12,6	240	40,8	19,3	1,51
7	6	- 4,5	64,3	15,5	230	60,2	19,-	1,50
8	7	- 2,8	62,1	14,1	245	56,1	18,-	1,50
9	8	+ 3,3	56,-	17,-	225	54,5	18,2	1,49
10	9	+ 4,-	55,6	14,3	245	49,4	19,5	1,51
-	-	-	Ø 57,7	Ø 15,5	-	Ø 50,3	Ø 19,2	-

10 Synthesen nach Zugabe von 0,05 % Phenthiasin.

Krackbenzin und Ölsynthese wie Anl.1. Nur wurden dem Benzin vor jeder Synthese ausser $AlCl_3$ bzw. Kontaktöl noch 0,05 % Phenthiasin zugesetzt.

3033

Synth. Nr.	Ktöl von	Ktöl- bildg.	n-Öl 200°D Ansbeute %	V ₅₀	Flugöl destill. bis	V ₅₀ = 18 Ansbeute %	bis 20°E V ₅₀	VPH
1	-	+ 18,5	51,5	20,9	200	51,5	20,9	1,53
2	1	-11,-	69,2	14,5	260	57,2	22,1	-
3	2	+2,3	48,-	10,4	250	37,7	18,4	-
4	3	+0,9	54,7	10,6	270	50,1	19,2	1,50
5	4	+2,3	56,1	11,1	270	40,4	19,8	-
6	5	+3,-	58,7	13,4	270	47,4	20,4	-
7	6	+5,-	56,9	14,-	245	49,-	19,8	1,50
8	7	+6,5	56,6	15,4	235	52,2	19,8	-
9	8	+4,-	59,2	14,8	250	51,9	19,7	-
10	9	+8,8	56,2	14,6	255	47,7	21,-	1,50
-	-	-	Ø56,7	Ø14,-	-	Ø 48,5	Ø 20,1	-

10 Synthesen nach Zugabe von 0,1 % Phenthiasin

Krackbensin und Ölsynthesen wie Anl.1. Nur würden dem Bensin vor jeder Synthese ausser AlCl₃ bzw. Kontaktöl noch 0,1 % Phenthiasin zugesetzt.

3033

Synth. Nr.	Ktöl von	Ktöl-bildg. %	n-Öl 200 ^o D Ausbeute %	V ₅₀	Flugöl destill. bis °C	V ₅₀ = 18 bis 20 ^o E Ausbeute %	V ₅₀	VPH
1	-	+22,3	50,4	17,3	220	47,9	20,3	1,48
2	1	+10,-	54,5	15,9	255	50,7	20,5	1,50
3	2	-10,1	66,5	15,2	260	61,8	19,1	1,49
4	3	+ 3,5	63,8	13,7	270	54,9	20,2	1,49
5	4	- 2,1	61,8	12,8	270	52,7	18,6	-
6	5	± 0,-	53,4	11,7	280	42,8	18,-	1,52
7	6	+ 6,-	60,1	12,3	280	48,2	19,6	-
8	7	+ 5,5	55,1	12,2	270	47,8	16,8	-
9	8	+ 6,5	61,3	7,-	310	Krack.	-	-
10	9	+ 4,3	61,1	12,-	280	48,7	20,-	1,50
-	-	-	Ø 58,8	Ø 13,-	-	Ø 50,6	Ø 19,2	-

Synthesen nach Zugabe von 0,2 % Phenthiasin

Krackbenzin und Ölsynthese wie Anl. 1. Nur wurden dem Benzin vor jeder Synthese ausser $AlCl_3$ bzw. Kontaktöl noch 0,2 % Phenthiasin zugesetzt.

3033

Synth. Nr.	Ktöl von	Ktöl-bildg. %	n-Öl 200°D Ausbeute %	V 50	Flughl destill. bis	V 50 - 18 bis 20°E Ausbeute %	V 50	VPH
					80			
1	-	+17,9	53,7	18,2	200	53,7	18,2	1,48
2	1	+ 4,5	62,5	20,1	200	62,5	20,1	1,48
3	2	+ 4,-	61,2	16,4	240	57,4	19,4	1,49
4	3	- 0,9	58,-	13,3	275	49,-	19,7	1,50
5	4	± 0,-	53,5	10,6	280	41,4	17,6	-
6	5	+12,2	56,8	12,1	290	49,6	17,7	1,51
7	6	- 1,9	56,3	8,4	290	43,7	14,7	-
8	7	+ 1,5	54,8	8,2	310	Krack.	-	1,51
9	8	+ 4,5	58,5	10,7	280	46,-	18,4	-
10	9	+ 7,-	51,6	13,-	280	42,3	19,9	1,52
-	-	-	Ø 56,7	Ø 13,1	-	Ø 49,5	Ø 18,4	-

10 Synthesen nach Zugabe von 0,3 % Phenthiazin

Krackbenzin und Ölsynthese wie Anl.1. Nur wurden dem Benzin vor jeder Synthese ausser $AlCl_3$ bzw. Kontaktöl noch 0,3 % Phenthiazin zugesetzt.

3033

Synth. Nr.	Ktöl von	Ktöl-bildg. %	n-Öl 200 ^o D		Flugöl V ₅₀ = 18 bis 20 ^o E			
			Ausbeute %	V ₅₀	destill. bis ^o C	Ausbeute %	V ₅₀	VPH
1	-	+22,5	46,7	18,1	200	46,7	18,1	1,48
2	1	+11,2	54,5	13,8	270	47,4	18,3	1,49
3	2	+ 7,5	58,1	17,9	220	56,7	19,6	1,49
4	3	- 4,3	60,4	14,8	250	53,3	19,2	1,51
5	4	- 0,8	59,6	11,6	280	47,2	19,8	-
6	5	± 0,-	57,6	12,-	280	51,4	16,4	1,50
7	6	+ 7,5	50,2	10,9	290	38,3	19,2	-
8	7	+ 1,-	57,2	8,7	300	Krack.	-	1,53
9	8	+ 0,5	57,2	11,1	280	43,4	19,7	-
10	9	+ 4,-	53,2	13,-	260	45,6	18,2	1,50
-	-	-	Ø 55,25	Ø 13,2	Ø -	Ø 47,8	Ø 18,7	-

Alterung einzelner Proben aus Anl. 1 - 5

Die Alterung von 150 g 71.6 Std. bei 160° ergab:

Ölprobe	+ V ₅₀	NZ	VZ	+ DK	Oxydat. Wasser	Conradson vorher / nachher
<u>ohne Inhibitor</u>						
Anl. 1 Nr. 10	87	10,9	31,5	0,49	6,8	0,22 / 0,91
<u>0,05 % Phenth.</u>						
Anl. 2 Nr. 1	55	8,4	22,2	0,27	7,2	0,21 / 0,88
" 5	60	8,2	22,2	0,67	6,4	0,23 / 1,1
" 10	43	7,8	23,5	0,27	5,7	0,21 / 0,59
<u>0,1 % Phenth.</u>						
3033/11 AlCl ₃	1	1,5	4,5	0,10	1,5	0,24 / 0,35
Anl. 3 Nr. 3	3	1,1	4,5	0,07	0,6	0,24 / 0,32
" 10	3	0,6	2,9	0,03	1,6	0,22 / 0,36
<u>0,2 % Phenth.</u>						
Anl. 4 Nr. 1	2	0,6	3,1	0,04	1,5	0,17 / 0,27
" 3	3	0,8	3,7	0,04	0,9	0,20 / 0,28
" 10	6	0,8	2,9	0,06	1,9	0,27 / 0,44
<u>0,3 % Phenth.</u>						
Anl. 5 Nr. 3	2	0,8	2,8	0,05	2,1	0,17 / 0,33
" 10	7	0,9	3,-	0,05	2,9	0,24 / 0,55

Herrn Dr. G o e t h e

Betrifft: Bestimmung des Ölgehaltes im Schmierölvorlauf.
Ihr Schreiben vom 2.4.41

Aufgrund der von Ihnen angegebenen Vorschrift haben wir 500 cm³ des Probevorlaufs in 1 Liter-Claisenkolben destilliert. Kolben und Hals waren sorgfältig isoliert. Ausser den vom Betrieb angegebenen Bedingungen scheint es uns für den Ausfall des Ergebnisses wesentlich zu sein, dass auch die Destillationszeit angegeben wird. Wir haben deswegen 500 cm³ Vorlauf einmal mit normaler Destillationsgeschwindigkeit in 75 Minuten, das andere Mal mit erhöhter Geschwindigkeit = 35 Minuten bis 180° D. destilliert und erhielten:

- 1.) bei normaler Destillationsgeschwindigkeit 44,7 Gew.% Ölrückstand
- 2.) bei raschem Destillieren 50,1 Gew.% Ölrückstand.

Herrn Dr. H. G. e m a n n

Betrifft: Öle K 1872 und K 1873

Anbei erhalten Sie die Analysenzahlen der für Strassenversuche vorgesehenen Öle K 1872 und K 1873.

	K 1872	K 1873
d ₂₀	0,851	0,853
v ₅₀	8,2°	11,6°
v ₁₀₀	2,13°	2,51°
VPH	1,47	1,52
V Index	123	119
Stockpkt.	-35°	-35°
Flammpkt.	245°	286°
NZ	0,02	0,02
VZ	0,13	0,04
Conradson	0,09 %	0,13 %
Asche	0,004 %	0,006 %
Jodzahl	9	7
Benzin-Unlösl.	0,02 %	0,03 %
Benzol-Unlösl.	0,— %	0,— %
Hartasphalt	0,02 %	0,03 %
Harzasphalt	2,16 %	2,37 %
Verdampfbarkeit	6,6 %	1,6 %

Alterung 6 Std. 160°

O ₂ aufgenommen	0,2 %	0,3 %
+ v ₅₀	1 %	3 %
NZ	0,15	0,10
VZ	0,8	0,5
+ DK	0,04	± 0,—
H ₂ O	1,4 cm ³	0,5 cm ³
Conradson vorher/nachher	0,11 / 0,15 cm ³	0,12 / 0,18 cm ³

26. März 1941

Abt. HL - Cl./Fk.

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l

Verwendung von Krackbenzin aus Kaltpressöl zur Herstellung von Flugöl. Variieren der Synthesedauer und der Benzin-Siedelage.

Die nachfolgenden Versuche beziehen sich auf Flugöle von niederer Polhöhe, die durch eine normale Chargensynthese hergestellt waren. Ein Zusatz von Inhibitoren oder eine Nachbehandlung mit $AlCl_3$ erfolgten nicht.

Gemäss unserem Bericht vom 30. Mai 1940 stellten wir fest dass sich Flugöle von VPH = 1,60 aus normalem Krackbenzin nur dann durch Polymerisation gewinnen lassen, wenn man von den über 175° siedenden Benzinanteilen ausgeht. Diese Polhöhe kann jedoch mit dem gesamten, nicht fraktionierten Benzin erreicht werden, wenn man gekracktes Kaltpressöl der Synthese unterwirft. Die VPH lässt sich noch weiter, bis 1,52, senken, wenn die bis 150° siedenden Anteile dieses Krackbensins durch Destillation entfernt werden. -

Die vorliegenden Versuche beschäftigen sich ebenfalls mit der Verarbeitung von Krackbenzin aus Kaltpressöl. Sie beantworten 2 Fragen:

- 1.) Welchen Einfluss hat eine kurze (6 Std.) bzw. lange (20 Std.) Synthesedauer auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Flugöles?
- 2.) Wie wirkt sich die Verschiebung der unteren Siedegrenze des Benzins auf die Viskositätspolhöhe aus? (Nachprüfung des Berichtes vom 30. Mai 1940).

Das den Versuchen dienende Krackbenzin ähnelt weitgehend dem im Mai 1940 verwandten Kohlenwasserstoffgemisch;

KZ = 181, es sieden 95 % bis 287° (Anl.1). Die durch exakte Feindestillation erhaltenen Fraktionen wurden einzeln nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Hierbei liegt die Dielektrizitätskonstante (DK) verhältnismässig hoch, bedingt durch den Gehalt des Benzins an Säuren, Estern und Aldehyden. Wir werden auf den Einfluss dieser Beimengen auf die η -Konstanten in einem vor dem Abschluss stehenden Bericht über die Synthese einzelner Kohlenwasserstoffe C_6 bis C_{14} noch näher eingehen.

I. Einfluss der Synthesedauer (Anl.2).

Wir wissen aus zahlreichen Laboratoriumsversuchen mit einem Benzineinsatz von etwa 1 kg, dass im offenen Glasgefäss mit den gegebenen Rührvorrichtungen bei 95°C die Polymerisation der eingesetzten Olefine nach 11 Stunden bestimmt zum Abschluss gekommen ist. Im Restbenzin sind dann nur noch geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Wie wirkt sich nun die Verkürzung der Synthesedauer auf 6 Std. bzw. ihre Verlängerung auf 20 Std. aus? Es wäre denkbar, dass im ersten Fall die Ausbeute an n-Öl zurückgeht oder ein instabileres Polymerisat entsteht bzw. bei der Verlängerung der Wechselwirkung zwischen den viscosen Kohlenwasserstoffen und dem Katalysator auf die dreifache Zeitspanne Ausbeute oder Eigenschaften des Öles beeinflusst würden. Das Ergebnis des Vergleiches ist aus Anlage 2 ersichtlich. Um dieses Ergebnis zu sichern, wurden in beiden Fällen 4 Synthesedurchgeführt, unter wiederholter Benutzung des jeweils anfallenden, artgleichen Kontaktöles.

Überraschenderweise ergibt sich nun für 6 Std. und 20 Std. das unverändert gleiche Zahlenbild. Unter den gewählten

ten

Bedingungen genügen auch 6 Std. zur weitgehendem Umsetzung der ungesättigten Anteile im Benzin. Wie Anl. 2 Fortsetzung zeigt, ist die Konzentration der Olefine im Restbenzin nach 6 Std. im Mittel auf 4,8 %, nach 20 Std. auf 4,3 % gesunken. Auch die Ausbeute ist dieselbe:

nach 6 Std. = 51,1 % bei $V_{50} = 16,6^{\circ}\text{E}$

" 20 " = 49,5 % " " = 17,4^{\circ}\text{E}

Eine derartige Schwankung von Ausbeute und Viscosität ist durchaus zulässig, da bei der Vakuumdestillation der absolute Druck in gewissen Grenzen schwankt. - Desgleichen zeigen Flammpunkt, Jodzahl und Polhöhe im Mittel die gleichen Beträge. Dasselbe gilt für die Sauerstoffstabilität der beiden Öltypen. Altert man das Gemisch aus 3 gleichlangen Synthesen durch Behandlung mit Sauerstoff bei 160° , so sind die Analysenzahlen für das gealterte 20 Std.-Öl meist wohl etwas niedriger. Aber die Differenz ist zu gering, als dass man von einer Stabilisierung des Öles durch längere Behandlung mit AlCl_3 -Molverbindungen sprechen könnte.

Die irreversibel ablaufenden Vorgänge bei der Ölbildung sind also im vorliegenden Fall nach 6 Std. als beendet anzusehen. Wenn auch das Kontaktöl durch Zugabe von AlCl_3 wieder belebt werden kann und der Durchführung einer neuen Synthese dienen kann, so hat es als Folge der in der Kohlenwasserstoff- und Katalysatorschicht eingetretenen Veränderungen nicht mehr die Kraft, im Öl beispielsweise die Jodzahl oder die Viscosität zu erniedrigen.

II. Einfluss der Benzin-Siedelage (Anl. 3)

Ergab so das undestillierte aus Kaltpressöl hergestellte Krackbenzin bereits ein Viscositätspolhöhe von 1,58, so kann dieser Wert noch weiter verbessert werden, wenn man

Die niedrigsiedenden Anteile des Krackbensins mehr und mehr entfernt und so den Siedebeginn bis 185°C hebt.

Verglichen mit einer ähnlichen Reihe, von der wir am 30.5.40 Knl.2 berichteten, erhielten wir:

<u>Bericht 30.5.40.</u>	<u>vorliegender Bericht</u>
undestilliert VPH = 1,60	undestilliert VPH = 1,58
Bz. ab 70° = 1,58	Bz. ab 100° = 1,53
" 100° = 1,58	" 120° = 1,52
" 150° = 1,52	" 185° = 1,48

Mit Ansteigen der mittleren Siedelage geht lt. Al.3 der Olefingehalt und damit die höchstmögliche Ausbeute an n-Öl zurück. In beiden obigen Reihen liegen die Stockpunkte zwischen -41 und -45°C.

Anlagen.

Krackbenzin aus Kaltpressöl

Kesselwagen 512177 v.18.Nov.1940

Einsatz für Krackung: ab 300°. Es siedeten 4 % bis 320°, 10 % bis 340°, 20 % bis 360°, $d_{15}^t = 0,835$.

$d_{20} = 0,744$
Olefine = 70 %
Jodzahl = 130
 $n_D^{20} = 1,4220$
KZ = 181°

95 % siedeten bis 287°.

Feindestillation

Siedefraktion	Gew. %	d_{20}	n_D^{20}	Jodzahl	Olefine %	DK
Tiefkondensat	12,-	-	-	-	-	-
30 - 37°	0,4	0,653	1,3803	-	-	-
37 - 50	1,1	0,662	1,3841	280	77	1,99
50 - 71	8,1	0,677	1,3896	261	77	2,03
71 - 101	7,7	0,717	1,4077	218	75	2,08
101 - 130	8,7	0,733	1,4162	190	73	2,10
130 - 151	7,-	0,745	1,4222	173	73	2,12
151 - 175	9,2	0,754	1,4262	153	72	2,11
175 - 200	9,-	0,763	1,4305	134	71	2,12
200 - 220	7,7	0,772	1,4348	112	67	2,13
220 - 248	7,8	0,778	1,4378	100	67	2,13
248 - 270	10,4	0,784	1,4408	86	64	2,14
270 - 284	2,6	0,790	1,4428	74	58	2,17
Rstd. 284°	8,3	0,810	1,4478	65	-	2,28

Ölsynthesen von 6 bzw. 20 Std. Dauer unter mehrfacher

Benutzung des Kontaktöles.

Krackbenzin 7. 512 177 v. Nov. 40.

Das undestillierte Krackbenzin wurde 1) 6 Std. 2) 20 Std.
lang bei 95° polymerisiert.

1) 6 Stunden-Synthesen					2988
	7	10	12	14	
AlCl ₃	2,5 %	2,5 %	2,5 %	2,5 %	
Ktölzusatz	7. 512177	2988/7	2988/10	2988/12	
erhitzen	6 Std. 95°	6 Std. 95°	6 Std. 95°	6 Std. 95°	
Restolefine	3 %	5 %	5 %	6 %	
Rstdsöl 280° D.	50,7 %	56,1 %	50,7 %	46,8 %	
" V ₅₀	16,-	16,1	16,45	17,7	
" Flpkt.	307°	308°	309°	310°	
" VPH	1,60	1,58	1,58	1,57	

2) 20 Stunden-Synthesen					2988
	8	9	11	13	
AlCl ₃	2,5 %	2,5 %	2,5 %	2,5 %	
Ktölzusatz	2988/7	2988/8	2988/9	2988/11	
erhitzen	20 Std. 95°	20 Std. 95°	20 Std. 95°	20 Std. 95°	
Restolefine	3 %	6 %	4 %	4 %	
Rstdsöl 280°	48,6%	54,8 %	45,5 %	49,2 %	
" V ₅₀	18,2	15,4	19,6	16,2	
" Flpkt.	314°	297°	318°	300°	
" VPH	1,59	1,56	1,58	1,57	

Ölsynthesen von 6 bzw. 20 Stunden Dauer unter mehrfacher
Benutzung des Kontaktöles.

Berechnet man aus den 6 Std. Synthesen Nr. 7, 10, 12, 14 bzw. aus den 20 Std. Synthesen 8, 9, 11, 13 die Mittelwerte, so ergibt sich:

	6 Std.				20 Std.			
	Ø 7, 10, 12, 14				Ø 8, 9, 11, 13			
Restolefine	4,8 ‰				4,3 ‰			
Rstöl 280°	51,1 ‰				49,5 ‰			
" V ₅₀	16,6°B				17,4°E			
" Flpkt.	309°				308°			
" Jodzahl	40				38,5			
" VPH	1,58				1,58			

*

	6 Std.			20 Std.		
	10 + 12 + 14			9 + 11 + 13		
O ₂ aufgenommen	12,8 ‰			11,2 ‰		
+ V ₅₀	104 ‰			102 ‰		
NZ	14,6			12,8		
VZ	44,8			35,2		
+ DK	0,56			0,44		
Wasser abgeschieden	10,4 cm ³			11,1 cm ³		
Öl	2,1 "			2,- "		

* Die Öle 10, 12, 14 sowie die Nr. 9, 11, 13 wurden im Verhältnis 1:1:1 gemischt und 6 Std. bei 160° gealtert.

Synthesen aus verschiedenen Fraktionen

Krackbensin November 1940.

Es wurden variierte Anteile des Krackbensins abdestilliert.
Kein Kontaktölsatz.

3033

	6 undestill.	7 über 100°	8 über 120°	9 über 185°
Einsatz Benzinfr.	1200 g=100 %	1200g= 100 %	1200g =100%	1200 g=100%
" Olefine	74 %	71 %	71 %	67 %
AlCl ₃ erhitzen	5 % = 60 g 11 Std. 95°	5 % = 60 g 8 Std. 95°	5 % = 60 g 8 Std. 95°	5 % = 60g 8 Std. 95°
Ktölbildung	19,2 %	24,7 %	27,5 %	19,6 %
Restolefine	3 %	4 %	-	3 %
Ratdsöl 250°(D)	49,3 %	46,3 %	46,1 %	44,9%
" d ₂₀	0,858	0,860	0,863	0,862
" V ₅₀	19,5°	18,2°	27,5°	26,2°
" Flpkt.	274°	286°	314°	317°
" Stockpkt.	-44°	-44°	-43°	-42°
" VP Höhe	1,58	1,53	1,52	1,48

21.3.41

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n

Herstellung eines dünnen Öldestillates $V_{20} = 1,7$ von
einem Stockpunkt unter -60°C .

(Vgl. Aktennotiz Dr. Hagemann über eine Besprechung mit
HLM, abgefasst 6. August 1940.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der von
Herrn Dr. Hagemann gestellten Aufgabe, ein dünnes Öldestillat
von besonderen Eigenschaften herzustellen. Der betreffende
Pressus in dem obigen Schreiben lautet:

" Für die Fettherstellung wird ein leichtes Spindelöl
benötigt von

$1,7^{\circ}\text{E}$ bei $+20^{\circ}\text{C}$.

Dieses Öl muss einen Flammpunkt von über 110°C haben und
einen Stockpunkt von unter -60°C , d.h. es muss bei dieser
Temperatur noch nach 1 Stunde fließen. "

1.) Abtrennen des Destillates aus der Betriebsproduktion.

Zunächst versuchten wir, das gesuchte Destillat aus
einem Spindelöl des Ölbetriebes RB abzutrennen. Der bei
3 mm Hg zwischen 160 und 175° anfallende Siedestreifen hatte
wohl bei $V_{20} = 1,72^{\circ}\text{E}$ den oben geforderten Flammpunkt
(147°C); indes lag der Stockpunkt viel zu hoch = -16° . Das
aus dem Betrieb stammende, in grossen Mengen zur Verfügung
stehende Material war also nicht verwendbar (Vers.Nr. 2997).

Ebensowenig liessen sich übrigens, wie wir am 11.9.40 berichteten, die niedrigviscosen Halbfabrikate des Betriebes für die Gewinnung eines Öles von $V_{50} = 1,7$ und Stockpunkt -65°C verwerten. Es musste daher versucht werden, das gewünschte Destillat durch Synthese im Laboratoriumsmaßstab darzustellen.

2.) Synthese mittels AlCl_3 (Anl. 1)

Die im allgemeinen mit etwa 2 kg Einsatz durchgeführten Synthesen - etwa 20 Stück -, sind aus Anlage 1 ersichtlich. Um von vornherein ein möglichst niedrigviscoses Polymerisat zu erhalten, wurde Kontaktöl in Mischung mit 2,5 % AlCl_3 vorgelegt und das Benzin bei hoher Temperatur $- 95^{\circ}\text{C}$ - allmählich zugegeben. Mit der Breite des abgetrennten Siedestreifens von der mittleren Viscosität $V_{20} = 1,7$ nimmt zwar die Ausbeute zu, aber der Flammpunkt ab. Einem Flammpunkt von 110°C entsprach die optimale Siedebreite $120 - 160^{\circ}$, gemessen im Dampf bei 3 - 4 mm Hg. Trotz dieser Massnahmen fielen von dem gesuchten Destillat bei Einsatz des Benzinanteils $100 - 160^{\circ}$ nur etwa 2 %, bei Verarbeitung eines Krackbenzins $0 - 160^{\circ}$ oder $0 - 200^{\circ}$ nur 3 - 4 % an.

Die Ausbeute des 1,7er Öles konnte durch Steigerung der Polymerisierungstemperatur auf $120 - 130^{\circ}$ (Vers.Nr. 2996 /5) auf 8,1 % erhöht werden. Die Lieferung eines derartigen Produktes hat also eine specielle Durchführungsform der Betriebssynthese zur Voraussetzung, die nicht mit unserem sonstigen Produktionsprogramm in Einklang steht.

Das so erhaltene Öldestillat entspricht an sich den eingangs erwähnten Anforderungen. Im Durchschnitt fanden wir:

d_{20}	= 0,815
V_{20}	= 1,72
Flpkt.	= 110°
Stpkt.	= -71° *1 bleibt bei -60° 1 Std. flüssig
Jodzahl	= 45
NZ	= 0,06
VZ	= 0,06

2 Ltr. dieses Produktes stehen z.Zt. zur Verfügung.

~~3.) Synthese mit anderen Katalysatoren (Anl.2)~~

Wenn auch eine systematische Klärung dieser Frage noch nicht angefasst werden konnte, so wurde doch ein Orientierungsversuch gemacht, das Destillat aus einer Synthese mit wasserfreiem Eisenchlorid bzw. Wismutchlorid zu erhalten (Vers. 3017 Anl.2). Es entstand wohl unter den gewählten Polymerisationsbedingungen - 5 % Katalysator, 10 Std. 95° etwas Öl, aber die Polhöhe lag über 2,3, und der Anfall an 1,7er Destillat betrug auch nur 2,1 % bzw. 3,7 %.

Zusammenfassung

Das gewünschte Destillat lässt sich aus den Betriebsprodukten z.Zt. nicht herstellen, da der Stockpunkt durch Paraffin gedrückt wird. Im Laboratorium gelingt wohl seine Darstellung aus normalem Crackbenzin, wenn auch ein geringer

Ansbeute - 2 bis 4 % bezogen auf das zur Synthese eingesetzte Krackbenzin. Durch Steigerung der Synthesetemperatur auf 120 - 130° sind 8 % erreichbar.

Anlagen.

Herstellung eines Oldestillates $V_{20} = 1,7^{\circ}E_1$
Flammpunkt $\approx 110^{\circ}$, Stockpkt. $= -60^{\circ}$

Ausgangsmaterial: Crackbenzin aus Gasöl Fass 91.

Synthese: Vom Benzineinsatz etwa 10 % zusammen mit Kontaktöl und $AlCl_3$ vorlegen, 90 % Benzin in 2 Std. heiss zulaufen lassen; Gesamtsynthesedauer 10 Stunden.

	2996				
	1	2	3	4	5
	Benzin	Benzin	Benzin	Benzin	Benzin
	100 - 160°	100-160°	0-160°	0-200°	0-200°
vorgelegt $AlCl_3$	4 %	2,5 %	2,5 %	2,5 %	2,5 %
" Kont.öl	-	ja	ja	ja	ja
Temperatur	95°	95°	95°	95°	120 - 130
Gesamtbenzineinsatz	1 kg	6 kg	19,36 kg	6,85 kg	8 kg
nach Entchlorung					
atmosph. Destillation	160°	160°	160°	200°	200°
bis °C (D.)					
Rstd. für Vak.	75,3%	82,5 %	78,3 %	72,7 %	71,6 %
<u>Vakuumdestillation</u>					
Destillat bis 120°	8,- %	6,3 %	4,7 %	8,1 %	11,3 %
" 120 - 160°	2,3 %	2,5 %	3,4 %	4,2 %	8,1 %
Rstdsöl 160°	64,9 %	73,6 %	70,1 %	60,3 %	52,1 %
Verlust	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %

Synthese mit Fe Cl₃ bzw. Bi Cl₃ als Katalysator

Ausgangsmaterial: Krackbenzin aus Gasöl P 91, Anteil bis 200°

	3017	
	1	2
	Fe Cl ₃	Bi Cl ₃
Einsatz Benzin bis 200°	1000 g	1000 g
Katalysator	5 % Fe Cl ₃	5 % Bi Cl ₃
erhitzen	10 Std. 95°	10 Std. 95°
Rückstd. aus atmosph.		
Destillation	14,8 %	19,3 %
<u>Vakuumdestillation</u>		
Destillat bis 150° D.	7,2 %	11,8 %
" " V ₂₀	1,07°	1,05°
Destillat 150 - 200° D.	2,1 %	3,7 %
" " V ₂₀	1,51°	1,56
Rstdsöl 200°	5,5 %	3,8 %
" V ₅₀	20,5°	12,5°
" VPH	2,33°	2,68°

7. Februar 1942

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l
Dr. V e i d e

Betrifft: Analytische Daten zum Schmierölvorlauf.

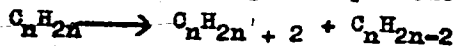
Bei der technischen Verarbeitung der sogenannten "oberen Schicht" mittels Destillation liegt zwischen dem die Restbensine enthaltenden atmosphärischen Destillat einerseits und den 10°E-Rückstandsölen andererseits der "Schmierölvorlauf". Dieser enthält die niedrigviscosen Destillate aus der Lurganlage und dient zur Herstellung von Spindelöl bzw. von Sonderdieselkraftstoff II.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein solcher aus dem Ölbetrieb stammender Vorlauf durch Destillation in zahlreiche Fraktionen aufgeteilt und alsdann nach verschiedenen Richtungen hin analytisch untersucht. Es handelt sich also um eine Einzelprobe aus der Fabrikation, nicht um einen Durchschnitt aus einer längeren Betriebsperiode. Diese Arbeit schliesst sich ergänzend an die Angaben an, die wir in unserem Bericht vom 2.4.40 auf der Anlage 1 machten.

Der systematischen Auswertung der analytischen Daten stehen gewisse Schwierigkeiten entgegen, vornehmlich, wenn sie zur Aufklärung struktureller Zusammenhänge dienen sollen. Teilt man ein solches, aus zahlreichen Körpern bestehendes Gemisch wie den Schmierölvorlauf in noch so schmale Siedestreifen, so gelingt es, schon aus theoretischen Gründen, nicht einzelne Stoffe zu isolieren, vielmehr steigt die Siedetemperatur ohne Haltepunkte stetig an.

Dazu kommt, dass der Mechanismus der Ölbildung aus Olefinen und ebenso die Konstitution der Schmierölstruktur trotz wertvoller Einzelstudien von Spilker, Mikeška u.A.

noch nicht genügend geklärt ist (vgl. Zorn, Z.f. angew. Chemie 1937, 791). Das bei der Polymerisation der Benzine verwandte $AlCl_3$ wirkt gleichzeitig auch isomerisierend, dehydrierend, aufspaltend, sodass die für die Ölsynthese eingesetzten gesättigten und ungesättigten Ausgangsstoffe mannigfache Veränderungen und Umlagerungen ^{erfahren} (vgl. Kränzlein, $AlCl_3$ in der organischen Chemie, 3. Aufl. 1939, 195.). So z.B. lassen sich nach eigenen Beobachtungen die olefinischen Bestandteile des Öls bei einer normalen Synthese anfallenden Restbenzine nur in auffallend geringem Umfang nachträglich zu Schmieröl polymerisieren. Als Beispiel für eine Aufspaltung sei darauf hingewiesen, dass eine schmal geschnittene vorwiegend C_9 enthaltende Fraktion nach der Synthese ein Restbenzin lieferte, das merklich tiefer siedende Anteile enthält (Vers. 3008_). Nach Ipatieff können polymere Olefine durch Disproportionierung des Wasserstoffs in ein Gemisch von Paraffinen und ungesättigten Naphthenen gespalten werden:



polymeres Olefin Paraffin Cycloolefin

Die Übersicht über die eingesetzten bzw. erhaltenen Verbindungen und ihre Rückführung auf bestimmte Körperklassen wird dadurch erschwert, dass das synthetische Benzin neben gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch O_2 -haltige Verbindungen, wie Säuren und Ester, erkennbar an NZ und VZ, ferner Aldehyde enthält, die mit in Reaktion treten können und die analytischen Werte der Ölsynthese-Produkte beeinflussen.

1. Aufteilung (Anl. I)

4,2 kg Vorlauf wurden bei 2 mm Hg in einem Olaisenkolben langsam und gleichmäßig abdestilliert. Die Abtrennung erfolgte jeweils nach einer Steigerung der Temperatur

um 5° C, gemessen in der siedenden Flüssigkeit. Hierbei stieg die Temperatur in der Dampfphase um geringere Beträge, sodass die höheren Fraktionen verhältnismässig kleiner ausfielen. Die grundsätzliche Auswertung wird jedoch durch diese Arbeitsweise nicht entscheidend berührt. Gemessen wurden bei den Destillatstreifen ausser V₅₀ und Polhöhe die

Molekulargewichte	(Anl.1)
Dichten bei 20° (d ₂₀)	(Kurve Anl.2)
Flammpunkte im offenen Apparat	(Kurve Anl.3)
Jodzahlen	(Kurve Anl.4)
Stockpunkte	(Kurve Anl.5)
Dielektrizitätskonstanten	(Kurve Anl.6)
Brechungsindices	(Kurve Anl.7)
Anilinpunkte	(Kurve Anl.8)

Alle ermittelten Werte sind in der Anlage 1 tabellarisch aufgeführt. Auf der Abscisse der Kurven sind die für 760 mm Hg-Druck berechneten Siedetemperaturen aufgetragen, desgleichen die Viscositäten (V₅₀ = 1,01 bis 2,28) der betreffenden Fraktion angedeutet.

2. Molekulargewichte (Anl.1)

In der Folge der Destillationsstreifen nimmt das mittlere Molekulargewicht wie erwartet laufend zu. Aus den Werten errechnen sich etwa folgende Kohlenstoffzahlen:

<u>Nr. der Fraktion</u>	<u>Mol. Gew.</u>	<u>C-Zahl</u>
2	159	C ₁₁
4	175	C ₁₂
7	182	C ₁₃
10	208	C ₁₅
15	224	C ₁₆
16	243	C ₁₇
19	269	C ₁₉
22	331	C ₂₄
24	343	C ₂₅
26	391	C ₂₈

Wasserstoffbestimmungen durch Verbrennung wurden bisher bei den einzelnen Siedestreifen des Vorlaufs nicht durchgeführt, Es lässt sich also über den Wert x in der Formel $C_n H_{2n} + x$ bei den vorliegenden Kohlenwasserstoffen nichts sagen. Bestimmt ist dieser Wert bei den höher viscosen Ölfractionen nach der Literatur und eigenen Analysen negativ. Olefine $C_n H_{2n}$ haben auf 100 Gew. Teile C 16,7 Teile H_2 . Wir fanden bei 3 Destillaten (Versuch 2763) 15,8 16,0 und 16,2. Kissling weist in diesem Zusammenhang darauf hin (Technologie des Erdöls S 19), dass die sythetischen Schmieröle ausnahmslos einen geringeren H_2 Gehalt besitzen, als die Formel für Monoolefine $C_n H_{2n}$ verlangt; schon deshalb seien ~~sie nicht als unmittelbare, primäre Polymerisationsprodukte der Benzinolefine anzusehen.~~ - Allerdings hat eine erfolgreiche Auswertung die ~~exakteste~~ ^{sten-} Durchführung der Verbesserung zur Voraussetzung.

3. Dichten (Anl. 2)

Nach Kadmer (Schmierstoffe und Maschinenschmierung 1940, S 35) gibt die Dichte von Ölen für die Kenntnis ihrer Gefügebildung ein wesentliches Kennzeichen ab. Was Mineral-

Öle betrifft, haben paraffinbasierte Typen eine Dichte (d_{20}) von 0,860 - 0,885; gemischtbasierte von 0,885 - 0,920, naphthenische 0,920 - 0,960. Eine analoge Betrachtung gilt auch für die synthetischen Öle, wenn auch die Zahlenwerte der künstlichen Produkte etwas anders liegen. Bei den gemeinsam nimmt d_{20} mit der Zähflüssigkeit bekanntlich zu.

Betrachtet man nun den Anstieg der Dichte (Anl.2) im Schmierölvorlauf, so ergibt sich die überaus interessante Feststellung, dass sich diese Werte immer mehr von denen der Olefine und Paraffinkohlenwasserstoffe entfernen. Die ermittelte Dichtekurve verläuft viel steiler und erreicht bei $V_{50} = 1,6$ das Gebiet der cyclischen Monolefine.

Übrigens treten bei dem höchsten Drittel auffallende Schwankungen auf, die den stetigen Anstieg unterbrechen und sich an gleicher Stelle bei den Stockpunkten wiederholen.

Aus den ermittelten Zahlen folgern wir, dass die niedrigsiedenden Anteile des Vorlaufs aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, mit steigender Siedelage aber der naphthenische Anteil zunimmt.

4. Flammpunkte (Anl.5)

^{erwartet}
Wie ermittelt, bilden die im offenen Tiegel ermittelten Werte eine allmählich ansteigende Kurve. Wenn sie Unregelmäßigkeiten enthält, so liegt dies an der Schwankungsbreite des Analysenwertes bei einmaliger Bestimmung.

Bekanntlich liegt der Flammpunkt eines Destillates von bestimmter Viscosität umso höher, je schmaler und schärfer die Fraktion geschnitten wurde. Zum Beispiel hat die Fraktion $V_{50} = 1,95$ hier einen Flammpunkt von 200°C . An dieser Wert auch in der Lurgiapparatur des Betriebes erreicht wird,

kann von einer aussergewöhnlichen Trennschärfe nicht die Rede sein.

Die Frage, ob auch der Flammpunkt zur Klärung der Struktur herangezogen werden kann, möchten wir hier offen lassen. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass mineralische asphaltbasierte Typen, also solche, in denen naphthenische oder aromatische Ringe vorherrschen, einen verhältnismässig niederen Flammpunkt besitzen - höchstens 225° bei hoher V_{50} , während paraffinbasierte Öle schon mit den leichtflüssigsten Sorten 200° wesentlich überschreiten, was damit zusammenhängt, dass bei paraffinbasierten Ölen das Molekulargewicht bei gleicher Viscosität wesentlich höher liegt als bei naphthenischen. Es fehlt uns jedoch jegliches Zahlenmaterial über Flammpunkte der Kohlenwasserstoffe, die nach dem Molekulargewicht für den Vorlauf in Frage kommen. Was die höher molekulare eigentliche Schmierölsubstanz betrifft, so begegnet man allerdings in der Literatur der Auffassung, dass die wahrscheinlich isoparaffinischer Natur sei (vgl. z.B. Zorn, Zeitschr. f. angew. Ch. 1937, 794).

5. Jodzahlen (Anl.4)

Wie die Kurve zeigt, hat die Jodzahl im Siedebereich des Schmierölvorlaufs, also von 200 bis 375°C bei Atmosphärendruck, eine steigende Tendenz: Sie nimmt von 14 bis 67 zu! Betrachtet man die Werte für die Jodzahl im anschliessenden Bereich höherer Siedelage bzw. grösserer Zähflüssigkeit, so schwankt sie in weiten Grenzen zwischen 60 und 100 , bezogen auf ein Motorenrückstandsöl von $V_{50} = 8$ bis 10°E . Wo bei weiterer Aufteilung in schmale Destillationen

streifen das Maximum der Jodzahl liegt, ist z. Zt. noch nicht bekannt. Dieser Wert sinkt dann in den hochviscosen Brightstocks wieder stark ab. (Eine Zunahme der Jodzahl bei steigender Siedelage hat auch Koch in synthetischen Öldestillaten festgestellt, Brennstoffchemie 1937, 125). Jedenfalls ist das synthetische Öl, so wie es unter den derzeitigen Bedingungen der Polymerisation von uns gewonnen wird, durch eine hohe Jodzahl charakterisiert, die höher liegt als bei den Mineralölen. Der Schmierölvorlauf, als niedrigst-siedender Anteil der Polymerisate, bildet den Übergang zwischen dem praktisch gesättigten Restbenzin aliphatischer Natur und den zähflüssigen Ölbestandteilen ungesättigter Art. Die ersten Anteile sind grösstenteils Paraffinkohlenwasserstoffe, d.h. entweder unveränderte Bestandteile des eingesetzten Crackbenzins oder nachträglich bei der Umsetzung mit $AlCl_3$ gebildete Reaktionsprodukte. Die höchst-siedenden Anteile des Vorlaufs dagegen sind ungesättigter, olefinischer Natur, wobei die Dichte (Abschnitt 2) auf die Möglichkeit von dem Vorhandensein naphthenischer Ringe hinweist. Nach einem Referat in der Brennstoffchemie 1938, 327 wurden zwei synthetische Öle in dieser Hinsicht untersucht. Es wurde gefunden:

	<u>Öl 1</u>	<u>Öl 2</u>
Molekulargewicht	457	774
Zahl der C-Atome	32,6	55,3
davon in Ringform	6,8	9,2
Anzahl Ringe	1,2	1,8

Allerdings handelt es sich um Kohlenwasserstoffkomplexe, deren Molekulargewicht erheblich höher liegt als im Vorlauf.

6. Stockpunkte (Anl. 5)

Interessant in der Beziehung zwischen Stockpunkt und Siedelage ist unsere Feststellung, dass, beginnend mit -68°C die Stockpunkte in den schmalen Fraktionen des Vorlaufes bogenförmig bis auf $-11,5^{\circ}\text{C}$ ansteigen, um dann wieder bis -46°C zu fallen. Es liegt also bei dieser Betriebsprobe in der Fraktion 290 bis $298^{\circ}\sqrt{50} = 1,23^{\circ}\text{E}$ ein ausgesprochenes Maximum.

Im Bereich des absteigenden Kurvenanteiles ist bei verschiedenen Fraktionen, wenn man sie zwecks Feststellung des Stockpunktes abkühlt, eine vorseitige Trübung zu beobachten. Diese ist charakteristisch für die Anwesenheit kleiner Mengen festen Paraffins, das in der Betriebsapparatur durch Destillation in den Vorlauf eingeschleppt wurde.

Im Gebiet des 2°E -Mies pendeln die Werte ähnlich wie bei der Dichte.

Was die ersten, überaus niedrigen Stockpunktwerte betrifft, so können hier reine Homologen der n-Paraffinreihe nicht in Frage kommen, da die dem ermittelten Molekulargewicht entsprechenden Kohlenwasserstoffe einen wesentlich höheren Erstarrungspunkt besitzen. Dieser liegt nämlich z.B. für n-Dodecan bei $-9,7^{\circ}$, für n-Tridecan bei $-6,2^{\circ}\text{C}$. Trägt man auf das Blatt 5 die Stockpunkte dieser geradkettigen n-Paraffine C_{11} bis C_{17} als rote Linie auf, so läuft diese im allgemeinen parallel mit den im Vorlauf ermittelten Stockpunkten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Isomere der obigen Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette, also um Isoparaffine, bei denen tiefe Stockpunkte durchaus möglich sind. Denn schon eine Methylgruppe kann, wenn sie als verzweigte Kette auftritt, den Stockpunkt ganz erheblich senken. So gibt es in der C_{11} -Gruppe ein 4-Methyldecan mit dem Stockpunkt $-92,9^{\circ}$ und bei C_{14} ein 4,5-Dipropyl-octan mit -80° . Die Literaturangaben sind in dieser Richtung sehr lückenhaft. die Umbildung der geradkettigen Paraffin-

-9-

Kohlenwasserstoffe in solche mit verzweigter Kettvollständig sich nach Kränlein S 195 durch kombinierte Krackung und Alkylierung. Nach diesem Gedankengang beständen also die ersten niedrigsiedenden Anteile des Vorlaufes nicht aus primärem Restbenzin, sondern zum mindesten teilweise aus nachträglich bei der Umsetzung mit $AlCl_3$ gebildeten Isoparaffinen. Der absteigende Ast der Kurve würde also nach unserer Annahme aus ungesättigten, naphthenischen Körpern bestehen, die wiederum einen tiefen Stockpunkt - bis minus $45^{\circ}C$ - haben. Unter ihrem Einfluss erfährt die an sich weiter ansteigende Kurve der Paraffine und Isoparaffine eine Senkung. Der Kurvenablauf kann nur eine grundsätzliche Interpretation erfahren, denn gerade das Verhalten strukturell verschiedenartiger Kohlenwasserstoffgemische in der Kälte ist noch nicht genügend erforscht. Es sei an die Wirkung eines Stockpunkterniedrigers wie "Paraflow" erinnert.

7. Dielektrizitätskonstanten (Anl.6)

Der niedrigste Wert der Vorlauffractionen liegt bei 1,94 und erreicht in auffallend unregelmäßigem Anstieg der höchsten Fraktion 2,22. Die Größenordnung der DK-Werte überrascht nach den an sich spärlichen Angaben der Literatur nicht. (vgl. Kadmer Schmierstoffe S 92 und Bill Öl und Kohle 1935, 501). Es wird dort angegeben für Benzin 1,90 Leuchtöl 210 Spindelöl 2,28. Von Interesse sind auch folgende Daten über Paraffin-haltiges Eröl:

<u>Fraktion</u>	<u>% Naphthene</u>	<u>DK</u>
200-270	23	2,02
270-300	23	2,04
300-450	59	2,15
450-500	70	2,24

" Da in den ersten Fraktionen mehr Paraffine und in den höheren mehr Naphthene enthalten sind, steigt die DK stetig von etwa 2,0 bis 2,4 an." Bei den eigentlichen Schmierölen ist die Übereinstimmung zwischen mineralischen und synthetischen Produkten weitgehend; bei ersteren soll sie 2,17 bis 2,33 betragen, bei letzteren fanden wir in mehr als 50 Proben 2,16 bis 2,25. Literaturangaben, die der Klärung der Struktur dienen könnten, liegen nicht vor. Paraffine haben eine DK von 1,8 bis 2,1. Aromaten andererseits liegen über 2,25. Über höhermolekulare ungesättigte Naphthene fehlen jegliche Anhaltspunkte.

Die Bedeutung der roten Kurve ist aus Anl.7 zu ersehen.

8. Brechungsindices (Anl.7)

Der Wert der n_{D20} zeigt ebenfalls bei dem Vorlauf eine steigende Tendenz. Die ersten Werte liegen im Bereich der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, nehmen aber dann rascher zu und enden bei Brechungszahlen, die auch den cyclischen Monoclefinen eigen sind. Wir haben also hier einen ähnlichen Zusammenhang, wie wir ihn bei den Dichten (Anl.2) feststellten. Damit gewinnt unsere Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass sich in dem zwischen Benzin und Schmieröl eingeschalteten Vorlauf der Übergang von isoparaffinischen Stoffen zu naphthenischen vollzieht.

Zwischen dem Brechungsindex (n) und der Dielektrizitätskonstanten (DK) besteht insofern eine mathematische Beziehung, als nach Maxwell bei allen reinen Stoffen, deren DK unter 3 liegt,

$$DK = n^2$$

ist. Nach Bull sollen sich bei den Ölen aus der Grösse und Art der Abweichungen zwischen DK und n^2 "sichere Rückschlüsse auf den Gehalt an Aromaten und ungesättigten Verbindungen

siehen lassen." Über die Methode dieser Auswertung ist allerdings Näheres nicht gesagt. Setzt man die errechneten Quadrate der M_p 20 in die Anl. 6 ein, so erhält man die rote Kurve. Im niedrigsiedenden Teil des Vorlaufs liegen diese errechneten Zahlen über den ermittelten DK-Werten, bei den höchsten Fraktionen darunter. Vielleicht deutet dieser Wechsel auch auf den Übergang einer Stoffklasse in die andere.

9. Anilinpunkte (Anl. 8)

Es wurden gefunden:

<u>Fraktion:</u>	<u>Molek. Gewicht</u>	<u>Typ</u>	<u>Anilinpunkt</u>
2	159	C ₁₁	77,4
4	175	C ₁₂	81,3
7	182	C ₁₃	83,7
10	208	C ₁₅	85,9
13	224	C ₁₆	87,-
16	243	C ₁₇	88,5
19	269	C ₁₉	92,2
22	331	C ₂₄	96,3
24	343	C ₂₅	96,7
26	391	C ₂₈	100,3
Rstd.	511	-	121,-

Aus der Literatur (Evans IPT 1937, S 220 und Schaubild zur Watermanschen Ringanalyse) ergibt sich in Bezug auf die Anilinpunkte (AP) folgendes Bild: Die höchsten AP besitzen die Methanhomologen; wesentlich tiefer liegen diese Punkte bei den Naphthenen, wobei Doppelverbindungen den AP senken, längere Seitenketten ihn erhöhen. Trägt man nun in etwa diese verschiedenen, naturgemäss nur als Faustregel erfassten, Werte in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome auf (Anl. 8), so verschieben sich die AP für die

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Vorlaufractionen von den Paraffinen in das Gebiet der Naphthenringe enthaltenden Kohlenwasserstoffe.

Damit wird unsere Annahme, dass sich in den höheren Fractionen Kohlenwasserstoffe mit naphthenischer Ringbildung befinden, durch 3 Analysengrößen: Dichte, Brechungsindex und Anilinpunkt gestützt.

In der Voraussetzung, dass sich das Diagramm zur Ringanalyse nach Flugter, Waterman und van Westen auch auf synthetische Öle vom Mol.Gewicht 250 ab anwenden lässt, haben wir die Vorlaufraction Nr. 19 durchgerechnet und kommen auf einen Naphthengehalt von etwa 16 %.

Hermann Alton

Anlagen.

Vak. Destillation des unbehandelten Schmierölvorlaufes.

4200 g Vorlauf wurden unter Messung der Temperatur in der Flüssigkeit und in der Gasphase bei 5 mm Hg destilliert. Die Umrechnung auf Siedetemperaturen 760 mm Hg erfolgte nach einem amerikanischen Nomogramm.

Lfd. Nr.	t Flüss. 5 mm Hg.	t Gas 5 mm Hg.	ber. t Gas 760 mm Hg.	Gew. %	V_{5D}	VPH	Mol.-Gew.
1	bis 95°	bis 66°	bis 204	1,8	-	-	-
2	95 - 100	60 - 72	204 - 220	2,6	1,01	-	1,59
3	100 - 105	72 - 78	220 - 228	1,9	1,03	-	-
4	105 - 110	78 - 84	228 - 234	2,9	1,05	-	175
5	110 - 115	84 - 89	234 - 241	1,9	1,08	-	-
6	115 - 120	89 - 94	241 - 248	1,9	1,10	-	-
7	120 - 125	94 - 99	248 - 254	1,8	1,11	-	182
8	125 - 130	99 - 106	254 - 264	2,7	1,13	-	-
9	130 - 135	106 - 114	264 - 275	3,7	1,16	-	-
10	135 - 140	114 - 121	275 - 283	3,8	1,18	-	208
11	140 - 145	121 - 127	283 - 290	2,9	1,20	-	-
12	145 - 150	127 - 132	290 - 298	4,5	1,23	-	-
13	150 - 155	132 - 137	298 - 304	4,5	1,25	-	224
14	155 - 160	137 - 143	304 - 311	4,6	1,30	-	-
15	160 - 165	143 - 149	311 - 318	4,6	1,35	-	-
16	165 - 170	149 - 155	318 - 326	4,8	1,41	-	243
17	170 - 175	155 - 160	326 - 332	4,7	1,46	-	-
18	175 - 180	160 - 166	332 - 340	5,2	1,49	-	-
19	180 - 185	166 - 171	340 - 346	7,3	1,56	-	269
20	185 - 190	171 - 175	346 - 350	6,4	1,61	1,60	-
21	190 - 195	175 - 178	350 - 354	4,4	1,69	1,55	-
22	195 - 200	178 - 181	354 - 358	4,4	1,82	1,63	331
23	200 - 205	181 - 184	358 - 362	1,5	1,95	1,75	-
24	205 - 210	184 - 188	362 - 366	1,7	2,05	1,81	343
25	210 - 215	188 - 192	366 - 370	1,5	2,11	1,80	-
26	215 - 220	192 - 196	370 - 375	0,9	2,28	1,75	391
27	Rückstand	Rstd.	Rstd.	11,1	7,93	1,80	511
Durchschrift				100 %			

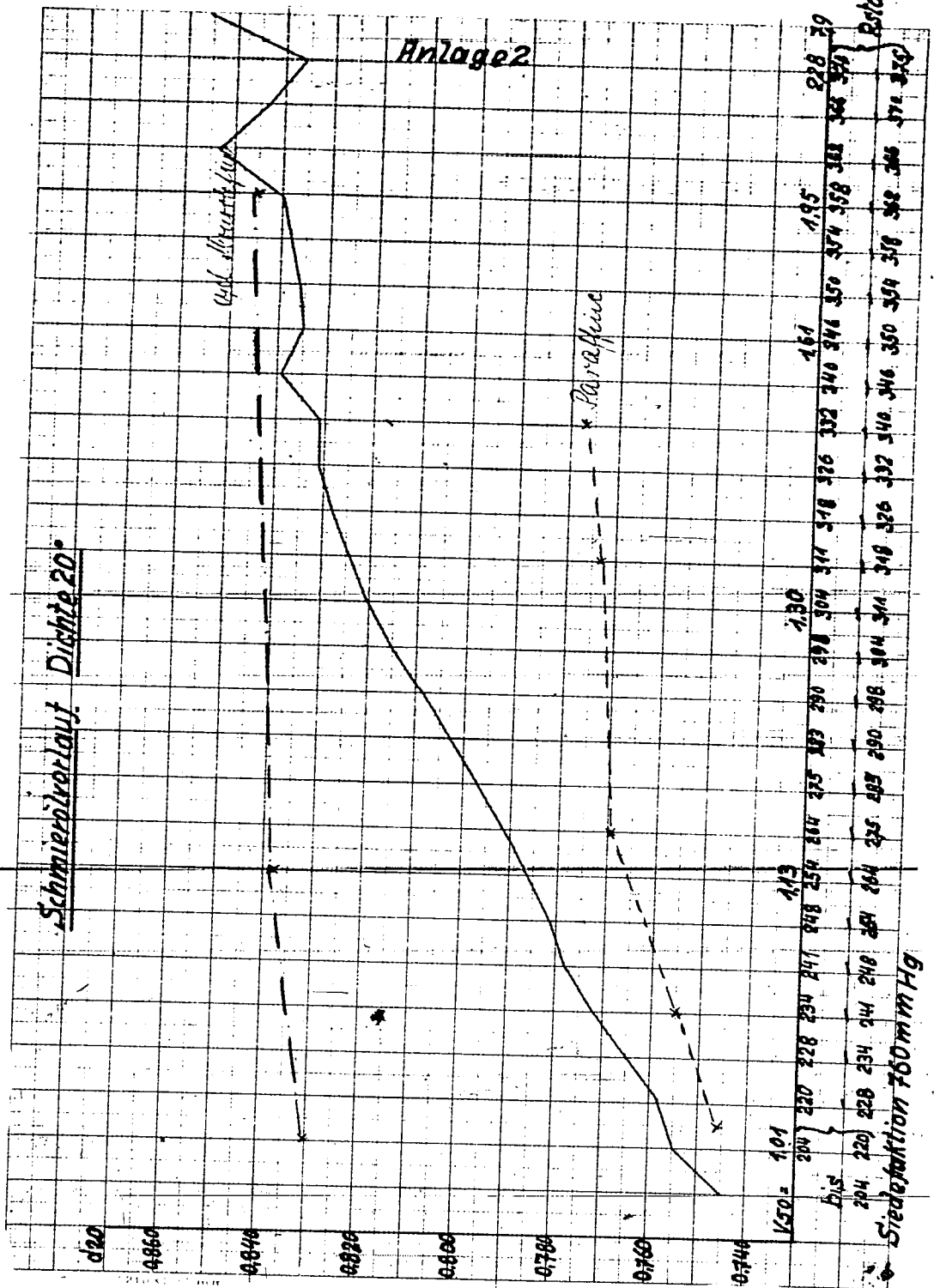
Vak. Destillation des unbehandelten Schmierölvorlaufs.

Lfd. Nr.	ber. t Gas 760 mm Hg	d ₂₀ Anl. 2	Flpkt. Anl. 3	Jodzahl Anl. 4	Stpkt. Anl. 5	DK Anl. 6	nd ₂₀ Anl. 7
1	bis 204°	0,745	17	14	-68°	1,94	1,4176
2	204 - 220	755	56	15	-44°	1,95	4226
3	220 - 228	758	59	15	-38	1,95	4276
4	228 - 234	765	79	16	-31	1,96	4336
5	234 - 241	772	91	16	-23	1,99	4368
6	241 - 248	778	106	17	-21	2,00	4388
7	248 - 254	781	109	18	-18	2,01	4406
8	254 - 264	786	116	20	-14	2,01	4432
9	264 - 275	791	123	22	-13	2,03	4460
10	275 - 283	797	126	25	-12	2,01	4507
11	283 - 290	802	130	27	-12	2,01	4526
12	290 - 298	808	137	31	-11,5	2,03	4557
13	298 - 304	815	140	35	-15	2,04	4591
14	304 - 311	820	152	36	-18	2,05	4624
15	311 - 318	824	159	38	-24	2,06	4643
16	318 - 326	828	163	42	-25	2,07	4665
17	326 - 332	831	169	46	-26	2,08	4672
18	332 - 340	831	180	48	-28	2,09	4678
19	340 - 346	839	175	50	-29	2,09	4686
20	346 - 350	835	179	53	-29	2,10	4689
21	350 - 354	836	193	55	-31	2,11	4698
22	354 - 358	838	195	58	-39	2,15	4708
23	358 - 362	840	200	60	-46	2,19	4718
24	362 - 366	853	208	64	-30 x)	2,21	4720
25	366 - 370	843	215	64	-46	2,21	4728
26	370 - 375	836	221	67	-39	2,22	4738
27	Rstd.	856	242	68	-43	2,22	4789

x) starke Trübung ab - 15°

Schmierölverlauf Dichte 20°

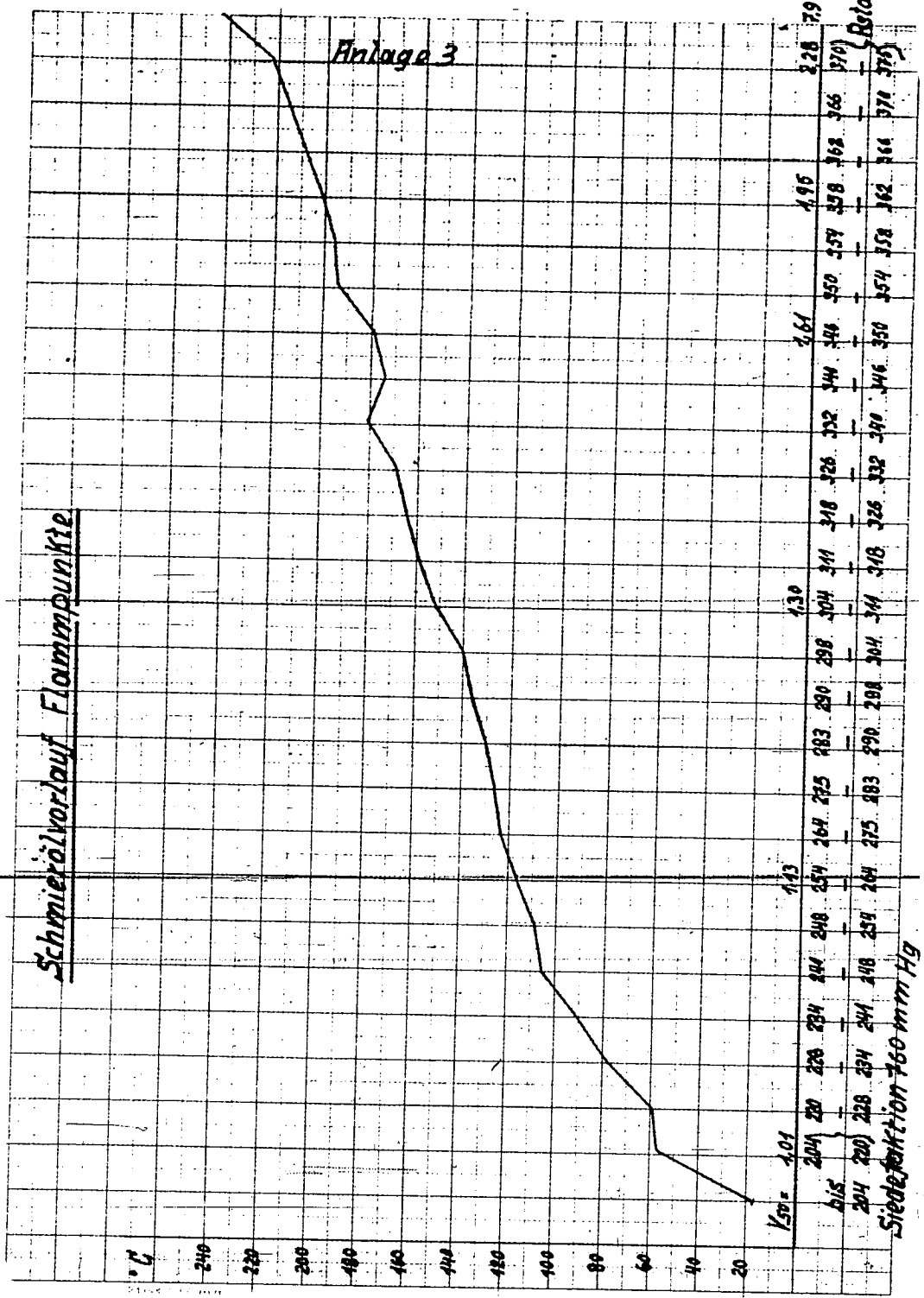
Anlage 2



V20 = 101
 200 } 220 228 230 247 248 254 264 275 283 290 298 304 311 318 326 332 340 346 350 359 368 374 378 383 388 395 400
 bis
 204 220 228 234 244 248 254 264 275 283 290 298 304 311 318 326 332 340 346 350 359 368 374 378
 Siededehnung 750 mm Hg

Schmierölverlauf Flammpunkte

Anlage 3



$V_{50} = 101$

143

130

228.79

bis

204

204

Siedefraktion 760 mm Hg

Bstd.

228.79

196

196

196

196

196

196

196

196

196

196

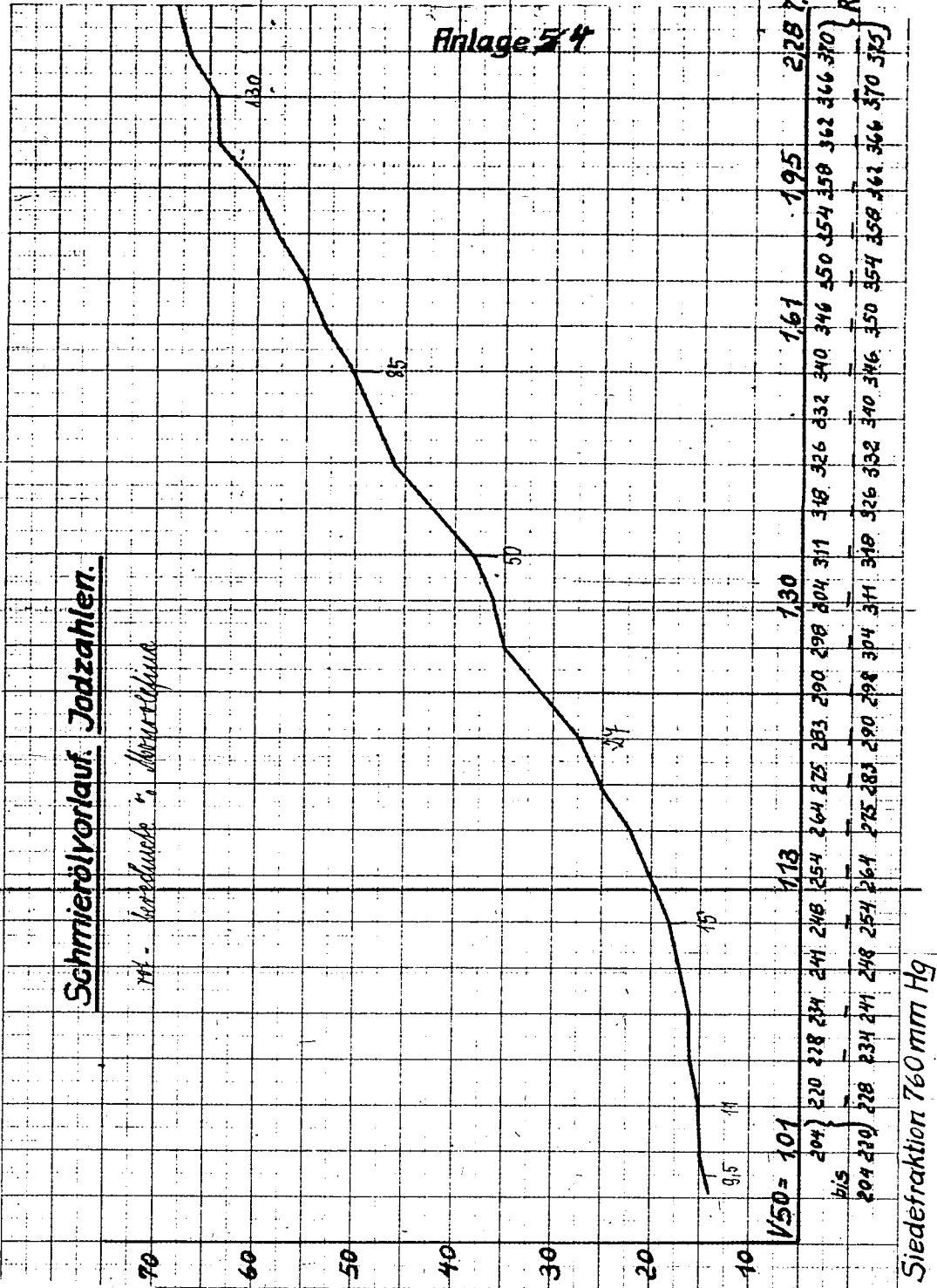
196

196

Schmierölyonlauf Jodzahlen.

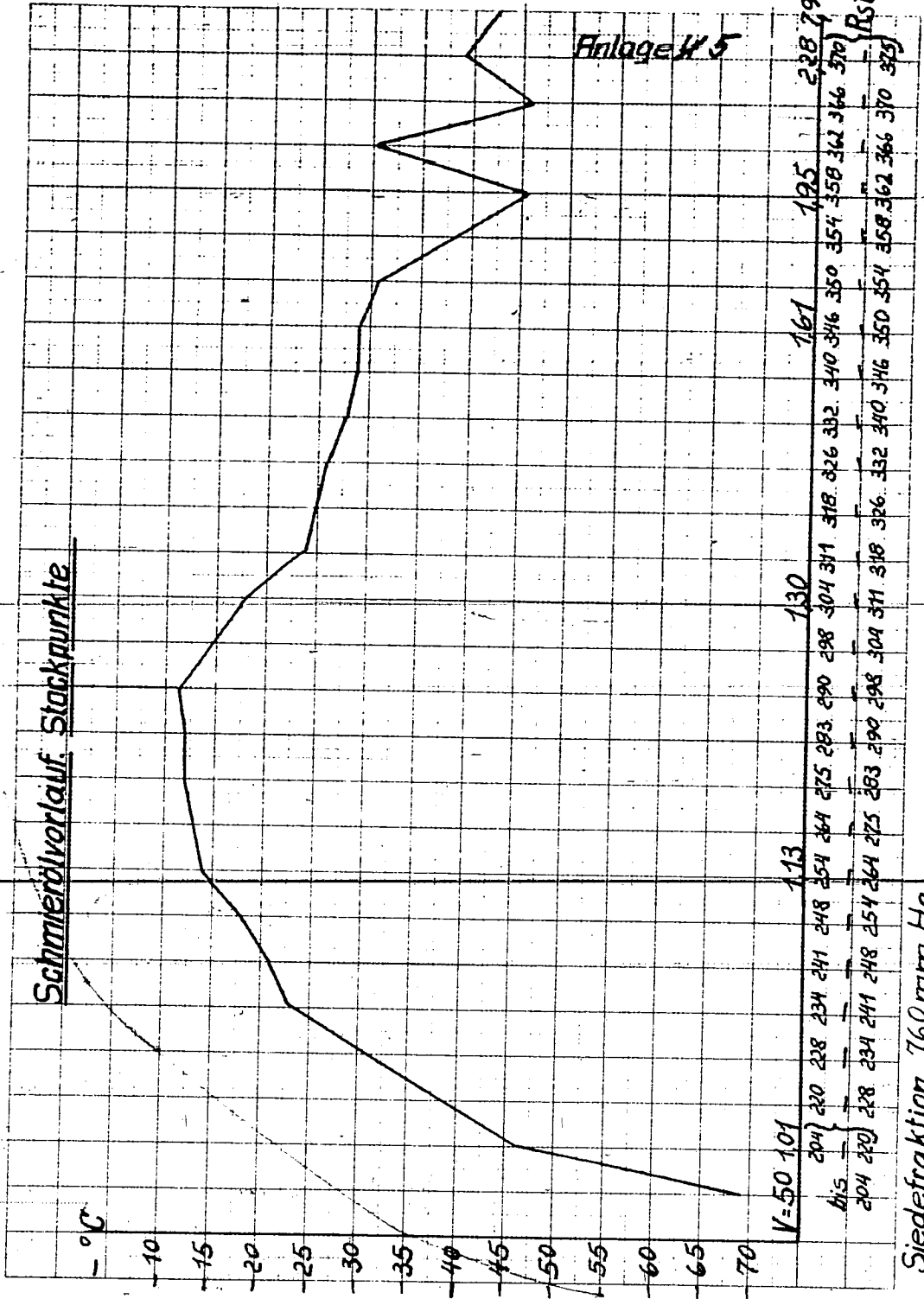
M. - korrekcióval, ábrarajzolva

Anlage 54



Siedefraktion 760 mm Hg

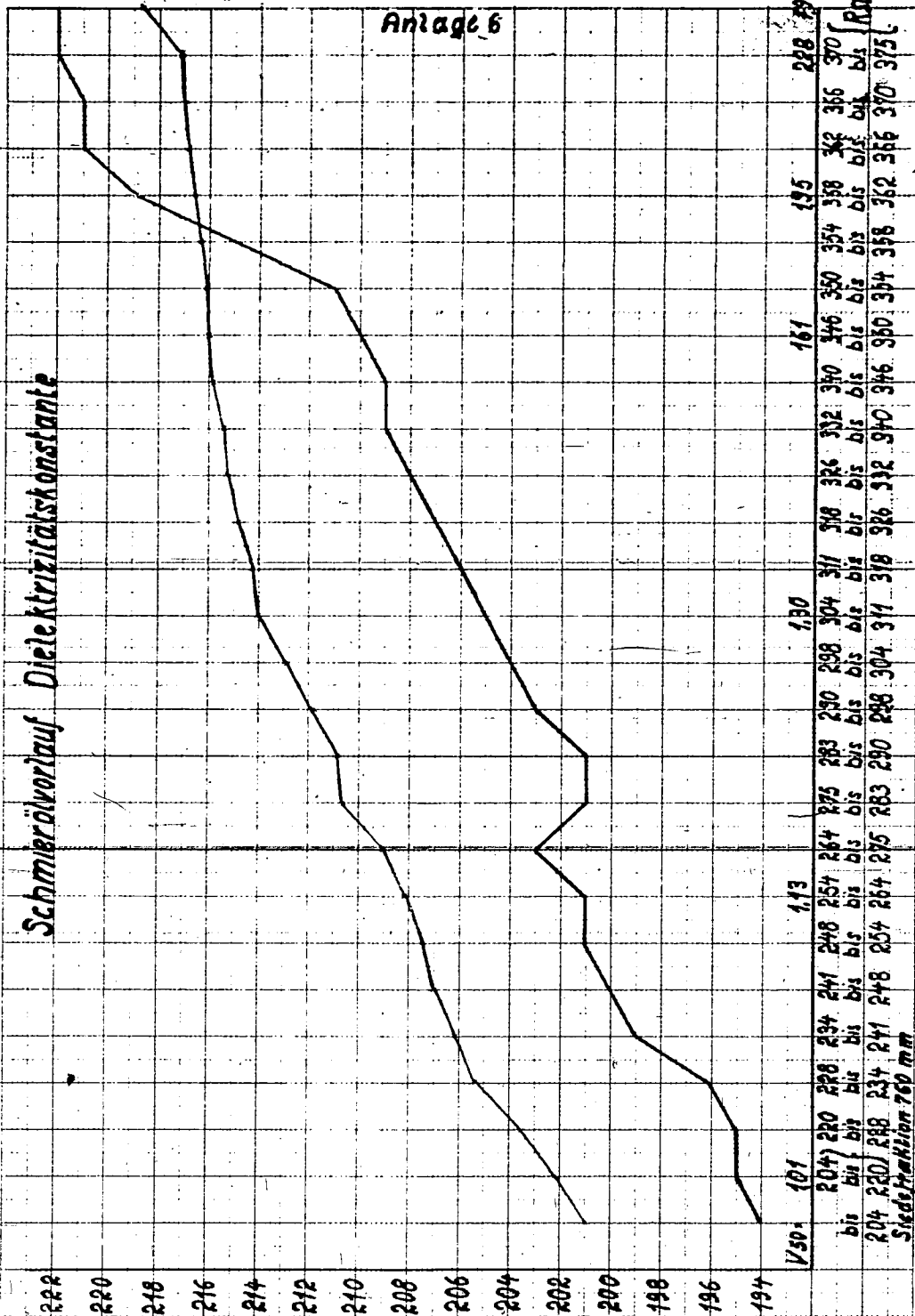
Schmierölverlauf, Stackpunkte



Siedefraktion 760mm Hg

Schmierölverlauf Dielektrizitätskonstante

Anlage 6



V50: 101

1,13

130

161

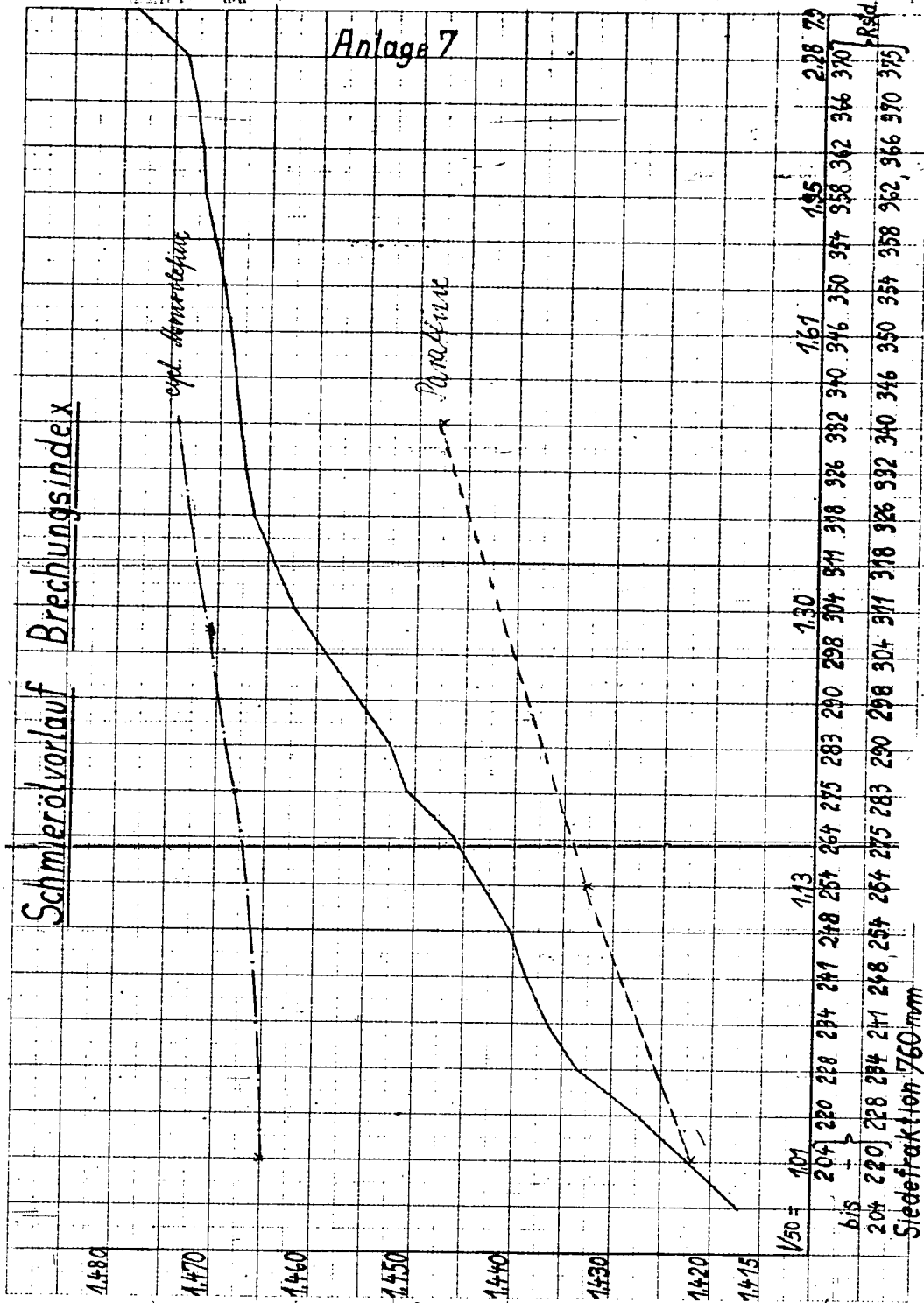
195

228,29

204 bis 220 228 234 bis 241 248 254 bis 261 275 283 290 298 304 bis 311 318 326 332 340 346 350 354 bis 358 362 bis 366 370
 bis 220/ 228 234 241 248 254 261 275 283 290 298 304 311 318 326 332 340 346 350 354 358 362 366 370 375
 Siebfraktion 750 mm

Schmierölvorlauf Brechungsindex

Anlage 7



$n_{50} = 1,01$
 204 220 228 234 241 248 254 264 275 283 290 298 304 311 318 326 332 340 346 350 357 358 362 366 370
 bis
 204 220 228 234 241 248 254 264 275 283 290 298 304 311 318 326 332 340 346 350 357 358 362 366 370 375
 Siedefraktion 760mm

Schmelzvorlauf Anilinpunkte

ermittelte Anilinpunkte

°C Anilinpkt.

140

120

100

80

60

40

20

10

Anlage 8

Paraffin

Naphthalin

5

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

32

34

36

38

40

Anzahl C

5

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

Versuchsprotokoll.

Untersuchung von zwei Benzolproben der Deurag.

Die Anfang Dezember 1940 eingegangenen Proben wurden analysiert, durch Feindestillation aufgeteilt und auf ihre Eignung zur Schmierölherstellung untersucht.

I. Produkt Nr. 1: Druckdestillat aus der Rodestillation nach Abdestillieren des leichten Benzins.

1) Analyse

Englördestillation

siedet ab 80°C

5 Vol % = 95°C	5 Vol % = 95°C
10 = 108	15 = 123
20 = 131	25 = 138
30 = 144	35 = 151
40 = 158	45 = 168
50 = 177	55 = 185
60 = 193	65 = 200
70 = 207	75 = 214
80 = 222	85 = 230
90 = 237	95 = 252
95 = 252	KZ = 175,6

Reiddruck	= 0,32
d ₂₀	= 0,8055
Jodzahl	= 97
Schwefelphosphorsäure-Zahl nach Kattwinkel	= ca. 52
NZ	= 0,01
VZ	= 0,14
OH-Zahl	= 0,-
Be mit Kupferstreifen im geschlossenen Gefäß 24 Std. 120° erhitzen	= rote Anlauffarben
Farbe	= dunkelrotbraun
Anilinpunkt	= 298°C

2) Aufteilung durch Feindestillation

Fraktion	Vol %	Gew. %	d ₂₀	n _D ²⁰	Jodzahl	Sp.-Z. n. Kattw. punkt ^{o)}	Anilin-
Tiefkondens.	2,6	1,9	0,600	-	-	-	-
30 bis 37	1,-	0,8	649	1,3744	167	-	-
37 "	50	0,7	665	3820	163	46	-
50 "	71	3,3	688	3914	141	44	43,1
71 "	101	8,8	725	4088	125	45	39,7
101 "	130	15,3	752	4229	121	45	38,8
130 "	151	12,2	780	4392	94	48	33,6
151 "	175	11,5	800	4495	82	49	32,8
175 "	200 ^{x)}	12,3	822	4610	71	51	32,8
"	191	2,4	863	4833	61	58	23 ^{o)}
191 "	219	11,5	855	4807	62	54	30,7
219 "	240	9,-	899	5114	80	64	23 ^{o)}
240 "	269	6,-	926	5272	43	68	"
Rstd.	269 ^{o)}	3,4	985	-	43	-	"
		100 %		100 %			

x) ab hier 100 mm Hg

~~e) Die Olefinszahl ist überdeckt durch die raffinierende Wirkung der Säure.~~

3) Ölsynthese

Es wurden 3 Synthesen durchgeführt, wobei der zunächst eingesetzte Polymerisationskatalysator unter Auffrischung noch zweimal verwandt wurde. Das Benzin zeigte nur geringe Polymerisationsneigung. Die %-Zahlen beziehen sich auf 100 Gew. Teile Benzin.

Nr. 3045

	Synthese 1	Synthese 2	Synthese 3
Konzentration der Olefine im Restbenzin	21 Vol %	20 Vol %	23 Vol %
Vak. Destillat bis 150°	8 Gew. %	7,4 Gew. %	7,9 Gew. %
" V ₅₀	1,13	1,15	1,13
Vak. Destillat 150-200°	9,7 Gew. %	9,- Gew. %	8,8 Gew. %
" V ₅₀	1,61	1,71	1,60
<u>Rückstandsöl 200°</u>	16,8 Gew. %	18,- Gew. %	17,4 Gew. %
d ₂₀	0,948	0,967	0,960
V ₅₀	27,8	35,2	44,2
V Polhöhe	5,48	über 6	über 6
Flammpunkt	218°	214°	216°
Stockpunkt	-10°	- 8°	- 9°
Jodzahl	69	63	54
Conradson	0,65 %	0,80 %	1,- %
NZ	0,05	-	-
VZ	0,15	-	-

4) Weitere Ölsynthesen

Zwecks Verbesserung der Ausbeute an Öl bzw. der Visco. Polhöhe wurde das Benzol in verschiedener Weise vorbehandelt. Für Versuch 7 und 8 diente der Siedeanteil bis 200°.

	3045				
	4	5	6	7	8
	ges. Bz.	ges. Bz.	ges. Bz.	Bz. < 200°	Bz. < 200°
Vorbehandlung	I	II	III	n. behand.	IV
Konzentration der Olefine in Restbenzol	26 %	25 %	-	24 %	20 %
Vak. Destillat 150 - 200°	9,6 %	10,8 %	8,2 %	9,1 %	8,5 %
<u>Restöl 200°</u>	15,6 %	12,- %	15,1 %	14,- %	7,8 %
" d ₂₀	0,947	0,939	0,934	0,916	0,919
" v ₅₀	26,6	8,-	18,2	13,3	14,7
" VPH	5,6	3,75	4,7	4,4	4,4

II. Produkt Nr. 2: Druckdestillat aus Krackanlage.

1) Analyse

Englerdestillation

siedet ab 47°C

5 Vol %	= 63°	5 Vol %	= 63°C
10	= 75	15	= 82
20	= 90	25	= 98
30	= 106	35	= 116
40	= 126	45	= 136
50	= 146	55	= 156
60	= 166	65	= 176
70	= 186	75	= 196
80	= 206	85	= 216
90	= 228	95	= 243
95	= 243	KZ	= 148,2

Reiddruck = 0,37

d_{20} = 0,771

Jodzahl = 102

Schwefelphosphorsäure-Zahl = 51 %
nach Kattwinkel

NZ = 0,02

VZ = 0,32

OH-Zahl = 0,-

Be mit Cu-Streifen im
geschlossenen Gefäße 24 Std. = irisierende Farben
120° erhitzen

Farbe = rotbraun

Anilinpunkt = 31,8 °C

2) Aufteilung durch Feindestillation

Fraktion	Vol %	Gew %	d ₂₀	n _D ²⁰	Jodzahl	SP-Zahl n-Kettw.punkt	Anilin-
Tiefkondens.	11,1	8,7	0,600	-	-	-	-
bis 37°	0,9	0,8	652	1,3770	116	47	-
37 " 51	3,-	2,6	666	1,3814	116	48	44,2
51 " 71	7,9	7,1	684	1,3893	115	47	42,8
71 " 101	13,-	12,4	728	1,4094	113	47	38,6
101 " 130	14,1	13,9	759	1,4262	114	48	35,2
130 " 151	9,1	9,3	785	1,4408	140 ⁹⁴	52	30,8
151 " 171	9,5	9,9	798	1,4488	82	52	32,4
171 " 200	12,2	13,-	816	1,4577	68	51	33,7
" 191 ^{x)}	0,7	0,8	860	1,4805	59	-	-
191 " 219	7,9	8,8	856	1,4820	54	56	28,6
219 " 237	6,2	7,3	903	1,5079	61	63	21,5
Rstd. 237°	4,4	5,4	942	-	89	-	21,-
	100 %	100 %					

x) ab hier 100 mm Hg.

3) Ölsynthese

Durchführung wie bei I.3 beschrieben.

Nr. 5036

	Synthese 1	Synthese 2	Synthese 3
Konzentration der Olefine im Restbz.	21 Vol %	19 %	23 %
Vak. Destillat bis 150°	6,3 Gew. %	5,7 Gew. %	2,3 Gew. %
" 150 bis 200°	7,6 Gew. %	9,1 Gew. %	7,6 Gew. %
" V ₅₀	1,34	1,61	1,32
<u>Restöl</u> 200°	19,9 Gew. %	17,3 Gew. %	24,7 Gew. %
d ₂₀	0,918	0,927	0,926
V ₅₀ °g	8,0	15,8	8,4
V Polhöhe	2,35	4,45	3,6
Flammpunkt	175°	210°	181°
Stockpunkt	-26°	-23°	-26°
Jedzahl	100	93	95
Conradson	0,22 %	0,24 %	0,19 %
HZ	0,02	0,01	0,01
VZ	0,16	0,16	0,14

Beur

4) Weitere Ölsynthesen

Es wurde versucht, die Ausbeute bzw. Polhöhe des Öles durch Vorbehandlung des gesamten Benzins (4) oder des bis 175° siedenden Anteils (5-7) zu verbessern.

	3036			
	4	5	6	7
	Gesamtbz.	Bz. < 175°	Bz. < 175°	Bz. < 175°
Vorbehandlung	I	n.behand.	II	III
Konzentration der Olefine im Restbenzin	27 %	24 %	30 %	30 %
Vak. Destillat bis 200°	6,2 %	25,6 %	24,4 %	15,5 %
<u>Rückstandsöl 200°</u> 5mm Hg	23,1 %	4,1 %	6,- %	13,- %
" d ₂₀		0,902	-	0,898
" V ₅₀	4,3°E	17,1°	24,3°	11,8°
" Flpkt.	170°C	217°	219°	203°
" VP Höhe	3,3	3,8	4,2	3,9

Die Vorbehandlung hat die V Polhöhe nicht verbessert.

3. Januar 1941

Abt. HL - Cl./Fk.

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n

Über die Stabilisierung von Betriebsölen durch Inhibitoren.

Das vorliegende Problem, unsere synthetischen Öle durch Zugabe von Inhibitoren unempfindlich gegen die Einwirkung von heissem Sauerstoff zu machen, behandelten wir bereits in dem Bericht vom 22.4.39. Unter zahlreichen Substanzen erwies sich 1,2 Naphthachinon und vor allem 8-Naphthylamin als wirksam und brauchbar, wobei der Stabilisierungseffekt mit der zugesetzten Menge - 0,1 % bis 0,75 % - zunahm. Dieser Effekt wurde überraschenderweise auch bei 180°C beobachtet, also einer Temperatur, bei der ein Teil des Amins aus dem Öl sublimierte. -

Als Wertmesser verwandten wir damals lediglich den O₂ Test 140°. Unterdessen wurde jedoch eine exaktere Alterungsmethode ausgearbeitet, bei der die analytischen Veränderungen des bei konstanter Temperatur gealterten Öles genau erfasst werden. Es zeigte sich, dass beide Methoden nicht immer miteinander konform gehen, sondern in gewissem Grade selbstständigen Charakter haben. Ein guter O₂ Test entsprach swar nach den bisherigen Beobachtungen auch günstigen Alterungswerten. Es gibt aber auch Öle, bei denen neben hervorragenden Alterungswerten ein schlechter O₂ Test, d.h. eine kurze Induktionszeit und ein steiler Temperaturanstieg mit 140° heissem Sauerstoff, beobachtet wird. Es ist demnach möglich, dass einzelne der im Bericht vom 22.4.39 aufgeführten organischen Substanzen sich ^{noch} als wirkungsvolle Inhibitoren erweisen, wenn sie nach unserer neuen, exakteren Alterungsmethode geprüft werden.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Versuche dienten meist Betriebsprodukte der RB, die aus der laufenden Produktion angefallen, also nicht etwa durch Nachbehandlung mit AlCl₃ in ihrer O₂-Beständigkeit verbessert waren.

In erster Linie handelt es sich um das Motorenrückstandsöl F 1596, dessen Alterungsneigung bei 6-stündiger Sauerstoffeinwirkung bei 160° aus der Anlage 1 zu ersehen ist: $+V_{50} = 69\%$, $VZ = 32,1 + DK = 0,64$. Diese Zahlen liegen wesentlich günstiger als bei dem früheren, sehr eingehend untersuchten Betriebsöl F 451, dessen Alterungswerte zusammen mit 2 im Versuchslabor aus normalem Crackbensin gewonnenen Rückstandsölen auf der Anl.2 aufgeführt sind.

1596 *besten*
Ausgangspunkt:
Wärme stabil
06

Es fehlt zur Zeit noch an genügend Untersuchungswerten aus der Alterung 160°, um beurteilen zu können, in welcher Breite und nach welchen Gesichtspunkten die Alterungsfestigkeit der laufenden Ölproduktion schwankt.

Übrigens ist die grundlegende Erscheinung, dass bei der Alterung synthetischer Öle die Sauerstoffaufnahme durch ein Maximum geht, bei der Probe F 1596 gut zu beobachten; hier liegt das Maximum in der 2. Stunde (Anl.1).

I. Wirksame Inhibitoren.

1) Phenthiasin: Gemäss Anlage 3 Versuch 2892/2 wird das Öl F 1596 durch Zugabe von 0,3 % Phenthiasin = Thipdiphenylamin sehr O₂-stabil. Nach der Alterung 6 Std. 160° mit $+V_{50} = 6\%$, $VZ = 2,8 + DK = 0,04$. - Auch ein 20°-Flugöl lässt sich durch diesen Zustand sehr weitgehend verbessern: so geht bei der Alterung die Eindickung von 139 % auf 7 %, die VZ von 39,4 auf 3,2 zurück. Wie erwartet bleibt die thermische Stabilität allerdings unverändert niedrig (Anl.4). -

Unbehandelte und nachbehandelte, mit Phenthiasin versetzte Öle scheiden beim Stehen, wenn sie nicht im Blechkanister, sondern in Glasgefässen gelagert werden, dicke Gallerten ab, die allmählich die ganze Flüssigkeit durchsetzen (Vers.2889). Diese Ausscheidungen lassen sich lt. Anlage 5 durch eine milde Behandlung mit 4 % AlCl₃ ohne wesentliche Schädigung der Stabilität definitiv beseitigen.

Eine Trübung tritt bei der Lagerung dann nicht mehr auf. Ein Zusatz von Alkohol, s.b. C_{12} , der zusammen mit dem Phenthiazin zu erfolgen hat, verhindert wohl die Gallertbildung, schützt aber bei längerer Lagerung in Glas das Öl nicht vor Eintrübung (Vers. Nr. 2949).

Die beste Verwendungsmethode für Phenthiazin und ähnliche Inhibitoren besteht darin, sie vor der Ölsynthese dem zu polymerisierenden Bensen zuzusetzen. Vgl. unseren Bericht vom 30.10.40

2) β -Thionaphthol kommt dem Phenthiazin an Wirkung nahe. Der Stabilisierungseffekt gegenüber F 1596 nimmt gemäss Anl.6 bei Zusätzen von 0,1 bis 0,5 % mit der Menge zu. Verglichen mit den guten Alterungszahlen liegen die O_2 teste 150° überraschend niedrig. -

3) β -Naphthylamin, in Mengen von 1 % zugesetzt, gibt dem Öl F 1596 ebenfalls eine sehr hohe Alterungsbeständigkeit (Anl.3). Das bei 160° mit O_2 gealterte Öl hatte: $\Delta V_{50} = 7 \%$, $VZ = 0,8$, $\Delta DK = 0,05$. Diese vorzügliche Wirkung bleibt sogar nicht aus, wenn man das Öl auf eine Temperatur von 280° länger erhitzt, bei der der Inhibitor grossenteils sublimiert. Es verstärkt sich dadurch unsere Vermutung, dass hier Raffinationsvorgänge mitwirken.

Eine Mischung von Naphthylamin und Thionaphthol ist nicht empfehlenswert, da sich viel Bodensatz bildet. (Anl.3). Der Versuch 2664 vom vorigen Jahr lässt gut erkennen, wie der O_2 Test 140° mit steigendem Aminzusatz besser wird bzw. die Induktionszeit sich verlängert:

<u>Zusatz:</u>	<u>O_2 Test</u>	<u>Induktionszeit</u>
0,1 %	81 Min, $+19,7^\circ$	40 Min.
0,3 %	160 " $+20,-^\circ$	120 "
0,5 %	180 " $+16,3^\circ$	140 "
0,75 %	180 " $+12,4^\circ$	> 180 "

4) 1,8 Naphthylendiamin gibt wohl, in Mengen von 0,3 % angewandt, ein stabiles Öl (Anl. 3), veranlasst aber einen schlechten Geruch und eine dunkelrote Färbung, die beim Lagern in greües Violett umschlägt. Alterungswerte 160° vgl. Anl. 3.

5) Antkrachinonyl-2 hydrosulfid steht in der Wirkung den unter 1) bis 4) aufgeführten Substanzen etwas nach, ist aber noch als kräftiger Inhibitor zu bezeichnen; das bei 160° gealterte Öl hatte lt. Anl. 3 $+V_{50} = 12 \%$, $VZ = 7,1 + IK = 0,14$. Betrug das durch Oxydation gebildete Wasser bei den Inhibitoren 1) bis 4) nur 0,2 bis 0,6 cm³, so waren es hier 2,2 cm³.

II. Unwirksame Inhibitoren

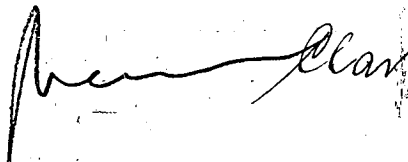
Nach Anl. 7 wird dem Öl 1596 die Empfindlichkeit gegen heissen Sauerstoff nicht genommen, wenn man es in Mengen von 0,3 % mit einer der folgenden Substanzen versetzt:

1. Di-p-Tolylthioharnstoff
2. O-Nitroso-8-Naphthol
3. 1,2 Naphthylendiamin.

Höhere Zusätze haben den Nachteil, dass hierdurch das Öl tiefschwarz (2), bzw. grellviolett (3) wird.

Anf Anl. 8 sind acht verschiedene Thiokörper aufgeführt; alle haben gemeinsam den Mangel, dass sie dem Öl korrosiven Schwefel zuführen. Bestenfalls lag der Cu Test 150° nach Zugabe von 0,3 % und 4 Std. langem Erhitzen auf 150°C bei 4, meist bei 6. Es erübrigte sich deshalb eine Alterungsuntersuchung der Öle. Auch die VZ hatte meist erheblich gelitten.

Anlagen:



Durchschrift

Alterungsversuch des ZHR für Versuche Nr. 2892, 2890,
2892, 2899, 2912, 2949 verwendetes Petrolöl P 1596.

Analytische Daten: $V_{50} = 10,7$, $HK = 0,09$, $VZ = 0,22$
 O_2 -Test 140° in 70 H. + $20,9^\circ$ / O_2 -Test 150° in 38 H. ^{19,9}
 Das Öl wurde in 2 Versuchen 6 Std. 160° mit Sauerstoff ge-
 altert:

Nach der Alterung	Analysewerte der 2 Alterungsversuche		
	2853/57	2853/61	Mittel
O_2 verbraucht	16,7 ‰	16,9 ‰	16,8 ‰
" 1. Stunde	3,9 ‰	3,2 ‰	3,5 ‰
" 2. "	3,7 ‰	4,1 ‰	3,9 ‰ ^{110 x}
" 3. "	3,6 ‰	3,6 ‰	3,6 ‰
" 4. "	2,2 ‰	2,4 ‰	2,3 ‰
" 5. "	2,2 ‰	1,9 ‰	2,1 ‰
" 6. "	1,1 ‰	1,7 ‰	1,4 ‰
Kühlluft	1310 l	1660 l	1485 l
Eindickung + V_{50}	70 ‰	68 ‰	69 ‰
HK	10,5	10,5	10,5
VZ	32,1	32,2	32,1
+HK	0,62	0,66	0,64
Wasser abgeschieden	8,2 cm ³	10,2 cm ³	9,2 cm ³
Ölkond. "	3,- "	2,5 "	2,7 "

Alterungsversuche von unbehandelten Ölen.

Die Öle wurden 6 Std. lang bei 160° mit Sauerstoff gealtert.

	Öl aus Betrieb RB	Öl aus Versuchslabor	Öl aus Versuchslabor
<u>1) Ölsanalyse</u>			
Versuchsnummer	2763 F 451	2896/4	2969
Herstellung	normal RB	7 Std. 95°	11 Std. 95°
V ₅₀	8,-°E	8,4°	7,9°
Jodzahl	67	43	41
<u>2) Alterung 6 Std. 160°</u>			
Eindickung + V ₅₀	214 ‰	137 ‰	105 ‰
NE	22,8	14,7	9,3
VE	41,1	44,5	27,9
+ IK	1,58	0,78	0,45
Wasser abgeschieden	11,1 cm ³	12,8 cm ³	12,2 cm ³
Kondensat "	3,6 "	6,2 "	8,5 "

Verfahren: Inhibitoranalyse

Das Öl wurde in der Mitte mit dem Inhibitor versetzt
Mit 1 g Zusatz geleitet und bei etwa 40° filtriert.

	2079/1	2079/2	2079/3	2079/4	2079/5
Inhibitor	o-Naphthylamin	o-Naphthylamin	1,2-D-Thioxy- thol	Phenylamin	1,3-Naphthylendiamin
Tempo	1 g 150°	1 g 150° K)	0,3 g + 0,3 g 150°	0,3 g 150°	0,3 g 150°
KS	0,11	0,12	0,13	0,08	0,15
VS	0,22	0,15	0,26	0,24	0,32
Ca. Rest 150°	0,5	0,5	0,5	1,5	3,5
nach Lagerung Glas, Licht	klar	klar	trübe, viel Niederschlag	klar	wenig Niederschlag
Öl Rest 150° gelagert 100 h. 0,5°	100 Min. 7,5°	100 Min. 7,5°	100 Min. 17,5°	100 Min. 11,0°	63 Min. 19,5°
Alkohollösung 5. DM. 150°	6-4 g 150°	9,7 g 150°	10,4 g 150°	6,3 g 150°	0,5 g 150°
Öl ungelagert	7 g	5 g	2 g	7 g	12 g
Inhibitor	0,3	0,3	0,3	0,4	1,3
+ 1/50	0,5	1,5	2,3	1,1	7,1
KS	0,5	1,5	0,9	0,02	0,14
VS	0,05	0,04	0,04	0,02	2,2 cm ³
+ 1/50	0,5 cm ³	0,2 cm ³	0,4 cm ³	0,2 cm ³	0,7 "
Öl	0,1 "	0,1 "	0,1 "	0,1 "	0,1 "

2) Inhibitor stabilisiert stark 1

Stabilisierung eines Ringöles durch Phenylselen

Öl K 1711 hatte $V_{50} = 20,1^\circ$; es wurde mit 0,3 % Inhibitor versetzt. $NE = 0,13$, $VZ = 0,24$ Conradson = 0,20 % Ca fest $NV 150^\circ = 1,5$.

	ohne Inhibitor	mit Inhibitor
VersuchsNr.	2855	2895
<u>1. Alterung 6 Std. 150°</u>		
O ₂ aufgenommen	17,2 %	-
Kühlluft	2340 l	890 l
Eindickung + V_{50}	139 %	7 %
NE	17,8	1,2
VZ	39,4	3,2
+NK	2,14 → 2,84 = + 0,70	2,15 → 2,26 = + 0,11
Wasser abgeschieden	8,5 cm ³	0,2 cm ³
Ölkondensat "	2,1 "	0,4 "
<u>2. Thermische Stabilität 3 Std. 370°</u>		
V_{50} sank auf	63 %	57 %
Fipkt. sank um	11°C	90°C

Beseitigung der Ansehörungen bei einem mit Phenthiasin
inhibierten, gelagerten Öl mittels $AlCl_3$

Das Öl P 1596 war mit 0,5 % Phenthiasin versetzt und mehrere Monate in der Glasflasche am Licht gelagert worden. Hierbei hatten sich dicke Gallerten gebildet. Zu ihrer Beseitigung wurde das unansehnliche Öl mit $AlCl_3$ behandelt.

	3015	
	1	2
	1 % $AlCl_3$, 100°	4 % $AlCl_3$, 100°
$AlCl_3$ Zugabe	1 %	4 %
erhitzen	10 Std. 100°	10 Std. 100°
Destillat, Gewichtsverlust	0	0
Kontaktölbildung	4,8 %	20,6 %
Vak. Destillations- Destillat,		
Gewichtsverlust	0	0
Ölabsorte demnach	95,2 %	79,4 %
Farbe	schwarzbraun	hellbraun
V_{50}	11,-°	11,9°
Jodzahl	57	52
On Test BV 150°	1,5	1,5
nach 4 Wochen Lagerung	klar	klar
<u>Alterung 6 Std. 160° Sauerstoff</u>		
O_2 aufgenommen	6,9 %	5,- %
Kühlung	980 l	875 l
Eindickung + V_{50}	19 %	16 %
NE	41	1,8
YZ	9	5,4
+ BK	0,26	0,07
Wasser abgeschieden	5,7 cm ³	5,- cm ³
Öl	0,6 "	0,2 "

Zusatz von verschiedenen Mengen 2-Thionaphthal zum Betriebs-
öl P 1596.

Die Ölproben wurden unter H_2 -Schutz in der Glasapparatur oder in eisernen Autoklaven mit verschiedenen Mengen 2-Thionaphthal bei 150° gerührt, dann mit 1 % Tensil bei $40 - 50^\circ C$ gebleicht.

	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,3 %	0,5 %
Apparatur	Glas	Glas	Glas	eis. Autoklav	Glas
Vers.Nr.	2890/1	2890/2	2890/3	2892/4	2890/4
Geruch	gut	gut	gut	stuerlich	gut
NZ	-	-	0,11	0,09	0,13
VZ	-	-	0,29	0,28	0,40
Ca Test BY 150°	1	1	1,5	1	1,5
<u>O_2 Test 150°</u>					
sofort Febr.	36 N. +20,3°	33 N. +20,1°	100 N. +20,0°	105 N. +20,-°	180 N. +19,3°
nach 3 Min.	37 " +19,9°	48 " +20,1°	87 " +19,7°	84 " +19,7°	60 " +19,8°
" 7 "	41 " +20,2°	44 " +19,4°	60 " +19,9°	170 " +17,9°	107 " +20,5°
" 7 "	klar	klar	Spur Bodensatz	klar	Spur Bodensatz
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				<u>2 Werte</u>	
Kohlluft	1010 l	775 l	720 l	610 l	385 l
+ V_{50}	39 %	14 %	12 %	10 %	9 %
NZ	4,7	1,7	1,4	1,5	1,5
VZ	22,6	9,7	4,6	4,8	7,7
+NK	0,19	0,17	0,13	0,09	0,23
Wasser abgesch.	8,6 cm ³	5,3 cm ³	3,4 cm ³	2,2 cm ³	1,6 cm ³
Öl	1,2 "	0,9 "	0,3 "	0,3 "	0,- "

Unwirksame Inhibitoren zum unbehandelten Öl 1596.

Das Öl F 1596 wurde in der Hitze mit dem Inhibitor versetzt, mit 1 % fessil gebleicht und bei etwa 40°C filtriert.

	2912/5	2912/3	2912/2
Inhibitor	M-p-Tolyl-thio- harnstoff	o-Nitroso-s- Naphthol	1,2 Naphthylen- diamin
Menge	0,5 %	0,5 %	0,3 %
+ H ₂ Schutz	150°	150°	150°
HZ	0,07	0,16	0,08
VZ	0,39	0,50	0,34
Ca fest BV 150°	3,5	1	1
nach Lagerung 6 Monate Glas, Licht	wenig Bodensatz	Klar	Klar
O ₂ fest 150° ge- lagert	82 H. + 19,7°	55 H. + 19,7°	43 H. + 19,4°
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>			
O ₂ aufgenommen	11,7 %	15,6 %	14,8 %
Kühlluft	1220 l	1200 l	1445 l
Eindickung + V ₅₀	70 %	62 %	81 %
HZ	4,7	9,-	12,6
VZ	23,6	28,8	38,-
+ IK	0,29	0,59	0,69
H ₂ O abgeschieden	5,5 cm ³	7,2 cm ³	7,7 cm ³
Öl "	1,4 "	2,1 "	2,4 "

Ergebnisse von Inhibitoren mit korrosivem Schwefel im Motöl.

Ein normales Betriebsöl wurde mit 0,3 % Inhibitor 4 Std. lang bei 150° gerührt, nach weiterem Zusatz von 0,5 - 3 % Tensid nach Abkühlung kalt filtriert. Die Untersuchung der durchweg dunkelsten Öle ergab:

1966				
0,3 % Inhibit.	KE	VE	O ₂ Test 150 °	Ca Test IV 150°
Diphenyl-thio- harnstoff	0,02	0,94	in 42 M. 19,8°	4
Phenyl-thio- senicarbenid	0,07	0,15	in 180 M. 18,5°	5
Thio-act- anilid	0,04	0,25	in 62 M. 19,7°	5
Benzyl- hydrosulfid	0,04	0,77	in 51 M. 20,5°	5
Dibenzyl- disulfid	0,09	0,39	in 41 M. 20,-°	6
α -Thiobens- aldehyd	0,10	0,35	in 56 M. 19,5°	6
β -Thiobens- aldehyd	0,08	0,50	in 44 M. 19,5°	6
Mercapto-benz- thiasol	0,05	0,42	in 60 M. 19,7°	6