

19. Dezember 1940

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. S c h a u b

Betrifft: Alterungsfestigkeit von unbehandelten synthetischen Ölen.

Wir bestimmten die Alterungsfestigkeit der Öle in der Weise, dass 175 g mit 15 l Sauerstoff/h 6 Std. lang auf 140° bzw. 160° erhitzt wurden. Zur Untersuchung kamen Proben aus dem Betrieb HB sowie aus Syntheserversuchen des Versuchslaboratoriums; $V_{50} = 8$ bis 10°E.

Das bisher ermittelte Zahlenmaterial ist auf den beigefügten Anlagen Nr. 1 (140°C) und Nr. 2 (160°C) zusammengestellt. Erst wenige Betriebsproben wurden untersucht; es erscheint also notwendig, das Zahlenbild durch regelmäßige, weitere Alterungsuntersuchungen zu ergänzen.

Nach Versuch 2961 Anl. 1 scheint bei der kontinuierlichen Arbeitsweise eine Verminderung des Durchsatzes d.h. eine Verlängerung der Polymerisationsdauer die Alterungsneigung zu verbessern; dementsprechend sinken die Werte für Eindickung, NZ und in schwachem Umfang auch für die VZ mit der Synthesedauer. Ähnliches gilt für die Versuchsreihe 2964 Anl. 1. Hier bezieht sich die Verbesserung allerdings nur auf die Eindickung.



Anlagen.

Alterung unbehandelter Rückstandsöle mit O₂ 6 Std. bei 140°O

1) Betriebsproben

Vers.Nr.	Öltyp	V ₅₀	Ein- dickg. %	NZ	VZ	Conradson %
2763	F 451 Juli 1939	8,-	117	16,5	40,6	-
3002	4.12.40 200 1 Probe	8,3	86	9,6	27,4	0,08/0,74
3009	4.12.40 2 1 Probe	7,4	120	15,3	45,4	0,07/0,83
"	dgl. Wiederholung	7,4	108	10,5	35,5	0,07/0,50

2) Versuchsproben Labor

2918/2-4	Überlauf 1 Topf	8,3	77	9,6	28,3	-
" /6,7	"	8,3	72	8,2	30,-	-
" /9-12	"	8,-	82	8,5	27,4	-
" /14-16	"	8,2	78	8,2	23,9	-
2961	Überlauf 3 Töpfe:					
" /8-12	2 % AlCl ₃ 3 Std. 95°	7,9	111	10,9	28,1	-
" /2-6	2 % AlCl ₃ 6 "	8,-	94	10,4	28,9	-
" /20-24	3 % " 6 "	8,-	86	8,8	27,9	-
" /14-18	2 % " 9 "	10,-	40	8,7	26,8	-
2964/7,8	normal 3 Std. 95°	8,-	104	12,1	31,9	-
" /4-6	" 6 "	8,2	99	11,4	35,8	-
" /1-3	" 11 "	8,4	88	13,4	39,5	-

Alterung unbehandelter Hochstandsble mit O₂ 6 Std. bei 160°C

1) Betriebsproben

Vers.Nr.	Öltyp	V ₅₀	Ein- dickg.	NZ	VZ	Conrad- son
2763	F 451 Juli 39	8,-	214	22,8	41,1	-
2889/90,92	F 1596 Febr.40	10,7	70	10,5	32,1	-
"	dgl. Wiederholung	10,6	68	10,5	32,2	-
3009	4.12.40 2.1 Probe	7,4	137	13,4	44,1	0,07/1,2

2) Versuchsproben Labor

2896/4	7 Std. 95°	8,4	137	14,7	44,5	-
2969	11 Std. 95°	7,9	105	9,3	27,9	-
"	11 " 95°	"	166	12,6	34,9	-

3.12.40.

Abt.III - Cl./Pk.

Herrn Dr. S o h a u b

Betrifft: Flugöl Nr. 3033.

Sie erhielten am 28. November 1940 unter obiger Nummer 2 Ltr. eines Flugöles vom 2 Typen:

Viscositätsindex möglichst 120

keine Nachbehandlung mit Aluminiumchlorid
Zusatz des Inhibitors vor der Synthese.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieses inhibierten Flugöles diente der über 150° siedende Anteil eines aus Katpressöl gewonnenen Crackbenzins. Das Benzin wurde vor der Umsetzung mit 2 % Tonsil gereinigt und mit 0,3 % Phen-thiazin (=Thiodiphenylamin) versetzt. Als Katalysator dient 5 % $AlCl_3$. Die Synthese dauerte im ganzen 8 Std. bei 95°. Nach Destillation in Atmosphäre und Vakuum musste das Öl scharf gebleicht werden, um eine annehmbare Farbe zu erreichen.

Die Analyse ergab:

$D_{20} = 0,860$

$V_{50} = 18,7$

$V_{100} = 3,34$

~~$VPH = 1,51$~~

$Vindex = 118$

$Flpkt. = 298^{\circ}C$

Asche = 0,00 %

$Stockp. = -39^{\circ}C$

Alterung 6 Std. 160° mit Sauerstoff

O_2 aufgenommen = 1,8 %

Eindickung = + 4 %

NZ = 0,4

VZ = 3,5

+ DK = 0,03

Conrads. = vor Alterung 0,2 %

nach Alterung 0,3 %.

Handwritten signature

15. November 1940

Abt. Hl- Cl./Pk.

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

Anarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl mittels Kalk.

In unserem Bericht vom 22.4.40 machten wir den Vorschlag, ausgebrauchte Kontaktölmassen in folgender Weise aufzuarbeiten: Man versetzt sie mit Wasser, dem etwas kohlen-saurer Kalk zugesetzt wurde, destilliert die abgetrennte ölige Schicht von den asphaltartigen Bestandteilen im Vakuum ab, reinigt, bzw. hellt das schwarze Destillatöl durch eine Nachbehandlung mit $AlCl_3$ bei 180° auf und muss dann noch in der üblichen Weise mit Zinkoxyd und Tonsil ent-chloren. -

Auf Veranlassung von Herrn Professor Martin (Schreiben vom 7.5.) wurde nachstehende Versuchsreihe durchgeführt, die die Frage behandelt, ob es möglich ist, durch Ver-kochen des Kontaktöles mit $CaCl_2$ und Behandeln mit $Ca(OH)_2$ auf einfachere Weise unmittelbar, also ohne Destillation und Nachbehandlung, zu einem brauchbaren, Chlor-armen Öl zu gelangen.

Die Versuche sind auf Anlage 1 und 2 zusammengestellt.
Der Gedanke lag nahe, die Zersetzung der noch $AlCl_3$ ent-haltenden Kontaktmassen lediglich mit Calciumverbindungen wie Carbonat oder Hydroxyd, ohne Aufschlammung in Wasser, vorzunehmen, um so die Bildung von Emulsionen zu vermeiden. Die Durchführung scheiterte jedoch an der plastischen, dickflüssigen Beschaffenheit der ausgebrauchten Katalysator massen. Es musste also Wasser vorgelegt werden. Im Einzelnen beobachteten wir:

Anlage 1. Verwendung von Kalkverbindungen allein.

In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalkverbindungen, wurden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen und genügend lange bei 95° erhitzt. Hierbei zeigte sich das Carbonat dem Hydroxyd überlegen, da es sich viel besser von der öligen Schicht abtrennte und die Emulsionsneigung geringer erschien. Wir haben deswegen von den gesamten 7 Zersetzungsversuchen nur 1 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durchgeführt. Die ölige, obere Schicht wurde nunmehr in Scheidetrichter abgetrennt und bei verschiedenen Temperaturen (100 bis 180°) mittels Kalkverbindungen entchlort. Auch hier erwies sich das Hydroxyd als wenig geeignet, da bei dem Aufkochen ein heftiges Schäumen einsetzte, sodass auch nach 2 Std. die Temperatur nicht über 101° hinaus gesteigert werden konnte. (Vers. 1). Die störende Schaumbildung trat bei Verwendung von CaO nicht auf. Dagegen war in allen Fällen eine Abtrennung des Öles von den festen Bestandteilen, durch Filtration in annehmbarer Zeit, nicht möglich. Ob das Hydroxyd oder Oxid verwendet waren, ob die abgetrennte Ölschicht mit Schwefelsäure gewaschen und alsdann getrocknet wurde, ob man Benzol als Verdünnungsmittel zusetzte, immer dauerte die Filtration der aus 600 g Kontaktöl anfallenden kleinen Mengen tagelang. Der Entchlorationseffekt der ersten vier Versuche war unzulänglich: Nach den Zahlen der Anl. 1 enthielten sie Alle noch über 1400 mg Cl_2/kg . -

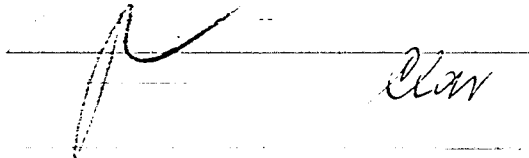
Anlage 2. Zusatz von Granosil zum CaO.

Um den Entchlorationseffekt zu verbessern, wurde einerseits dem CaO noch Granosil beigelegt und ausserdem die Temperatur auf 240° gesteigert. Trotzdem machte die Filtration wiederum ~~man~~ erhebliche Schwierigkeiten; offenbar sind diese durch die physikalischen Eigenschaften des asphaltreichen Öles begründet, denn bei der üblichen Entchloration mittels Zinkoxyd + Konsil (Vers. 7) treten sie ebenfalls auf!

Was den Chlorgehalt betrifft, so bleibt auch nach dem Zusatz von Granosil der Entchlörungseffekt unbefriedigend. Der Chlorgehalt sinkt bei:
Nr. 5 = 2 % CaO + 10 % Granosil 4 Std. 240° auf 725 mg Cl₂/kg
Nr. 6 = 5 % " + 10 % " 8 " 240° " 1089 "

Die Chlorgehalte liegen also noch viel zu hoch. Aber auch nach der Behandlung dieses eigenartigen Öles mit Tonsil + ZnO verbleibt noch ein Cl₂-Gehalt von 220 mg/kg, das ist fast das 10-fache normaler Öle.

Eine Entchlörung des aus Kontaktöl nach Zersetzung abgetrennten Öles mittels Ca(OH)₂, CaO oder CaO + Granosil liess sich nicht durchführen.



Anlagen.

Zersetzung von Kontaktöl und Entchlörung der Ölschicht

- a) Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalzen, werden allmählich 500 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2½ Std. bei 95°C.
- b) Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- c) Entchlören des Öles mit Kalksalzen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.
- d) Untersuchung des entchlörten Öles.

	1	2	3	4
<u>a) Zersetzung</u>				
Ca CO ₃	5 %	8 %	8 %	8 %
Ca(OH) ₂	3 %	-	-	-
(Ktöl = 100)				
Destillat	2,8 %	2,3 %	3,8 %	3,5 %
<u>b) Abtrennen des Öles:</u>				
reinigen	-	mit verd. H ₂ SO ₄ washen, mit CaCl ₂ trocknen	mit verd. H ₂ SO ₄ waschen, mit CaCl ₂ trocknen	-
<u>c) Entchlören des Öles:</u>				
Anteil Öl im Ktöl	Emulsion	68 %	62 %	66 %
entchlört mit	5 % Ca(OH) ₂	5 % CaO	6 % CaO	5 % CaO
(Öl = 100)				
erhitzen	in 2 Std. auf 101°, höher nicht mögl.	in 40 Min. auf 100°	in 1 Std. auf 180°	in 1 Std. aufheizen 8 Std. 180°
Schäumen	sehr stark	sehr wenig	nicht	nicht
Die Filtration war meistens nicht durchführbar, stets mehr schlecht, selbst nach Verdünnung mit Benzol.				
<u>D) Untersuchung des entchlörten Öles.</u>				
mg Cl ₂ /kg	1422	1550	1579	1630

Zersetzung von Kontaktöl und Entchlörung der Ölschicht.

- a) Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalzen, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.
- b) Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- c) Entchlören des Öles mit Kalksalzen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.
- d) Untersuchung des entchlörten Öles.

	5	6	7
<u>a) Zersetzung</u>			
CaCO ₃	8 %	8 %	5 %
Ca(OH) ₂ (Ktöl = 100)	-	-	3 %
Destillat	3,2 %	3,3 %	1,1 %
<u>b) Abtrennen des Öles</u>			
reinigen	mit verd. H ₂ SO ₄ waschen, mit CaCl ₂ trocknen	-	-
<u>c) Entchlören des Öles</u>			
Anteil im Ktöl	65 %	66 %	-
entchlört mit (Öl = 100)	10 % Granosil + 2 % CaO	10 % Granosil + 5 % CaO	5 % Tonsil + 3 % ZnO
erhitzen	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 4 Std. 240°	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 8 Std. 240°	in 6 Std. aufheizen 3 Std. 180°
Schäumen	wenig	wenig	sehr stark
Die Filtration war ausserordentlich erschwert, auch bei Nr.7 sehr behindert.			
<u>d) Untersuchung des entchlörten Öles.</u>			
mg Cl ₂ /kg	725	1089	220

8. November 1940

Abt. HL - Cl./Fl.

Herrn Dr. Goethel

Untersuchung einer entchlorten oberen Schicht aus dem
Übetrieb auf korrodierende Salzsäure.

Die Betriebsprobe stammt aus Vorlage 9 und war datiert
vom 15.10.40.

1.) Untersuchung der im Betrieb entchlorten Probe.

Die obige obere Schicht aus dem Betrieb enthält lt. Ver-
brennungsanalyse

1. Wert : 253 mg Cl_2 je kg

2. Wert : 256 mg Cl_2 je kg.

Die mit Tonsil und Zinkoxyd im Grossen durchgeführte
Entchloration war also unvollständig. Als HZ wurde 0,059
gefunden. Die Bestimmung der korrodierenden Salzsäure erfolgte
durch 2 Methoden:

1. Methode Erhitzen bis 200° im inerten Gasstrom unter Zu-
satz von Wasserdampf zu den Dämpfen.

In einem eigens konstruierten, nur mit Glasschiffen versehe-
nen Apparat wurden 500 g obere Schicht unter Einleiten von
15 l H_2/h langsam bis 200° (Dämpfe) destilliert; vor der
Kondensation mischten wir den übergehenden Benzinanteilen
100 g Wasserdampf bei. Die Titration der wässrigen Schicht
mittels $AgNO_3$ ergab

1. Wert : 16 mg Cl_2 je kg

2. Wert : 17 mg Cl_2 je kg.

2. Methode Wasserdampfdestillation.

In den oben beschriebenen Kolben wurden durch ein dünnes
Eisenrohr 100 g Wasser stetig eingeleitet, die dann im Öl
verdampften. Während auf dem 1. Wege die Destillation glatt u
störungsfrei verlief, setzte hier Schaumbildung und starkes
Stossen ein. Bei einem Versuch wurde der Kolben durch das

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

heftige Stossen vortrümmert, wobei der Kolbeninhalt
verbrannte. Die Titration ergab:

1. Wert = 8 mg Cl_2 je kg
2. Wert = 7 mg Cl_2 je kg.

2.) Erneute Entchlorung im Laboratorium

750 g des Betriebsproduktes wurden noch einmal mit 2,1 %
Tonsil + 1,1 % ZnO 2 Std. bei 180° erhitzt. Dadurch ging
lt. Verbrennungsanalyse der Gesamtchlorgehalt

auf 60 mg Cl_2 je kg
die NZ auf 0,025 zurück.

Dieses Material enthielt nunmehr, nach Methode 1 untersucht,
an korrosivem Chlor nur noch

ca. 0,7 mg Cl_2 je kg.

*Wz. bei Wz. vgl.
"Dunst-Überwachungen"*

Ddr. Direktor Alberts
Dr. Hagemann
Dr. Schuff.

30. Oktober 1940

2

Abt. HL - Öl./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
Dr. S c h u f f

Betr.: Herstellung von Sauerstoff-stabilen Ölen durch Zugabe von Inhibitoren vor der Synthese.

Die Zugabe von Inhibitoren, wie Phenthiazin z.B., zum synthetischen Öl hat zwar zur Folge, dass die Empfindlichkeit dieser Öle gegen Sauerstoff weitgehend zurückgedrängt wird. Indes werden die so inhibierten Öle beim längeren Stehen in der durchsichtigen Glasflasche am Licht sehr trübe und scheiden eine graue, unansehnliche Gallerte ab, die sich nach dem Abfiltrieren erneut bildet. (vgl. unseren Bericht v. 23. August 1940 S 7). Es wurde deshalb versucht, verschiedene Inhibitoren nicht erst dem fertigen Öl, sondern dem Crackbenzin vor Durchführung der Synthese zuzusetzen.

Zur Anwendung kamen in zwei Versuchsreihen zunächst einmal Phenthiazin = Thiodiphenylamin $C_6H_4 \cdot \overset{NH}{S} \cdot C_6H_4$, ferner 2-Thionaphthol $C_{10}H_7 \cdot SH$ und 2-Naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NH_2$. Durchführung und Ergebnis der beiden Synthesereihen sind aus den beigelegten Anlagen 1 und 2 ersichtlich.

1. Crackbenzin aus Kaltpressöl. Lagerung des mit Inhibitor versetzten Benzins am Licht. (Anl. 1)

In dieser Reihe waren Öle mit einer besonders guten Viskositätspolhöhe VPH = ca. 1,6 zu erwarten.

Es ist früher des Öfteren beobachtet worden, dass Crackbenzine, wenn sie wochenlang am Licht gestanden hatten, wahrscheinlich infolge Bildung von Oxydationsprodukten zurückgingen. Das mit dem Inhibitor versetzte Benzin wurde deshalb nur Hälfte 4, nur anderen 8 Wochen dem Licht ausgesetzt. Es bestand die Möglichkeit, dass die zugesetzten Substanzen wenn nicht als Destabilisatoren, so doch wenigstens als Refinationsmittel zur Verhinderung dieser Gumbildung wirken würden.

Wie aus den Zahlen der Anlage I hervorgeht, scheint diese raffinierende Wirkung der Inhibitoren im Benzin tatsächlich bis zu einem gewissen Grade eingetreten zu sein:

mit Phenthiazin	61,9 % bzw.	53,9 %
" 2-Thionaphthol	56,5 % "	52,6 %
" 2-Nuphtylamin	63,9 % "	50,4 %

Auch nahm die Menge der auf dem Boden der Glasflaschen beobachteten festen Abscheidungen im Lauf der Lagerung merklich zu. Ein exakter Vergleichsversuch soll noch angesetzt werden. -

Das gleiche ungealterte Crackbenzin, ohne Zusätze polymerisiert, ergab 57,7 % Öl; die angewandten Inhibitoren sind also nicht als Kontaktgifte bei der Polymerisation anzusprechen, sie stören auch die Bildung von Kontaktöl nicht.

Was die Qualität der Öle betrifft, so erfahren Polhöhe, Stockpunkt, Conradson, Harzasphalt und Cu Test keine, die VZ eine geringfügige Verschlechterung.

Wie die Werte für den "O₂ Test 150°" erwarten lassen, erweisen sich Phenthiazin und 2-Thionaphthol in gleicher Weise wie bei nachbehandelten Ölen als hervorragende Inhibitoren gegen Sauerstoffeinwirkung: Bei der Alterung 6 Std. 150° geht, verglichen mit dem Zusatz-freien Öl

die Eindickung von	+ 137% auf	+ 7 bis 9 %
" HZ "	14,7 "	1 "
" VZ "	44,5 "	3,2 "
" + BK "	0,78 "	0,08 "
das Oxyd.wasser "	12,8 "	1,5 "

zurück!

Ein besonderer Vorteil liegt nun darin, dass bei dieser Vorbereitung des Phenylamin keinerlei Abscheidungen oder Trübungen veranlasst. Auch nach 6 Monaten Lagerung bleibt das inhibierte Öl klar. Ferner gestaltet sich die Zugabe der inhibierenden Substanz hier ausserordentlich einfach. Wird dagegen diese dem Öl zugesetzt, so ist das Aufheizen des Öles unter Stickstoffschutz bis 150°, ein Abkühlen auf etwa 25° und eine Filtration in der Kälte, also unter erschwerenden Bedingungen, erforderlich. Alle diese unersitzlichen Massnahmen fallen fort, wenn der Inhibitor dem Benzol zugesetzt wird. 3-Naphthylamin wirkt nicht als Oxidationsverhinderer. -


2. Crackbenzol aus Gasöl, keine Lagerung des Benzins.
(Anl.2)

Die mit denselben Inhibitoren versetzten Benzine wurde direkt verarbeitet; die angewandten Zusatzenengen (0,5%) waren so gering, dass eine Filtration vor der Synthese sich erübrigte. Die überaus günstigen Ergebnisse der ersten Reihe werden hier bestätigt. Eine Schädigung in Ausbeute, Kontakt-Übildung, Analysenzahlen des anfallenden Öles wird nicht beobachtet. Auch hier entstehen mit Phenylamin und 3-Thio-naphthol sehr alterungssteife Öle, während 3-Naphthylamin nur sehr schwach O₂-stabilisierend wirkt.

Auch diese inhibierten Öle bleiben, 10 Wochen im Licht gelagert, vollkommen klar, erweisen sich also als Lagerfest.

Weitere Inhibitoren werden ausprobiert.-

Über den Zusatz verschiedener Inhibitoren aus unbehandeltem Öl - eine Arbeit, die den vorliegenden Syntheserversuchen vorausging - wird nach Abschluss gesondert berichtet.


Durdtschrift

Zugabe verschiedener Inhibitoren vor der Synthese, Lagerung.

Crackbenzin, bis 280° siedend, aus Kaltpressöl hergestellt, wurde mit Inhibitoren versetzt, an Licht in Glasflasche für Synthesen 1 - 3 vier Wochen
" " 4 - 6 acht "
gelagert, dann filtriert und mit 4 % AlCl₃ zu Schmieröl polymerisiert.

2896

	Phenthiasin	B-Thionaphthol	B-Naphthyl-amin	Vergleich ohne Inhib.
Zusatz s.Bz.	0,3 %	1,2 %	1,2 %	-
Farbe	hellgelb	gelb	tiefrot	-

1. Synthesen Nr. 1-3 nach 4 Wochen Lagerung

Versuchs-Nr.	2896/1	2896/2	2896/3	-
Dauer	11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°	-
Kt.-Ölbildung	7,1 %	11,4 %	12,8 %	-
" Aussehen	bröckelig	dünflüssig	dünflüssig	-
Restöl	61,9 %	56,5 %	63,9 %	-

2. Synthesen Nr. 4-6 nach 8 Wochen Lagerung

Bz. aus Kanne

Versuchs-Nr.	2896/4	2896/5	2896/6	2896/7
Dauer	11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°
Kt.-Ölbildung	5,- %	12,2 %	13,8 %	12,9 %
" Aussehen	bröckelig	flüssig	flüssig	flüssig
Restöl	53,9 %	52,6 %	50,4 %	57,7 %

Die Rückstandsöle Nr. 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 wurden zwecks Untersuchung jeweils miteinander vereinigt.

Analyse und Alterung der erhaltenen Rückstandsöle 2896/1-7

Öle waren völlig klar.

2896

Phentharin 2-Thionaphthol 2-Naphthyl-amin ohne Inhib.

3. Analyse der Rücköle

Versuchs-Nr.	1 + 4	2 + 5	3 + 6	7
d ₂₀	0,854	0,851	0,849	0,848
v ₅₀	8,8	8,3	8,1	8,4
VPHöhe	1,55	1,61	1,50	1,58
Flpkt.	244°	226°	219°	184°
Stöckpkt.	-28°	-44°	-26°	-24°
Hz	0,05	0,05	0,13	0,05
VZ	0,17	0,14	0,23	0,09
Jodzahl	82	54	44	43
Conradson	0,15 %	0,10 %	0,10 %	0,09 %
Karansphalt	2,72 %	2,15 %	4,09 %	2,07 %
Cu Test BV 150°	0,5	0,5	-	-
O ₂ Test 150°				
nach 5 Monaten	177 H. +19,5	167 H. +19,9	67 H. +19,6	42 H. +19,9
" " 6 "	180 H. + 0,1	180 H. +17,9	59 H. +19,3	26 H. +19,3

4. Alterung 6 Std. 150°

O ₂ aufgenommen	ca. 1,1 %	ca. 0,7 %	ca. 14,8 %	ca. 14,2 %
+ v ₅₀	2 %	7 %	94 %	157 %
SZ	1,1	1,-	16,5	14,7
VZ	3,2	3,-	37,3	44,5
+ IK	0,08	0,12	0,85	0,78
Wasser abgeoch.	1,7 cm ³	1,5 cm ³	11,9 cm ³	12,8 cm ³
01 "	0,2 "	0,2 "	3,3 "	6,2 "

Zusatz verschiedener Inhibitoren vor der Synthese.
keine Lagerung

Crackbenzin Fass 91, bis 251° siedend, aus Gasöl hergestellt, wurde mit Inhibitoren versetzt und, ohne Filtration, da Benzin klar blieb, mit 4 % AlCl₃ zu Schmieröl polymerisiert. Öle blieben auch nach 10 Wochen völlig klar.

2969

	Phenthiazin	8-Thionaphthol	8-Eaphtthyl-amin	Vergleich ohne Inhib.
Zusatz zum Bz	0,3 %	0,3 %	0,3 %	-
Vers.Nr.	2969/1	2969/2	2969/3	2969/4
Synthesedauer 11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°	11 Std. 95°
Kontaktölbildg.	15,3 %	13,9 %	15,- %	14,4 %
Vak. Destill.	16,8 %	19,3 %	15,3 %	12,8 %
Restöl	64,2 %	63,4 %	63,8 %	63,7 %
d ₂₀	0,850	0,851	0,850	0,848
v ₅₀	9,1	8,5	8,5	8,1
VPHöhe	1,74	1,73	1,72	1,73
Flpkt.	198°	185°	180°	170°
Stockpkt.	-46°	-48°	-42°	-42°
NZ	0,07	0,03	0,05	0,05
VZ	0,21	0,22	0,10	0,17
Jodzahl	41	48	42	41
Cu Test BV 150°	0,5	0,5	-	-
O ₂ Test 150°	180 M.+19,4	134 M.+19,6	30 M. +20,-	31 M.+20,-
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				
O ₂ aufgenommen	0,6 %	1,1 %	9,2 %	16,4 %
+ v ₅₀	19 %	18 %	102 %	166 %
NZ	0,5	1,-	8,1	12,6
VE	1,-	2,9	27,6	34,9
+ IK	0,06	0,10	0,48	0,60
Wasser abgeseh.	3,6 cm ³	2,3 cm ³	7,5 cm ³	13,4 cm ³
Öl	3,- "	3,3 "	8,3 "	5,6 "

16.10.40.

Abt. HL -- Cl./Fk.

Herren Dr. G o e t h e l
Dr. V e l d e

Betr. Öluntersuchungsmethoden.

Einfluss von Gefäßgröße und Einsatzmenge auf das Ergebnis
der Vakuumdestillation.

Unstimmigkeiten in der Ausbeute an Rückstandsöl bei der Anarbeitung von oberen Schichten geben die Veranlassung, in einer vergleichenden Versuchsreihe bei der Vakuumdestillation die Kolbengröße und den Füllungsgrad zu variieren. Die übrigen Faktoren wie Druck, Destillationsgeschwindigkeit Siedepunkttemperatur wurden nach Möglichkeit genau konstant bzw. gleich gehalten.

Die Ergebnisse sind aus der beigefügten Anlage ersichtlich. Sie zeigen, dass der Einfluss der Kolbengröße und des Füllungsgrades geringfügig sind. So liegt die Ausbeute an 12er Rückstandsöl bei 71,4 %, wenn der Vakuum-Destillationskolben zu 3/4 aufgefüllt wurde und bei 67,- %, wenn nur ein Drittel dieser Menge im gleichen Kolben eingesetzt wurde. Entsprechend nimmt der Anteil an Vakuumdestillat von 28 auf 32 % zu.

Den Versuchen ist zu entnehmen, dass sich eine strenge Normung der Vakuumdestillation damit erübrigt. Man wird möglichst nicht mit zu kleinen Mengen arbeiten, unter denen die Genauigkeit leiden würde, und wird einen Kolben wählen, der durch den Einsatz an getoppter oberer Schicht so weit gefüllt wird, als es die Gefahr des Überschäumens zulässt. Als eine solche normale Füllung gelten z.B. bei einem 2 l Kolben 1200 g Öleinsatz.

Anlage.


Durchsch

Vakuumdestillation in verschiedenen Gefäßen, verschieden gefüllt.

Ausgangsmaterial: Eine obere Schicht, die bei Atmosphärendruck bis 200°(D) abdestilliert worden war; $V_{50} = 2,57$, Flpkt = 94°.

Zur Vakuumdestillation wurden im 2 l- bzw. 3/4l-Kolben verschiedene Mengen getoppte obere Schicht eingesetzt. Druck genau 5 mm Hg, destilliert bis genau 200°(D.) Beheizung durch Gas, Babotrichter; N₂-Kapillare.

							2992
<u>Einsatz</u> <u>get.ob.Schicht</u>	<u>Destillat</u> %	<u>Tiefkond.</u> %	<u>Verlust</u> %	<u>Rstds-</u> 81 %	<u>V₅₀</u>	<u>Flpkt.</u>	
<u>1.) 2 l -Kolben</u>							
1200 g = 100 %	28,2	0,4	-	71,4	11,8	252°	
800 g = 100 %	28,7	0,4	0,1	70,8	12,4	250°	
400 g = 100 %	32,2	0,5	0,3	67,-	12,6	252°	
<u>2.) 3/4 l-Kolben</u>							
500 g = 100 %	30,-	-	0,2	69,8	11,4	260°	
250 g = 100 %	30,-	-	0,4	69,6	12,2	265°	

15. Oktober 1940

Abt. HL - Ol./Pk.

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

Herstellung eines Spezialöles für RLM
(zu Aktennotiz Dr. Hagemann über Besprechung mit Herrn
von Walnitzki vom 6.8.40.)

Gemäss Punkt 3 des obigen Schriftsatzes wird für die
Fettherstellung auf Natron- und Kalkseifenbasis ein Öl
 $V_{50} = 4,5^{\circ}E$ gesucht. Es muss einen Stockpunkt von unter
 $-50^{\circ}C$ haben, Verarbeitung erfolgt durch die Deutsche Kalypsol
Gesellschaft.

Das Öl konnte aus einem Betriebsprodukt durch Nachbe-
handlung und Luxsdestillation im Hauptlaboratorium herge-
stellt werden. (Vers. 3004.)

Angangsmaterial bildete ein normales Rohöl der Ölanlage
RB, $V_{50} = 5,3^{\circ}E$, Flammpunkt = 168° , Jodzahl = 80. Dieses
wurde in der techn. Apparatur des HL mit 1,5 % $AlCl_3$ bei
 $180 - 200^{\circ}$ solange nachbehandelt, bis ein merklicher Rück-
gang der Viscosität eintrat, entchlort und in der Lurgi des
HL destilliert. Der bei $280 - 300^{\circ}C$ und 6 - 8 mm Hg anfallen-
de Destillatstreifen $V_{50} = 4,35$ ergab nach Gleichung mit
2 % Tonnall das gewünschte Öl. (K 1813)

Analyse des Fertigproduktes:

$d_{20} = 0,848$
 $V_{50} = 4,34^{\circ}E$
VPH = 1,72
Stockp. = $-59^{\circ}C$
Flpkt. = $234^{\circ}C$
Jodzahl = 12

5 l gingen unter Versandsnummer 515 an die Kalypsolgesell-
schaft, weitere 5 l stehen gegebenenfalls für das RLM
bereit.

Wie nachträglich festgestellt wurde, kann auch aus
dem gewöhnlichen Rohöl des Betriebes RB ohne Nachbehand-
lung ein Destillat erhalten werden, das den vom OKW

gestellten Anforderungen entspricht.

h. Blau

14.10.40.

Abt. HL - Cl./Yk.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel

Herstellung von synthetischen Ölen mit dem Index 120
aus einem Gemisch von C₆ und C₇ mit höheren Siedefrak-
tionen des Crackbensins.

Die vorliegenden orientierenden Syntheseveruche wurden von Herrn Professor Martin veranlasst. Sie behandeln die Frage, welche hochsiedenden Crackbensinfraktionen (=85 Gewichtsteile) eine Zumischung von C₆ + C₇-Kohlenwasserstoffen (= zusammen 15 Gew.Teile) vertragen, ohne dass der Viscositätsindex der aus diesem Gemisch erhaltenen Rückstandsöle unter den Wert 120 sinkt. Dieser Index entspricht einer Polhöhe von etwa 1,48.

Als Ausgangsmaterial dienten

1.) sechsmal geschnittene Fraktionen, die sich bei sehr sorgfältiger Destillation ⁱⁿ der 1 m³-Blase des Hauptlabors ergeben hatten. Das so aufgeteilte Crackbenzin war aus Kaltpressöl gewonnen.

2.) in mehrere, breite Abschnitte aufgeteiltes, aus Gasöl erhaltenes Crackbenzin, also das Material, das der Grosserzeugung unseres Schmieröles normalerweise zu Grunde liegt.

3.) ein wie 2.) aufgeteiltes Crackbenzin, das im Ölbetrieb aus Kaltpressöl hergestellt war.

Aus der Anlage 1 sind die Siedelage der verschiedenen, zur Synthese angesetzten Bensinfraktionen und ihr Olefingehalt ersichtlich. Da es sich bei den Versuchen um die Beantwortung der Frage handelt, wie sich vergleichsweise die Zumischung einer bestimmten Menge C₆ und C₇ zu verschiedenen Fraktionen

auf die Polhöhe auswirkt, so ist grundsätzlich das obige Mengenverhältnis 15 : 85 = 1 : 5,67 bei allen Syntheserversuchen beibehalten worden, auch wenn die Siedeanalyse eine geringere, also günstigere Zusammensetzung der niederen C_6 und C_7 enthaltenden Anteile zuließ; als Träger dieser beiden Kohlenwasserstoffe diente der Benzolanteil bis 100° , als Ausgangsmaterial für ein Öl mit einem Index nicht unter 120 wählten wir zunächst das über 175° siedende Benzol. Teil (man bei Material 2.) = Fass 91 das bis 100° siedende Benzol auf die beiden anderen Anteile 1) $100 - 175^\circ$ 2) $>175^\circ$ im gleichen Verhältnis 15 : 85 auf, so entspricht diese Aufteilung genau der Siedeanalyse:

zu Fraktion $100 - 175^\circ$ $32 \cdot \frac{15}{85} = 5,6$ T. Benzol $<100^\circ$

" " über 175° $53 \cdot \frac{15}{85} = 9,4$ " "

15,- T Benzol $<100^\circ$

Anders bei Material 3.) aus Kaltpressöl, wo der unter 100° siedende Anteil geringer ist. Einer der Zusammensetzung dieses Benzins entsprechende Aufteilung der C_6 und C_7 Kohlenwasserstoffe würde also die nachstehend erhaltenen Ergebnisse noch etwas verbessern.

Was die Olefingehalte der verschiedenen Ausgangsmaterialien betrifft, so nehmen sie bei den schmal geschnittenen Fraktionen - Material 1 - mit fallender Siedelage erheblich zu: der überwiegend C_{14} enthaltende Streifen enthält 52 % Olefine, der vornehmlich C_6 enthaltende dagegen 84 %. Fass 91 ist etwas Olefinreicher als KW.512177.

Die Ergebnisse der Syntheserversuche sind auf Anl.2 zusammengefasst:

Material 1 = schmale Fraktionen: Mit C_{14} als hochsiedende Komponente, auch mit C_{12} kann ein Index von 120 im Gemisch mit $C_6 + C_7$ noch erreicht werden; analog mit dem Olefingehalten steigt die Mautbeute. Je länger die C-Kette, umso höher d.h. ungünstiger ist der Stockpunkt. vgl.:

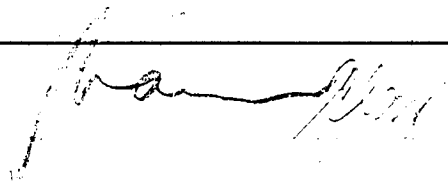
- 1.) 85 % G_{10} Stockpunkt = -52°
" G_{12} " = -45°
" G_{14} " = -29°

Material 2 = Crackbenzin aus Gasöl, 95 % sieden bis 251° , Siedekennsiffer = 171. Der Anteil über 175° , kombiniert mit $G_6 + G_7$, ergibt einen V Index von nur 117, das Mittelstück 100 - 175 Index 109. Die Trennungstemperatur von $175^{\circ}C$ war also noch zu tief gewählt. Charakteristisch für das Benzin ist das niedrige obere Siedende = $251^{\circ}C$.

Material 3 = Crackbenzin aus Kaltpressöl. Hier liegt die obere Siedegrenze (95%) bei 283° , also höher; die Siedekennsiffer beträgt dementsprechend 193. Es stehen also mehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe zur Verfügung, die die Polhöhe günstig beeinflussen. In der Tat ergibt nicht allein der Anteil über 175° , sondern auch der über 160° in Kombination mit $G_6 + G_7$ den gewünschten V Index von 120.

Bei beiden Benzinen 2) und 3) geht die Clausbeute konform mit den ermittelten Olefingehalten. Was den Stockpunkt betrifft, so wirken auch hier die höchstsiedenden KWstoffe mit langer C-Kette ungünstig; vgl.:

- 2) 85 % 175 - 251° Stockpunkt = -44°
3) " 175 - 283° " = -56° .



2 Anlagen.

Siedelage und Olefingehalt der Anlagensackbenzine.

Nr. 3003

Crackbenzin		Siedelage	Anteil	Olefin- Gehalt
1. schmale Frakti- onen aus 1 m ³ -Blase Hauptlabor	C ₁₄	240 bis 273 °	100 %	52 %
	C ₁₂	203 bis 220 °	100 %	65 %
	C ₁₀	150 bis 175 °	100 %	75 %
	C ₇	65 bis 108 °	100 %	82 %
	C ₆	42 bis 80 °	100 %	84 %
2. Crackbenzin aus Gasöl Fass 91		bis 100 °	15 %	80 %
		100 bis 175 °	32 %	79 %
		175 bis 251 ° (95%)	53 %	63 %
3. Crackbenzin aus Kalt- pressöl, Kesselw. 512177		bis 100 °	10,5 %	79 %
		100 bis 175 °	27,- %	76 %
		175 bis 283 ° (95%)	62,5 %	61 %

Synthesen aus Mischungen von $C_6 + C_7$ mit höher siedenden
Crackbenzinfractionen.

Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch von 15 Gew. Teilen $C_6 + C_7$ bzw. Crackbenzin unter 100° mit 85 Gew. Teilen verschiedener, höher siedender Benzinfractionen.

3003

Crackbenzin	15 Gew. %	85 Gew. %	aus 100 Ge- misch	V_{50}	Stoß- punkt	VPH	γ Index
1) schmale Frak- tionen aus 1 m ³	$C_6 + C_7 = 1:1$	C_{14} 256 - 273°	34,1	14,9	-29	1,47	121
Blase Hauptlabor	"	C_{12} 213 - 233°	42,4	17,3	-43	1,48	120
<i>Fraktion</i>	"	C_{10} 157 - 175°	50,7	16,1	-52	1,60	114
2) Crackbenzin aus Gasöl	bis 100°C	175 - 251°	43,4	15,-	-44	1,55	117
Blase Öl	"	100 - 175°	56,4	15,6	-46	1,70	109
3) Crackbenzin aus Kaltpress- öl, Kesselwagen 512177	bis 100°C	175 bis 283°	42,6	17,1	-36	1,48	120
	"	160 - 283°	44,1	16,5	-42	1,48	120
	"	150 - 283°	45,6	16,1	-41	1,52	118
	"	100 - 175°	54,8	13,7	-45	1,66	111

11. September 1940.

Herrn Professor Martin
Dr. Nagemann
Direktor Alberts
Dr. Geethel
Dr. Schaub

Zur Kenntnis der Ölsynthese.

Über Herstellung und Eigenschaften der vereinigten Destillatöle, insbesondere von $V_{50} = 1,7$ u. 2,5.

Die Veranlassung zur Durchführung der vorliegenden Synthese- und Destillationsversuche wurde gegeben durch die Frage der Reserveverwaltung, ob es möglich sei, Destillatöle herzustellen, die bei $V_{50} = 1,7^{\circ}E$ einen Stockpunkt von $-65^{\circ}C$, bei $2,5^{\circ}E$ von $-60^{\circ}C$ besitzen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Ausgangsmaterial und Durchführung der Synthese variiert sowie verschiedene Betriebsprodukte im Hinblick auf diese Viskositäten untersucht.

Bei Ausdehnung der Untersuchungen auf die höherviskosen Destillate und den Brightstock ergaben sich interessante Resultate, die unsere Erkenntnisse über die Ölsynthese erweitern.

Die auf den beigefügten Anlagen 1 - 9 zusammengefaßten Versuche behandeln demnach:

- 1.) das schmal geschnittene Öldestillat $V_{50} = 1,7^{\circ}E$ (Anl. 1, 2)
- 2.) analog das Destillat $V_{50} = 2,5^{\circ}E$ (Anl. 3, 4)
- 3.) die Untersuchung von 3 Betriebsprodukten: Schmierölverlauf, Spindelöl, 10er Rückstandsöl (Anl. 5)
- 4.) die höher viskosen Destillatöle und den im Vakuum bei 140° (Flüssigkeit gemessen) anfallenden Brightstock.

Als Ausgangsmaterial dienten verschiedene Siedestreifen eines aus Kaltpressöl (Anl. 1) oder Gasöl gewonnenen Krackbensins (Anl. 2). Beide Produkte waren vom Öltrieb geliefert. Die Durchführung der Synthesen erfolgte in Ver-

suchlaboratorium durch Einsatz von 1000 bis 1200^g Knoch-
benzin, unter 2 bis 4maliger Benutzung des anfallenden Kon-
taktöles, um so den im Großbetrieb herrschenden Verhältnissen
näher zu kommen. Außer der Dauer und Temperatur variierten
wir auch die Durchführung der Synthese. In früheren Versuchs-
reihen stellten wir fest, daß die Herstellung hochwertiger
Öle durch die Anwendung von tiefen Temperaturen begünstigt
wird (vgl. Bericht vom 28. Mai 1938). Da hier niedrigviskose
Öle von 1,7 bis 2,5^{cP} interessieren, mußte das Zusammenwirken
von Benzin und Katalysator bei niedrigen Temperaturen tun-
lichst vermieden werden. Aus dieser Forderung ergaben sich zwei
Typen der Synthese:

Typ A: Man vereinigt sofort Benzin und Katalysator in ihrer
Gesamtheit und erhitzt rasch auf eine möglichst hohe
Temperatur.

Typ B: Man läßt das Benzin innerhalb 3 Std. allmählich und
stetig zu dem heißen, mit gesättigtem Benzin ange-
mischtem Katalysator Zutropfen, und zwar wird
bei frischem Ansatz $Al\ Cl_3$ vorgelegt, innerhalb 3 Std.
das Benzin zugegeben, dann weitere 6 Std. heiß
gerührt (B1)

bei wiederholter Benutzung des Kontaktöles dieses
allein angemischt und innerhalb 3 Std. das Benzin
zugegeben; in weiteren 2 Std. fügt man allmählich $Al\ Cl_3$
hinsu und rührt noch 6 Std. heiß (B2).

Die aus den verschiedenen Synthesen erhaltene obere Schicht
wird nach Abtrennung des Kontaktöles in der üblichen Weise
entchloriert und bei Atmosphärendruck, dann im Vakuum destilliert.
Als Zwischenprodukt fällt bei 200^o, gemessen in der Flüssig-
keit, ein Rückstandsöl an (Anl. 9), das dann von 20 zu 20^o in
schmale Destillationsstreifen aufgeteilt wird.

1. Abtrennung eines Destillates $V_{80} = 1,7\%$
Stockpunkt möglichst -65°C .

Anlage 1 und 2.

Bei den Synthesen der Anl. 1 wurde ein Krackbensin verwendet, das aus Kaltpressöl hergestellt war. Aus diesem Material wurde in der 1 m^3 Klasse des Hauptlaboratoriums ein Anteil bis 140° abgetrennt, der dann im Versuchslaboratorium oder in der Feinschnittkolonne Schmitz weiter aufgestellt wurde. Das Material für die 2 letzten Reihen 2937 und 2938 war in der obigen Klasse durch die Abteilung Landgraf gewonnen worden.

Was nun die Ausbeute des $1,7^{\circ}$ -Destillates betrifft, so liegt sie im allgemeinen bei 3 bis 5 %, also trotz der besonderen Synthesebedingungen sehr niedrig. Sie scheint unabhängig zu sein von der Siedelage des angewandten Krackbensins. Auch eine Verlängerung der Synthesedauer von 11 auf 40 Std. unter mehrfacher Auffrischung des Kontaktes durch Al Cl_3 (2937/4 und 2938/4) wirkt sich nicht ausbeutesteigernd aus.

Was den Stockpunkt betrifft, so kann mit den verschiedenen Benzinfraktionen bis 60° , $60 - 80$, $80 - 120$, $120 - 140^{\circ}$ der gewünschte Wert von -65° erreicht werden. Dagegen liegen bei den Synthesen 2937 und 2938 die Werte teilweise erheblich ungünstiger. Es dürfte sich um ein paraffinhaltiges Material handeln. Die beiden besseren Werte dieser Reihen 2937/4 2938/1 sind nach unserer Auffassung durch Abtreiben der störenden Paraffinanteile bei der Vakuum-Destillation zu erklären.

Gemäß Anl. 2 kann auch aus Anteilen des normalen Krackbensins der gewünschte tiefe Stockpunkt erreicht werden. Die Ausbeute liegt zwischen 2,1 und 6,2 %, wobei erhebliche Schwankungen je nach den Destillationsbedingungen (Vakuum,

- 4 -

Geschwindigkeit) in Rechnung gestellt werden müssen. Die Erwartung, daß bei einer besonders hohen Synthesetemperatur von 120° (2938/3) die Ausbeute $1,7 - 2,30^{\circ}$ Stockpunkt -65° steigen würde, erfüllte sich nicht.

2. Abtrennung eines Destillates $V_{50} = 2,5$.
Stockpunkt möglichst -60° C.

Anlage 3 und 4.

Bei der Vakuumdestillation der bei 200° (Fl.) erhaltenen Koksstaßöle (vgl. Anl. 9) ergibt sich nach Abtrennung des 1,7-Destillates durch Steigerung der Temperatur als benachbarter oder auch übermehrer Siedestreifen ein Destillatöl mit einer Viskosität V_{50} von etwa $2,5^{\circ}$ K. - Gemäß Anl. 3 liegt die Ausbeute an diesem Öl ebenfalls niedrig und ist wohl unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette im Ausgangsbenzin. Der gewünschte Stockpunkt von -60° C kann in allgemeinen mit allen Siedefraktionen erreicht werden.

Geht man von einem normalen, gutgeschnittenen Kockbenzin des Betriebes aus (Anl. 4), so liegen die erhaltenen Stockpunkte des 2,5er Öles stets tiefer als -60° . Nach den Zahlenwerten der Anl. 1 - 4 ist damit der Beweis erbracht, daß sich ein Öldestillat von $V_{50} = 1,7^{\circ}$ mit dem Stockpunkt -65° C, wenn auch in geringer Ausbeute, herstellen läßt. Wie weit diese Herstellung von einer besonderen Form der Synthese - hohe Temperatur oder allmähliche Zugabe des Benzins - abhängig ist, müßte noch durch vergleichende Versuche geklärt werden.

bezw. $2,5^{\circ}$
und -60° C

3. Untersuchung von drei Betriebsprodukten.

Anlage 5.

Trennt man aus 3 Produkten des Schmierölbetriebes, Schmierölvorlauf, Spindelöl und Motorenrückstaßöl die beiden

obigen Öle als schmale Streifen ab, so genügen lt. Anl. 5 die Stockpunkte dieser Streifen mit einer Ausnahme nicht den eingangs gestellten Forderungen. Mehrfach verursacht der Paraffingehalt bei der Abkühlung der Öle unter 0°C deren verseitige Erstarrung. Dieser unbefriedigende Befund ist wohl nicht auf eine andere chemische Beschaffenheit des Produkts zurückzuführen, sondern darauf, das in Betriebe aus der Fraktion der Spaltenanlage angekrackte Paraffine in kleinen Mengen in das Öl eingeschleppt werden können.

4. Untersuchung der höhervliegenden Destillate und des Frischstocks.

Anl. 6 - 9.

Anlage 6 zeigt die Abhängigkeit der höheren, nach Abtrennung des 2,5°-Anteiles von 20 zu 20°C erhaltenen schmalen Vakuumdestillate von der Siedelage der zur Synthese verwandten Benzinfractionen. Es sind also die am tiefsten siedenden, unter 1,7° liegenden ersten Anteile des bei 200° (Nl.) gewonnenen Rückstandsöles (Anl. 7 bzw. 9) als unwesentlich nicht berücksichtigt. In Bezug auf die Ausbeute zeigt sich bei allen aufgeführten Destillaten die interessante Gesetzmäßigkeit, das diese Ausbeute bei einer bestimmten Temperatur durch ein Maximum (unterstrichen) geht, dessen Lage sich mit steigender Siedetemperatur des Öles zu der tiefsten Fraktion des Kreckbensins hin verschiebt. Z.B. fallen zwischen 240 und 260° maximale Mengen (8,6 %) beim Einsatz der Fraktion 120 - 140°, zwischen 280 und 300° maximale Mengen (9,3 %) bei der Benzinfraction 80 - 120°, zwischen 320 und 340° maximale Mengen (8,6 %) mit 22. 60 - 80° an.

In jeder Siedelage nimmt die Viskosität der Öldestillate, bezogen auf eine bestimmte Temperatur, mit zunehmender Länge der C-Kette im Ausgangsbensin ab; so erhalten wir z.B. bei 300 - 320°

mit Krackbensin bis 60° ein Öldestillat von $V_{50} = 10,0^{\circ}E$	
" 60-80°	8,9
" 80-120°	8,0
" 120-140°	6,4
" 140-160°	5,7

Beachtlich ist auch, daß die Viskosität des bei 140° in Vakuum verbleibenden Rückstandes (Brightstock) ^{mit} der Siedelage der zur Synthese eingesetzten Bensinfraction stark zurückgeht, nämlich von 57,1°E bei der EZ-Fraction bis 60° auf 25,7°E bei der HZ-Fraction 140 - 160°; dementsprechend fällt der Stockpunkt von -28°C auf -37°C.

Anlage 7 bestätigt die Erwartung, daß auf Grund dieser Zahlen und besonders bedingt durch Anteil und Viskosität des Brightstocks die V_{50} der bei 200° (Fl.) erhaltenen Rückstandsöle mit steigender C-Zahl in polymerisierten Bensin niedriger werden muß. In der Tat betrug diese

bei Krackbensin unter 60°	$V_{50} = 17,6$
60-80°	= 8,7
80-120°	= 5,1
120-140°	= 5,0
(140-160°)	= 6,7

Damit ist der Nachweis erbracht, daß sich dünne Rückstandsöle am besten als hochsiedenden Bensinfractionen wie 80 - 120° oder 120 - 140° herstellen lassen. In der gleichen Richtung werden Polhöhe und Stockpunkt verbessert.

Anlage 8 vergleicht bei mehrfacher Benutzung des Kontaktöles Synthesetyp A = direkte Vereinigung von Bensin und Katalysator mit Typ B = Zutropfenlassen des Bensins. In ersteren Falle sind die Anteile gleicher Viskosität wesentlich kleiner, z.B. erhält man bei 260 - 280°

Typ A : 3,7 bis 4,2 % Öldestillat $V_{50} = 4,0$ bis 4,2
Typ B : 6,0 " 6,8 % " " = 3,8 " 4,3

Eine Verlängerung der Synthesedauer von 11 auf 40 Std. wirkt sich nicht aus. - Für den Brightstock gilt das gleiche; bei Synthesetyp A werden aus 100 Bz 38,9, bei B nur ca. 20 Teil hochviskoser Brightstock gewonnen.

Eine besondere Stellung nimmt der letzte Versuch 2938/3 (Anl. 8) ein, der bei 120°C gefahren wurde. Durch die Verwendung dieser hohen Temperatur und eines offenen Synthesefäßes waren hohe Verluste während der Polymerisation unvermeidlich. In die Vorlage waren von Bz. 24,5 % überdestilliert so daß die Ausbeute zurückging. Auch die Menge des entstandenen Schmierölverlaufes war auf 19,7 % gestiegen. Die Viskosität des höchsten Destillates 120 - 140° erreichte den Wert $V_{50} = 21,4^\circ$. Es ist also zum ersten Mal gelungen, ein Flugöl als Destillat herzustellen. Durch die Erhöhung der Synthesetemperatur auf 120° werden also nicht die hier besonders interessierenden Anteile vom Charakter des Spindelöles erhöht, sondern es erfahren hierdurch die ersten Destillationsanteile, das Vorpolymerisat, eine Vermehrung, das hohe Destillat 120 - 140° sowie der Brightstock andererseits eine Verminderung unter Ansteigen der Viskosität.

Anl. 9 gibt eine Übersicht über die bei 200° (Fl.) nach Synthesetyp A und B erhaltenen Rückstandsöle. Vereinigt man Katalysator und Benzol vor dem Anheizen in ihrer Gesamtheit, so entstehen hochviskose Öle von $V_{50} = 17,3 - 17,9^\circ E$; läßt man dagegen bei 95°C das Crackbenzol allmählich zutropfen, so liegt V_{50} bei nur 7,6 - 9,4° E. Die Verlängerung der Synthesedauer von 11 auf 40 Std. wirkt sich lediglich drückend auf die Ausbeute aus, da erstens in der langen Zeit mehr tiefsiedende Crackprodukte bilden, zweitens der Anfall an niedrigviskosen Vorpolymerisat um etwa 4 % sinkt. Dagegen bleiben Polhöhe und Stockpunkt der Rückstandsöle durch die Verlängerung der Synthesedauer unverändert. Durch Steigerung der Synthesetemperatur von 95 auf 120° nimmt folgerichtig die Ausbeute noch weiter ab. Auch verschlechtert sich die Polhöhe von 1,89 auf 2,01.

Zusammenfassung.

In Laboratorium gelang es, unter besonderen Bedingungen der Synthese - hohe Temperatur, eventuell Zutropfenlassen des Benzins - 1,7er und 2,5er Öle mit dem gewünschten Siedepunkt von -65° bzw. -60°C herzustellen und als schmale Vakuumdestillate abzutrennen. Hierbei wurde das Ausgangsmaterial weitgehend variiert. Die Ansichten lagen im allgemeinen bei 2 bis 5, bestenfalls 8 %. Derart günstige Siedepunkte konnten durch Destillation der verschiedenen, dünnen Öle enthaltenden Produkte des Betriebes nicht erreicht werden.

Die Untersuchung der übrigen Öldestillate, des demzugehörigen Nighstocks und des vorher bei 200° anfallenden Rückstandsöles gaben bemerkenswerte Einblicke in die Abhängigkeit der Öle von der Siedelage des Eruckbensins, der Temperatur, Dauer und Fahrweise der Synthese. Hiernach fördert die Verwendung einer hochsiedenden Benzinfraction bzw. das strikte Vermeiden von Polymerisationsvorgängen bei tiefer Temperatur durch Zutropfenlassen des Benzins in der Hitze die Bildung niedrigviskoser Öle. Es gelang zum ersten Mal, ein Flugöl als Destillat abzutrennen.

Anlagen.

Clav

Gewinnung eines Destillates $V_{50} = 1,7^\circ$ aus Krackbenzin I

Krackbenzin I war aus Kaltpressöl hergestellt. Synthese mit verschiedenen Siedestreifen je 1000 g erfolgte nach Form A (direkte Vereinigung von Benzin und Katalysator d.h. normale Synthese) oder nach Form B (Zutropfenlassen von Benzin). Nr. 2937 und 2938 war Benzin aus der Destillation Abtlg. Dr. Landgraf. Stockpunkt soll -65°C betragen.

Benzin- Fraktion	Vers. Nr.	Synthese Typ	AlCl ₃ Kont.		h	t	Vakuumdestillat $V_{50} = 1,7^\circ$			
			g	ml			siedet t D	aus 100 Benzin	V_{50}	Stockpkt.
bis 60°	2935/1	B ₁	4	-	11	60	147/170	3,1	1,81	-67
"	2	B ₂	2,5	1	11	60	155/175	2,9	1,73	-72
60 - 80°	2934/1	B ₁	4	-	11	80	155/180	3,3	1,65	-62
"	2	B ₂	2,5	1	11	80	160/185	6,-	1,96	-65
80 - 120° fein	2932/1	A	4	-	11	95	-	-	-	-
"	2	B ₂	2,5	1	11	95	165/187	4,5	1,76	-75
"	3	B ₂	2,5	2	11	95	163/185	4,3	1,65	-66
120 - 140°	2933/1	A	4	-	11	95	160/180	2,1	1,70	-
"	2	B ₂	2,5	1	11	95	165/185	5,5	1,77	-70
"	3	B ₂	2,5	2	11	95	155/184	5,9	1,68	-72
bis 140°	2931	B ₁	5	-	11	95	165/187	5,4	1,73	-68
"	2937/1	A	4	-	11	85	150/173	3,6	1,64	-29
"	2	"	2,5	1	11	90	150/175	2,1	1,68	-29
"	3	"	2,5	2	11	90	142/165	2,4	1,63	-28
"	4	x)	4	3	40	95	165/185	2,4	1,98	-61
"	2938/1	B ₁	4	-	11	95	173/190	3,8	1,64	-62
"	2	B ₂	2,5	1	11	95	153/175	2,5	1,65	-33
"	3	"	2,5	2	11	95	163/184	3,9	1,65	-33
"	4	B ₂ x)	4	3	40	95	154/175	4,7	1,74	-38

x) nach 20 und 30 Std. etwas AlCl₃ zufügen.

Anlage 2

Gewinnung eines Destillates $V_{50} = 1,7$ aus Krackbenzin II.

Als Ausgangsmaterial dienen verschiedene Siedestreifen eines normalen im Versuchslaboratorium geschnittenen Krackbensins aus der Ölanlage.

Benzin Fraktion	Vers. Nr.	TYP	Al ₂ O ₃ %	Synthese Kont. Öl	h	Vakuumdestillat $V_{50} = 1,7$				
						t	siedet t D	aus 100 Benzin	V_{50}	Stock- punkt
bis 140°	2938/5	B ₂	2,5	4	11	120	162/182	4,6	1,69	-66
"	2945/1	B ₁	4	-	11	95	151/176	4,1	1,76	-67
"	2	B ₂	2,5	1	11	95	154/176	6,2	1,65	-67
140-160	2948/1	B ₁	4	-	11	95	172/197	2,1	1,79	-72
unterstill. 95% sie- den bis 191°	2946/1	B ₁	4	-	11	95	172/197	3,1	1,80	-74
	2	B ₂	2,5	1	11	95	158/176	4,1	1,56	-70

Gewinnung eines Destillates $V_{50} = 2,5$ aus Krackbenzin I

Krackbenzin I war aus Kaltpressöl hergestellt. Synthese mit verschiedenen Siedestreifen je 1000 g erfolgte nach Form A (direkte Vereinigung von Benzin und Katalysator, also normale Synthese) oder nach Form B (Zutropfenlassen von Benzin). Stockpunkt soll -60°C betragen.

Benzin Fraktion	Vors. Nr.	Synthese					Vakuumdestillat $V_{50} = 2,5^{\circ}$			Stockp.
		Typ	AlCl_3 %	Kont. St	h	t	siedet t	aus 100 D Benzin	V_{50}	
bis 60°	2935/1	B ₁	4	-	11	60	170/192	3,3	2,32	-64
	2	B ₂	2,5	1	11	60	175/193	2,2	2,27	-64
60-80 ^o	2934/1	B ₁	4	-	11	80	200/223	4,6	2,91	-60
	2	B ₂	2,5	1	11	80	185/210	6,-	2,25	-58
80-120 ^o fein	2932/1	A	4	-	11	95	-	-	-	-
	2	B ₂	2,5	1	11	95	212/230	6,-	2,48	-61
	3	"	2,5	2	11	95	210/232	7,6	2,61	-63
120-140 ^o	2933/1	A	4	-	11	95	200/215	2,8	2,36	-
	2	B ₂	2,5	1	11	95	203/220	6,-	2,58	-68
	3	"	2,5	2	11	95	206/223	8,-	2,46	-63
bis 140 ^o	2937/1	A	4	-	11	85	173/194	3,1	2,26	-65
	2	"	2,5	1	11	90	175/195	2,7	2,55	-60
	3	"	2,5	2	11	90	185/205	2,8	2,75	-62
	4	A ^x)	4	3	40	95	185/208	2,3	2,70	-58
"	2931	B ₁	5	-	11	95	187/212	4,4	2,58	-72
"	2938/1	B ₁	4	-	11	95	206/225	4,8	2,77	-60
	2	B ₂	2,5	1	11	95	200/225	4,2	2,70	-60
	3	"	2,5	2	11	95	203/222	7,2	2,56	-59
	4	B ₂ x)	4	3	40	95	200/220	4,5	2,9	-60

x) nach 20 und 30 Std. etwas AlCl_3 zufügen.

Gewinnung eines Destillates $V_{50} = 2,5$ aus Kruckbenzin II

Als Ausgangsmaterial dienen verschiedene Siedestreifen eines normalen Kruckbenzins aus Anlage.

Benzin Fraktion	Vers. Nr.	Synthese AlCl ₃ Kont. Typ	Kont. l	h	t	Vakuumdestillat $V_{50} = 2,5$			
						siedet aus 100 t D	Benzin V_{50}	Stockpkt.	
bis 140°	2938/5	B ₂	2,5	4	11	204/229	5,5	2,68	-66
"	2945/1	B ₁	4	-	11	176/203	4,5	2,51	-64
"	2	B ₂	2,5	1	11	176/202	6,4	2,43	-62
140-160	2948/1	B ₁	4	-	11	212/240	3,7	2,72	-68
"	2	B ₂	2,5	1	11	202/222	5,1	2,25	-65
undestill. 36-191	2946/1	B ₁	4	-	11	197/221	4,-	2,54	-65
"	2	B ₂	2,5	1	11	200/225	6,5	2,42	-71

Abtrennung von 1,7°- und 2,5°-Vak. Destillat aus verschiedenen

Betriebsprodukten

Aus 3 Betriebsprodukten wurden die gesuchten "Idestillate von $V_{50} = 1,7$ bzw. $2,5^{\circ}$ in Vakuum abgetrennt; und zwar aus

- 1) Schmierölvorlauf Tank 7, Probe v. 1.6.40. (Vers. Nr. 2943)
 $V_{50} = 1,15^{\circ}$ Flpkt. = 74° Stockpkt. a -265°C
- 2) Spindelöl Tank 15, Probe v. 1.6.40. (Vers. Nr. 2944)
 $V_{50} = 2,7^{\circ}$ Flpkt. = 188° Stockpkt. a -38°C
- 3) Motorenrostöl
 $V_{50} = 10,5^{\circ}$ Flpkt. = 236° (Vers. Nr. 2942)

I. Destillat $V_{50} = 1,7$

	Signet t 5	%	V_{50}	Stockpkt.
1) Schmierölvorlauf	170 - 181	4,7	1,77	-43
2) Spindelöl	168 - 183	25,1	1,72	-56 vorher trübe
3) Motorenrostöl	168 - 198	4,8	1,79	-41 trübe

II. Destillat $V_{50} = 2,5$

1) Schmierölvorlauf	190 - 215	2,5	2,56	-63
2) Spindelöl	191 - 221	24,5	2,45	-53 vorher trübe
3) Motorenöl	210 - 220	3,9	2,7	-57

Abhängigkeit der Ausbeute an Vakuumdestillaten über 2,5°E
bzw. an Brightstock von der Siedelage des Krackbenzins.

Nach Abtrennen der 1,7° und 2,5° Destillate verblieb ein Restöl, das im Vakuum weiter, von 20 zu 20°C steigend, in Destillatöle aufgeteilt wurde. Bei 340°C, gemessen im Öl, fiel ein Brightstock an. Es sind nur die Synthesen aufgeführt, bei denen das Kontaktöl mehrfach benutzt war, also 2935/2, 2934/2, 2932/3 etc. Gemessen wurden Ausbeute aus 100 Krackbenzin = %, V₅₀ und Stockpkt.

Benzin Vers.Nr.	240-260°	260-280°	280-300°	300-320°	320-340°	Brightstock
<u>bis 60°</u>	3,1	4,-	5,2	5,5	7,-	32,4
V ₅₀	3,-	4,2	6,8	10,-	12,5	57,1
2935/2 Stockpkt.	-55	-43	-42	-41	-33	-28
<u>60-80°</u>	6,1	7,-	5,5	7,5	8,6	20,3
V ₅₀	3,4	4,5	6,7	8,9	12,5	59,2
2934/2 Stockpkt.	-52	-49	-46	-44	-42	-31
<u>80-120°</u>	7,6	8,2	9,3	7,-	6,2	9,9
fein V ₅₀	2,6	3,6	5,2	8,-	12,3	41,9
2932/3 Stockpkt.	-63	-59	-55	-45	-36	-30
<u>120-140°</u>	8,6	7,-	7,6	6,5	7,6	16,6
V ₅₀	2,5	3,4	4,2	6,4	8,8	26,8
2933/3 Stockpkt.	-63	-54	-54	-46	-42	-35
<u>140-160°</u>	5,1	5,8	5,7	6,3	4,8	20,4
V ₅₀	2,3	3,-	4,3	5,7	7,6	25,7
2948/2 Stockpkt.	-65	-64	-62	-57	-50	-37

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Beziehung zwischen Rückstandsölen und Siedelage des
Ausgangs-Krackbenzins.

Die nachfolgenden Rstdsöle entstehen, wenn man verschiedene Fraktionen des Crackbenzins der Synthese unterwirft, die obere Schicht entlehrt, zunächst bei Atmosphärendruck, dann im Vakuum bis 200° Fl. entsprechend etwa 160° D. abdestilliert. Aufgeführt sind wie bei Anl. 6 nur die Synthesen, bei denen das Kontaktöl mehrfach benutzt worden war.

bei 200° (Fl.) anfallenden Rückstandsöl

Krackbens. Vers.Nr.	Ausbeute %	t	D	V ₅₀	VPH	Flpkt.	Stockpkt.
<u>bis 60°</u>	62,2	155		17,6	2,03	225	-29
2935/2							
<u>60 - 80°</u>	67,3	165		8,7	1,90	226	-42
2934/2							
<u>80 - 120°</u>	60,3	165		5,1	1,86	219	-48
2932/23							
<u>120 - 140°</u>	62,7	162		5,-	1,65	232	-62
2933/3							
<u>140 - 160°</u>	54,8	153		6,7	1,63	236	-61
2948/2							

Abhängigkeit der Werte von den Bedingungen der Synthese

Verglichen werden in der Aufstellung

1. die beiden Formen der Synthese A und B d.h. direkte Ver-
reinigung und Zutropfenlassen des Benzins
2. Einfluss der Zeitdauer : 11 und 40 Stunden
3. Einfluss der Temperatur : 95° und 120°

Vers.Hr. Typ	240-260°	260-280°	280-300°	300-320°	320-340°	Brightstock
2937/3	2,8	4,2	4,9	5,7	6,1	38,9
A V ₅₀	2,8	4,2	6,3	8,7	9,9	47,4
11 h 90° Stockp.	-62	-58	-49	-47	-45	-35
2937/4	2,4	3,7	4,2	5,2	4,2	38,9
A V ₅₀	2,7	4,7	5,9	8,7	10,4	49,-
40 h 95° Stockp.	-58	-56	-48	-52	-45	-29
2938/3	7,3	6,8	6,6	7,4	10,7	18,4
B ₂ V ₅₀	2,6	3,8	5,2	8,-	11,8	40,2
11 h 95° Stockp.	-59	-55	-55	-45	-41	-26
2938/4	4,5	6,-	5,6	6,9	7,6	20,8
B ₂ V ₅₀	3,-	4,3	6,3	9,-	12,8	41,7
40 h 95° Stockp.	-60	-58	-45	-40	-35	-30
2938/5	5,5	7,8	8,4	5,6	3,9	10,9
B ₂ V ₅₀	2,7	4,4	8,4	14,5	21,4	74,7
11 h 120° Stockp.	-66	-56	-52	-47	-42	-22

Einfluss der Synthesebedingungen auf das anfallende Rücköl

Die laut Anl. 8 zur Feststellung des Einflusses von Typ A und B, Dauer sowie Temperatur durchgeführten Synthesen ergeben bei 200° (Fl.) nach der Vakuumdestillation nachstehende Rückstandsöle.

Vers.Nr.	Ausbeute %	bei 200° (Fl.) anfallende Rückstandsöle					
		t	D	V ₅₀	VPH	Flpkt.	Stpckpkt.
2937/3 A 11 h 90°	67,4	152		17,9	1,89	229	-41
2937/4 A 40 h 95°	63,7	145		17,3	1,83	207	-44
2938/3 B ₂ 11 h 95°	65,7	163		7,6	1,90	217	-54
2938/4 B ₂ 40 h 95°	59,8	154		9,4	1,89	230	-48
2938/5 B ₂ 11 h 120°	51,8	162		6,9	2,01	216	-48

23. August 1940

Herrn Professor **M a r t i n**
Dr. H a g e m a n n
Direktor **Al b e r t**
Dr. G e e t h e l
Dr. C o h n a u b

Vorgehrte Stabilisierung von nachbehandelten Ölen mittels
Inhibitoren.

Die Empfindlichkeit der synthetischen Öle gegen die
Einwirkung von Sauerstoff kann durch Nachbehandlung mit
 $AlCl_3$ wesentlich herabgesetzt werden. Wir messen diese
für die "Analyse wichtige Eigenschaft durch den O_2 Test
140 oder 150° bzw. exakter durch die 6-stündige Alterung
mit Sauerstoff bei 150° .

Diese durch Nachbehandlung so erreichbare Stabilisierung
bedeutet jedoch keinen extremen Grenzwert; Öle z.B., die
mit Benzolextrakt versetzt waren (vgl. Bericht vom 23.1.40)
bzw. in geeigneter Weise mit elementarem Schwefel behan-
delt wurden (unser voranfgangener, letzter Bericht vom
20.8.40), haben noch eine beträchtlich höhere Sauerstoff-
stabilität erreicht.

Es wurde deshalb versucht, wie weit man nachbehandelte
Öle durch Zugabe von Inhibitoren noch widerstandsfähiger
gegen Oxydationsvorgänge machen kann. Da es sich fast
ausschliesslich um schwefelhaltige Körper und ähnliche
Arbeitsmethoden handelt, bildet die vorliegende Arbeit eine
Ergänzung und Fortsetzung unseres Schwefelungsberichtes
vom 20.8.40.

Über die Frage, wie sich bei nachbehandelten Ölen
erfolgreiche Inhibitoren gegenüber unbehandelten Synthese-
produkten verhalten, soll später gesondert berichtet werden.

Der vorliegende Bericht umfasst

- 1.) den Zusatz anorganischer Schwefelverbindungen
- 2.) Inhibitoren im engeren Sinn, namentlich *S*-Thioisophthal und Phenthiasin
- 3.) die Zugabe der Komponenten, aus denen Phenthiasin hergestellt wird.

1. Zugabe von anorganischen Schwefelverbindungen.

Anlage 1

Laut Anlage 1 erweisen sich Natriumthiosulfat und Rhodan ammonium als ungeeignete Zusätze, da sie den O_2 Test 150° zu wenig verbessern. - Schwefeleisen, neben reichlich Kontaktöl dem $AlCl_3$ zugesetzt, hat die überraschende Eigenschaft, die Wirkung des $AlCl_3$ zu blockieren; auch weist die bei dem O_2 Test auftretende Bildung eines schwarzen Schlammes (Schwefelkupfer) darauf hin, dass durch solche Öle Kupfer und Cu-Legierungen angegriffen werden. Ammonthiosulfat stabilisiert zwar das Öl, bildet aber selbst bei Verwendung von nur 0,05 % reichliche Mengen korrosiven Schwefel. Fügt man ausserdem zur Bindung dieses Schwefels Diphenylamin hinzu und erhitzt bis 260° , so neigt doch das an sich hochstabile Öl bei der Lagerung zu Trübungserscheinungen (Vors. 2877).

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Schwefelwasserstoff; leitet man dieses Gas eine gewisse Zeit bei 160° durch ein nachbehandeltes Öl (4kg) und bläst mit einem inerten Gas, wie Stickstoff 10 Stunden 32 l/h heiss durch, so entsteht ein stabiles Öl von hinsichtlich O_2 Test und VL ziemlich einwandfreien Eigenschaften, dessen guter " O_2 Test 140° " innerhalb 3 Monaten nicht zurückgeht. Unseres Erachtens lohnt es sich, diese Beobachtungen weiter zu

verfolgen. Die Feststellung, dass ein derartiges Produkt während 10 Stunden heisse verblasen werden muss, weist auf eine chemische Bindung des H_2S im Öl hin (Vers. 2846).

2. Verwendung von S-freiem und S-haltigen organischen

Inhibitoren, Anlage 2 - 7

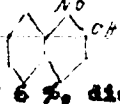
Die nächsten Anlagen 2 und 3 bringen Versuche über den Zusatz von Öl verschiedenen, zumist Schwefel im Molekül enthaltenden organischen Stoffen aliphatischen und aromatischen Charakters. Ein nachbehandeltes Destillat von $V_{50} = 5^\circ$ wurde unter Stickstoffschutz mit 0,5 % dieser Stoffe versetzt und zur Sicherheit 4 Std. bei 150° gerührt. Die in Anl. 2 aufgeführten Verbindungen (Gruppe I Nr. 1 - 17) sind nicht als aussichtsreiche Inhibitoren anzusprechen, da die den "O₂-Test 150° " des Destillatöles nicht genügend verbessern. Hierbei nahmen wir zur Festlegung der unteren Grenze an, dass nach Zusatz eines brauchbaren Inhibitors das auf 15° erhitzte Öl unter der Wirkung des eingeleiteten Sauerstoffs mehr als 100 Minuten braucht, um $20^\circ C$ wärmer zu werden. Naturgemäß liegt in dieser Fixierung eine gewisse Willkür. Zu diesen schwach wirkenden Zusätzen gehört auch das Indol, ein Körper, auf den aufgrund von Beobachtungen von Herrn Dr. Rottig ^{in Lebis 1939} große Erwartungen gesetzt wurden, so dass wir entsprechende umfangreiche Lagerversuche ansetzten (Nr. 2781). - Beachtlich ist, dass α - und β -Naphthochinon (Nr. 9 und 10) nach dem Cu Test = 2,5 einen gewissen Gehalt an korrosivem Schwefel vertuschen. Man sieht, dass die Oberflächenveränderung des Kupferbleches nicht allein durch S bedingt sein braucht.

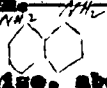
Auf Anl. 3 sind nunmehr, geordnet nach dem Cu Test, solche Inhibitoren aufgeführt, bei denen ein Stabilisierungseffekt unverkennbar ist, die jedoch anderweitig Mängel aufweisen, wie hohen Cu Test, erhöhte VZ, schlechten Geruch oder Trübung beim Lagern (Gruppe II 19 - 31).

Die Zusammenstellung zeigt, dass keinesfalls der Kesselverband recht hat, wenn er eine strenge Parallelität zwischen korrosivem Schwefel und inhibierender Wirkung annimmt. Vielmehr sind die beiden Messwerte unabhängig voneinander. - Leider bedingt das sonst so günstige e-Thiohresol (Nr. 21) einen unangenehmen Geruch des Öles.

Aus der grossen Zahl der zugesetzten Stoffe haben sich schliesslich 7 Körper ab, die Erfolg versprechend erschienen und deshalb näher in ihren Alterungserscheinungen untersucht wurden. (Gruppe III 34-40). Um den in der O₂-Stabilität erreichten Fortschritt zu ermessen, bringen wir auf Anl. 4 die Alterungswerte 6 Std. 160° für die in den weiteren Versuchen angewandten, AlCl₃-behandelten Öle.

Anlage 5 enthält 3 wirksame S-freie Inhibitoren, die bei längerer Beobachtung und schärfster Kritik allerdings nicht frei von kleinen Mängeln sind:

α-Nitroso-4-Naphthol  gibt dem Öl eine hervorragende Alterungs- festigkeit; so sinkt die Vindickung von 109 auf 6 %, die Menge des Oxydationswassers von 9,6 auf 0,4 cm³, auch sonstige analytische Daten wie KL, VZ, Cu fest, Geruch bleiben einwandfrei. Indessen gibt der Inhibitor dem Öl eine unansehnlich; schwarz braune Färbung, die durch Bleichung gar auf ein tief-dunkles Braun aufgehellt werden kann.

1.8 Naphthylendiamin  stabilisiert das Öl in gleich hervorragender Weise, aber leider trübt sich beim längeren Lagern das Öl, wahrscheinlich als Folge von Fällungsreaktionen, wie wir sie früher auch beim 8-Naphthylamin beobachtet. Beide Amine verleihen dem Öl auf die Dauer eine artfremde violette Farbe.

1.2 Naphthylendiamin  wirkt nicht so stark inhibierend, auch ver- schlechert es die VZ und veranlasst beim Lagern eine wenn auch geringfügige,

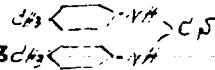
so doch im Tank störende Abspaltung von Ammoniak. Ferner dunkelt das Öl nach.

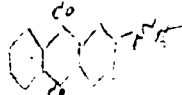
Auch die 4 Schwefel enthaltenden Inhibitoren der Anl.6 verleihen dem Destillat, in Mengen von 0,3 % zugesetzt, eine hervorragende Alterungsfestigkeit. So sinkt

die Eindickung von 109 %	auf 2 bis 6 %		
" HZ	" 21,9	" 0,15 "	" 0,7
" VZ	" 48,1	" 1,5 "	" 6,3
+ IK	" 1,05	" 0,01 "	" 0,08
das Oxyd. Wasser "	9,6	" 0,3 "	" 1,9 cm ³

Im ungealterten Öl sind die analytischen Daten wie HZ, VZ, O₂ Test 150° und Geruch einwandfrei. Die Trübungen sind durch Filtration nur zeitweilig zu beseitigen. Sie bilden sich bei Lichteinwirkung immer wieder, wie in einzelnen Fällen nachgewiesen werden konnte, bis zur Erschöpfung der Inhibitorwirkung.

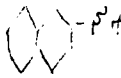
Im Einzelnen wurde festgestellt:

Di-p-tolylolethioharnstoff  veranlasst bei mehrmonatlicher Lagerung eine erhebliche Trübung des Öles. in der Glasflasche

Mit Anthrachinonyl-2-hydrosulfid  bildet sich in ähnlicher Weise unter dem Einfluss langer Lichteinwirkung ein störender Bodensatz. Der O₂ Test 150° zeigt die sonst für Mineralöle charakteristische Abnahme der stündlichen Erwärmung; das auf 150°C erhitzte Öl erwärmt sich unter der oxydierenden Wirkung des eingeleiteten Sauerstoffs

in der 1. Stunde um	5,6°C
" " 2. " " weitere	2,7°C
" " 3. " " "	1,4°C

Besonders eingehend beschäftigten wir uns mit der Verwendung, desgleichen auch mit der Herstellung, des 8-Thionaphthols und des Phenthiazins.

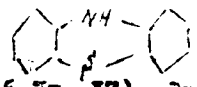
8-Thionaphthol  bietet den Vorteil, dass es einen einige hängten Kupferstreifen, ebenso wie α-Nitroso-8-Naphthol, praktisch nicht angreift.

Bei beiden Zusätzen kann der an sich sehr strenge Cu Test 150° mit 1 bezeichnet werden. Auch bleiben im allgemeinen die mit Thionaphthol inhibierten Öle selbst bei langer Lagerung im Glas klar. Von den zahlreich angesetztsten Proben wurden nur einzelne ganz leicht getrübt (Nr. 2892). - Gemäss Anl. 7 wurde der Zusatz zwischen 0,1 und 0,5 % variiert. Wie aus den Alterungszahlen ersichtlich, genügt eine Zugabe von 0,1 bis 0,2 %, um ein Ser. Rotsöl auf lange Zeit weitgehend zu stabilisieren.

Die Darstellung des Thionaphthols $C_{10}H_7.SH$ (=Naphthylmercaptan) ist unständlich und mit schlechter Ausbeute verbunden. Ausgehend von Naphthalin und Schwefelsäure führt man die entstandene Sulfosäure mittels PCl_5 in das Säurechlorid über und reduziert dieses in 2 Stufen zum Mercaptan.

Literatur: B 8, 463 / B 39, 739 / B 48, 743 / Gattermann Praxis der organ. Chemiker S. 173.

Der andere, eingehend untersuchte Inhibitor, das Phenthiasin = Thiodiphenylamin blockiert ebenfalls in hohem Grade die Einwirkung von Sauerstoff auf das Öl (vgl. 6 Nr. 37). Der sehr günstige Cu Test von 1,5 weist darauf hin, dass diese blockierende Wirkung nicht durch korrosiven (aktiven) Sauerstoff bedingt sein kann. Auch nachbehandeltes Flugöl wird durch Zugabe von 0,3 % sehr sauerstoff-fest; so gab der im 100 kg-Mastab durchgeführte technische Versuch Nr. 2913 folgende Alterungswerte:



<u>6 Std. 160°</u>	<u>K 1710 + 0,3 % Phenthiasin</u>
Eindickung	+ 4 %
HZ	0,6
VZ	1,8
+ BK	0,02
Oxydationswasser	0,7 cm ³

Unabhängig davon, ob man von einem 5° Destillat oder 50 Rotsöl ausgeht, ein künstliches oder selbst hergestelltes Präparat

verwendet, 0,1 bis 0,5 % Inhibitor einsetzt, 1/2 Std. bis 4 Std. erhitzt auf 150°, stets erhält man sehr gute analytische Daten (Nr. 2879, 2880, 2892); diese liegen wie folgt:

NE = 0,0 bis 0,01
VI = 0,02 " 0,15
Ca Test 150° = 1 " 2
O₂ Test 150° = in 180 Min. + 4 bis 12° / I.Z. 180 W.
Geruch = einwandfrei

Nach längerer Lagerung in Glasflaschen indes treten bei allen diesen mit Phenthiazin versetzten Ölproben starke Abscheidungen auf. Nach 4 Wochen beginnend nehmen sie bald zu und erfüllen das gesamte Öl mit einer graugelben Gallerte; diese lässt sich leicht abfiltrieren, bildet sich aber beim Stehen am Licht wieder neu. Im Kanister bleibt dagegen das Öl klar; ebenso verhält sich unbehandeltes und AlCl₃-nachbehandeltes Öl nach der Hydrierung (Vers.Nr. 2936). Die Abscheidungen am Licht bleiben auch aus, wenn man das mit Phenthiazin inhibierte Öl mit ca. 1 % höherem Fettalkohol (C₁₃) versetzt; Die Alterungszahlen ändern sich durch diesen Alkoholsatz überraschenderweise nicht (Vers.Nr. 2949). Phenthiazin - Thiodiphenylamin C_6H_4 ^{NR} C_6H_4 ist eine bei hohen Temperaturen sehr stabile Verbindung; unter der Einwirkung der Luft tritt Grünfärbung ein; durch Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien zersetzt sie sich. Ihre Darstellung vollzieht sich im Gegensatz zu 8-Thionaphthol sehr einfach und gatt: Man erhitzt Diphenylamin mit Schwefel, wobei AlCl₃ als Katalysator wirkt. Unter Abspaltung von H₂S bildet sich das Phenthiazin, das bei etwa 260° unzersetzt abdestilliert und in Alkohol unkristallisiert wird.

Literatur: Bernthsen org.Chemie 1911 S 418, Ber. 16 (1883), 2896, DFP 25150.

Zum Schluss dieses Abschnittes sei darauf hingewiesen, dass alle hier aufgeführten Inhibitoren sich nie vollständig

in Öl lösen bzw. bei der Abkühlung teilweise wieder auscheiden. Man ist daher gezwungen, das Öl nach der Auflösung des Inhibitors in der Hitze auf mindestens 35°C abzukühlen und dann zu filtrieren; nur bei Verwendung von Nitro-o-S-Naphthol ist eine heisse, störungsfreie Filtration möglich. Gegebenenfalls kann die Filtrationsgeschwindigkeit durch Zufügen von Klärschwebstoffen wie Tonsil *oder* Floridin gesteigert werden. Vermutlich treten bei den Inhibitoren auch, allerdings sehr langsam verlaufende Fällungsreaktionen auf, wie wir sie in einem früheren Bericht bei 2-Naphthylamin beschrieben haben.

3. Zugabe von Schwefel, Diphenylamin und AlCl_3

Anlage 8 - 10.

In nachfolgendem Abschnitt sind Versuche beschrieben, bei denen dem nachbehandelten Öl $\text{S} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ oder dem unbehandelten Ausgangsmaterial $\text{AlCl}_3 + \text{S} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ in geeigneter Weise zugesetzt wurden. Unsere Vermutung, dass sich auf diesem vereinfachten Wege im Öl Phenthiazin bilden und so ein Sondereffekt auftreten würde, bestätigte sich nicht; denn es stellte sich heraus, dass ein Öl, das ohne Einsatz von Diphenylamin geschwefelt wird, die gleiche Stabilisierung erfährt.

a.) Schwefel und Diphenylamin zum nachbehandelten Öl.

Versetzt man ein AlCl_3 -nachbehandeltes 50% Destillat mit $\text{S}_{902} \text{ } 8$ und erhitzt 8 Std. auf 150° in geschlossenen Autoklaven, so beobachtet man, trotz des niedrigen Schwefeleinsatzes, einen sehr hohen Gehalt an aktivem, korrosivem Schwefel: Cu Test $150^{\circ} = 6$. Auch durch Ausblasen bei 150° wird dieser ungünstige Testwert nicht verbessert. Erhitzt man dagegen das geschwefelte und ausgeblasene Produkt mit $0,1 \text{ } (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 4 Std. auf 270° , so werden alle analytischen Zahlen einwandfrei: VZ = $0,05$ / Cu Test $150^{\circ} =$

1,5 / O₂ Test 150° = 180 Min. + 10° / Alterung 6 Std. 160°
ergibt Eindickung = +9 %, VZ = 4,2, Oxyd.Wasser = 0,9 cm³
(Vers.Nr. 2863/2).-

Gemäss Versuch Nr. 2876 behält ein wie vorher geschwe-
feltes Öl einen üblen Geruch nach S-Verbindungen, wenn
auch die Erhitzung mit Diphenylamin auf 240 - 270° in ge-
schlossenen Autoklaven erfolgte (Druck bei 240° = 1,2 atü,
bei 270° = 1,5 atü).-

In beiden Phasen der Erhitzung, mit S bei 150°, mit
(C₆H₅)₂NH bei 240 - 270° entwickelt sich H₂S (Nr. 2884,
2885). Um diesen zu entfernen, müssen also beide Operationen
in offenen Gefässen erfolgen.

Versuche, durch einstufiges Erhitzen mit S + (C₆H₅)₂NH
auf 250° direkt zu einem einwandfreien Öl zu gelangen, schei-
terten (Nr. 2862 und 2864).-

b) Schwefel, AlCl₃ und Diphenylamin aus unbehandeltem Öl.

Die nachfolgenden Versuche, bei denen von der einfachen
Anwendung eines Inhibitors streng genommen, nicht mehr die
Rede sein kann, führten durchweg zu guten Ergebnissen.

Bei 2862/2 waren die Operationen folgende: 1) Erhitzen
eines normalen, unbehandelten 9° Erdöles mit 0,75 % AlCl₃
+ 0,1 % S + 0,2 % (C₆H₅)₂NH 3 Std. auf 170° 2) übliche
Entschlorung 3) erneute Umsetzung des Produktes mit weiteren
0,2 % Diphenylamin 4) Vak.Destillation; bei einer Ausbeute
von 94,5 % fällt ein O₂-festes Öl mit sehr guten analytischen
Daten an; Alterung 6 Std. 160° ergab: Eindickung + 3 %,
VZ = 2,5, + DK = 0,04, Oxyd.Wasser = 0,6 cm³.

Vorzügliche Daten ergaben auch die Versuche der Anl.8
bis 10.

Nach Anl.8 ist es nicht erforderlich, das Diphenylamin
von der 2. Erhitzungsstufe erneut zuzusetzen. Nach der Vak.
Destillation fällt ein 9er Öl mit 95,7 % Ausbeute an;
es entstehen nur 1,7 % Vakuumdestillat, da einmal die krachen-
de Wirkung des AlCl₃ durch den Schwefel herabgesetzt wird
und andererseits die Entfernung des Katalysators von dem
Erhitzen auf 250° sich günstig auswirkt.

weiterer
Ein weiterer Schritt bestand darin, die Zugabe des Diphosphors überhaupt zu unterlassen. Auf Anl. 9 und 10 sind entsprechende Vergleiche mit und ohne Amineinsatz durchgeführt.

In dem Zwecke Lagerung mit grösseren Mengen - 30,5 kg angesetzten Versuch 2897 der Anl. 9 wird ein 11^o-Anteil des Betriebes zunächst mit 0,75 % AlCl₃ und 0,1 % S 3 Std. auf 170^o erhitzt, entchlort und dann zur Hälfte unter Zusatz von Amin, zur Hälfte ohne Beifügung von Amin 4 Std. auf 260^o erhitzt; nach der Vak. Destillation füllt in gleicher Anbeute ein ller Öl von gleichen Eigenschaften an. Nach 3 monatlicher Lagerung haben sich Unterschiede zwischen Flasche und Kanister nicht gezeigt. Ob die kleinen Unterschiede der beiden Öltypen zugunsten des Amineinsatzes sich vertiefen, muss die weitere Lagerung zeigen. Wir werden später abschliessend hierüber berichten.

Bei Anl. 10 wurden die gleichen Operationen beibehalten, nur der S-Zusatz zwischen 0,1 und 0,2 % variiert. Hiernach bedingt die kleinere Schwefelmenge einen besseren Kupfer-test. Sonstige Wertunterschiede sind nicht festzustellen. Was die Abspaltung von H₂S betrifft, so ergab Vers. 2883 folgendes Zahlenbild, bezogen auf 1000 g Öl:

Einsatz 0,1 % S	=	1063 mg H ₂ S
Abgabe H ₂ S zu 1) 170 ^o	=	261 " "
2) entchlort	=	1 " "
3) 260 ^o 1 Std.	=	47 " "
" 2. u. 3. Std.	=	16 " "
" 4. Std.	=	4 " "
4) Vak. Destill.	=	nicht gemessen

Zusammenfassung

Die Verwendung von Inhibitoren erscheint zunächst als ein besonders reizvoller Weg, Öl zu verbessern, da sie an sich einfach aufgelöst werden und ihre Anwendung mit keinerlei Verlusten an Ölsubstanz verbunden ist. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es organische Verbindungen gibt, die ohne Schädigung des Cu Testes, der VZ oder des Geruches dem Öl eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff verleihen. Von den vielen organischen Verbindungen haben sich 3 als brauchbar erwiesen, wenn man beim α -Nitroso- β -Naphthol eine tiefrote Verfärbung, beim β -Thionaphthol die weitköndliche und verlustfreie Herstellung bzw. beim Phenothiazin die notwendige Zugabe von Alkohol mit in Kauf nimmt. Es bedeutet einen weiteren, für das Betrieb ins Gewicht fallenden Mangel, dass im allgemeinen nach dem Zufügen des Inhibitors eine Filtration notwendig ist, die möglichst in der Kälte erfolgen soll.

Dagegenüber scheint es uns am besten zu sein, das unbehandelte Öl zusammen mit $AlCl_3$ ⁱⁿ 2 thermischen Stufen zu schwefeln. Ob der weitere Zusatz von Diphenylamin dagegen verbessert ^{und} wirkt, müssen praktische Noterversuche entscheiden.

Ein modifizierter Weg, der zur Zeit geprüft wird, wäre der, die Inhibitoren mit dem Krockbenzin vor der Synthese zu vermischen. Jedenfalls wird durch diese Massnahme der Verlauf der Polymerisation und die Clausbeute nicht ungünstig beeinflusst.

Anlassen:

Durchschrift

Versuche mit organischen S-haltigen Stoffen

"Cu" = Cu Test NV 150°

Substanz Vers.Nr.	Behandlung	Analyse
FeS_2 2850	0,3 g 4 Std. 150° zu nachbehand. 51	O_2 Test 150° = 69 H. + 20,6° Cu = 1 / Geruch gut
NH_4ONS 2850	0,3 g 4 Std. 150° zu nachbehand. 51	O_2 Test 150 = 90 H. + 20,1 Cu = 1,5 / Geruch schlecht
FeS_2 2877	51 + 1 g AlCl_3 + 2 g FeS_2 + 3 g KOH 3 Std. 170°, dann Vak. Dest.	O_2 Test 140 = 75 H. + 20,1° Cu = 2, schwarzer Schlamm
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2874	0,1 g 4 Std. 150° zu nachbehand. 51	O_2 Test 150 = 130 H. + 14,3° Cu = 6 / VZ = 0,34
" 2874	0,05 g 4 Std. 150° zu nachbehand. 51	O_2 Test 150 = 130 H. + 19,8° Cu = 5 / VZ = 0,10
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 2877	nachbeh. 51 + 0,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 4 Std. 170° (H_2S -Abpaltg.), dann 0,1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 4 Std. 260°	O_2 Test 150 = 180 H. + 17,7° Cu = 1,5 / Geruch gut VZ = 0,49 / nach 4 Monaten leicht getrübt
H_2S 2827	nachbeh. 51 + 0,01 g Diphenyl- guanidin 24 Std. mit H_2S bei 160° behandeln	O_2 Test 140 = 180 H. + 4,4° Geruch schlecht, Cu = > 6
	20 Min. mit H_2 bei 150° durch- blasen	O_2 Test 140 = 180 H. + 5,9° Geruch schlecht / Cu = 4
	weitere 20 Min. durchblasen	O_2 Test 140 = 180 H. + 18,8° Geruch muffig / Cu = 4
H_2S 2846	nachbeh. 51 4 Std. mit H_2S bei 160° behandeln.	O_2 Test 140 = 180 H. + 7,5° Geruch schlecht
	4 Std. mit H_2 bei 150° durchbl.	Cu = 3 / VZ = 0,09
	statt 4 Std. 10 Std. durchblasen	O_2 Test 140 = 180 H. + 14,0° nach 3 Mon. = 180 H. + 19,9° Geruch mäßig, verbrannt Cu = 3 / VZ = 0,09

Inhibitoren aus nachbehandelten 5° Destillat.

Ausgangsmil. P 615 hatte O₂ Test 150° = 58 Min. + 20,-°C.

I. Geringfügige Besserung des O₂ Testes 150°

Geordnet nach dem Cu Test.

Lfd. Nr.	Inhibitoren 0,5 g 4 Std. 150°, H ₂	O ₂ Test 150°	Cu Test BV 15,0°	VZ	Geruch
1	Diphenylamin	96 Min. 20,-	0	0,17	gut
2	Imidasol	75 " 19,6	0,5	0,08	"
3	Diallylsulfid	68 " 19,7	0,5	0,20	schlecht
4	Thionaphthen	68 " 19,9	0,5	0,10	gut
5	2-Thiohydantoin	80 " 20,-	1	0,03	schlecht
6	2-Amido-Thiazol	70 " 20,5	1	0,09	gut
7	Cystin (E-Verb.)	56 " 20,1	1	-	"
8	2,6-Naphthalinsulfonat	50 " 19,6	1	1	"
9	1-Naphthochinon	78 " 20,-	2,5	-	schlecht
10	2-Naphthochinon	90 " 20,-	2,5	0,21	gut
11	Xanthogensaures Aethyl	87 " 20,4	2,5	0,10	schlecht
12	Phenylthioharnstoff	100 " 19,7	2,5	0,18	"
13	Erethioformaldehyd	63 " 20,2	3	-	"
14	Thiophthalsäureanhydrid	63 " 20,2	3	-	"
15	Benzolylthioharnstoff	60 " 19,5	4	-	"
16	n-Butylhydrothiosulfid	-	-	-	unerträglich
17	Benzolsulfocchlorid	92 " 20,5	-	0,85	schlecht

Inhibitoren aus nachbehandeltem 5° Destillat.

Anfangsöl P 613, hatte O₂ Test 150° = in 50 Min. + 20,-°C

II. Outer O₂ Test, ohne Mängel

Lfd. Nr.	Inhibitoren 0,3 %, 4 Std. 150° N ₂	O ₂ Test 150°	Cu Test 150°	VZ	Geruch Lagerung
19	o-Thiokresol	126 min. 19,8°	1	0,48	schlecht
20	Phenylhydrosulfid	180 " 19,3	1,5	0,72	sehr schlecht
21	o-Thiokresol	180 " 19,6	1,5	0,09	schlecht
22	Thiodiglykol	110 " 19,6	1,5	0,05	schlecht wird trübe
23	Dithioresorcin (n) riecht unerträglich	180 " 6,3	2	0,45	gut, ungesüßlich
24	Vulkasit Merkapto	180 " 13,7	Bolag	0,21	gut wird s. trübe
25	Thionalid	180 " 11,8	3,5	0,16	schlecht wird s. trübe
26	Diphenylsulfid (giftig)	101 " 19,7	3,5	0,27	schlecht
27	Thiozinamin	180 " 13,-	3,5	0,16	schlecht wird trübe
28	Diphenylthiocarbonon	180 " 3,7	4	0,21	schlecht wird trübe
29	Di-o-tolyl-t. isoharnstoff	140 " 19,7	4	0,32	gut, gesüßlich flockt aus
30	Diphenylsulfid	180 " 19,1	5	0,05	schlecht
31	Dithio-oxamid	180 " 11,1	5	0,91	schlecht

O₂-Stabilität der in den verflüssigten Verfahren
verwendeten nachbehandelten Öle:

Die aufgeführten Zahlen sind das Mittel mehrerer Alterungs-
bestimmungen. Die Öle wurden 6 Std. bei 160° mit Sauerstoff
gealtert.

	32	33
	Destillat	Restöl
Altbeseizung	F 613	F 200886
V ₅₀	50°E	90°E
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>		
O ₂ aufgenommen	18,3 %	16,9 %
Kohlstoff	1935 l	1873 l
Eindickung + V ₅₀	109 %	127 %
EZ	21,9	23,4
VZ	48,1	53,5
+ LZ	1,05	0,84
Wasser abgetrieben	9,6 cm ³	6,3 cm ³
Öl	3,4 "	3,5 "

Inhibitoren aus nachbehand. 5° Destillat.

IIIa. Wirksame Schwefel-freie Inhibitoren.

0,5% Zugabe, 4 Std. 150°, 1. Schutz.

Alle diese Oxidationsvers. in derer sind feste Körper.

- 2850

	34	35	36
Inhibitor	X Nitro-2-Naphthol	1,3 Naphthylendiamin	1,2 Naphthylendiamin
St / Vz	0,- / 0,8	0,- / 0,10	0,- / 0,48
Cu Test BV 150°	1	5	2
O ₂ fest 150°	in 147 Min. 20,-	in 147 Min. 16,6	in 147 Min. 19,5
nach 3 Monaten Glas.	klar	Sodennachstrübe	klar
Farbe	schwarzbraun	braun	tiefrotbraun
Geruch	gut	gut	gut
Bemerkung	dunkelt nicht weiter nach	dunkelt nach auf violett	dunkelt nach auf schwarzrot, spaltet NH ₃ ab.
<u>Alterung 2 Std. 162°</u>			
<u>150 St 15 l 2,2/4</u>			
Kühlluft	245 l	270 l	275 l
+ V ₅₀	6,2	6,2	23,4
St	2,4	1,2	5,5
Vz	1,1	1,1	11,4
DK	2,16 → 2,13	2,21 → 2,22	2,16 → 2,54
+ DK	2,03	2,01	2,38
Wasser abgepeltan	1,4 cm ³	1,4 cm ³	4,4 cm ³
"1"	1,5 cm ³	1,5 cm ³	1,8 cm ³

Inhibitoren zum nachbehandelten 5° Destillat.

IIIb. Wirksame Schwefel-haltige Inhibitoren.

Alle sind feste Körper, mit schwachem, erträglichem Eigen-
geruch. 0,5 % Zugabe, 4 Std. 150°, N₂ Schutz.

2850

	37	38	39	40
Inhibitor	Phenthiacin	Di-p-Tolylthio- harnstoff	Anthraquinon- nyl-2-hydrosul- fid	8-Thionaph- thol
SE / VZ	0,- / 0,07	0,01 / 0,21	0,01 / 0,19	0,- / 0,26
Cu Test 120°/150°	1,5 / 1,5	3 / 2,5	2 / 2,5	1 / 1
O ₂ Test 150°	in 180° 2,7°	in 180° 7,1°	in 180° 0,7°	in 180° 20,8°
nach 3 Monaten Lagerung in Glas	dicke Galler- te	undurchsichtg. trübe, weiss	schwach, ge- trübt, Boden- satz	klar
Farbe	hellbraun	hellbraun	rotbraun	hellbraun
Geruch	gut	mässig gut	gut	gut
Bemerkung	Substanz muss unkristalli- siert sein		1. Std. 5,6°C 2. Std. 2,7°C 3. Std. 1,4°C	1. Std. 9,3°C 2. Std. 6,8°C 3. Std. 4,7°C
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				
<u>150/15 I O₂/h</u>				
Kohlflucht	655 l	715 l	765 l	584 l
+ V ₅₀	2,5	6,5	4,5	6,5
SE	0,15	0,5	0,6	0,7
VZ	2,2	1,5	2,5	6,3
DK	2,11 2,15	2,17 2,25	2,16 2,17	2,17 2,25
+ DK	0,04	0,06	0,01	0,08
Wasser abgeschieden	0,3 cm ³	0,5 cm ³	0,4 cm ³	1,9 cm ³
l "	0,1 "	0,3 "	0,2 "	0,3 "
Wassersphalt	-	3,75 %	3,66 %	-

4-Thiocresol als Inhibitor.

Das nachbehandelte Betriebsöl 200096, $V_{50} = 9^{\circ}$ wurde mit 4-Thiocresol in Mengen von 0,1 bis 0,5 % versetzt und 2 Std. auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten erfolgte die Filtration unter Einsatz von 1 1/2 Tonnil. Die Proben lagerten dann in Glasfläschchen auf dem Dach des Laboratoriums.

2787

	1	2	3	4
Zugabe Inhibitor	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,5 %
erhitzen	2 Std. 180°	2 Std. 180°	2 Std. 180°	2 Std. 180°
HZ	0,-	0,-	0,-	0,-
VZ	0,14	0,32	0,42	0,52
<u>O_2-Test 14°</u>				
sofort	180 H. 12,1 $^{\circ}$	180 H. 9,6 $^{\circ}$	180 H. 9,9 $^{\circ}$	180 H. 9,3 $^{\circ}$
Lagerung 1/2 Monat	160 " 16,3 $^{\circ}$	160 " 5,4 $^{\circ}$	180 " 8,5 $^{\circ}$	180 " 7,9 $^{\circ}$
" 1 "	160 " 12,9 $^{\circ}$	180 " 9,1 $^{\circ}$	180 " 16,7 $^{\circ}$	160 " 20,1 $^{\circ}$
" 2 1/2 "	180 2. + 13,5 $^{\circ}$		180 Min. + 13,3 $^{\circ}$	

Alterung 6 Std. 160° nach 2 1/2 monatl. Lagerung. Mischung 1+2.

O_2 aufgenommen	1,5 %	1 %
Kühlluft	317 l	393 l
Rindickung	+ 8 %	+ 8 %
HZ	0,4	0,75
VZ	1,6	3,4
<hr/>		
Wasser abgeschieden	1,7 cm ³	0,8 cm ³
SI	0,2 "	0,- "

Versuch Nr. 2868/4

Gestaffelte Zugabe von $AlCl_3$, Schwefel und Diphenylamin zum
unbehandelten Motorenöl, in Glasapparatur.

1.) Gleichzeitige Nachbehandlung und Schwefelung.

Unbehandeltes Rückstandsöl A ₁	=	100 %
$AlCl_3$	0,75 %	
Schwefel	0,1 %	
$(C_6H_5)_2NH$	0,2 %	
erhitzen	3 Std. 170°	
Destillat, Gew.Verlust, Kt-31	=	2,1 %

2.) Entchlörung

mit 2 % Tensil + 2 % Zn	2 Std. 170°	
Destillat, Gew.Verlust	=	0,3 %

3.) Erhitzen ohne Diphenylamin

Einsatz Öl	=	97,6 %
erhitzen 4 Std. 250°		
Destillat, Gew.Verlust	=	0,2 %

4.) Vak.-Destillation

Destillat	=	1,7 %
Verlust	=	0 %
Rückstandsöl	=	95,7 %

5.) Fertiges Öl

V ₅₀	=	9,9	<u>Alterung 6 Std. 160°</u>	
NZ / VZ	=	0,-/0,10	O ₂ aufgenommen	= 1,3 %
Cu test offen 120°	=	1	Kühlluft	= 542 l
" EV 150°	=	3	Eindickung + V ₅₀	= 15 %
O ₂ Test 150°	=	18 M. 2,3°	NZ	= 0,6
" Ind. Zeit	=	180 M.	VZ	= 3,-
Geruch	=	gut	DK = 2,15 → 2,18	= + 0,03
			Wasser abgeschieden	= 0,4 cm ³

Versuch Nr. 2897 : 1

Gestaffelte Zugabe von $AlCl_3$ und Schwefel mit oder ohne Diphenylamin zum unbehandelten Motoröl.

Zwecks Lagerversuche wurden 30 kg 10er Restöl geschwefelt. Nach der Entchlorung wurde die Hälfte nach Zugabe von $(C_6H_5)_2NH$, die andere Hälfte ohne Zusatz auf 260° erhitzt. Lagerung des fertigen Öles in Glasflasche und Kanne.

1. Erhitzen mit $AlCl_3$ und Schwefel 170°

unbehand. Restöl	
Betrieb F 1996	30,5 kg = 100 %
$AlCl_3$	0,75 %
Schwefel	0,1 %
erhitzen	3 Std. 170°
Destillat. Gew. Verlust	
und Kant. %	= 1,6 %

2. Entchlorung 2 % Tonöl + 2 % ZnO 2 Std. 170°

Destillat, Gew. Verlust = 0,7 %

Das Produkt wurde in 2 Hälften geteilt:

	mit $(C_6H_5)_2NH$	ohne $(C_6H_5)_2NH$
--	--------------------	---------------------

3. Erhitzen mit / ohne Diphenylamin 260°

Einsatz an Öl	= 97,7 %	= 97,7 %
Zugabe $(C_6H_5)_2NH$	0,2 %	-
erhitzen	4 Std. 260°	4 Std. 260°
Destillat. Gew. Verlust	0,2 %	0,2 %

4. Vak. Destillation

Destillat	1,1 %	1,1 %
Restöl	96,4 %	96,4 %

Versuch Nr. 2897 S 2

	mit $(C_6H_5)_2NH$	ohne $(C_6H_5)_2NH$
<u>Analyse fertigen Öl nach Gleichung</u>		
V ₅₀	11,3°	11,-°
Flpkt.	239	236°
NZ	0,06	0,04
VZ	0,12	0,09
Conradson	0,08	0,17
Cu Test offen 150°	1	1
" " BV 150°	1,5	1,5
O ₂ Test 150°	180 Min. + 6,-°	180 Min. + 8,-°
Geruch	gut	gut
Farbe	dunkelrot	dunkelrot

5. Lagerung der Öle in Glasflasche und Kanne

Alterung 6 Std. 160°

nach 3 monatl. Lagerung	Flasche	Kanne	Flasche	Kanne
O ₂ aufgenommen	0,-	1,7 %	0,8 %	3,8 %
Kohlluft	465 l	447 l	1027 l	850 l
Eindickung	+ 2 %	+ 8 %	+ 10 %	+ 7 %
NZ	0,4	0,6	1,6	0,8
VZ	5,2	2,5	7,4	5,8
EX	0,13	0,10	0,14	0,12
Wasser abgeschieden	2,5 cm ³	0,4 cm ³	3,5 cm ³	3,- cm ³
" " "	0,1 "	0,1 "	0,3 "	0,3 "
<u>O₂ Test 150° nach</u>				
3 monatl. Lagerung	180 H. 5,5°	180 H. 7,1°	130 H. 21,5°	141 H. 19,9°
5 " "	180 H. 10,5	180 H. 7,4	112 H. 19,8	121 H. 19,8

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Versuche Nr. 2885 und 2895.

Gestaffelte Zugabe von $AlCl_3$ und Schwefel mit oder ohne Diphenylamin zum unbehandelten Motoröhl.

In gleicher Weise wie bei Versuche 2897 wurden je 3 kg Betriebsöl in 2 Temperaturstufen mit $AlCl_3$ + S mit oder ohne Diphenylamin stabilisiert. Diese 3 Mengeneinheiten bei Nr. 2885 0,1 %, bei Nr. 2895 0,2 %.

	2885 0,1 % S		2895 0,2 % S	
	mit Amin	ohne Amin	mit Amin	ohne Amin
Ausbeute Motoröl	97,1 %	97,1 %	96,1 %	96,2 %
" V ₅₀	11,4	11,5 ⁰	11,3 ⁰	11,3 ⁰
" Flpkt.	243	235 ⁰	250 ⁰	245 ⁰
" HZ	0,04	0,04	0,05	0,05
" VZ	0,04	0,07	0,15	0,20
O ₂ Test offen 120°	-	-	0,5	0,5
" " BV 150°	1	1	3	3
O ₂ Test 150°	180 #.7,8°	180 #.19,5°	180 #.5°	180 #.5,1°
Geruch	gut	gut	gut	gut
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				
O ₂ aufgenommen	0,7 %	7,8 %	2,1 %	2,5 %
Kohlflucht	1122 l	1090 l	589 l	585 l
Eindickung	+ 2 %	+ 3 %	+ 2 %	+ 4 %
" HZ	0,5	1,5	0,54	0,5
" VZ	3,0	5,8	1,0	1,5
" BK	0,04	0,03	0,05	0,02
Wasser abgechieden	0,5 cm ³	0,5 cm ³	0,6 cm ³	0,6 cm ³
" " "	0,2 "	0,3 "	0,3 "	0,2 "

20. August 1940 E

Abt. III. - Cl./Pk.

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

Über die Herstellung eines schwefeltem, Sauerstoff-
stabilen Öls.

Im nachfolgenden Bericht geben wir eine Übersicht über unsere umfangreichen Versuche, durch Schwefelung zu einem sauerstoffbeständigen Öl zu kommen. Beginnend mit Juli 1938 wird damit ein Zeitraum von etwa 2 Jahren zusammengefasst. Der erste Versuch, durch Verwendung von Schwefel das synthetische Öl in seinen durch die Analyse zu erfassenden Eigenschaften zu verbessern, fällt in den Juni 37: Der Versuch 2/30 bezweckte, durch Zugabe einer Lösung von Schwefel in CS_2 zum Flugöl und Erhitzen auf 40° die theoretische Stabilität zu erhöhen; die beobachtigte Verbesserung trat jedoch nicht ein.

Der Gedanke, in die hochmolekulare, ungesättigte Kohlenstoffsubstanzen, analog zum Kautschuk, Schwefel einzubauen, ~~erscheint einfach. Das Ziel jedoch, ein stabiles, analytisch und markttechnisch einwandfreies Produkt zu erhalten, konnte erst nach vielfachen Einzelbeobachtungen und Zusammenarbeit geeigneter Hilfsmittel erreicht werden. Damit verliert die Schwefelung den Charakter einer einfachen, inhibitorischen Zusatzes; vielmehr bedarf es verschiedener, die betriebliche Verarbeitung belastender Operationen, um zu einem sauerstoffbeständigen Produkt zu gelangen und die Schäden zu kompensieren, die das Öl nach Zugabe des Schwefels unter dem Einfluss der eingetretenen Zersetzungsreaktionen erfährt. Hierzu gehört die Erhöhung der Vd, fauliger Geruch,~~

das Auftreten von korrosiven (aktiven) Schwefel, von Trübungen beim Laufen. Der ursprüngliche Maßstab in der Bewertung dieser Eigenschaften musste erheblich verschärft werden.

Zur Beurteilung der erreichten Sauerstoffstabilität diente zunächst der O_2 Test 140° und 150° , später die von uns ausgearbeitete 6-stündige Alterung mit Sauerstoff bei zweifelt $165^\circ C$.

Die Versuche wurden gewöhnlich in Glasapparaturen, aber auch in eisernen Autoklaven durchgeführt.

1. Elementarer Schwefel aus unbeeindeten 1.

Anlage 1 bis 3

In diesen Abschnitt gehören alle jene Versuche, bei denen das 1 mit 0,2, 0,1 % oder weniger Schwefel verschieden lange, bis zu 48 Stunden im Temperaturgebiet von 140 bis 200° unter Rühren und Stickstoffschutz erhitzt wurde. In Anlehnung an die Verarbeitung des Gutschlacks setzten wir dem Gemisch bekannte Vulkanisationsbeschleuniger zu, die von der I.G. unter der Handelsbezeichnung "Vulkanit" in den Handel gebracht werden, so die Marken D.H., PP, 576, 1000, Mercapto, CT, FR. Überwiegend verwandten wir den Typ H = Hexamthylentetrasin $(C_4H_2)_6N_4$ oder Typ D = Diphenylguanidin $HN=C_6H_5)_2$.

Diese verschiedenen Beschleuniger, allein dem 1 zugesetzt, verändern Z , VZ und O_2 fast nicht (Verord. 2420). Erhitzt man jedoch 1 mit 1 ein Motorenbleckstandes 1 mit 0,1 % und der gleichen Menge $(C_4H_2)_6N_4$ 3/2 Std. auf 140° , so fällt ein in der thermischen Stabilität unverändertes, aber gegen Sauerstoff sehr widerstandsfähiges 1 an, das jedoch nach 1-jährigem Stehen unter starker Trübung in seiner O_2 -Festigkeit wieder nachlässt. (Pr. 2385). Auch hat seine Qualität insofern gelitten, als die VZ fast auf 1,0 gestiegen ist und sich mit Kupfer die Anwesenheit von reichlich viel aktivem (korrosivem) Schwefel nachweisen

lässt; ferner riecht das H_2 sauerlich.

Um diese Vorgehensweise abzustellen, haben wir die Menge der zugesetzten Eisenspäne verändert oder über das geschwefelte H_2 in der verschiedensten Weise mittels Dampf oder inerten Gasen, eventuell im Vakuum, nachträglich während einer kurzen Phase in der erster bestmöglicher durchgeblieben. Bei dem Versuch der 1. Lage des Gases mit Stickstoff bei $130 - 200^\circ$, durch diese Vorgehensweise sank die W_2 von 0,28 auf 0,15, während die O_2 Test.

Die sich die Vorgehensweise abzustellen Eisenspäne
menge auf 1,5 g im H_2 bei einer relativen Feuchtigkeit dauernd wirkt, ist bei 1.3 g Eisenspäne (v. 2462). Die Arbeitstemperatur beträgt 120° . Die W_2 steigt, die O_2 -Stabilität zunächst steigt, nach 4 h. ihr Optimum erreicht, um dann allmählich abzufallen. Bei geringerer, wo der O_2 Test auf gute Stabilität hinweist, ist das H_2 einen schwachen Geruch, ist die W_2 zu hoch, mit der Zeit zu korrosivem, untragbar hoch.

Nach Methode 1000 - 1200 g H_2 bei 1200 g -
wirkt nicht zu stabilisierend (2462).

Steigert man die Temperatur einer solchen einfachen Behandlung von 120° auf 150° , so sinkt zwar der O_2 Test und auch zunächst die W_2 beträchtlich, jedoch bleiben O_2 Test und Geruch unzulänglich; die W_2 sinkt bis zu etwa 6. bis 12. td. 25, um dann praktisch konstant zu werden. (2462)

Andererseits wirkt bei der Steigerung des T auf
150 $^\circ$ außerordentlich stark auf den O_2 Test aus; selbst
nach 48 h. td. 100° beträgt er noch 6 (v. 2462). Die Durch-
führung des O_2 Testes gestaltet sich wie folgt: Beim offe-
nen Test wird der 1 l. einen kleinen, unverzweigten
Glasröhre zusammen mit einem blanken Kupferstreifen 24 td.
auf 120° bzw. 150° erhitzt. Die Oberfläche des Metall-
oberfläche von 100 bis 150 μ m. Iriziere des Metall, bis zum
tiefen Schwarz wird, ist für 6-teilige, 100 μ m beurteilt.

3 bezeichnet ein eben noch einwandfreies Gl. - Veranlasst durch den Beanspruchungsvorgang vor Eintritt in den Test durch die Korrosion, das Gl. gerät in durch einen eingediffundierten Stoffen zu verunreinigen. Nur solche diese wirken auch kleinste Mengen aktiver Stoffe färbend auf das Metallblech ein, da der Frei geordnete in Form von H_2F oder organischen Verbindungen nicht entweichen kann.

Ein mit dieser großen Mengen verunreinigtes Gl. muss unbedingt nachbehandelt werden. Dies geschah in Vers. 2450 der Gl. 3 mittels überhitzten Wasserdampf bei 4. malig in einer kleinen, selbst geheizten Lurgiapparatur. Der Erfolg trat bei nur kurzzeitig mit überhitztem ein. Hier war die Wärmebehandlung von 1, 4, 11, 14. Nachher blieb sie wohl infolge des unvollständigen Ablaufs der Schwefelung absolut gasleeren und ist der zu Test entsprechend so leicht. Dünge gasleeren neben gasleeren nach der Ampfung zwar verbesserte H_2 und zu Teste, aber der O_2 Test war zu schlecht. Auch werden sie mit H_2 verunreinigt beim Lageren trübe. (Nr. 2422).

Das sich ergebende Extremum der Arbeitsweise bestand darin, dass eine von 1 - 5 in der Lurgi bei 150° mit überhitztem Wasserdampf behandelt: der O_2 Test wies auf verschärfte Stabilität hin (Nr. 2433, 2440), doch stritte, wie zu erwarten, die H_2 von 5 - 7. Auch muss man in der Lurgiapparatur über den Wirkungsbereich des feuchten H_2 mit korrosionen rechnen. Diese Störung ist ganz besonders bei Verwendung von Wasserlauf zu betrachten (Nr. 2442).

Folgendermaßen wurden alle Bleche in einzelnen Autoklav geschwefelt oder nachbehandelt wurden, einen besonders abzuwenden Versuch (Nr. 2437).-

In diesem Teil zeigen kurz einige andere Formen der Nachbehandlung an, die in der Lurgi geschwefelte Gl ohne einwandfreie Gl. unterworfen:

- c) Bleichung mit Tensil bei 50° verringert den O₂ Test nicht zu verbessern (Nr. 2438). Als schwache Nachbehandlung ist das nachträgliche Erhitzen mit Tensil auf 125° zu bezeichnen (Nr. 2440).
- b) Das abschließende Erhitzen mit Metalloxyden, insbesondere ZnO, hat ein wechselndes, unzuverlässiges Ergebnis; auch wird das Öl beim Lagern trübe (Nr. 2439, 2441).
- c) Auch ein geschwefeltes, dann Lurgi-behandeltes Öl durch Erhitzen mit Ferrum reductum auf 100° im O₂ Test zu verbessern, so geht der O₂ Test erheblich zurück (Nr. 2436).
- d) Durch Erhitzen mit FeS₂ oder FeS₂-Gasen kann ein Öl weitgehend entschwefelt werden (Nr. 2419).

Es ist nur während der Lagerung oder vorher einen heißen Luftstrom auf das Öl zu blasen, so ergibt sich thermisch eher ein wohl einstellbares Produkt. Aber die besonders hohe Wärmehaltigkeit eines solchen Öls bedingt notwendig, bedingt hierdurch die thermische Stabilität gefährdet wird (Nr. 2442).-

Das Erhitzen des Öls bei 100° oder höher beobachtet man eine O₂ Testabnahme infolge Spaltung von H₂, deren Menge mit dem ersetztem Beschleuniger wechselt; abgerundet ist die O₂ Testabnahme hierdurch in 6 Std. 10° von 13,5 g O₂ auf 12,5 g O₂ abgefallen. In den ersten Stunden strebt die O₂ Testabnahme zu, um dann stetig abzufallen (Nr. 2443, 2444).-

Schließlich als solcher kann nicht als Inhibitor angesprochen werden, setzt man ihr einen heißen Luftstrom vor dem O₂ Test zu, so bleibt die Erhaltungskurve zunächst unverändert z. B. O₂ Test 140° = 56 Min. + 20,1°. Führt man jedoch dieses Öl nach Lagerung ab und heizt unter zumeist nötiger Zeitaufwand zum Test auf, so wird die in dieser Zeit

des umgesetzten S nichtbar: O_2 fest $140^\circ = 179 \text{ Min.} + 20,1^\circ$.
Abschließend kann festgestellt werden, dass bei un-
behandelten "len offenbar aktiver Schmelz und O_2 -Stabilität
in enger Wechselwirkung zueinander stehen. Ein einwirkendes
 O_2 kann demgegenüber grundsätzlich nicht erreicht werden.

3. Temperaturerhöhung des Schmelzes.

— Anlage 4 — 5

Der nächste Schritt bestand darin, als Ausgangsmaterial ein 1 kg v. a. m. d. durch Abkühlen mit Granocill bei 100°C getrocknetes Material zu verwenden, das auch nicht lagerfeste Stabilisierung erfahren hatte. Diese Stabilisierung auserte sich in einer vorübergehenden Verbesserung des O_2 -testes und einem Abfallen der O_2 -festigkeit von etwa 98 auf 41. Auf die hier aufgeführten, in die Zeit von Juni 38 bis Januar 39 datierten Untersuchungsverfahren wurde das Granocill in der oben beschriebenen Zustand verwendet.

Der Hauptzweck der erreichten Effekte diente in allgemeinen der O_2 -festigkeit, ein Material, dessen Bedeutung nach dem heutigen Stand der Technik nicht überschätzt werden darf. Nur der in diesem Abschnitt erwähnte

wichtige Versuch 2455 wurde weitergeführt durch den Alterungstest 160° ausgewertet; d. h. 150 g/l werden 6 Std. lang durch Einwirkung von 10 l/l bei 10° gealtert und ein ebendort befindliches, γ , dielektrisches konstante und abgelesenes O_2 -testwert untersucht.

Durch diesen wird nicht nur die Stabilität des Granocillens nicht gegeben (Nr. 2382). Es ist ein Granocill mit oder ohne die O_2 -festigkeit, das ohne oder in Gegenwart von Heißeiswasser, 1 l bis 2 l auf etwa 150° und destilliert 1 l Wasser, so im Jahr der O_2 -festigkeit 140°

sehr kräftig verbessert (= in 18 Min. $+ 5^{\circ}\text{C}$), aber der Cu Test = 6 weist auf die Gegenwart von korrosivem Schwefel hin (Nr. 2583/C).

Ähnlich wie in 1. Abschnitt bei c) rieben, ist die längige H₂-Abspaltung am stärksten in Nr. 2. und 3. td. der Triftung. Dann geht die stark zurück. Aber selbst nach 48 td. 14° ist dieser Zeretzungsprozess nicht abgeschlossen (Nr. 2495).

Die mit 0,1 g/l werden beim längeren Lagern trübe. Wird die Schwefelung mit 0,1 g/l in der Art von Trompsell bei 140° 8 td. lang ausgeleitet, so geht die Sauerstoffbeständigkeit des H₂ wieder zurück.

Bei 1/2 l in niedrigerer Konzentration = 0,2 g/l machen hohe Volumen Test eine keine Nachbehandlung nach der Schwefelung notwendig, sondern wiederum die Stabilität in der Luft gebreitet ist. In sich die analytischen Werte mit der Luft der Triftung bei 14° überein, geht aus Vers. Nr. 2496, Anlage 4, hervor.

Die weiteren Versuche erfolgten in der Richtung, mit kleinen Schwefelungen, bis zu ca. 0,1 g/l, arbeiten. Bei dem bei der Versuch 2497: erhitet man ein l mit 0,1 g/l Trompsell 10 td. lang bei 135° und schwefelt 7 td. lang bei 140° ohne Filtration mit nur 4 mg/l Schwefel, so ergibt sich ein vorübergegangener V. d. Destillation stabilen l von ca. 18 Min. $+ 7^{\circ}\text{C}$ und Cu Test $14^{\circ} = 0,9$. In der ist die Schwefelung nicht lagerfest.

Als weitere Maßnahmen werden vorgeschlagen:

- a) Schwefelung während 1 td. bei 130° auf 1 l, dann 1 destillation mit Gasdruckpumpe
- b) Verwendung eines H₂-Kompressors, der durch trockene Luft, die durch ein l von Trompsell und Schwefel gewonnen wurde (Nr. 2470)
- c) kurze Luftbehandlung vor der H₂-Triftung
- d) Schwefelung mit einem H₂-Kompressor, da entsteht, wenn man gebrauchtes Trompsell mit der antaren und normalen Betriebsweise erhitet und dann von den Gasen abfiltriert.

- e) Schwefelung mit dem unter d) anfallenden Filterkuchen,
an den noch gewisse Mengen Multigen 1 Luften.

Gerade der Vorgang e) gab einen guten Erfolg. Ein so genaue
Anlage 5 hergestelltes 1 erweist sich nach 1/2-jähriger
Lagerung an Licht noch als hoch sauerstoffstabil (Vers. 2493)
Es waren also etwa 12 mg O₂/100 g 1 unzureichend
Zur Bewertung: nichte die von uns untersuchte, exakte
Alterungsprobe bei konstant 100°C.

Wie bei den Vers. 2491 und 2492 die Destillate
können, wenn erforderlich, durch 12-tägigen Erhitzen mit
Kupferpulver und Erhitzen bei 190°C vollständig entschwefelt
werden (r. 2494).

3. Elementarer Schwefel zum AlCl₃-nachbehandelten 1

Anlage 6 - 8

Dieser Bericht umfasst alle jene Ver-
suche, bei denen neben elem. Schwefel gleichzeitig oder ge-
sondert AlCl₃ zur Schwefelung der 1 in den Anlagen ange-
wandt wurde.

In einem dieser Versuche ist ein erfolgreicher
Vorgang gefunden worden, sodass das Problem der Schwefelung als
gelöst angesehen werden kann.

Wir verfolgten 3 Richtungen:

- Schwefeln eines vorher mit AlCl₃ nachbehandelten 1es,
- gleichzeitiges Erhitzen mit AlCl₃ und 1, Abtrennen des
AlCl₃ und längeres Erhitzen auf ca. 260°C.
- gleichzeitiges Erhitzen mit AlCl₃ und 1: einer Kon-
stanttemperatur.

a) AlCl₃-nachbehandeltes 1 Schwefeln: setzt man nur kleine
Schwefelmengen - 20, 10 oder nur 5 mg/100 g 1 - einem
nachbehandelten Destillat zu, erhitzt unter Entnahme von
Tropfenproben auf 1,60" und bläst nachträglich zur Verbesse-

zung von VZ, Cu Test und Geruch im Vakuum heiss durch,
so erhält man die Sa len der Anlage 6. Geruch und VZ
des ersten Produktes 2825 sind noch nicht einwandfrei;
indessen hat die kleine Menge von nur 0,02 % S eine
sehr grosse Verzögerung der Sauerstofffestigkeit, gemessen
an unserer altermetrischen, herbeigefahrt:

Alterung 6 std. mit 15 l Öl / 60°

	<u>ungefährlich</u>	<u>1 Monat gelagert 1935, geblüht</u>
Wanddicke 150	1,1	4
VZ	40,1	3,2
+ S	1,25	0,04
mit geblüht	1,5 cm ²	1,5 cm ³

Ein noch weiteres Leben der T-Menge, trotz günstiger Ir-
kung auf die analytischen Daten, gefährdet die Lagerfestig-
keit. Schon deshalb kann der hier beschriebene Weg nicht als
gute Lösung des Problems angesehen werden, weil das an sich
notwendige Durchblasen im Betriebe nicht chemisch kontrol-
liert und damit nicht genau eingesteuert werden kann.
Die gleiche oder Verbesserte gelten für die sonst günstigen
Versuche der Anlage 7. - Es wurde erst 15 versucht, ohne
~~nach folgende Operationen durch starke Tritzen auf 260°~~
unter Einsatz grösserer T-Mengen. 0,05 % sofort zu einem
niedrigen Cu Test und einer qualitativ hochwertigen VZ zu ge-
langen. Nach 6 std. Tritzen war der Cu Test 150° = 2,5
und die VZ = 1,15; noch blieb das Öl nach 4 monatlicher
Lagerung O₂ stabil. Indes bewies der scharfe Geruch,
dass auch auf diesem vereinfachten Weg ein einwandfreies
Öl nicht zu erhalten ist (Nr. 2842, 2864, 2875). -

Bedeutung für die Überlegungen des nachfolgenden Abschnitts
b) ist der Versuch 2911: Hier wurde ein nachbehandeltes
Sl mit 0,1% 3 Std. bei 170° gerührt, sodann ohne weiteren
Zusatz 4 Std. auf 250° erhitzt; es fiel nach der Reibung
ein Produkt mit folgenden Daten an:

IS	=	0,02
VS	=	0,0
O ₂ fest 150°	=	in 18 Min. + 0,6°C
OHfest 150°	=	3,5
Geruch	=	sehr leicht

Die 2-stufige Arbeitsweise hat sich also, bis auf den
Geruch, günstig ausgewirkt. Dieser muss durch weitere
Maßnahmen beeinflusst werden.

b) Gleichzeitiges Erwärmen mit AlCl₃ und 1. Abtrennen des
AlCl₃ und längeres Erhitzen auf ca. 260°.

Die hier, alle Beobachtungen zusammenfassende Weg kann als
eine gute, praktisch gangbare Lösung bezeichnet werden.
Parallelversuche mit 0,2 und 0,1 % sind auf anlage 8 zu-
sammengestellt. Man rührt ein unbehandeltes 1 mit 0,75 %
AlCl₃ + 0,1 bis 0,2 % 3 Std. bei 170°, filtriert, entschloßt
in der gewohnten Weise, erhitzt das 1 ohne weiteren Zusatz
4 Std. auf 260° und destilliert im Vakuum, um die Ausgangs-
viskosität wieder zu erreichen. Die erzielten, sind alle
analytischen Daten, einschließlich Alterungszeit, vorzüg-
lich, die Krackverluste durch AlCl₃ gering = 2,9 bis 3,8 %.
Die bisher so dargestellten 1e haben bei der Lagerung ihre
hohe Alterungsfestigkeit behalten und blieben ganz klar.
Offenbar hat die Gegenwart des Schwefels auf die Krackwir-
kung des AlCl₃ passivierend gewirkt.

c) Gleichzeitiges Erhitzen mit AlCl₃ und 1 in einer Tempera-
turstufe.

Hier tragen hier einige Beobachtungen zusammen: Das
Schwefeln bei Temperaturen unter 100° bedingt eine zusätz-
liche

hohe VE_2 z.B.

bei 0,3 g + 3 g $AlCl_3$ 5 ttd. $90^\circ C$ $VE_2 = 3,3$ (nr. 2369/7)

bei 0,1 g + 1 g $AlCl_3$ 5 ttd. $80^\circ C$ $VE_2 = 1,6$ (nr. 2365/6)

Selbst grobe Kenntnisse von VE_2 - 2 - 1 ttd. 140° -
verfügen die über die Leistung nicht zu verbessern, bei
 140° war der einsetzende VE_2 -Anstieg derart heftig, dass die
Temperatur sofort wieder herabgesetzt (nr. 2361/4). -
Auch folgende Möglichkeit wurde probiert, das 1 in Gegenwart
eines VE_2 -Inhibitors bei etwa 140° zu schmelzen und
den Schmelz ohne Zwischenfiltration $AlCl_3$ zuzusetzen. Ein
Stabilisierungseffekt trat nicht ein. ~~Es wurde~~ $CaCl_2$, $CaCl_2$
niger - Ephenylguanidin bzw. Hexamethylentetradin - das
 $AlCl_3$ teilweise zersetzt (nr. 2460, 2472).

Zusammenfassung.

Das Problem, synthetisches 1 durch Behandlung
mit elementarem Schwefel Sauerstoff-fest zu machen, kann
nicht durch einfache Zugabe des Schwefels zum 1 gelöst
werden, ohne andere analytische Daten des 1 zu beschädigen.
Vielmehr muss man in geeigneter Weise die Schwefelung mit
der stabilisierenden Wirkung der $AlCl_3$ -Behandlung kombinieren.
Man erhitzt das 1 in einer Temperaturstufe mit
 $AlCl_3$ und 0,1 - 0,5 g S ttd. auf 170° , filtriert, ent-
schleert, erhitzt dann ohne weiteren Zusatz in einer zweiten
Temperaturstufe 4 ttd. auf 200° und destilliert im Vakuum.
Durch die Kombination dieser Massnahmen erhält man ein aus-
serordentlich O_2 -stabiles, lagerfestes 1 mit einwandfreien
analytischen Daten. Von Vorteil ist die Verwendung einer chemi-
technischer Hilfsstoffe wie elementarer Schwefel und $AlCl_3$,
ein Nachteil, das Auftreten von im Betriebe lästigen H_2 .

Die Frage, ob die Schwefelung mit H_2 -haltigen In-
hibitoren vorzuziehen sei, muss noch offen bleiben. Entspre-
chende Berichte folgen. Woviel kann schon jetzt gesagt

werden, dass der wirkungsvollste Sulfidhaltige Inhibitor, das
Phenylthiozin = Sulfidphenyl-Lamin, in der Herstellung teuer
ist und hierbei auch viel H_2S abspaltet. In Abdeckungen
des unzersetzten Stoffes zu vermeiden, muss das inhibierte
Öl kalt filtriert werden. Auch dann noch scheiden sich beim
längeren Lagern Gallorten ab, deren Bekämpfung besondere
Gegenmassnahmen notwendig machen. Es handelt sich also
in beiden Formen der Sulfidbildung um immerhin unstattdliche,
den Betrieb belastende Vorgänge, die nur für Spezialöle mit
Spezialeigenschaften in Erwägung gezogen werden können.

Anlagen.



Blair

Kurzes Erhitzen mit 0,1 % Schwefel.

Nr. 2383 v. Juli 38.

1.) Herstellung.

5 l eines 8^o-Motorenöles wurden mit 0,1 % Schwefel + 0,1 % Hexamethylentetramin = $(CH_2)_6N_4$ 3/2 Std. lang bis zur beginnenden H_2S -Abspaltung bei 140^o gerührt. Da nach dem Erkalten eine starke Trübung auftrat, wurde das Öl bei Zimmertemperatur mit 1 % Tonsil giftiert. Gewichtsverlust keiner. Nach 1-jährigem Stehen war das Öl wieder stark trübe geworden.

2.) Analyse vor und nach Lagerung.

V ₅₀	=	8,2
VPHSche	=	1,94
Flpkt.	=	233 ^o
Harzasphalt	=	2,5 %
Ramsböten	=	0,11 %
Jedzahl	=	105
therm. Stabilit.	V ₅₀ = 56 %	
3 Std. 330 ^o	Flpkt. = -128 ^o	
CU Test BV 150 ^o	=	6
nach 1 Jahr Stehen	=	6
HZ	=	0,02
nach 1 Jahr Stehen	=	0,10
VZ	=	0,98
nach 1 Jahr Stehen	=	1,37
O ₂ Test 140 ^o	=	180 Min. 8,8 ^o C
nach 1 Jahr Stehen	=	130 Min. 20,2 ^o C
O ₂ Test <u>gealt.</u> Öl	=	
HZ	=	0,12
VZ	=	1,17

3.) Reichbehandlung.

Durch das geschwefelte Öl wurde bei 180 - 200° 1 Std. lang Stickstoff geleitet.

VZ sank von 0,98 auf 0,15
O₂ Test 140° = in 180 Min. 18,8°
" gereinigtes Öl HZ = 0,44 VZ = 1,44
Indianentest 50 Std. 172°
V₅₀ = + 36 %
VZ = + 4,6
Rinnabottom = + 0,47
Harzaspalt = + 17,1 % gegen + 27,7 %
für ungeschwefeltes Öl.

Langes Erhitzen mit 0,05 % Schwefel.

Ein Motoren-Rettsöl wurde unter Entnahme von Stundenproben
48 Std. lang mit 0,05 % Schwefel = 50 mg S / 100 g Öl
bei 160° gerührt.

2678

Proben- nach	Geruch	Farbe	HZ	VZ	O ₂ Test 140°	CU Test	
						Ind.zeit	24 h 150°
						Min.	
2	H ₂ S	gelb	0,03	0,60	in 155 h.13,8	90	6
4	"	"	0,03	0,43	" 180 h.13,1	130	6
6	"	"	0,03	0,29	" 180 h.20,1	110	6
8	"	"	0,03	0,25	" 106 h.20,-	<10	6
12	"	"	0,03	0,16	" 137 h.20,-	60	6
15	"	goldgelb	0,03	0,16	" 83 h.20,-	10	6
18	"	"	0,03	0,16	" 105 h.20,5	30	6
24	schwach	gelbbraun	0,03	0,22	" 86 h.20,-	20	6
36	geruch- los	"	0,03	0,25	" 72 h.20,3	20	4
48	"	braun	0,03	0,21	" 65 h.19,5	20	4

Wenn der O₂ Test verbessert erscheint, dann liegt VZ zu
hoch, CU Test ist 6, Geruch schlecht.

Langes Erhitzen mit 0,2 % S, dann Dampfbehandlung
in Vakuum.

Eine größere Menge Öl wurde mit 0,2 % Schwefel + 0,1 % Diphenylguanidin 12 Std. lang bei 160° gerührt. Nach 72, 3, 6, 12 Std. entnommene Proben wurden jeweils in einer Lurgiapparatur 30 Min. lang bei 180°S und 40 mm Hg mit überhitztem Wasserdampf durchgeblasen.

L. bedeutet "Lurgibehandlung"

	2450							
	72 Std.		3 Std.		6 Std.		12 Std.	
	vor L	nach L	vor L	nach L	vor L	nach L	vor L	nach L
BZ	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03
VZ	1,94	0,64	0,57	0,45	0,48	0,38	0,50	0,44
Kupfer- schwär- zung 120°C	stark blät- tert ab	stark	stark	braun	massig	braun	mässig	matt- braun
O_2 Test	-	180°	-	in 160°	-	in 86°	-	in 100°
140°		$12,6^{\circ}$		$19,7^{\circ}$		$19,9^{\circ}$		$19,5^{\circ}$
Ind.zeit	-	130°	-	80°	-	10°	-	10°

Alle Öle wurden beim Lagern trübe.

Versuch 2454: Die gleiche Reihe, bei 140° durchgeführt, ergibt nach 12 Std. einen besseren O_2 Test, aber höhere VZ (0,70) und sehr schlechteren CU Test (5).

Langes Erhitzen eines Granosilbles mit 0,2 % Schwefel.

1.) Granosilbehandlung: Ein 8° Rotdehl wurde mit 5 % ge-
brauchtem Granosil 7 Std. auf 235° erhitzt, filtriert und
im Vakuum bis zur Erreichung der Abgangviscosität ab-
destilliert. Ausbeute 56 %.

2.) Schweifeln: Nach Zugabe von 0,2 % S wurde das Fil während
48 Std. unter H₂ Schutz bei 160° gerührt.

Proben nach	Farbe des Fles	HZ	VZ	O ₂ Test 140°	2496	
					Zeit	Cu Test 24 h 150
2 Std.	gelb	0,02	2,34	in 180 H. 4,5°	180 H.	4,5
4 "	tiefgelb	0,02	1,17	" 180 " 9,5°	180 H.	4,5
8 "	hellbraun	0,03	0,70	" 180 " 11,0°	180 "	4
15 "	braun	0,03	0,51	" 180 H. 12,-°	150 H.	—
24 "	rotbraun	0,04	0,38	" 180 " 11,1°	170 "	5
48 "	tiefrotbr. Fluoreszenz	0,06	0,46	" 180 H. 13,6°	140 "	5

Die Fles bleiben lagerfest.

Erst Granosilbehandlung, dann mit flüssigem Granosil
schwefeln, dann Vakuumdestillation

Verb. Nr. 2493 v. November 38

1.) Granosilbehandlung: Rettsöl aus Betrieb wurde mit 5 % Granosil 7 Std. auf 235° erhitzt. Filterkuchen für 2).

2.) Herstellen des Schwefelungskontaktes. Der Aldurohrtränke Filterkuchen von 1.) wird mit soviel Granosil (aus 1.) wieder vermischt, dass das Verhältnis 300 trockenes Granosil : 1050 Granosilöl erreicht ist. Man erhitzt mit

- a) 100 mg Schwefel je 100 g Öl bzw.
- b) 570 " " " "

1 Std. auf 140° und filtriert bei 60° weitgehend ab. Rettd. für 3.)

3.) Schwefeln des Granosilöles. Gemäss 1.) hergestelltes Granosilöl wird mit unter 2.) gewonnenem S-Granosilkontakt erhitzt:

	2493	
	1	2
	wenig Schwefel	mehr Schwefel
Granosilöl aus 1.)	4000 g = 100 %	4000 g = 100 %
S-Granosilkontakt aus 2.)	284 g aus 2 a	284 g aus 2 b
d.h. : je 100 g Öl berechnet	4 mg	12 mg
erhitzen	2 Std. 150°	2 Std. 150°
<u>4.) Vak. Destillation bis 250° Fl.</u>		
Destillat	14,6 %	12,7 %
Rettsöl Ausbeute	65,1 %	87, - %
" V ₅₀	6,6	6,5
" NZ	0,01	0,02
" VZ	0,00	0,14
" Co Test 17 150°	1,5 bis 2	3,5
" O ₂ Test 140°	180 Min. + 6°	180 Min. + 7°
<u>5.) Nach 1 1/2 Jahre Lagerung Alterungstest 6 Std. 150°</u>		
O ₂ aufgenommen	8,9 %	11,1 %
Indiokung + V ₅₀	19, - %	8, - %
NZ / VZ	3,5 / 11,0	1,2 / 3,5
+ NZ	0,23	0,04
Wasser / Öl	3,5 / 1,2 cm ³	0,9 / 0,4 cm ³

Dauererhitzung eines nachbehandelten 5°-Destillates mit kleinen Schwefelmengen und nachträgliches Ausblasen, unter Entnahme von Stundenproben.

Nachbehandeltes 5°-Destillat P 613 wurde mit 0,005 % bis 0,2 % S, gegebenenfalls auch mit einem Beschleuniger, versetzt und bis zu 24 Std. bei 160° gerührt. Proben wurden nach 1, 4, 7, 10, 16, 24 Std. entnommen und jeweils im Vak. mit H₂ 20 Minuten lang bei 150° durchgeblasen. - Ausgangswert P 613 hatte O₂ Test 140° = in 136 M. + 20,5°C. Anbei die Werte für die ausgeblasenen 1, 7, 10, 24-Std. Proben.

	0,02 % S mit Beschleun.	0,02 % S ohne Beschleun.	0,01 % S mit Beschleun.	0,005 % S mit Beschleun.
Versuchs-Nr.	2825	2845	2826	2848
je 100 g 1 mg S	20 mg	20 mg	10 mg	5 mg
" mg Diphenyl- anilin	10 mg	-	5 mg	2,5 mg
<u>1. 1 Stunde 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.</u>				
VZ	0,34	0,37	0,22	0,28
Cu Test 150° BV	6	6	4	4
O ₂ Test 140°	180 M. + 10,5°	180 M. + 9,2°	140 M. + 19,0°	180 M. + 9,6°
Geruch	H ₂ S	gut	gut	gut
<u>2. 7 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.</u>				
VZ	0,47	0,37	0,11	0,14
Cu Test 150° BV	4,5	5	3,5	2,5
O ₂ Test 140°	180 M. + 3,1°	180 M. + 2,0°	180 M. + 2,9°	180 M. + 1,5°
Geruch	H ₂ S schwach	gut	gut	gut
<u>3. 10 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.</u>				
VZ	0,40	0,37	0,14	0,11
Cu Test 150° BV	4	5	3,5	2,5
O ₂ Test 140°	180 M. + 3,1°	170 M. + 19,0°	180 M. + 3,6°	180 M. + 15,1°
Geruch	sauerlich	gut	gut	gut
<u>4. 24 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.</u>				
VZ	0,40	0,31	0,16	0,07
Cu Test 150° BV	2	3,5	3	2,5
O ₂ Test 140°	180 M. + 6,4°	180 M. + 7,6°	124 M. + 19,6°	155 M. + 19,9°
Geruch	schwach säuerlich	gut	gut	gut
	lieb	Durchschrift		

Schwefeln eines nachbehandelten Destillates mit
anschließendem Durchblasen.

In 2-Parallelversuchen wurde ein $AlCl_3$ -behandeltes⁵ Destillat mit 0,02 % bzw. 0,01 % S längere Zeit bei 160° gerührt, dann 20 Min. im Vakuum bei 150° mit H_2 durchgeblasen. Lagerung in Glas und Kanister.

	1 0,02 % S		2 0,01 % S	
Versuchs-Nr.	2819		2841	
nachbehandeltes 5° Destillat	5500 g = 100 %		8000 g = 100 %	
Schwefel	0,02 % = 1,1 g		0,01 % = 0,8 g	
Diphenylguanidin	0,01 % = 0,55 g		0,005 % = 0,4 g	
erhitzen	8 Std. 160°		16 Std. 160°	
abgespaltener H_2S	315 mg = 29 % des D		-	
<u>Fortizen, verblasenes Öl</u>				
Hz	0,8		0,-	
VZ	0,10		0,17	
Geruch	wie Mineralöl		besser als 1	
On Test BV 150°	4,5		3	
O_2 Test 150° nach 4 Monaten	Glas	Kanister	Glas	Kanister
	180° 6,2°	115° 19,2°	158° 20,2°	118° 19,2°
<u>Alterung nach 1 Monat 6 Std. 160°</u>				
Kohlluft	657 l	500 l	758 l	785 l
Rindiehung V_{50}	+ 8 %	+ 4 %	+ 14 %	+ 6 %
Hz	0,4	0,4	1,8	1,8
VZ	4,6	2,6	6,3	19,5
DK	2,22-2,29	2,22-2,28	2,19-2,4	2,23-2,40
+ DK	0,07	0,06	0,21	0,17
H_2O gebildet	1,3 cm ³	1,1 cm ³	2,9 cm ³	1,4 cm ³

Schritzen von unbehandeltem Ratsöl mit $AlCl_3$ und Schwefel in drei Stufen.

Das unbehandelte Ratsöl 1996 aus dem Betrieb, $V_{50} = 10,7^\circ$, wurde nacheinander erst mit $AlCl_3$ und Schwefel bei 170° umgesetzt, dann entchlort, 4 Std. auf 260° erhitzt und im Vakuum destilliert. Anbei 5 derartige Versuche. Glasapparat.

	0,2 % S	0,1 % S	0,1 % S
Versuchs Nr.	2895	2865	2897
1.) $AlCl_3$ + S 3 Std. 170°			30 kg Sammelprobe
$AlCl_3$	0,75 %	0,75 %	0,75 %
Schwefel	0,2 % = 200 mg	0,1 % = 100 mg	0,1 % = 100 mg
Kontaktöl neu	0,4 %	0,4 %	1,3 %
ab $H_2S/100$ g Öl	-	26 mg	-
2.) Entchlora 2 % Fossil + 1 % ZnO 2 Std. 170°			
Öl erhalten	98,7 %	99,7 %	97,7 %
3.) Schritzen 4 Std. 260°			
ab $H_2S/100$ g Öl	-	7 mg	-
4.) Vakuum Destillation			
Ratsöl Ansbaut	96,2 %	97,1 %	98,4 %
" V_{50}	11,3	11,5	11,-
" NZ	0,05	0,04	0,04
" VZ	0,20	0,07	0,09
Cu Test 150°	3	1	1,5
O_2 Test 150°	180 H. + 5,1°	180 H. + 19,5°	180 H. + e,-°
Geruch	gut	gut	gut
Alterung 150 H 15 l $O_2/2$ 6 Std. 160°			
Kühlluft	985 l	1050 l	1027 l
Winddruck V_{50}	+ 4 %	+ 3 %	+ 10 %
NZ	0,5	1,5	1,6
VZ	1,5	5,8	7,4
NK	2,15 → 2,17 = +0,02	2,22 → 2,25 = + 0,03	2,28 → 2,42 = +0,14
H_2O gebildet	0,5 cm ³	0,5 cm ³	3,5 cm ³

5. Juni 1940.

Herrn Dr. G o e t h e l .

Betrifft: Untersuchung von 3 Ölproben.

In der Anlage übersenden wir Ihnen die Untersuchung der 3 uns übermittelten Ölproben auf Alterung. In den Kolonnen 4 und 5 sind die entsprechenden Zahlen für Valvoline bzw. für die von uns im Oktober untersuchte Mischung aus 50 Teilen Öl "I" vom Heereswaffenamt und 50 Teilen Öl Ihres Betriebes angegeben. Wie Sie sehen, ist die Wasserbildung etwas vermehrt, während die anderen Alterungszahlen sich im Rahmen von Valvoline bzw. üblicher Ölmischungen halten.

Ich würde immerhin der größeren Sicherheit wegen auch noch Herrn Dr. Schamb eine Probe zur motorischen Prüfung zusenden. Nach den vorliegenden Untersuchungen glauben wir, daß das Öl ohne Schwierigkeiten verwendbar sein könnte.

1 Anlage.

O₂-Test und Alterung verschiedener Öle.

	1	2	3	4	5
Typ	Einheitsöl m. über CaCl ₂ filtr. Syntheseöl	Eigenöl TS 5 unfiltriert	Eigenöl TS 5 über CaCl ₂ filtriert	Valvoline XRM	50 T."L" HVA 50 T.unbehandelt; Syntheseöl
1.) O ₂ -Test 150°					
stieg in 150 N. 19,7°		48 N. 20,5°	38 N. 20,1°	180 N. 8,3°	180 N. 7°
Ind. Zeit	100 Min.	20 Min.	10 Min.	180 N.	180 Min.
2.) Alterung 150 g Öl 6 Std. 15 l O ₂ /h 160°					
O ₂ aufgen.	0 %	13,8 %	13,7 %	9,2 %	0,9 %
Kühlluft	383 l	976 l	1300 l	590 l	379 l
+ V ₅₀	5 %	133 %	125 %	3 %	12 %
NZ	0,6	14,5	16,6	0,4	0,4
VZ	4,1	39,8	50,2	1,4	4,4
DK	2,37 2,41	2,26 3,20	2,27 3,39	2,23 2,26	-
DK	0,04	0,94	1,12	0,03	-
H ₂ O abgesch.	3,5 cm ³	8,6 cm ³	10,- cm ³	0,4 cm ³	0,6 cm ³
Öl	0,4 cm ³	4,4 cm ³	5,- cm ³	0,1 cm ³	0,3 cm ³

4.7.40.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Öl. / Fk.

Herrn Dr. G o e t h e l

Betrifft: Untersuchung von 3 Ölproben.

In Ergänzung zu unserem Bericht vom 5.6.40
geben wir noch folgende analytische Daten:

2929

	Einheitsöl m. über CaCl ₂ filtr. S. nthese- öl	Eigenöl TS 5 unfiltriert	Eigenöl TS 5 über CaCl ₂ filtriert
<u>Ausgang</u>			
Harzasphalt	2,0	2,1	1,7
Conradson	0,18	0,11	0,11
<u>Öl nach O₂ Test 150°</u>			
V ₅₀	10,0	10,8	10,9
NZ	0,13	0,6	0,6
VZ	1,24	1,44	1,5
Harzasphalt	5,7	9,2	9,0
Conradson	0,22	0,15	0,15
<u>Öl nach 6 Std. 160° Alterung</u>			
V ₅₀	10,5	23,8	22,9
Harzasphalt	8,2	30,9	31,9
Conradson	0,32	1,1	1,0

2. Juni 1940

Abt. HL - Cl./Fk.

Herrn Professor **M a r t i n**
Dr. H a g e n a n n
Direktor **A l b e r t s**
Dr. C o e t h e l
Dr. V o l d e
S t e f f e

Betrifft: Bleichmittel. Vergleich von Produkten der
Ostdeutschen Keramik mit Tonsil.

Seit dem vorigen Jahr hat die Firma "Ostdeutsche Keramik" Hans Blütchen, Frankfurt a.d.O., verschiedentlich versucht, ihre Produkte bei uns einzuführen. - Im Nachfolgenden bringen wir vergleichende Versuche, die wir mit den besonders empfohlenen Marken

Bleichen Nr. 7 "naturaktiv, intensiv aufgearbeitet" und Bleichen Nr. 8 "aktiviert, gemahlen"

einerseits und Tonsil andererseits durchgeführt. Hierbei zeigte sich Tonsil unbedingt überlegen. Die Versuche sind auf Anl. 1 bis 3 zusammengestellt. -

Das Schüttgewicht der drei Materialien, relativ gemessen durch lose Schüttung in 200 cm³-Gefäss, beträgt:

Tonsil	74 g
Bleichen 7	130 g (1)
Bleichen 8	80 g

I. Bleichen eines unbehandelten Dies (Anl.1)

Ein Motoren-Rettsöl wurde mit 2 % bei 90° gerührt. Hierbei zeigten Tonsil und Bleichen 8 die gleiche aufhellende Wirkung und liessen sich gut filtrieren, während die Erde Nr.7 schwächer wirkte und für die Filtration die dreifache Zeitdauer benötigte. Durch voraufgehende Trocknung wurde dieses Bild nicht verändert.

II. Einfluss auf künstlich gealterte Öle (Anl.1)

Lässt man auf ein Öl, dessen Verseifungszahl durch Luftbehandlung künstlich in die Höhe getrieben wurde, die verschiedenen Erden einwirken, so beobachtet man bei Tonsil die stärkste regenerierende Wirkung. VZ sinkt von 0,61

- durch Tonsil auf 0,25
- " Bleicherde 7 " 0,26
- " Bleicherde 8 nur auf 0,33.

III. Klären einer nachbehandelten oberen Schicht (Anl.2)

Die bei der Synthese anfallende fest schwarz gefärbte obere Schicht muss zur Zerstörung der in ihr gelösten $AlCl_3$ -Holverbindungen bzw. zur Entfernung der mitgerissenen Kontaktölanteile mit fester Soda, Natronlauge oder auch mit Bleicherde behandelt werden. Analyse und Farbe des nach der Vak.-Destillation erhaltenen Rettsöles geben ein Mass für die chemische und adsorptive Wirkung des angewandten Reinigungsmittels. Hierbei wurden die 3 Bleicherden eingesetzt. Die Ergebnisse der Anl.2 zeigen, dass Bleicherde 7 weniger versetzend und aufhellend wirkt als Tonsil und Bleicherde 8. Im Reinigungseffekt, ungedrückt durch VZ und Conradson, führt unbedingt das Tonsil.

IV. Entchlörung einer nachbehandelten oberen Schicht (Anl. 3)

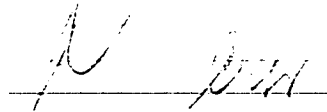
Die Entchlörung erfolgt nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren in der Weise, dass die obere Schicht mit einem Gemisch von Bleicherde und Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd oder Zink einige Stunden auf $170-180^\circ$ erhitzt wird. - Aus der Anl.3 ist zu ersehen, dass Tonsil weitaus die beste Eignung besitzt. Der Chlorgehalt im Rettsöl sinkt

mit Tensil auf ca. 72 mg/kg

• Eleichten 7 = 215 •

• Eleichten 8 = 305 •

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse besteht kein Anreiz,
die von H. Blüthen empfohlenen Produkte in Betrieb ein-
zuführen.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'N. Blüthen', written over a horizontal line.

ANLEGEN.

I. Bleichen eines unbedehaltenen Öls

Je 500 g eines normalen Motorenöles aus der Ölanlage RB wurden mit 2 % Bleichmittel 20 Min. lang bei 90°C gerührt, dann filtriert. Die verschiedenen Erden waren vorher nicht getrocknet.

2900

	1 Tonsil	2 Bleighton Nr. 7	3 Bleighton Nr. 8
Filtrationszeit	4 Min.	6 Min.	4 Min.
Farbe	hellbraun	braun, dunkler als 1 (Tonsil)	hellbraun, genau wie 1 (Tonsil)

Durch Trocknung der Erden wurden die Ergebnisse bezgl. Filtrationszeit und Farbe nicht angeändert.

II. Einfluss auf künstlich gealtertes Öl

1500 g Motoren-Entsöl wurden 1 Std. lang durch Behandlung mit Luft bei 60°C gealtert, alsdann als Gegenmassnahme 20 Min. lang mit 3 % der verschiedenen Erden bei 100°C behandelt. Durch die Luftwirkung war

NZ auf 0,05
VZ auf 0,61 gestiegen.

2917

	1 Tonsil	2 Bleighton Nr. 7	3 Bleighton Nr. 8
Einsetz gealt. Öl	500 g	500 g	500 g
Filtrationszeit	5 Min.	5 Min.	5 Min.
NZ nachher	0,11	0,13	0,14
VZ "	0,25	0,26	0,33

III. Klären einer nachbehandelten oberen Schicht.

Zur Zersetzung der $AlCl_3$ -Halbverbindungen und Aufbesserung des durch Vak. Destillation abgetrennten Restöles wurden je 1000 g einer mit $AlCl_3$ nachbehandelten oberen Schicht 20 Min. lang mit bei $90^\circ C$ mit 5 % Alciherde behandelt.

	2900		
	1	2	3
	Tonsil	Elektion 7	Elektion 8
<u>a) obere Schicht</u>			
Filtrationszeit	1 Std.	9 Std.	1 Std.
Filterpapier gewechselt	3 mal	9 mal	3 mal
<u>b) Vak. Destillation</u>			
Destillat	30,1 %	30,1 %	30,5 %
Verlust	0,7 %	0,4 %	0,6 %
Restöl	69,2 %	69,5 %	68,9 %
<u>c) Restöl.</u>			
Farbe	braun, klar	dunkel, undurchsichtig, Bodensatz	braun, klar wie 1 (Tonsil)
V ₅₀	8,1	8,4	8,1
NZ	0,03	0,35	0,09
VZ	0,11	0,50	0,24
Conradson	0,13	0,31	0,14

IV. Fatchierung einer nachbehandelten oberen Schicht.

Kine im Labor mit 0,75 % AlCl₃ nachbehandelte obere Schicht wurde unter Verwendung der verschiedenen Gleichmittel erst entchloriert, dann im Vakuum destilliert. Der Einsatz an ob. Schicht betrug je 2000 g.

	2900		
	1	2	3
	Tonsil	Eleichten 7	Eleichten 8
<u>a) ob. Schicht entchloriert: 2 % Eleichterde + 1 % ZnO 2 Std. 170°</u>			
Destillat	1,2 %	0,3 %	0,5 %
Gewichtsverlust	0,5 %	0,8 %	0,6 %
ber. Filtrat	98,3 %	98,9 %	98,9 %
filtriert	gut	schlecht	gut
<u>b) Vak. Destillation</u>			
Destillat	29,8 %	28,6 %	30,3 %
Verlust	0,4 %	0,3 %	0,4 %
Rückst. Öl	68,1 %	70,- %	68,2 %
<u>c) Rückstand: Öl</u> Cl ₂	72 mg/Kg	215 mg/Kg	305 mg/Kg
Farbe	hellbraun klar	rotbraun trübe	etwas dunkler als 1 (Tonsil), klar
N ₂ 50 Flpkt.	8,1 228°	8,3 229°	8,2 230°
Conradson	0,13 %	0,17 %	0,13 %
O ₂ Test 150°	in 40. M. 20,4°	in 20 M. 19,4°	in 24 M. 19,8°
" I. Zeit	10 Min.	< 10 Min.	< 10 Min.

Abt.HL - Öl./Fr.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel
Dr. Schaub.

Frage: Flugöl. Einfluss von Charakter und Siedearenzen
des angewandten Krackbensins auf Polhöhe und Stockpt.
des synthetischen Flugöls.

Der Antrag, durch Synthese und Nachbehandlung ein Flug-
öl mit der unsergewöhnlich niedrigen Polhöhe von

$$\text{VPH} = 1,60$$

herzustellen, konnte mit dem normalen Krackbensin der Öl-
anlage nicht erfüllt werden. Es wurde vielmehr ein Aus-
gangsmaterial verwandt, das durch Krackung von Kaltpress-
öl gewonnen war. -

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten haben wir im Laboratorium
die Frage untersucht, welche Veränderungen das Öl, nament-
lich hinsichtlich der Viscositätspolhöhe und des Stock-
punktes erfährt, wenn man bestimmte Anteile des Krackbensins
durch grobe Destillation entfernt und nur gewisse Siede-
fraktionen in die Synthese einsetzt. Die Resultate sind
aus Anlage 1 und 2 ersichtlich. -

1.) Synthesen mit Anteilen des normalen Krackbensins.

(Anlage 1)

Das undestillierte Bensin siedete zwischen 30° und 220°.
KZ = 138.

Es gingen über	5 Vol % bis	57°
	10 "	67
	20 "	85
	30 "	101
	40 "	118
	50 "	142
	60 "	160
	70 "	174
	80 "	188
	90 "	205
	95 "	220

Da die erste Umsetzung mit $AlCl_3$ kein vollständiges Bild gibt, haben wir überwiegend das erhaltene Kontaktöl noch 1 oder 2 mal zur weiteren Synthese verwendet. Erfahrungsgemäß gilt die Regel, dass die Polhöhe sinkt, also verbessert wird, wenn in steigendem Masse die niedrig siedenden Anteile entfernt werden, d.h. der Siedeanfang gehoben wird. Die Zahlen der Anl. 1 bestätigen diese Regel:

<u>Nr.</u>	<u>Siedelage</u>	<u>Anteil</u>	<u>YPH</u>	<u>Stockpunkt</u>
5	undestilliert	100	1,81	-39°
7	über 75°	86	1,70	-40
6	über 100°	71	1,70	-38
8	über 140°	51	1,65	-46
13	über 175°	29	1,58	-41°

Man kann also mit dem normalen Krockbenzin die gewünschte Polhöhe von ca. 1,66 erreichen, wenn man nur die hohen Fraktionen polymerisiert. Fraktionen mittlerer Siedehöhe wie 100 - 150 oder 100 - 175° sind ungeeignet:
YPH = 1,70 bis 1,74.

Eine stetige Veränderung des an sich guten Stockpunktes konnte nicht beobachtet werden.

**2.) Synthesen mit Anteilen Gas aus Kaltpressöl
erhaltenen Erackbensine. (Anl.2)**

Hier siedete das Ausgangsmaterial zwischen 36° und 285°. $KZ = 191^\circ$.

Es gingen über	% Vol	bis 72°
10	"	82
20	"	105
30	"	130
40	"	165
50	"	207
60	"	233
70	"	253
80	"	270
90	"	280
95	"	285°

Jeder Benzinstreifen wurde zunächst mit frischem $AlCl_3$, dann mit dem anfallenden Kontaktöl umgesetzt. Wir erhielten:

<u>Nr.</u>	<u>Siedelage</u>	<u>Anteil</u>	<u>YFH</u>	<u>Stoßpunkt</u>
18	undestilliert	100	1,60	-43°
19	über 70°	95	1,58	-44
20	über 100°	82	1,58	-45
21	über 150°	64	1,52	-41

Wie ersichtlich, erfährt die an sich vorzügliche Polhöhe durch Wegnahme der tiefsiedenden Anteile eine nur geringfügige weitere Verbesserung. Es ist uns in der Tat gelungen, aus dem undestillierten Material 250 kg eines Flugöles von der Polhöhe 1,60 zu erhalten.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Die Stockpunkte werden durch die vorausgegangene Destillation nicht beeinflusst. Sie liegen etwa in der gleichen günstigen Höhe wie bei den aus normalen Krackbensin erzeugten Rückstandsölen.

Plan

Anlagen.

Synthese von Pinacol aus Siedestreifen des Crack-
benzins. Laube 519.

In 13 Versuchen wurden je 1200 g Crackbenzin verschie-
dener Siedebreite 11 Std. - bei Nr. 9 und 10 während 20 Std.
- bei 100°C umgesetzt. Atmosphärische Destillation bei 200° D.
dann Vak. Destillation bis 280° (Dampf).

2909

Nr.	Benzin- fraktion	Katalysator AlCl ₃	Ktbl. Hr.	Ans- bente %	V ₅₀	Flamm- punkt	Stock- punkt	VPH
1	undestill.	5 %	-	38,8	21,4	273°	-36°	1,78
5	"	2 %	1	46,7	19,9	275°	-39°	1,81
9 ^x	"	2 %	5	41,8	23,-	293°	-41	1,76
				<i>p = 42,4</i>	<i>21,4</i>	<i>286°</i>	<i>-32</i>	<i>1,78</i>
3	über 75°	5 %	-	30,6	15,6	290°	-40	1,78
7	"	2 %	3	45,5	15,4	284°	-40	1,70
2	über 100°	5 %	-	31,2	15,5	293	-38	1,70
6	"	2 %	2	43,2	15,5	286	-38	1,70
10 ^x	"	2 %	6	40,3	16,1	290	-45	1,67
				<i>p = 38,3</i>	<i>15,7</i>	<i>280°</i>	<i>-40</i>	<i>1,69</i>
11	100 bis 150	5 %	-	39,1	16,8	290	-42	1,74
12	100 bis 175	5 %	-	33,8	15,1	287	-40	1,70
4	über 140°	5 %	-	25,4	15,6	292	-40	1,72
8	"	2 %	4	38,8	14,2	290	-46	1,65
13	über 175°	5 %	-	17,3	18,2	325	-41	1,60

x) Dauer des Umsatzes statt 11 Std. 20 Std.

Synthese von Fluorol aus Siedestreifen des Krack-
benzins, Laune 11.

Krackbenzin war aus Kaltpressöl gewonnen.
In 8 Versuchen wurden je 1200 g Krackbenzin verschiedener
Niedereite 11 Std. lang bei 100°C umgesetzt. Atmosphärische
Destillation bis 200° (Dampf), dann Vak. Destillation bis
280° (D.).

2909

Nr.	Benzin- fraktion	Katalysator AlCl ₃	^{und} Ktöl Nr.	Ans- beute %	V ₅₀	Flpkt.	Stoocky Pkt.	VPH
14	undestill.	5 %	-	37,5	20,3	333	-44°	1,58
18	"	2 %	14	47,5	16,8	290	-43	1,60
15	über 70°	5 %	-	37,8	14,9	297	-40	1,51
19	"	2 %	15	39,6	13,4	287	-44	1,58
16	über 100°	5 %	-	31,1	13,9	306	-45	1,58
20	"	2 %	16	42,1	13,3	301	-45	1,58
17	über 150°	5 %	-	29,8	11,7	317	-40	1,54
21	"	2 %	17	40,8	17,2	306	-41	1,52

30. April 1940

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

Versuche über die Herstellung von Flugölen.

Im nachfolgenden berichten wir über die Herstellung von Flugölen aus oberer Schicht oder Rückstandsölen mittels verschiedener Mengen $AlCl_3$ bei 170 bis 200°. Besonders interessieren die Fragen,

- 1) welchen Einfluss das Ausgangsmaterial auf die Analysenwerte des nachbehandelten Flugöls - namentlich auf die ~~Alterung mit Sauerstoff~~ - hat. Es stellt sich heraus, dass das Anfang 40 erzeugte Betriebsprodukt ein wesentlich stabileres Endprodukt ergibt als das Herbst 39 hergestellte.
- 2) ob durch extreme $AlCl_3$ -Behandlung analytisch ein Sonder-
effekt sichtbar wird. Die Frage muss hinsichtlich der Sauerstofffestigkeit verneint werden; die thermische Stabilität allerdings wird noch um einige Prozente verbessert.

1.) Versuche Herbst 39. Erreichte Stabilität mässige
(Anlage 1 bis 6)

Im Juli vorigen Jahres wurde in der Betriebsanlage der RB noch eine Nachbehandlung mit mässigen Mengen (0,75 %) $AlCl_3$ durchgeführt. Ein aus einer solchen oberen Schicht destilliertes Flugöl K 1650 gibt die Analysenwerte der Anl. 1. Nach einer 6-stündigen Alterung mit Sauerstoff bei 160° zeigt das Öl:

Eindickung = 91 bis 122 %
 VZ = 40
 + DK = 0,75
 Wasser abgesch. = 4,4 bis 7,3 cm³

Um festzustellen, wie sich die Erhöhung des AlCl₃-Einsatzes über 0,75 % auswirkt, wurde lt. Anl.2 eine unbehandelte obere Schicht mit 0,75 und 1,5 % AlCl₃ auf 170° erhitzt. Der Conradson bleibt auf dem gleichen Wert, die Jodzahl sinkt naturgemäss. Die Zahlen nach der 160°-Alterung liegen wohl etwas günstiger, aber doch in der Grössenordnung der Anl.1:

	<u>0,75 %</u>	<u>1,5 %</u>
Eindickung	158 %	107 %
VZ	46,8	40,8
+ DK	0,93	0,71
Wasser abgesch.	9,1 cm ³	7,6 cm ³ .

Das Gebiet unter 0,75 % streifen wir in der Versuchsreihe Nr. 2802.

Wir erhielten:

	<u>0,3 %</u>	<u>0,6 %</u>	<u>1 % AlCl₃</u>
Jodzahl	86	64	33
Conradson	0,17	0,28	0,33

Man beobachtet also hier ein Ansteigen des Conradsonwertes mit steigendem AlCl₃-Einsatz. Ob es sich hier um eine grundsätzliche und reproduzierbare Erscheinung handelt, muss man bei der starken Schwankung des Conradsons in den sonstiger untersuchten Ölproben bezweifeln. -

Intensiviert man die Einwirkung des AlCl₃, indem man ein bereits nachbehandeltes Betriebsöl erneut noch zweimal der Einwirkung von 0,5 bis 1,5 % AlCl₃ aussetzt, so ergeben sich daraus unter erheblichen Verlusten die extremen Öle

der Anl.3. Die Analysenzahlen der bei 160° im Sauerstoffstrom gealterten Öle zeigen, dass eine weitere, zusätzliche Verbesserung in der Stabilität nicht eingetreten ist:

Eindickung	87 bis 122 %
VZ	57 " 43,3
+ DK	0,46 " 0,82
Wasser abgez. h.	5,3 " 8,6 cm ³ .

So unterscheidet sich denn auch die Analyse eines 1 x und 3 x mit AlCl₃ stabilisierten Öles, die beiden in Mengen von 100 kg hergestellt waren, praktisch nicht voneinander (Anl.4).-

Trotzdem darf nicht vergessen werden, dass an sich die einmalige Einwirkung des Metallchlorides die Empfindlichkeit des synthetischen Öles gegen heissen Sauerstoff in sehr erheblichem Umfang beseitigt hat. Dieser grosse Unterschied kommt überzeugend durch die Alterung bei 140° zum Ausdruck (Anl.5).

Hier geht:

die Eindickung	von 83 bis 100 %	auf 0 bis 3 %
VZ	" 27 " 37,2	" 1,7 " 0,01
das oxidat. Wasser	" 5,6 " 5,8 cm ³	" 0,29 " 0,07 cm ³

zurück.

Demgegenüber sind Unterschiede in sonstigen Analysendaten, wie Conradson und Harzasphalt, unter Berücksichtigung der bei den Proben beobachteten Schwankungen, nicht festzustellen.

2.) Versuche Anfang 1940 - Erreichte Stabilität sehr gering.

(Anlage 7 bis 9)

Die Fortführung der Versuche über den Dezember 39 hinaus mit anderem Betriebsöl ergab nun die überraschende Erkenntnis, dass die Alterungsbeständigkeit wesentlich ^{Wärmer} vorgetrieben werden kann. Da die methodischen Bedingungen oder Apparate in keiner Weise abgeändert wurden, muss dieser Effekt in einem künftigeren Ausgangsöl zu suchen sein.

E. wurden Mengen von 0,25 bis 1 % $AlCl_3$ einmal oder zweimal bei 170 bzw. 200° angewandt.

Das Ausgangsöl hatte $V_{50} = 10^{\circ}E$. Um zu einem 20 er Öl zu gelangen, mussten 48,7 % entsprechend einer Ausbeute von 51,3 % abdestilliert werden.

Schon bei zweimaliger Behandlung 170° mit 0,5 % und mehr $AlCl_3$ wird der erreichte Fortschritt ersichtlich; die bei 160° gealterten Öle haben (Anl.7):

Eindickung	45 bis 48 %
VZ	18,3 " 22,3
+ BK	0,36 " 0,40
Wasser abgesch.	0,9 " 3 cm ³ .

Die thermische Stabilität erreicht bestenfalls 89 % bezogen auf V_{50} .

Ganz hervorragende Alterungszahlen werden erreicht, wenn die Temperatur von 170° auf 200° gesteigert wurde. Die einmalige bzw. zweimalige Nachbehandlung ergab folgende Alterungswerte als Messzahlen für die erreichte O_2 -Stabilität (Anl.8 und 9):

	<u>einmal</u> <u>Anl. 8</u>	<u>zweimal</u> <u>Anl. 9</u>
Eindickung	1 bis 10 %	1 bis 15 %
VZ	2,2 " 3,2	0,2 " 2,6
+ DK	0,005 " 0,10	0,01 " 0,12
Wasser abgesch.	0,1 " 1 cm ³	0,1 " 0,6 cm ³
Therm. Stabilit. V ₅₀	87 " 91 %	92 " 96 %

Der erreichte Fortschritt gegenüber den im Herbst untersuchten Ölen ist enorm. Demgegenüber tritt der durch die 2. Nachbehandlung erzielte Zusatzeffekt kaum in Erscheinung; er äußert sich in einer geringen Steigerung der thermischen Stabilität.

Bei allen 12 Ölen der Anl. 7 bis 9 liegen Conradson- und Harzasphaltgehalt in derselben Größenordnung.

Ans den letzten Versuchen 2854 und 2855 ergibt sich die Erkenntnis, dass bei Flugölen die Nachbehandlung bei nicht zu niedrigen Temperaturen erfolgen darf. 200°C bedingen bessere Ergebnisse als 170°.

Anlagen:

Destillation einer im Betrieb nachbehandelten oberen
Schicht auf Flugöl.

Rine im Ölbetrieb nachbehandelte, entchlorte ob. Schicht wurde
Juli 1939 in der Lurgi HL auf ein 18er Rastöl abdestilliert.

1.) Analysen K 1650

d ₂₀	= 0,862	Conradson	= 0,42
V ₅₀	= 18,35	Harzasphalt	= 1,34 ‰
V Polhöhe	= 1,88	Hartasphalt	= 0,017 ‰
Stockpkt.	= -27°	O ₂ Test 140° Juli:	180 M. 4°, I.Z. > 180 M.
Verdampfbar.	= 1,50 ‰	"	Sept. 180 M. 17,5° I.Z. 130 M.
Flpkt.	= 284°	O ₂ Test 160° Juli	121 M. 19,9° I.Z. 90 M.

2.) Alterung 6 Std. 160° Drei Parallelbestimmungen.

2757

Öl K 1650	1	2	3
O ₂ Aufnahme	13, - ‰	14,9 ‰	15,2 ‰
Kühlluft	1145 l	-	1211 l
Eindickung + V ₅₀	92 ‰	122 ‰	91 ‰
HZ	18, -	18,1	15,9
VZ	42,2	40,1	35,3
DK	-	2,16	2,25
+ DK	-	2,89	3,03
		0,73	0,78
Wasser abgeschieden	4,4 cm ³	7,3 cm ³	6,5 cm ³

Stabiles Flussöl durch Nachbehandlung einer unbehandelten oberen Schicht aus dem Stillbetrieb.

Die obere Schicht wurde August 39 im Hauptlaboratorium mit 0,75 % bzw. 1,5 % $AlCl_3$ nachbehandelt, dann entchlort, destilliert und bei 160° gealtert. - Ausgangsmaterial ergab bei der Destillation für sich das gleiche Ausbringen wie nach der Behandlung mit 0,75% $AlCl_3$ (Vers. 2811).

	1 0,75% $AlCl_3$	2 1,5% $AlCl_3$
Einsatz obere Schicht	4000 g	4000 g
nachbehandeln	0,75% $AlCl_3$ 4 Std. 170°	1,5% $AlCl_3$ 4 Std. 170°
Einsatz im Vak. Destillat	89,9 %	88,8 %
Vak. Destillat	38,7 %	48,8 %
Rückstandsöl	50,7 %	39,5 %
d_{20}	0,861	0,861
V_{50}	19,1	19,~
V PolhShe	1,70	1,77
Conradson	0,26 %	0,28 %
Jodsahl	37	8
O_2 Test 140°	180 M. $3,5^\circ C$	180 M. $1,6^\circ C$
" Ind. Zeit	> 180 M.	> 180 M.
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>	$\bar{\phi}$ 2 Werte	
O_2 Aufnahme	12,4 %	10,8 %
Kühlluft	1326 l	1411 l
Bindigung + V_{50}	158 %	107 %
NZ	19,4	16,3
VZ	46,8	40,8
DK	2,23 → 3,16 = +0,93	2,22 → 2,93 = + 0,71
Wasser abgeschieden	9,1 cm ³	7,6 cm ³

Extreme Nachbehandlung eines Betriebsöles.

Ein nachbehandeltes Betriebsöl EB mit $V_{50} = 8^{\circ}\text{E}$ wurde
2 mal je 3 Std. bei 170° nachbehandelt, dann entchlort
und destilliert.

	1	2	3	2820 4
	1 mal destilliert	2 x 0,5 %	2 x 1 %	2 x 1,5 %
Einsatz 8°E	1500 g	2500 g	2500 g	2500 g
AlCl_3	-	2 x 0,5 %	2 x 1 %	2 x 1,5 %
erhitzen	-	2 x 3Std. 170°	2x3 Std. 170°	2x3 Std. 170°
Vak. Destillat	41,2 %	38,6 %	48,4 %	52,5 %
Restöl	58,5 %	56,8 %	44,4 %	37,2 %
V_{50}	18,7	17,9	18,2	18,5
V Polhöhe	1,79	1,78	1,79	1,73
Flpkt.	295°	294°	299°	304°
Conradson	0,23	0,10	0,18	0,21
Harzasphalt	3,94	2,19	3,27	3,3
Stockpkt.	-33°	-29°	-36°	-34°
O_2 Test 140° nach 4 Monaten	85 M. $19,8^{\circ}$	180 M. $11,6^{\circ}$	180 M. $2,9^{\circ}$	180 M. 4°
<u>Alterung 6 Std.</u>				
<u>160°</u>				
O_2 Aufnahme	12,7 %	11,8 %	11,4 %	13,- %
Kühlluft	1650 l	1601 l	1417 l	1925 l
Eindickung + V_{50}	121 %	95 %	87 %	122 %
Hz	18,7	15,9	14,7	18,9
VZ	42,4	43,3	37,-	43,2
DK	2,24 - 3,02	2,23 - 2,73	2,22 - 2,78	2,18 - 3,00
+ DK	0,78	0,50	0,46	0,82
Wasser abge- schieden	8,-	5,3 cm ³	6,9 cm ³	8,8 cm ³

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

	1	2	3	4
	zur destilliert	2 x 0,5 %	2 x 1 %	2 x 1,5 %
<u>Therm. Stabilit. 330°</u>				
V ₅₀ sinkt auf	63 %	90 %	87 %	84,5 %
Flpkt. " um	146°	1°	5°	18°
8				

Extreme Nachbehandlung eines Betriebsöles.

Das auf Anl. unter Nr. 1 beschriebene 0° nachbehandelte Betriebsöl wurde im halbertechnischen Maßstab mit 2 mal mit je 1 % AlCl₃ bei 170 - 180° nachbehandelt, dann entchlort und destilliert. (N K 1695). Die Analyse, im Vergleich zu dem im Betrieb 1 mal nachbehandelten Typ (K 1650), ergab:

	K 1650	K 1695
	1 x nachbehandelt	3 x nachbehandelt
D ₂₀	0,862	0,862
V ₅₀	18,35	18,3
V ₁₀₀	2,91	2,93
V P Höhe	1,88	1,86
Flpkt.	284°	292°
Stockpkt.	-27°	-34°
Verdampfbarkeit	1,50 ‰	0,36 ‰
Conradson	0,42 ‰	0,31 ‰
Asche	0,002 ‰	0,000
Benzin unl.	0,019	0,000
Benzol "	0,002	0,000
Hartasphalt	0,017	0,000
Harzasphalt	1,34	1,68
<u>Alterung 6 Std. 150°</u>	Ø 3 Werte	
Kühlluft	1178 l	1494 l
Eindickung + V ₅₀	102 ‰	122 ‰
NE / VZ	17,3 / 39,2	16,5 / 41,9
DK	2,20 → 2,96 = +0,76	2,16 → 2,84 = +0,68
Wasser abgechieden	6,1 cm ³	5,9 cm ³
<u>Therm. Stabilit. 330°</u>		
V ₅₀ sinkt auf	88 ‰	88 ‰
Flpkt. " um	4°	20°

Vergleich der Alterung 140° bei unbehandelten
und nachbehandelten Flugölen.

150 g verschiedener Ölproben wurden mit 15 l O₂/h
während 6 Std. bei 140° gealtert.

	unbe- handelt	unbe- handelt	nachbe- handelt	nachbe- handelt	nachbe- handelt
Vers. Nr.	2756/21	2756/17	2756/1	2769/2	K 1650
Öltyp:	aus Öl P 451 destilliert	aus Ob. Schicht destilliert	ob. Schicht + 0,75% AlCl ₃ (Anl.)	1,5% AlCl ₃ (Anl.)	nachbehand- (Anl.)
V ₅₀	24,9°	20,4	19,1	19,-	18,35
<u>Alterung</u> <u>6 Std. 140°</u>					
Eindickung	+ 83 ‰	+ 100 ‰	+ 3 ‰	-	± 0 ‰
HZ	10,4	14,9	0,41	0,13	0,-
VZ	27,-	37,2	1,7	0,27	0,01
Wasser ab- geschieden	5,8 cm ³	5,6 cm ³	0,29 cm ³	0,07 cm ³	0 cm ³
Öl abge- schieden	1,9 "	1,8 "			0 cm ³
Flpkt. von/ auf	303°/214°	293°/181°	294°/291°	301°/300°	291°/291°

Analyse unbehandelter Flugöle.

	K 1711 Dezember 39	Vors. 2813/4 Oktober 39
d ₂₀	0,862	-
v ₅₀	20,1	18,6
VFHöhe	1,79	1,92
Flpkt.	305°	282°
Stockpkt.	-25°	-35°
Verdampfbarkeit	0,78 %	-
HZ	0,02	-
VZ	0,26	-
Conradson	0,21 %	0,09 %
Asche	0,004 %	-
Jodzahl	62	-
Benzin-Unlösli.	0,02 %	-
Benzol-Unlösli.	0,008%	-
Harzasphalt	2,26 %	4,-- %
Hartasphalt	0,01 %	-

Zweimalige Nachbehandlung von 10° Betriebsöl bei 170°

Je 2 kg eines unbehandelten Betriebsöles von $V_{50} = 10^{\circ}$ wurden 2 mal mit $AlCl_3$ je 4 Std. lang bei 170° nachbehandelt, dann entsehlort und durch Vak. Destillation auf ca. $20^{\circ}K$ gebracht.

2855

	2 x 0,25 %	2 x 0,5 %	2 x 0,75 %	2 x 1 %
Einsatz Vak. Destillat.	97,4 %	98,1 %	95,3 %	92,8 %
Vak. Destillat	37,7 %	32,7 %	35,9 %	46,8 %
<u>Rückstandsöl</u>	59,6 %	65,1 %	59,3 %	45,9 %
d_{20}	0,860	0,862	0,862	0,862
V_{50}	20,9	20,-	19,7	19,5
V Polhöhe	1,78	1,82	1,77	1,75
Flpkt.	306°	292	296	305
Conradson %	0,30	0,38	0,29	0,33
Harzasphalt	1,97	1,72	1,66	2,27
O ₂ Test 140°	140 M. 19,7°	180 M. 6,7°	180 M. 15,-°	180 M. 2,6°
" Ind.zeit	100 Min.	180 M.	ca. 60 M.	180 M.
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				
O ₂ Aufnahme	22,1 %	16,3 %	7,- %	1 %
Zuluft	1360 l	1078 l	1080 l	1101 l
Eindickung + V_{50}	111 %	45 %	45 %	48 %
HZ	14,6 %	8,-	7,-	10,1
VZ	34,8	19,4	18,3	22,3
DK	2,16 → 2,72	2,14 → 2,50	-	2,18 → 2,58
+ DK	0,56	0,36	-	0,40
Wasser abgespalten	7,2	3,-	2,1	0,9
<u>Therm. Stabil. 130°</u>				
V_{50} sinkt auf	73 %	89 %	88 %	82 %
Flpkt. " um	70°C	7°C	9°C	21°C

Einzelige Nachbehandlung von 10° Restöl bei 200°

Durchführung analog Anl. 1, t = 200°C.

2854

	1 x 0,25 %	1 x 0,5 %	1 x 0,75 %	1 x 1 %
Einsatz Vak. Destill.	99, - %	97,7 %	96,5 %	96,4 %
Vak. Destillat	41,2 %	42, - %	48,4 %	46,9 %
Rückstandsöl	57,6 %	55,5 %	47,9 %	49,3 %
d_{20}	0,8861	0,857	0,853	0,859
V_{50}	20,1	20,3	19,4	19,9
V Polhöhe	1,81	1,82	1,78	1,80
Flpkt.	298°	304°	307°	305°
Conradson %	0,31	0,44	0,38	0,48
Harzasphalt %	1,59	1,68	1,45	1,58
O ₂ Test 140°	180 M. 20,6°	180 M. 6,8°	180 M. 3,-°	114 M. 20,-°
" Ind.Zeit	30 Min.	> 180 M.	> 180 M.	20 Min.
Alterung 6 Std. 160°				
O ₂ Aufnahme	12,1 %	1,9 %	2,7 %	3,6 %
Kühlluft	2037 l	741 l	736 l	530 l
Eindickung + V_{50}	84 %	10 %	1 %	6 %
NZ	13,6	0,6	0,2	0,5
VZ	35,6	3,2	1,2	2,1
DK	2,12 → 2,60	2,13 → 2,20	2,12 → 2,17	2,13 → 2,23
+ DK	0,48	0,07	0,05	0,10
Wasser abgespalten	5,7 cm ³	0,1 cm ³	0,2 cm ³	1,- cm ³
Therm. Stabilit. 330°				
V_{50} sinkt auf	83 %	87 %	90 %	91 %
Flpkt. " um	38°C	21°C	18°C	8°C

Zweimalige Nachbehandlung von 10° Rettsöl bei 200°

Durchführung wie Anl. 1 t = 200°C.

2855

	2 x 0,25 %	2 x 0,5 %	2 x 0,75 %	2 x 1 %
Einsatz Vak. Destill.	97,1 %	95,1 %	94,2 %	91,9 %
Vak. Destillat	43,8 %	48,2 %	51,6 %	57,8 %
<u>Rettsöl</u>	53,2 %	46,7 %	42,5 %	33,9 %
d ₂₀	0,863	0,861	0,861	0,858
V ₅₀	19,9	19,1	20	19,7
V Polhöhe	1,80	1,78	1,74	1,75
Flpkt.	304°	311°	310°	311°
Conradson %	0,38	0,33	0,32	0,22
Harzasphalt %	1,60	1,63	1,63	1,24
O ₂ Test 140°	175 N. 19,5°	180 N. 19,1°	180 N. 5,5°	180 N. 4,7°
" Ind.zeit	140 Min.	ca. 20 Min.	>180 N.	>180 N.
<u>Alterung 6 Std. 160°</u>				
O ₂ Aufnahme	2,9 %	1,3 %	2,2 %	2,1 %
Kühlluft	685 l	690 l	1300 l	-
Eindickung + V ₅₀	18 %	1 %	15 %	3 %
NZ	2,2	0,2	2,6	0,4
VZ	8,8	0,5	10,2	2,3
DK	2,16 → 2,28	2,15 → 2,16	2,14 → 2,26	2,16 → 2,17
DK	0,12	0,01	0,12	0,01
Wasser abgetrieben	0,7 cm ³	0,1 cm ³	0,6 cm ³	0,1 cm ³
<u>Therm. Stabilit. 330°</u>				
V ₅₀ sinkt auf	90 %	96 %	92 %	92 %
Flpkt. " um	29°C	18°C	6°C	19°

25. April 1940

Abt. HL - Cl./Pk.


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

Betrifft: Zusätze zum Kompressol zwecks Verhinderung der
Schaumbildung.

Für die Untersuchung standen etwa 4 Liter Öl zur Verfügung. Das Kompressol verhält sich insofern abweichend von sonstigen auch synthetischen Ölen als es im Vakuum bei der Aufheizung bis zu 80°C stark schäumt.

Da bei der Kürze der Zeit die Schaffung einer technischen Einrichtung, die die Wirkung eines Getriebes nachahmt, nicht möglich war, musste das Verhalten des Öles nach den Zusätzen durch Einleiten eines kräftigen kalten Luftstromes in das Öl mittels Schott-Fritter zu Grunde gelegt werden. Die durchgeführten Versuche sind aus der beigefügten Anlage ersichtlich. Massnahmen, wie abdestillieren der am leichtesten siedenden Anteil im Vakuum, Ton-silbleichung oder Nachbehandlung des Öles beeinflussten die Neigung zum Schäumen nicht. Weitans am günstigsten wirkt die Zugabe von Butylalkohol. Dieser Stoff kommt jedoch praktisch nicht in Frage, da er bei seinem hohen Dampfdruck bald wieder aus dem Öl ausgetrieben wird. Pyrogallol hat für sich allein keine Wirkung, da es die in der Hitze gelösten Anteile bei der Abkühlung wieder auskristallisieren,

Am aussichtsreichsten erscheint uns aufgrund der Luftstrudelungsversuche ein Gemisch von Rizinusöl mit Caprylsäure. Auch Pyrogallol + Amylalkohol wirken recht günstig. Betont sei indessen, dass erst durch praktische Versuche festgestellt werden müsste, ob das Verhalten gegenüber feinverteilter Luft conform mit dem Verhalten im Getriebe geht. Auch konnten wir bei der Kürze der Zeit noch nicht feststellen, ob durch die angegebenen, an sich günstigen Zusätze sonstige Eigenschaften des Öles eine Schädigung erfahren haben.



Verhinderung der Schaumbildung bei Kompressol durch
geeignete Zusätze.

Wir füllten 50 g Kompressol-Öl ($V_{50} = 11^{\circ}\text{E}$) mit dem Zusatz in eine Schott'sche Waschflasche und leiteten 5 Min. lang einen starken Luftstrom von Raumtemperatur durch. Dann wurde der Luftstrom abgestellt und nach weiteren 5 Min. die gebildete Schaumschicht gemessen.

	Zugesetzte Menge	Schaum-Schicht
<u>1.) Kein Effekt</u>		
Ausgangsöl	-	15 mm
Octylalkohol	1 %	14 mm
"	5 %	12 mm
"	10 %	28 mm
Trikreäylphosphat	5 %	24 mm
AlCl_3 -nachbehandeltes Öl	-	25 mm
Öl mit 20 % Fonsil gebl. 130°C	-	15 mm
Glysanthin (nicht gelöst)	5 %	15 mm
"	1 %	15 mm
Dioxan	5 %	15 mm
Alkohol C_{13}	1 %	14 mm
"	5 %	12 mm
"	30 %	12 mm
Amylalkohol	2 %	12 mm
Chinon (nicht gelöst)	5 %	12 mm
" " "	1 %	12 mm
Phenol	5 %	12 mm
"	1 %	12 mm
Anilin	5 %	12 mm
Naphthalin	2 %	12 mm
Campfer	1 %	12 mm
Hydrochinon (nicht alles gelöst)	5 %	12 mm

	Zugesetzte Menge	Schaumschicht
Pyrogallol (nicht gelöst)	5 %	12 mm
" " "	1 %	12 mm
Chlorex	5 %	11 mm
Nonylsaures-Äthyl	5 %	11 mm
vom Öl 7 % abdestilliert	5 %	11 mm
Thiodiphenylamin	0,5 %	11 mm
-Naphthylamin	0,3 %	10 mm
Essigsäures Cyclohexyl	5 %	10 mm
Dipropyläther normal	5 %	10 mm
Glycerin	5 %	10 mm
Caprylsäure	3 %	10 mm
Benzylalkohol	5 %	10 mm
Resorcin (nicht alles gelöst)	5 %	10 mm
Pettsäure C ₁₁	5 %	10 mm
2.) Schwacher Effekt		
Alkohol C ₁₆	5 %	9 mm
" "	1 %	9 mm
Caprylsäure	1 %	8 mm (Schaum geht rasch weg)
Glycoll	5 %	8 mm
Di-iso-propylketon	5 %	8 mm
-Thionaphthol	0,5 %	8 mm
Triäthanolamin	1 %	8 mm
"	5 %	7 mm
Caprylsäure + Octylalkohol	1 + 1 %	8 mm
Alkoholgemisch	5 %	7 mm
Anisol	5 %	7 mm
C ₁₆ Fettsäure	5 %	7 mm (Schaum zerfällt rasch)

	Zugesetzte Menge	Schaum- schicht
3.) an aussichtsreichsten		
Pyrogallol + Butylalkohol	5 + 5 %	kein Schaum (erst nach 25M)
" + Amylalkohol	1 + 2 %	kein Schaum (erst nach 30M)
Risinusöl + Caprylsäure C ₈	5 + 2 %	kein Schaum (erst nach 24')
Butylalkohol + Pyrogallol	2 + 1 %	kein Schaum
" + Benzylalkohol	+ 2 %	

25. April 1940

Abt. HL - OL./Pk.

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

Betrifft: Zusätze zum Kompressol zwecks Verhinderung der
Schaumbildung.

Für die Untersuchung standen etwa 4 Liter Öl zur Verfügung. Das Kompressol verhält sich insofern abweichend von sonstigen auch synthetischen Ölen als es im Vakuum bei der Aufheizung bis zu 80°C stark schäumt.

Da bei der Kürze der Zeit die Schaffung einer technischen Einrichtung, die die Wirkung eines Getriebes nachahmt, nicht möglich war, musste das Verhalten des Öles nach den Zusätzen durch Einleiten eines kräftigen kalten Luftstromes in das Öl mittels Schott-Fritter zu Grunde gelegt werden. Die durchgeführten Versuche sind aus der beigelegten Anlage ersichtlich. Massnahmen, wie abdestillieren der am leichtesten siedenden Anteil im Vakuum, Ton-silbleichung oder Nachbehandlung des Öles beeinflussten die Neigung zum Schäumen nicht. Weitaus am günstigsten wirkt die Zugabe von Butylalkohol. Dieser Stoff kommt jedoch praktisch nicht in Frage, da er bei seinem hohen Dampfdruck bald wieder aus dem Öl angetrieben wird. Pyrogallol hat für sich allein keine Wirkung, da es die in der Hitze gelösten Anteile bei der Abkühlung wieder auskristallisieren

Am aussichtsreichsten erscheint uns aufgrund der Luftstrudelungsversuche ein Gemisch von Rizinusöl mit Caprylsäure. Auch Pyrogallol + Amylalkohol wirken recht günstig. Betont sei indessen, dass erst durch praktische Versuche festgestellt werden müsste, ob das Verhalten gegenüber feinvverteilter Luft conform mit dem Verhalten im Getriebe geht. Auch konnten wir bei der Kürze der Zeit noch nicht feststellen, ob durch die angegebenen, an sich günstigen Zusätze sonstige Eigenschaften des Öles eine Schädigung erfahren haben.

Verhinderung der Schaumbildung bei Kompressol durch
geeignete Zusätze.

Wir füllten 50 g Kompressol-Öl ($V_{50} = 11^{\circ}E$) mit dem Zusatz in eine Schott-sche Waschflasche und leiteten 5 Min. lang einen starken Luftstrom von Raumtemperatur durch. Dann wurde der Luftstrom abgestellt und nach weiteren 5 Min. die gebildete Schaumschicht gemessen.

	Zugesetzte Menge	Schaum-Schicht
<u>1.) Kein Effekt</u>		
Ausgangsöl	-	15 mm
Octylalkohol	1 %	14 mm
"	5 %	12 mm
"	10 %	28 mm
Trikresylphosphat	5 %	24 mm
AlCl ₃ -nachbehandeltes Öl	-	25 mm
Öl mit 20 % Fonsil gebl. 130°C	-	15 mm
Glysanthin (nicht gelöst)	5 %	15 mm
"	1 %	15 mm
Dioxan	5 %	15 mm
Alkohol C ₁₃	1 %	14 mm
"	5 %	12 mm
"	30 %	12 mm
Amylalkohol	2 %	12 mm
Chinon (nicht gelöst)	5 %	12 mm
"	1 %	12 mm
Phenol	5 %	12 mm
"	1 %	12 mm
Anilin	5 %	12 mm
Naphthalin	2 %	12 mm
Campher	1 %	12 mm
Hydrochinon (nicht alles gelöst)	5 %	12 mm

	Zugesetzte Menge	Schaumschicht
Pyrogallol (nicht gelöst)	5 %	12 mm
" " "	1 %	12 mm
Chlorex	5 %	11 mm
Nonylsures-Äthyl	5 %	11 mm
vom Öl 7 % abdestilliert	5 %	11 mm
Thiodiphenylamin	0,5 %	11 mm
-Naphthylamin	0,3 %	10 mm
Essigsäures Cyclohexyl	5 %	10 mm
Dipropyläther normal	5 %	10 mm
Glycerin	5 %	10 mm
Caprylsäure	3 %	10 mm
Benzylalkohol	5 %	10 mm
Resorcin (nicht alles gelöst)	5 %	10 mm
Fettsäure C ₁₁	5 %	10 mm
2.) Schwacher Effekt		
Alkohol C ₁₆	5 %	9 mm
" "	1 %	9 mm
Caprylsäure	1 %	8 mm (Schaum geht rasch weg)
Glycoll	5 %	8 mm
Di-iso-propylketon	5 %	8 mm
-Thionaphthol	0,5 %	8 mm
Triäthanolamin	1 %	8 mm
"	5 %	7 mm
Caprylsäure + Octylalkohol	1 + 1 %	8 mm
Alkoholgemisch	5 %	7 mm
Anisol	5 %	7 mm
C ₁₆ Fettsäure	5 %	7 mm (Schaum zerfällt rasch)

	Zugesetzte Menge	Schaum- schicht
3.) am ansichtsreichsten		
Pyrogallol + Butylalkohol	5 + 5 %	kein Schaum (erst nach 25M.)
" + Amylalkohol	1 + 2 %	kein Schaum (erst nach 30M.)
Risinusöl + Caprylsäure C ₈	5 + 2 %	kein Schaum (erst nach 24')
Butylalkohol + Pyrogallol	2 + 1 %	kein Schaum
" + Benzylalkohol	+ 2 %	

25-April 1940

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Cl./Fr.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberte
Dr. Gthel
Dr. Schaub

Untersuchung eines durch Destillation aufgeteilten
nachbehandelten 10° - Nixtandsöles.

Am 29. Februar d. J. berichteten wir über die analytische Untersuchung eines unbehandelten Betriebsproduktes, das durch Vakuumdestillation nacheinander in drei Destillate von $V_{50} = 2,16^{\circ}$ 5° $11,1^{\circ}$ und einen hochviscosen Brigtstock aufgeteilt war. Analog hierzu wurde nunmehr auch ein durch $AlCl_3$ -Nachbehandlung gegen Sauerstoff stabilisiertes Öl in dieser Weise zerlegt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind an den beigefügten Anlagen 1 bis 4 ersichtlich.

1.) Aufteilung (Anl. 1)

Bis zu einer Öltemperatur von 345° konnte nur etwa die Hälfte der eingesetzten Menge überdestilliert werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur hätte auch bei Stickstoffschutz zu Zersetzungen geführt.

2.) Analyse (Anl. 1)

Charakteristisch ist das Ansteigen des Stockpunktes bzw. des Flammpunktes in Richtung auf den Brigtstock hin. Bezogen auf die gleiche Viscosität liegen im Allgemeinen die Flammpunkte höher als bei unbehandelten Ölen, eine Erscheinung, die wir bei kräftig nachbehandelten Ölen oft beobachtet haben:

-2-

	<u>150</u>	<u>Flukt.</u>
unbehandelt	5,-	241°
	11,1	275°
	45,9	322°
nachbehandelt	4,3	246°
	8,4	275°
	41,6	355°

Entsprechend dem hohen Einsatz an $\text{AlCl}_3 = 1,5\%$ sind die Jodzahlen stark gedrückt; beginnend mit 15 bei dem dünnen 2er Destillat sinken sie mit steigender Viscosität ab und erreichen bei dem Brightstock den Wert 9. -

Von besonderem Interesse ist auch hier der für den Brightstock ermittelte hohe Conradsontest = 0,60, während diese Zahlen für die Destillate 0,10 und weniger betragen.

3.) O_2 Test 150° (Anl. 1 und 2)

Um Unterschiede besser sichtbar zu machen, wurde die Anfangstemperatur der thermischen Messung von 140° auf 150° erhöht. Ein Vergleich der beiden Öltypen lässt die erreichte Stabilisierung erkennen. Trotz erhöhter Temperatur hält u.B. das leichte Destillat statt 54 Min. etwa 130 Min. im Sauerstoffstrom aus, bis es sich um weitere 20°C erwärmt hat. Die Kurven der einzelnen Fraktionen setzen sich hier nicht so scharf gegeneinander ab, wie bei dem untersuchten unbehandelten Typ.

4.) Nachwärmwärme mit konz. Schwefelsäure.

Zur Feststellung dieses Testes werden 120 g Öl mit 40 g konz. Schwefelsäure, beide 20° warm, miteinander vermischt.

Die auftretende Temperatursteigerung, vermindert um die Rotationswärme, ergibt die gesuchte Mischungswärme. Vergleichsweise beträgt diese bei dem mittleren Destillat in etwa:

	unbehandelt: $\gamma_{50} = 5,2^{\circ}\text{C}$	nachbehandelt: $\gamma_{50} = 4,2$
nach 5 Min.	1,55 ^o	0,29 ^o
" 10 "	1,95 ^o	0,40 ^o
" 15 "	2,30 ^o	0,40 ^o

Da die geringfügige Reaktionswärme einen Vergleich der Destillationsprodukte unmöglich machte, wurde nur ein Anteil untersucht.

5.) Alterung bei 160° (Anl. 3 und 4)

Markante Zahlen werden erhalten, wenn man die Ölanteile 6 Std. lang einer Einwirkung von Sauerstoff bei konstant 160° aussetzt. (Anl. 3) Fraglos wird, wie bei dem unbehandelten Öl, auch hier der Brightstock weniger angegriffen als die Destillate; vgl. insbesondere

	Eindickung + 1 %	statt + 15 bis 19 %
Dielektr. Konstante	0,04	0,22 - 0,42
Wasser abgetrennt	0,2 cm ³	" 1,8 " 2,9 cm ³
Öl abgetrennt	0,1 cm ³	" 0,8 " 2,2 cm ³

Die meisten Messwerte, ausser der Eindickung, sinken mit steigender Viscosität ab! d.h. also, dünne Destillate werden unter dem Einfluss von reinem Sauerstoff stärker gealtert als höher viskose Destillate. -

Wie grundlegend die Alterungsneigung eines Destillates und eines Brightstocks durch die Nachbehandlung verbessert wurde, zeigen die Tabellen der A 1.4. Hier sind die Zahlen aufgeführt, die sich bei der gleichen Alterungstemperatur ergeben haben. Anschlaggebend war die Überlegung, dass dünne Destillate an einem unbehandelten Öl bei 140°

mit Sauerstoff stark reagieren, sodass eine Untersuchung bei 160° überhaupt nicht möglich war. Nur der träge reagierende Brightstook konnte so untersucht werden.

Handwritten signature

Anlagen:

Aufteilung eines $AlCl_3$ -nachbehandelten 10° -Öles
durch Destillation.

Ein Betriebsöl 7 1596 der RB ($V_{50} = 10,7$, Jodzahl = 61) wurde im HL mit 1,5 % $AlCl_3$ während 3 Std. bei 170° nachbehandelt, dann entchlort und im Vak. destilliert, bis ein Restöl von $V_{50} = 10,4^\circ$ anfiel. Ausbeute = 96,7 % bezogen auf Ausgangsmaterial 1596. Dieses nachbehandelte Öl wurde bei 3 mm Hg in 3 Destillationsstreifen und den Rückstand (Brightstock) aufgeteilt.

2894

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Brightstock	Ges.- Öl
--	-----------------------	------------------------	-----------------------	-------------	-------------

1. Aufteilung

Siedebreite (Fl.)	210 - 275°	275 - 310°	310 - 345°	über 345°	über 210°
Anteil	15,2 %	20,- %	18,3 %	46,5 %	100 %

2. Analyse

d_{20}	0,840	0,850	0,855	0,867	0,856
V_{50}	2,-	4,3	8,4	41,6	10,4
VPHöhe	1,53	1,80	1,83	1,79	1,74
NZ	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03
VZ	0,08	0,09	0,02	0,04	0,06
Stockpkt.	-56°	-53°	-46°	-26°	-46°
Flpkt.	188°	246°	273°	333°	237°
Jodzahl	15	14	13	9	12
Conradson	0,01	0,04	0,10	0,60	0,28

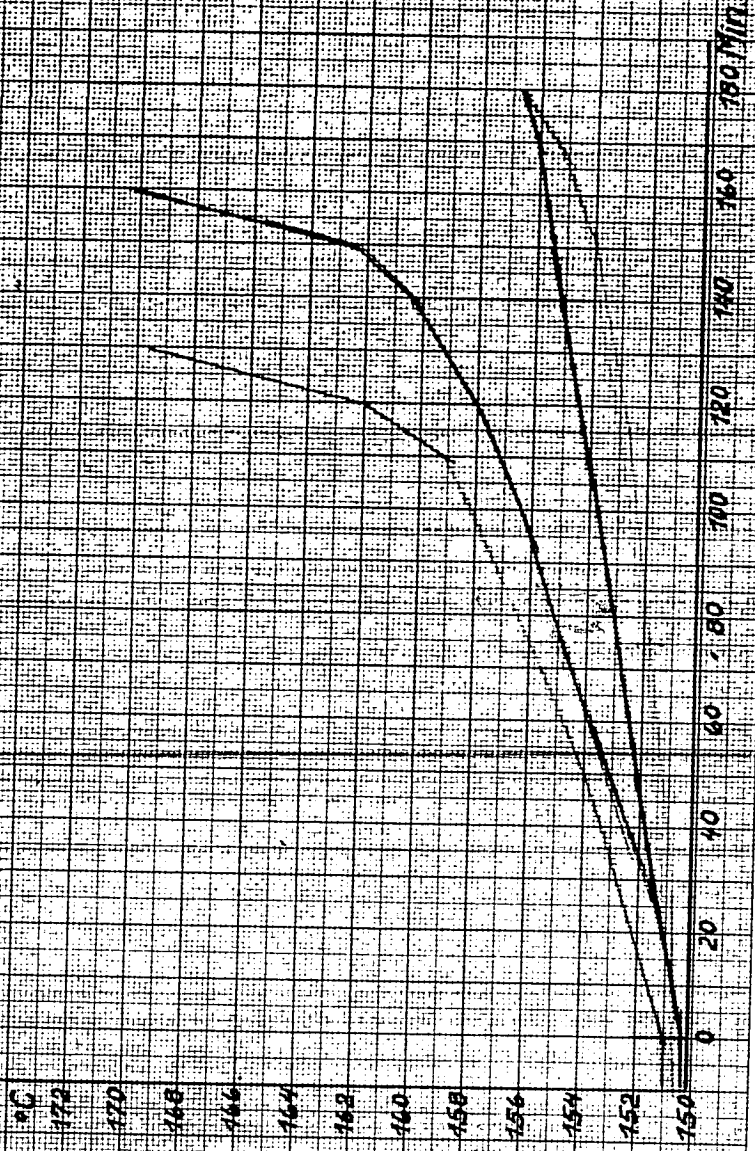
3. Ozon Test 150° (vgl. Kurven Anl. 2)

Erwärmung	130 M. 19,2°	180 M. 5,8°	160 M. 19,6°	180 M. 6,2°	-
Ind. Zeit	110 Min.	> 180 M.	120 M.	> 180 M.	-

Anlage 2

O₂ Test 150°

Destillat	130 Min	+ 19.2 °C	Ind Zeit - 170 Min
1	180	+ 5.8 °C	> 180
2	160	+ 19.6 °C	> 180
Balghitsack	180	+ 6.2 °C	> 180



Alterung der Destillationsfraktionen bei 160°.

Die verschiedenen Destillationsteile des nachbehandelten Öles wurden 6 Std. bei 160° ¹²¹⁴⁷ dgl. des Ausgangsöl P 1596.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Brightstock	Gesamt- öl-
O ₂ Aufnahme	10,- %	9,4 %	9,4 %	6,4 %	8,8 %
Kühlluft	860 l	1160 l	1005 l	905 l	1080 l
V ₅₀	2,- - 2,26	4,3 - 5,0	8,4 - 10,-	41,6 - 41,9	10,4 - 12,5
Eindickung	+ 13 %	+ 16 %	+ 19 %	+ 1 %	+ 18 %
EE	5,8	5,-	4,2	2,4	2,8
VZ	21,1	14,4	11,7	8,2	9,1
IK	2,16-2,58	2,19-2,49	2,17-2,39	2,19-2,23	2,2 - 2,31
• IK	0,42	0,30	0,22	0,04	0,09
Wasser abg.	2,9 cm ³	2,6 cm ³	1,8 cm ³	0,2 cm ³	2,2, cm ³
Öl abg.	2,2 cm ³	1,3 cm ³	0,8 cm ³	0,1 cm ³	0,6 cm ³

Einfluss der Nachbehandlung auf die Alterung bei
einem Oldestillat bzw. Brightstock.

Verglichen sind

- 1.) die mittleren Destillatstreifen der Ole F 451
und 2894 bei der Alterung 6 Std. 140° .
- 2.) die erhaltenen Brightstocks der Ole F 451 und
2894 bei der Alterung 6 Std. 160° .

	6 Std. 140° altern		6 Std. 160° altern	
	unbehand.	nachbehand.	unbehandelt	nachbehandelt
O_1	F 451	2894	F 451	2894
Probe	mittl. Destill.	mittl. Destill.	Brightstock	Brightstock
V_{50}	5,0 $^\circ\text{R}$	4,3 $^\circ\text{R}$	45,9	41,6
<u>nach Alterung</u>				
O_2 Aufnahme	16,6 %	4,8 %	10,8 %	6,4 %
Kühlluft	2298 l	1450 l	1800 l	905 l
V_{50}	5,0 - 10,6	4,3 - 4,4	45,9 - 76,-	41,6 - 41,9
Eindickung	+ 112 %	+ 2 %	+ 66 %	+ 1 %
NZ	18,9	0,2	12,-	2,4
VZ	50,4	0,7	26,6	8,2
DK	2,11 - 3,21	2,22 - 2,23	2,14 - ?	2,19 - 2,23
+ DE	1,10	0,01	-	0,04
Wasser abgesch.	8,1 cm ³	0,1 cm ³	4,0 cm ³	0,2 cm ³
Öl abgesch.	3,3 cm ³	0,05 cm ³	1,5 cm ³	0,1 cm ³

22. April 1940.

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

Betrifft: Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl.

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

22. April 1940

Abt. EA - Cl./Pk.

Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl.

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

1.) Analyse.

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

vor der Tonsilbehandlung 88 mg/ 100 g

nach " " 104 mg/ 100 g

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

2.) Organische Lösungsmittel.

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

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

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

3.) Extrahieren mit Dioxan und Benzol.

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

4.) Zersetzen mit wässrigen Flüssigkeiten.

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

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

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

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

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

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

Laut exakten Messungen an verschiedenen Ktöltypen werden bei der Zersetzung mit Wasser je g 93 bis 106 cal. frei. - Aufgrund der durchgeführten Analysen scheint es notwendig, die erhaltenen, von nur einem Teil der Asphaltstoffe durch Destillation befreiten Öldestillate einer Nachbehandlung mit $AlCl_3$ zu unterziehen. Dadurch werden deren Eigenschaften ohne Zweifel verbessert. (Anl. 5). Indessen bedeutet es einen Umweg, zunächst das im Ktöl vorhandene $AlCl_3$ zu zerstören und dann doch in frischer Form wieder zuzusetzen.

5.) Erhitzen mit Granneil.

Wir haben deswegen einen einfacheren Weg ausgearbeitet, über den wir am 21. Juli 1959 berichteten. Hier wird das anfallende Ktöl zunächst für die Nachbehandlung des Sauerstoff-instabilen Schmieröles verwandt und sodann durch Zugabe von Granneil und Erhitzen auf 220 - 230°C in eine körnige, leicht filtrierbare und transportable Form übergeführt. Sollte die Nachbehandlung als normale Betriebsmaßnahme fortfallen, so teilt man das Ktöl durch ein dünnes Medium wie Dieselöl oder Schmierölvorlauf auf, gibt Granneil zu und erhitzt lange genug auf die oben erwähnte Temperatur von 220 - 230°.

H. G. K. K. K.

Anlagen.

Analyse einiger Kontaktöle aus Synthese III.

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

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

	1949			
	1	2	3	4
Asche durch Verglühen				
Asche gelbbraun	10,2 %	9,35 %	7,-- %	6,7 %
Al_2O_3 durch Fällung	9,03 %	13,66 %	8,03 %	7,00 %
Al also	4,79 %	7,24 %	4,26 %	3,71 %
Wasserlös. Cl	16,26 %	18,95 %	16,00 %	11,95 %
Ätherlösle Cl	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,02 %
Gesamt Cl	16,27 %	18,96 %	16,01 %	11,95 %
Molverhältnis Al : Cl	1 : 2,6	1 : 2,0	1 : 2,9	1 : 2,5

5. Probe : (1822)

Benzinlös. im Ktöl	15,15 %
Ätherlös. " "	69,5 %
Al : Cl	1 : 2,3

Extrahieren des Kontaktöles mit Dioxan und dann mit Benzin.

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

1.) Filtrationsrückstand.

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

2.) Filtriertes Öl

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

Fraktionen

bis 80°	7,7 %	
80-120°	3,5 %	
120-160°	0,9 %	
160-200°	3,9 %	
x) 200-240°	7,4 %	enthält 82,28 % C, 11,98 % H = 6,9 : 1
240-280°	30,- %	" 84,02 % C, 12,66 % H = 6,6 : 1
280-320°	27,2 %	" 80,54 % C 11,97 % H = 6,7 : 1
Rstd.	19,4 %	asphaltähnlich unbeweglich
	<u>100,- %</u>	

x) Beim Zerstäuben bleibt viel Asphalt zurück.

Zerlegung von Kontaktschl mit Wasser und CaCO_3
dann Wasserdampfdestillation.

1148 g Ktschl wurden durch 2 l Wasser, in die 50 g gefülltes CaCO_3 suspendiert waren, unter Rühren zeretzt, alodann die Schicht abgetrennt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Nüssigen Schäumen, 47 g Rückstand im Kolben. Es fielen, bezogen auf Ktschleinsatz 62,1 % Destillat an, die durch Destillation wie folgt aufgeteilt wurden (Vers. 1734)

Destillat bis 160° Atm.	9,9 %
" " 200° Vak.	11,1 %
Verlust Vak.	0,7 %
Hauptösl > 200° Vak.	<u>42,4 %</u>
insgesamt	<u>62,1 %</u>

Analyse des mit 10 % Tonenil behandelten Hauptösls

d ₂₀	0,899
V ₅₀	18,6°E
VPolhöhe	2,64
HZ	0,20
VZ	1,12
Asche	<u>0,003 %</u>
Ramsbottom	0,53 %
Verteerungszahl	Anscheidungen
Kokszahl	19,8 mg/100 g
air min. V ₅₀	+1338 %
" VPH	2,89

Zersetzung von Kontaktöl mit Wasser und CaCO_3 , keine
Wasserdampfdestillation.

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

Die Vak. Fraktion 280 - 320° zeigt:

d_{20}	0,884
v_{50}	8,0°E
VPolhöhe	2,45
Stockpunkt	-36°
HZ	0,17
VZ	0,45
Rumebotton	0,31 %
Kokzahl	1,65 mg/100 g
Vorteuerungszahl	0,76 %
Air min. v_{50}	+ 3200 %.

Nachbehandlung des zur verarbeiteten Kontaktöl gewonnenen

Destillates.

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

1.) Vor der Nachbehandlung:

Öl schwarz, auch mit grossen Mengen Tonsil nicht aufzuhellen.

V ₅₀	=	5,8°
Flpkt.	=	160°
HZ	=	0,11
VZ	=	0,79
Rambottom	=	0,29

Therm. Stabilität 325°

V ₅₀ sinkt auf	75 %
Flpkt. " um	65° C

2.) Nach der Nachbehandlung, 5 % AlCl_3 , 3 Std. 180°

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

V ₅₀	=	12,1°
Flpkt.	=	223°
HZ	=	0,005
VZ	=	0,17
Asche	=	0,055 %
Rambottom	=	0,37
Conradson	=	0,53

Therm. Stabilität 325°

V ₅₀ bleibt auf	100 %
Flpkt. sinkt um	5° C

2. April 1940.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Geethel

Für Kenntnis des synthetischen Öles.
Untersuchung an nachbehandelten und unbehandelten Destillaten.

Bekanntlich enthalten unsere synthetischen Öle in den tief siedenden Anteilen für gewöhnlich kleine Mengen Paraffin. Destilliert man bei der Schmierölgewinnung die obere Schicht im Vakuum, so gehen diese Mengen mit den niedrig viscosen Destillaten über und bilden die Veranlassung, daß sich die Spindelöle mit einer Viscosität $\nu_{50} = 1,5$ bis 3° bei der Abkühlung unter 0°C vor der Erreichung des Stockpunktes vorzeitig trüben. 6°E -Destillate und der Rückstand dagegen bleiben klar.

Die nachfolgenden Versuche beantworten die Frage, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man die gesamte obere Schicht oder nur den im Vakuum bis 300° siedenden Anteil mit der betrieblich normalen Menge von $0,75\%$ Al Cl_3 vor der Aufteilung in Siedefractionen nachbehandelt.

1.) Unbehandelte obere Schicht.

Teilt man eine im Betrieb gewonnene obere Schicht durch Nachdestillation von 20 zu 20°C in Siedestreifen auf, so erhält man die Zahlen der beigefügten Anlage 1. Bei 3 mm Hg und der gewählten Apparatur liegt das 2° ige Öl etwa bei 225 bis 245° gemessen in der Flüssigphase. Die Stockpunkte steigen mit fortschreitender Destillation nicht etwa an und nähern sich $\pm 0^{\circ}\text{C}$ wie man es in einer homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht erwarten sollte, sondern sie sinken vielmehr:

Für $V_{50} = 1,17$ beträgt der Stockpunkt -11°C , für $V_{50} = 3,45$ -52° . Die Trübung setzt im allgemeinen um -7°C ein; die Kurven für Trübungspunkt und Stockpunkt entfernen sich also immer mehr voneinander. Offenbar handelt es sich um nur sehr geringe Mengen Paraffin, denn es entsteht nur ein leicht grauer Schleier, und die im Holde angegebenen Methoden zur Paraffinbestimmung sprechen überhaupt nicht an. Relativ am ausgeprägtesten ist dieser Schleier bei der Fraktion 240 bis 260° . Die hohen Stockpunkte bei Siedetemperaturen von ca. 300 bis 340° zeigen nach unserer Auffassung an, daß Primärparaffine in die Fraktionierkolonne der Crackanlage mit übergegangen sind, d.h., daß der Schnitt der Fraktionierkolonne der Dubbs-Anlage nicht besonders scharf ist. Es könnte dies beispielsweise auf die verhältnismäßig großen Mengen Dampf, die s.Zt. bei der Spaltung zugegeben werden, zurückzuführen sein. Bei höheren Fraktionen sinkt der Stockpunkt ab, d.h., diese Fraktionen enthalten praktisch keine eingeschleppten primären Bestandteile mehr, sondern bestehen aus reinen, tief ^{schmelzenden} Polymerisaten, wenn auch die Beobachtungen des Trübungspunktes die Möglichkeit offen lassen, daß auch hier noch zumindest Spuren Paraffine, die den Stockpunkt beeinflussen, nicht mehr vorhanden sind.

2.) Nachbehandlung der gesamten oberen Schicht.

Läßt man der Destillation eine Nachbehandlung mit 0,75 % Al Cl_3 vorausgehen, so ergibt sich lt. Anlage 2 folgendes Bild: Die leichte Nachbehandlung hat die Siedekurve - vgl. Kurvenblatt Anl.3 - sowie die Viscosität der einzelnen Fraktionen nicht geändert. Was das 2^oige Öl betrifft, so bleiben Flammpunkt und Stockpunkt unverändert, der Trübungspunkt steigt interpoliert von -9° auf -4°C . Die Fraktionen haben alle eine deutlich blaue Fluorescenz angenommen, doch ist der Grad der Trübung der gleiche geblieben, wieder liegt das Maximum bei 240 bis 260° . Bei einigen Fraktionen steigt der Trübungspunkt auf $\pm 0^{\circ}\text{C}$.

Die Dielektrizitätskonstante übrigens wird durch Nachbehandlung nicht beeinflusst (Anl.4).

3.) Nachbehandlung nur eines Teiles der oberen Schicht.

Behandelt man die im Vakuum zwischen 160° und 295° übergehenden niedrigviscosen Destillatöle mit 0,75 % $AlCl_3$, so ergibt sich das Zahlenbild der Anl.5. Hiernach wirkt $AlCl_3$ nachpolymerisierend, denn die Viscosität des Anteils $> 280^\circ$ ist beträchtlich gestiegen. Ein direkter Vergleich der einzelnen Fraktionen ist nicht möglich, da bekanntlich die Siedelage niedrigviscoser Öle sich nach einer tieferen Temperatur hier verschiebt, wenn der Brightstock vorher abgetrennt wurde. Im allgemeinen kann man die Tendenz feststellen, daß Flammpunkt und Stockpunkt höher liegen, also ersterer verbessert, letzterer verschlechtert wird. Auch die Trübung setzt früher ein, sogar bei $+3^\circ C$, und ist deutlich stärker als bei der unbehandelten oder insgesamt nachbehandelten oberen Schicht. Die stärkste Trübung zeigen die Fraktionen 240 bis 260° und 260 bis 280°.

Für das Destillat $V_{50} = 2^\circ$ interpolieren wir etwa folgende Zahlen:

	un- behandelt	ganz nachbehand.	Destillat nachbehand.
Flammpunkt	187°	188°	198°
Stockpunkt	-36°	-42°	-40°
Trübungspunkt	-9°	-4°	-1°
Trübung	schwach	schwach	stärker

Zusammenfassung.

Durch mäßige Nachbehandlung der oberen Schicht (0,75% $AlCl_3$) treten für die dünnen Destillatöle in Bezug auf Siedelage, Flammpunkt, Stockpunkt sowie Trübung durch

Paraffingehalt keine Veränderungen ein. Nur der Trübungspunkt verschiebt sich in eine höhere Temperaturlage. Er steigt über $\pm 0^{\circ}\text{C}$, wenn nur der im Vakuum bis 300° destillierende Anteil der oberen Schicht mit der gleichen Menge AlCl_3 nachbehandelt wurde. Die Tendenz, daß der Flammpunkt steigt (= besser wird) und ebenso der Stockpunkt steigt (= sich verschlechtert) nimmt bei der Behandlung mit großen Mengen AlCl_3 nach früheren Versuchen zu. Es scheiden sich sogar grobe Flocken ab, die nach Verdünnung leicht abfiltriert werden können.

5 Anlagen.



Aufteilung einer unbehandelten oberen Schicht durch Destillation.

Eine unbehandelte obere Schicht des Betriebes wurde bei 170° im offenen Gefäß entchloriert, dann im Vakuum bei 3 mm Hg durch Destillieren aufgeteilt. Einsatz im Vakuum = 92,2 % der Ausgangsmenge.

Temp.d. Flüssigkeit	ber. Siedepkt.d. Destill. b. Atm. Dr.	% des Vak. Einsatzes	V ₅₀ °H	Flükt. °C	Stockpunkt °C	Trübungspunkt °C
bis 160°	bis 295°	21,1	-	-	-	-
160 - 180°	295 - 320	3,-	1,17	112	- 11°	- 7
180 - 200°	320 - 346	2,-	1,24	135	- 10	- 7
200 - 220°	346 - 368	2,-	1,45	155	- 21	-12 schwach
220 - 240°	368 - 398	2,8	1,78	180	- 35	-11
240 - 260°	391 - 416	3,9	2,39	202	- 39	- 5
260 - 280°	416 - 440	5,5	3,45	220	- 52	- 7
280 - 295°	440 - 458	3,6	4,64	237	- 53	- 7
Rstd. 295°	-	55,7	21,1	293	- 25	keine Trübung
Verlust	-	0,4	-	-	-	-
	-	100 %	-	-	-	-

Aufteilung einer nachbehandelten oberen Schicht durch
Destillation.

Eine unbehandelte obere Schicht des Betriebes wurde zunächst mit 0,75 % $AlCl_3$ bei 170° im offenen Gefäß nachbehandelt, bei gleicher Temperatur entchlort und dann im Vakuum bei 3 mm Hg durch Destillation aufgeteilt. Einsatz Vak. = 97,- % der Ausgangsmenge. Die Fraktionen haben eine deutlich blaue Fluorescenz angenommen.

Siede- Temp. (Flüss.)	% des Vak. Eins.	V_{50}^E	Flpkt. $^{\circ}C$	Stoock- punkt $^{\circ}C$	Trübungs- punkt $^{\circ}C$
bis 160°	21,2	-	-	-	-
160 - 180	3,3	1,15	115	- 10	- 8
180 - 200	2,4	1,26	136	- 12	- 8
200 - 220	2,3	1,50	159	- 22	-13
220 - 240	2,7	1,88	185	- 40	- 5
240 - 260	4,-	2,49	206	- 50	± 0
260 - 280	4,9	3,57	235	- 47	± 0
280 - 300	5,7	4,76	245	- 52	- 10
Rstd. 300°	53,-	22,1	302	- 32	Keine Trübung
Verlust	0,5	-	-	-	-
	100 %				

Vakuum siedekurve (3 mm Hg.) der unbehandelten
und nachbehandelten oberen Schicht.

Gew. %

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

○ unbehandelt.

● nachbehandelt.

160

180

200

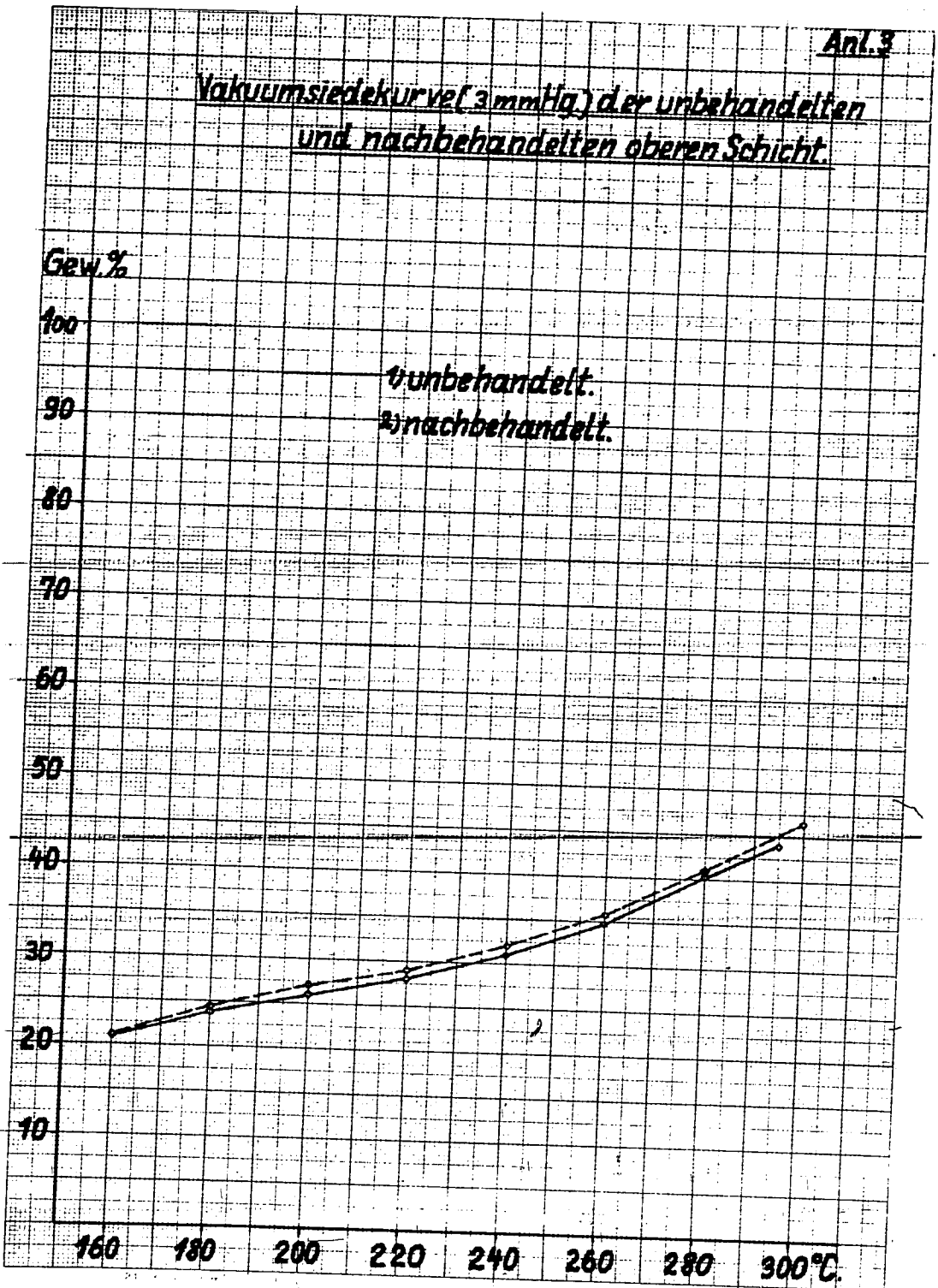
220

240

260

280

300°C.



Dielektrizitätskonstante.

Messung im Dielektrikometer bei 25°C.

Siedefraktion	unbehandelt	nachbehandelt
bis 160°	-	2,00
160 - 180	2,04	2,04
180 - 200	2,06	2,10
200 - 220	2,12	2,12
220 - 240	2,13	2,15
240 - 260	2,14	2,14
260 - 280	2,15	2,15
280 - 300	2,16	2,15
Restd. 300°	2,15	2,16

Nachbehandlung der Vakuum-Destillate 160 bis 295° und Auf-
teilung durch Destillation.

Das bei 3 mm Hg zwischen 160° und 295°C siedende Anteil einer unbehandelten oberen Schicht = 21,- % der Ausgangsmenge wurde mit 0,75 % $AlCl_3$ bei 170° nachbehandelt, entchlort und dann durch Destillation aufgeteilt.

Siede- Temp. (Flüss.)	% d. Vak. Ein- satzes	V_{50} °E	Flükt. °C	Stock- punkt °C	Trübungs- punkt °C
bis 140°	8,9 (-) ^x	1,11	93	-16	-10 Krist.
140 - 160	9,5 (-)	1,18	122	-7	+2 "
160 - 180	6,3 (12,9)	1,29	149	-9	+1 "
180 - 200	8,7 (9,1)	1,47	163	-20	-9 trübe
200 - 220	8,6 (8,6)	1,75	182	-38	-7 "
220 - 240	12,2 (12,4)	2,14	206	-40	+2 "
240 - 260	16,8 (17,1)	2,93	223	-41	+3 "
260 - 280	12,8 (24,2)	4,28	248	-42	-5 "
280 - 290	4,1	6,05	265	-42	+2 "
Rstd. 290°	12,1 (15,7)	14,6	284	-32	keine Trübung
	100 %		/		

x) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Fraktionsanteil vor der Nachbehandlung.

Abt.HL - Cl./Wk.

Herren Professor Martini
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dr. Goethel

Beobachtungen bei der einjährigen Lagerung
nachbehandelter 8° Rückstandsöle.

Im Januar vorigen Jahres wurde ein in der Syntheseapparatur des Hauptlaboratoriums gewonnenes Rückstandsöl mit verschiedenen Mengen 1, 1,5 2 % AlCl_3 unter Zusatz von 1 % Eisenspänen und 3 % Kontaktöl, bei 170° nachbehandelt. Die Hauptdaten des Ausgangsmaterials waren:

$$v_{50} = 8^\circ \text{E}$$

$$VP\text{-Höhe} = \text{ca } 1,9$$

$$\text{O}_2\text{ Rest } 140^\circ = 30\text{ Min.} + 19,9^\circ \text{C. Ind. Zeit } 10\text{ Min.}$$

Durch die AlCl_3 -Nachbehandlung sank die Jodzahl

bei 1 % AlCl_3	auf 36 bis 37
1,5 % "	" 25 bis 26
2 % "	" 16 bis 20

Die erhaltenen Produkte wurden dann, teilweise nicht entchlort oder nach Zusatz von Inhibitoren entweder in der ~~Glasflasche oder im Kanister~~ ab 21. Januar 1939 bis Februar 1940 gelagert, alsdann untersucht. - Die Ergebnisse sind in den beiliegenden Anlagen 1 bis 11 zusammengefasst. -

1.) Sauerstofftest 140°

Zur besseren Übersicht sind von den 18 angesetzten Proben nur 9 in den Kurvenblättern 1 bis 9 aufgeführt. Da besonders das Verhalten am Licht interessiert, sind nur wenige Öle dabei, die im Blechkanister aufbewahrt waren; Nr. 1 bis 7 umfasst Öle ohne Inhibitor, Nr. 8 und 9 solche mit Zusatz von -Thionaphthol oder -Naphthylamin.

Beide Gruppen zeigen markante Unterschiede.

In der ersten Gruppe, die die Öle ohne Inhibitorzusatz betrifft, zeigt die Stabilität meist einen erheblichen Rückgang; unabhängig davon, ob die Öle mit 1 oder 1,5 % $AlCl_3$ behandelt wurden, ob sie in der Glasflasche oder im Kanister aufbewahrt wurden, haben die Proben ihre Sauerstoff-Festigkeit nicht aufrecht erhalten können. Die Kurven haben eine bogenförmige Gestalt angenommen, und die Induktionszeiten sind stark verkürzt. (Kurven 1 bis 3) Das gleiche gilt selbst für die mit 2 % $AlCl_3$ nachbehandelten Öle, insofern sie am Licht, in der durchsichtigen Glasflasche gelagert waren. (Kurve 4 und 5). Die Stabilität ist größer, also der Rückgang geringer, wenn das kräftig nachbehandelte Öl in der Kanne gelagert war. Hier ist das entchlorte - Kurve 7 - anscheinend stabiler als das nicht entchlorte - Kurve 6.

Demgegenüber zeigen die mit Inhibitoren versetzten nachbehandelten Öle eine grundsätzliche Überlegenheit. (Kurve 8 und 9). Selbst bei einem Einsatz von nur 1 % $AlCl_3$ und bei Aufbewahrung in der Glasflasche bessert sich im Lauf der Lagerung der C_2 Test; als besonders günstiger, bei geschwefelten Ölen oft beobachteter Umstand kommt hinzu, dass das mit β -Thionaphthol versetzte Öl (Kurve 8) während der Sauerstoffeinwirkung in dem Maße der Erwärmung zurückgeht. Die Temperaturkurve ist demzufolge nicht nach oben, sondern nach unten gebogen. Eine Trübung des Öles weist auf Fällungsreaktionen hin.

Eine einwandfreie Stabilität wird erreicht, wenn das kräftig nachbehandelte Öl mit β -Naphthylamin versetzt wurde (Kurve 9). Auch hier ist ein Bodensatz als Zeichen eingetretener Raffination bemerkenswert. Während das β -Thionaphthol keine Farbänderung hervorruft, hat das α -in eine kräftige Violettfärbung hervorgerufen.

Erwähnt sei übrigens, dass β -Thionaphthol nur bei einem entchlorten Öl angewandt werden darf. Setzt man es einem nicht entchlorten Öl zu, so entsteht in der Wärme an einer

eingetauchten Kupferstreifen ein dichter gelbbrauner Belag, der abblättert (Versuch 2573/4).

Die beobachteten Fällungsreaktionen treten auch an Crackbenzinen auf. Wir haben deswegen entsprechende Versuche angesetzt, vor der Synthese eine Reinigung des Ausgangsmaterials mittels Thionaphthol oder Naphthylamin zu erreichen.

2.) Alterung einiger Proben bei konstant 160°.

Es hätte zu weit geführt, alle in den Kurvenblättern aufgeführten neun Öle bei konstanter Temperatur zu altern. Wir haben uns auf 4 wesentliche Typen beschränkt, die in der Anl. 10 zusammengefasst sind, nämlich

- 1) kräftig nachbehandelt, nicht entchlort
- 2) " " entchlort
- 3) Thionaphthol zum schwächer nachbehandelten Öl
- 4) Naphthylamin zum kräftig nachbehandelten Öl.

~~Wenn man die Ergebnisse vergleicht, so besteht mit dem O₂ Test 140° zwar keine strenge Übereinstimmung, da beide Methoden doch verschiedenartig sind, aber dennoch eine gewisse Parallelität. Hierbei möchten wir aus den Gründen, die wir in unserem Bericht vom 23. Januar 40 darlegten, einer Bewertung der Oxydationsfestigkeit durch 6-stündiges Erhitzen auf 160° den Vorzug geben. -~~

Auch hier erweist sich die Entchlorung des Öles als ein Vorteil: nach der Alterung liegen alle Messgrößen ausnahmslos bei dem entchlorten Öl günstiger.

Ein hochstabiles Produkt entsteht durch die Zugabe von Thionaphthol. Nach 6-stündiger Sauerstoffeinwirkung beträgt z.B. die Eindickung nur 10 %, NZ 0,6, VZ 4. Wir begegnen also hier wieder den erstaunlich niederen Alterungswerten geschwefelter Öle, auf die wir im Bericht vom 23.1.40 hinwiesen.

Neu ist, dass auch -Naphthylamin in ähnlicher Weise stark verbessert wirkt. Also auch hier besteht eine gewisse Paral-

lele zum "O₂fest 140°".

3.) Sonstige Analysenzahlen.

Bei sämtlichen 18 Proben wurden NZ, VZ und Conradson ermittelt. Vgl. Anlage 11. In dem Schema sind jeweils für jeden Typ die nicht entchlorte und entchlorte Probe zusammen aufgeführt.

Unter den Zahlen, interessiert zunächst die Ausbeute. Sie beträgt, bezogen auf die Viscosität des Ausgangsöles ($V_{50}^{=8^{\circ}E}$

bei 1 % AlCl ₃	etwa	91,5 %
1,5 % "	"	88,2 %
2 % "	"	85,5 %

Was die NZ und VZ betrifft, so ist festzustellen, dass die ursprünglichen Werte c d, g h, l m bei 1-jähriger Lagerung am Licht stets zunehmen. Nachbehandelte Öle erfahren also ~~in der Glasflasche auf die Dauer gewisse chemische Veränderungen.~~ Diese Zunahme ist bei entchlorten Ölen viel kleiner als bei nicht entchlorten Proben.

Beispiel:

NZ steigt entchlort	von	0,0 (E)	auf	0,01 (f)
" nicht "	"	0,0 (g)	"	0,13 (e)
VZ " entchlort	"	0,03 (d)	"	0,18 (b)
" nicht "	"	0,17 (c)	"	1,47 (a)

Also auch hier bedeutet die Entchlörung eine Maßnahme, die das Öl unempfindlicher macht.

Wichtig ist die Feststellung, dass die Zugabe von Naphthylamin (p,r) das Ansteigen der VZ verhindert. Damit wird eine Inhibitorwirkung sichtbar, die uns bisher unbekannt war.

Bei dem Conradsonstest lassen sich ähnliche durch die Lagerung bedingte Veränderungen nicht feststellen.

Anlagen.

Klar

Nr. 1. 1% ICl₃ entchloriert Glasflasche

24.1.39	148'	20,0°C	JZ = 120 Min.
2.8.39	80'	20,0°C	u = 30 "
22.11.39	62'	19,9°C	u = 30 "
13.2.40	75'	20,1°C	u = 30 "

°C

160
158
156
154
152
150
148
146
144
142
140

180 Min.

160

140

120

100

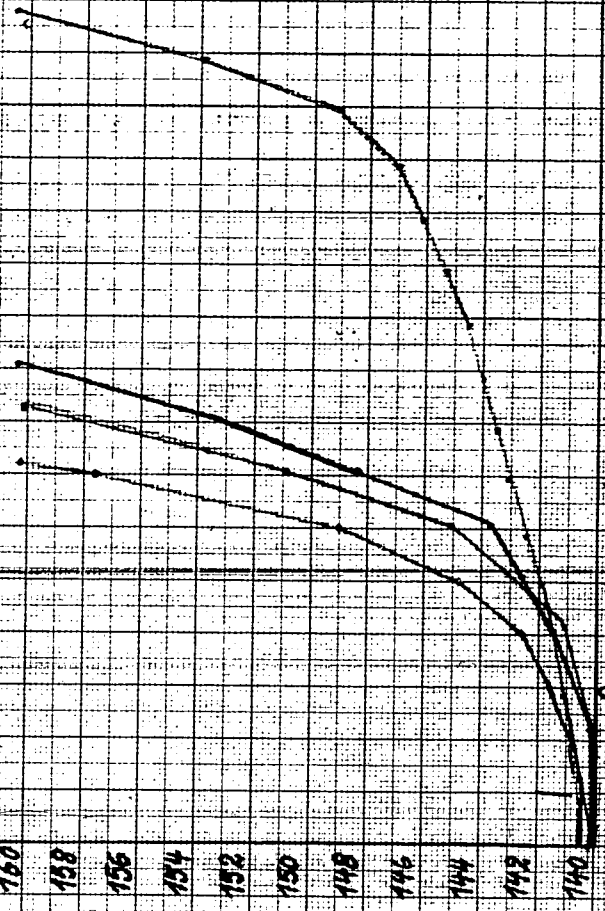
80

60

40

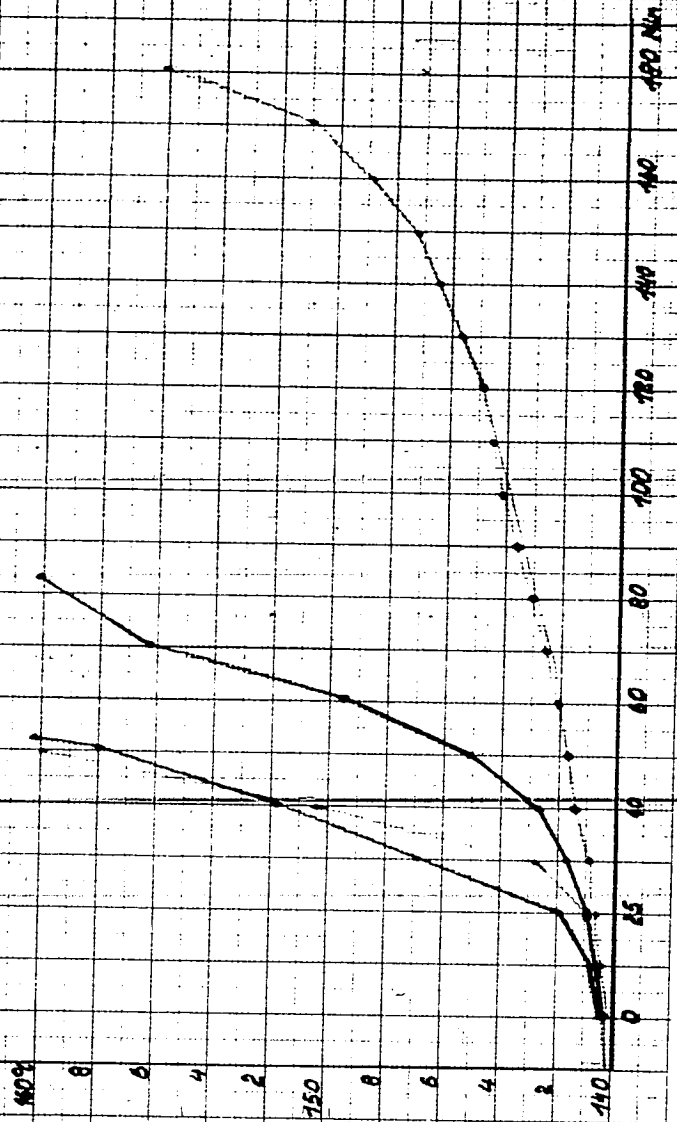
20

0



Nr 2 15% AlCl₃ epichlorhydrin Glasflasche

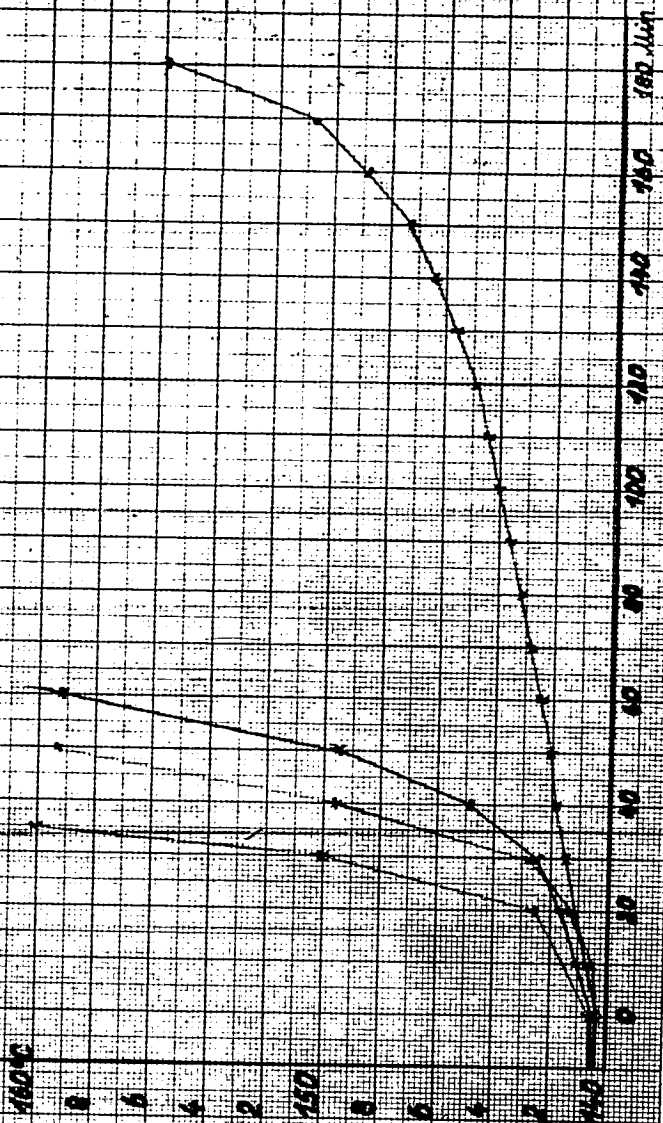
26.7.39	180'	46.2%	12	150 Min
30.3.39	73'	19.5%
2.8.39	52'	20.5%	..	10
13.2.40	50'	19.8%	..	20



Nr. 3 1.5% EICN's erdehler Kanne

26.1.39 160' - 16.2°C JZ - 150 μm
 19.5.39 61' - 20.1°C " - 30'
 26.11.39 50' - 19.7°C " - 20'
 14.9.40 35' - 19.7°C " - 20'

180°C
 8
 6
 4
 2
 150
 8
 6
 4
 2
 140



Zeit

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

0

180

160

140

120

100

80

60

40

20

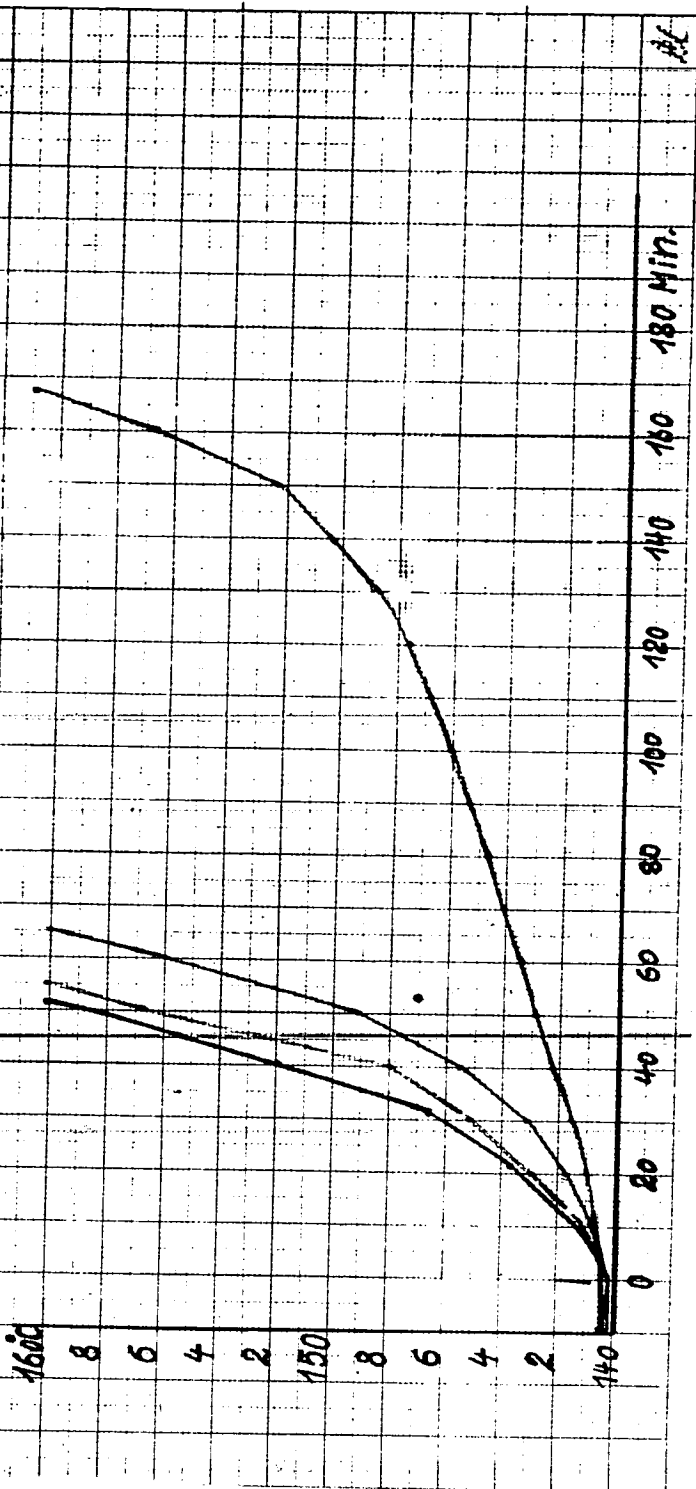
0

180

160

Nr. 4 2% AlCl_3 nicht entchlort Glasflasche

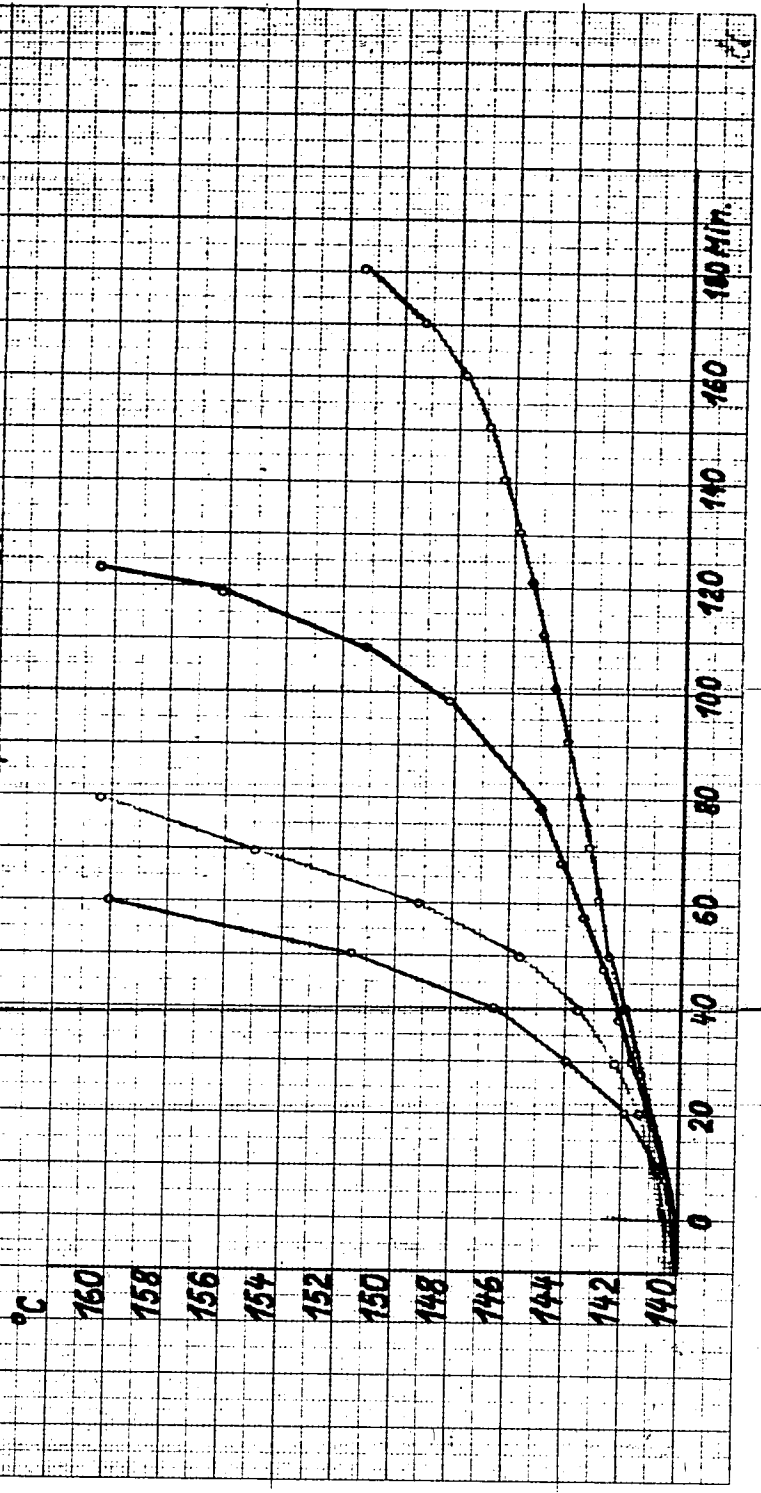
2.2.39	167' = 20,3° C	JZ = 120 Min.
23.5.39	51' = 19,7° "	" " = 10 "
27.11.39	55' = 19,8° "	" " = 10 "
12.2.40	65' = 19,8° "	" " = 20 "



AL

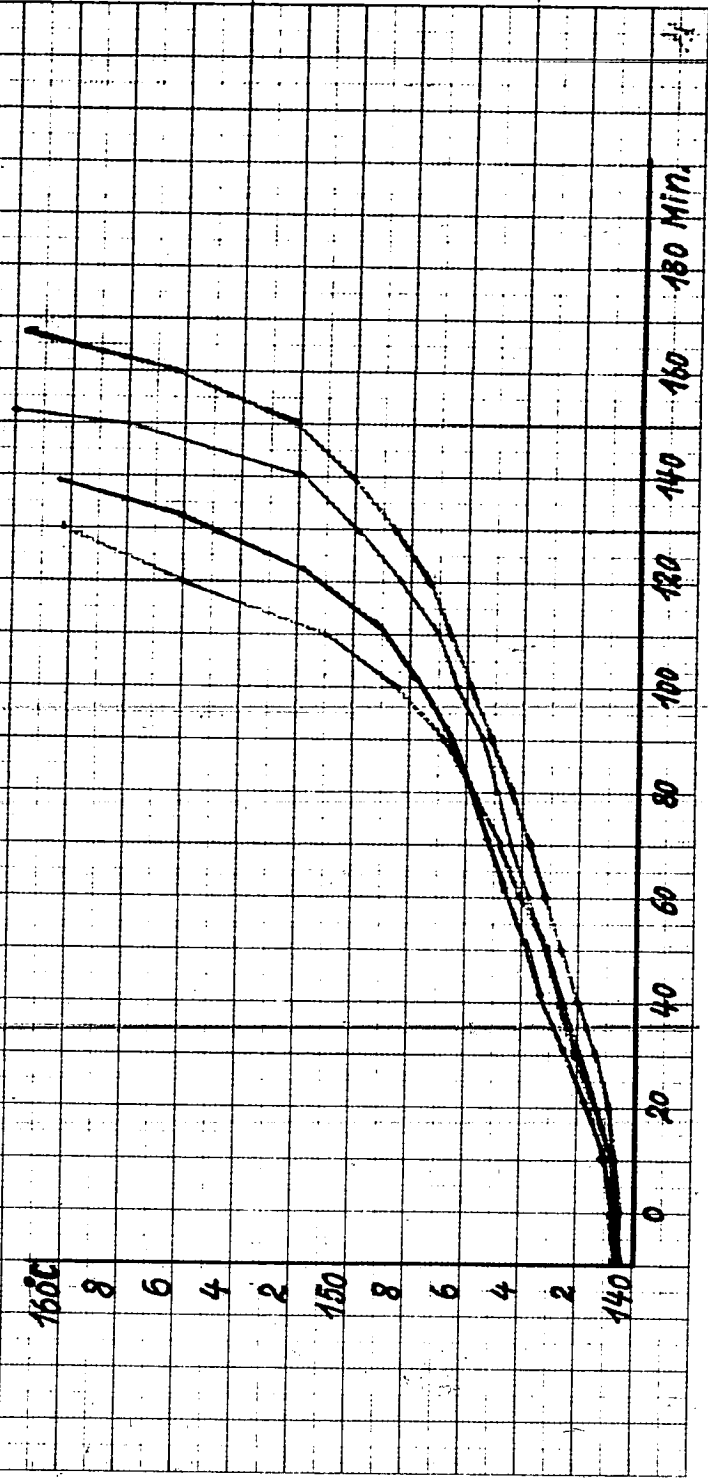
Nr. 5 2% entchlort Glasflasche

—	81.1.39.	180° + 11.1°C	J.Z. = 160 Min.
—	81.3.39.	125° + 20.4°C	" " = 80 "
—	11.8.39.	80° + 20.0°C	" " = 30 "
—	12.2.40.	60° + 19.8°C	" " = 20 "



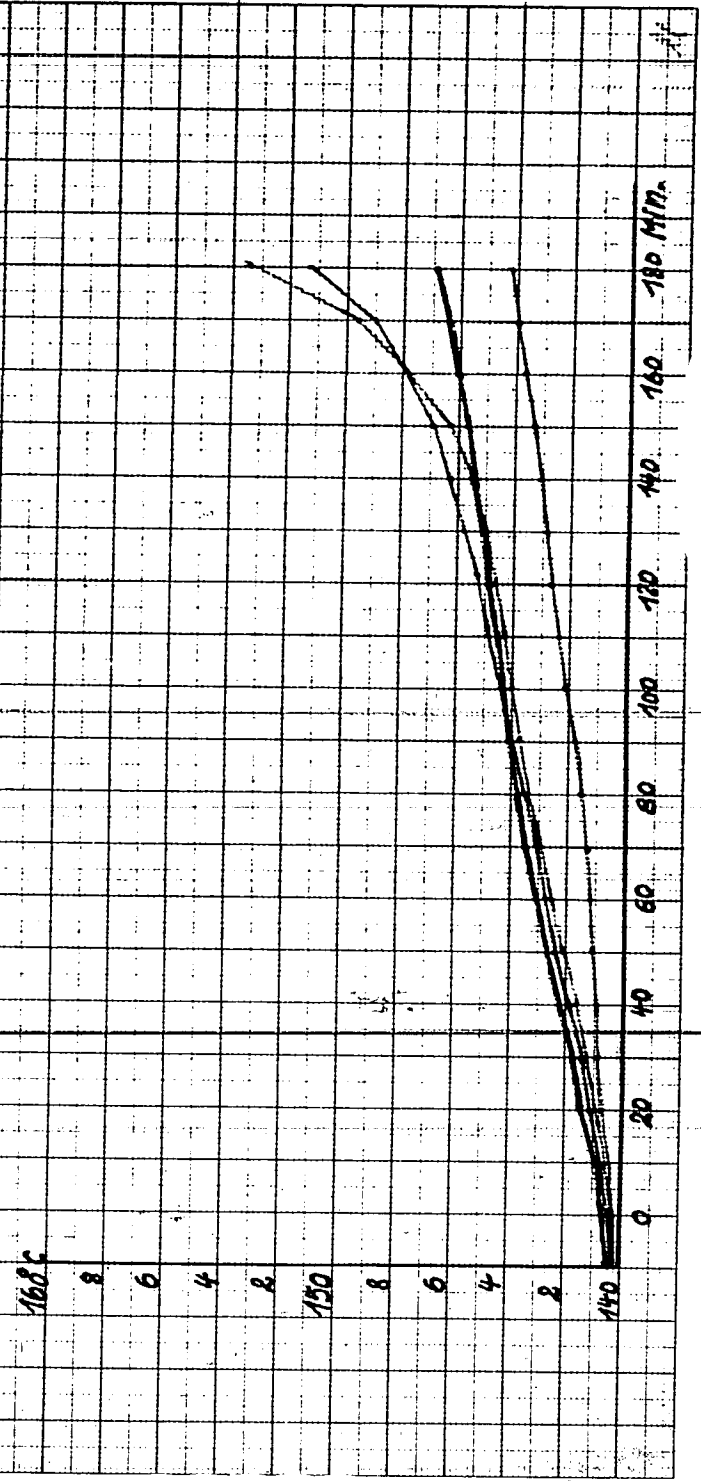
Nr. 6 2% AlCl₃ nicht entchlort Kanne

	J.Z. = 120 Min.
31. 1. 89	157' = 20.30"
23. 5. 39	136' = 20.00"
16. 8. 39	129' = 20.10"
15. 2. 40	151' = 20.50"



Nr. 7 2% AlCl₃ entchloriert Karne

Nr.	Temp. (°C)	Time (min)	Notes
31.1.39	180' + 74,1° C	150	J.Z. = 150 MIN.
31.3.39	180' + 6,6° C	180	u = 180 "
30.11.39	180' + 12,5° C	150	u = 150 "
15.2.40	180' + 4,1° C	180	u = 180 "

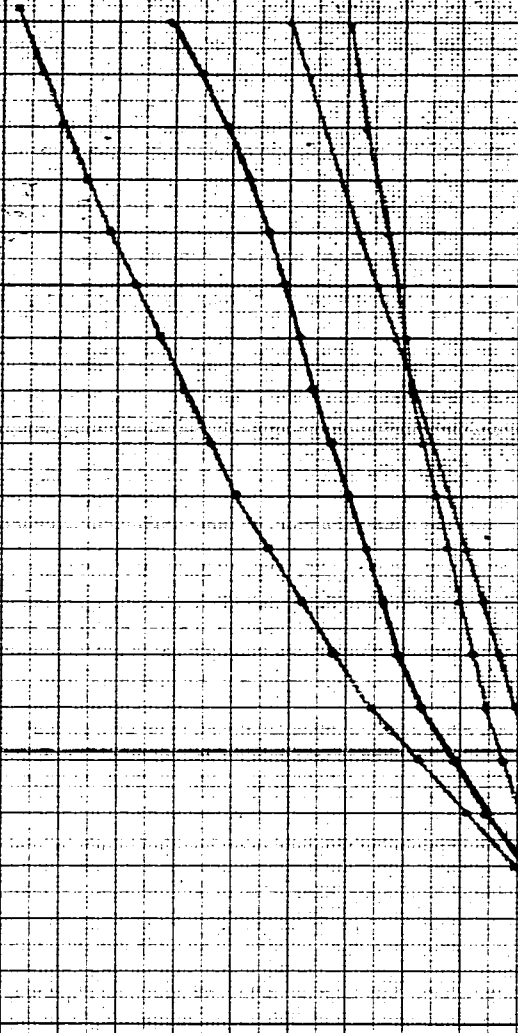


N° 8 1% AICls en chlor + β - Thionaphthol Sid

8.8.39 180° - 194° 1Z - 10 Min
 30.3.39 180° - 190° " - < 10°
 2.8.39 180° - 186° " - > 180°
 12.2.40 180° - 182° " - > 180°

180°
 8
 6
 4
 2
 150
 8
 6
 4
 2
 140

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 Min



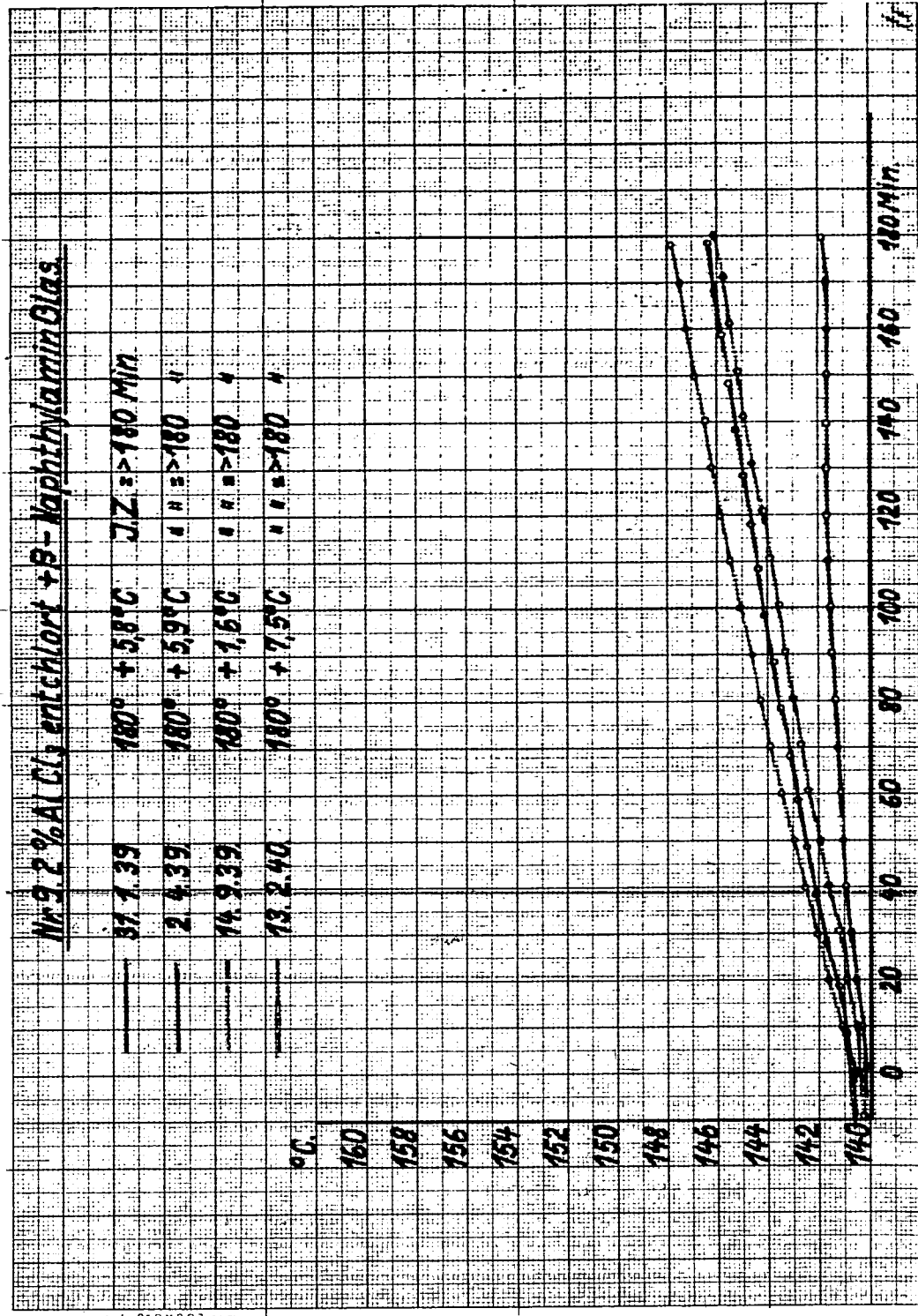
Nr 9. 2% AlCl₃ entchlort + β-Naphthylamin Glas.

— 37.1.39 180° + 5,8°C J.Z. = 180 Min.
 — 2.4.39 180° + 5,9°C n_D = 180 "
 — 14.9.39 180° + 1,6°C n_D = 180 "
 — 13.2.40 180° + 7,5°C n_D = 180 "

°C.

160
158
156
154
152
150
148
146
144
142
140

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Min.



Alterung verschiedener typischer Öle bei 160°.

Je 150 g Öl wurden nach 1-jähriger Lagerung mit 15 l O₂/h
6 Std. lang bei 160° gealtert.

Buchstabe N.Nr. laut Anl. 11	ohne Inhibitor		mit Inhibitor, 800 mg/l	
	nicht ent- chlort	entchlort	S-haltig	S-frei
	1 4	k 5	n 8	s -
AlCl ₃ , lagern 0,3 % Inhibitor	2 l, Glas -	2 l, Glas -	1 l, Glas -Thio- naphthol	2 l, Kanne -Maph- thylamin
Kühlluft	1860 l	1528 l	841 l	660 l
Eindickung + V ₅₀	148 %	50 %	10 %	7 %
NZ	26,3	9,4	0,6	0,5
VZ	56,6	32,6	4,-	2,2
DK	2,14-3,09	2,17-2,68	2,13-2,17	2,13-2,18
+ DK	0,95	0,51	0,04	0,05
Wasser abgosp.	8,4 cm ³	6,2 cm ³	0,3 cm ³	0,3 cm ³
Öl	3,0 cm ³	1,8 cm ³	0,4 cm ³	0,4 cm ³

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

betr. Anbeute, NZ, VZ, Conradson

Aufbewahrung in Glasflasche = Gl., in Blechkanne = K.

Nr.	AlCl ₃ %	Kurve	P r o b e	Aus- beute %	NZ	VZ	Conrad- son.
a	1	-	nicht entchlort	Gl. 91,5	0,19	1,47	0,23
b	1	1	entchlort	" -	0,01	0,18	0,20
c	1	-	nicht entchlort	K. 91,5	0,02	0,17	0,16
d	1	-	entchlort	" -	0,02	0,03	0,18
e	1,5	-	nicht entchlort	Gl. 88,2	0,13	0,75	0,25
f	1,5	2	entchlort	" -	0,01	0,24	0,18
g	1,5	-	nicht entchlort	K. 88,2	0,0	0,14	0,16
h	1,5	3	entchlort	" -	0,0	0,05	0,18
i	2	4	nicht entchlort	Gl. 83,5	0,09	0,73	0,18
k	2	5	entchlort	" -	0,07	0,51	0,19
l	2	6	nicht entchlort	K. 83,5	0,01	0,13	0,22
m	2	7	entchlort	" -	0,01	0,03	0,16
n	1	8	entchlort + Thionaphthol	Gl. 90,9	0,01	0,32	0,19
o	1	-	" "	K. -	0,03	0,38	0,16
p	1	-	entchlort + Naphthylamin	Gl. 90,9	0,-	0,08	0,23
q	1	-	" "	K. -	0,-	0,03	0,14
r	2	9	" "	Gl. -	0,03	0,09	0,20
s	2	-	" "	K. -	0,02	0,11	0,15

Holteln, den 29.2.40

5

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holteln
A.t. San. - Cl./Fr.

Herren Professor K 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
Dipl.-Ing. S c h a u b

Untersuchung eines durch Destillation aufgeteilten
unbehandelten 8°-Rastöles.

1.) Aufteilung

Ein normales unbehandeltes Motoren-Rastöl des Betriebes wurde im Vakuum zu 2/3 abdestilliert, sodass nacheinander zunächst ein Destillat von 2°E, dann von 5° und schliesslich von 11° abgetrennt wurde. Bei 335° blieb dann in der Menge von 32 g ein Brightstock von 46° zurück.
Die Untersuchung der 4 Teile ergab folgendes:

2.) Analyse (Anl. 1)

Dichte, V_{50} und Flammpunkt steigen naturgemäss an. Die Jodzahl hat, wie erwartet, bei dem Brightstock ihren tiefsten Wert. Dagegen liegt überraschenderweise dessen Conradsonwert um ein Vielfaches höher als bei den Destillaten.

3.) O₂-Test 140° (Anl. 1 und 2)

Alle Testkurven weisen auf die Empfindlichkeit des unbehandelten Öles gegen die Einwirkung von heissem Sauerstoff hin. Die gealterten Öle zeigen im Ganzen das gleiche analytische Bild. Indessen scheinen die niedrig siedenden Destillate eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegen den Sauerstoff zu besitzen, was sich bei der 250° Alterung (Anl. 4) durch die Notwendigkeit, die Heizung ^{140°} abzustellen, und durch die erhöhte Bildung von Oxydationswasser bestätigt. Bei dem Brightstock liegt nach der Alterung der Conradsonwert besonders hoch; er steigt von 0,34 auf 0,60. (Anl. 1)

4.) Mischungswärme mit H₂SO₄. Anl. 1 und 3.

Die Wärme, die entsteht, wenn man die Öle mit einer bestimmten Menge 95 %-iger Schwefelsäure vermischt, nimmt überraschenderweise in Richtung auf den Brightstock zu, zeigt also die

gegenläufige Folge zu den O₂-Testen. Während der Brightstock demnach relativ am meisten Sauerstoff-stabil ist, setzt er sich mit Schwefelsäure unter stärkster Wärmeentwicklung um.

Demgleichen neigt der hochviscose, durch hohen Conradson gekennzeichnete Rückstand besonders stark bei der sauren Raffination zur Säureteerbildung: Wir raffinierten die Anteile bei -5°C 10 Std. lang mit 95 %iger Schwefelsäure und erhielten (Vers. 2759)

leichtes Destillat	7,8 % Säureteer
mittleres "	10,2 % "
schweres "	12,9 % "
Brightstock	<u>21,1 %</u> "
Ausgangssöl V 451	15,5 % "

Der Wert von 21,1 % entspricht genau der aus dem undestillierten Ausgangsöl einerseits und den 3 Destillaten andererseits für den Brightstock berechneten Zahl. Die durch die Vakuumdestillation bedingte starke Erhitzung des Rückstands auf 335°C scheint also dessen Charakter nicht wesentlich abändert zu haben.-

Durch die oben beschriebenen Raffination werden übrigens die "O₂-Teste 140°" nicht verbessert.

5.) Alterung bei 140° (Anl. 4)

Setzt man die Ölantelle 6 Std. lang einer Sauerstoffeinwirkung bei konstant 140° aus, so erhält man die Zahlen der Anl. 4. Um zwecks Aufrechterhaltung der Temperatur von 140° die Abstrahlungsverluste zu decken bzw. den kalt eingeleiteten Sauerstoff anzuwärmen, bedarf es einer Zusatzheizung. Diese musste, als Beweis besonderer Reaktionsfähigkeit, bei dem 2er und 5er Destillat zeitweise ganz ausgeschaltet werden. Andernfalls überhitzten sich die Öle.

Im Ganzen gesehen zeigen aber die 3 Destillate die gleiche Alterungstendenz, gemessen an Eindickung, NZ, VZ, Abspaltung von Wasser und Öl. Demgegenüber liegen die Werte beim Brightstock wesentlich tiefer. Der Angriff des Sauerstoffs auf ein 6° Motorenrückstandsöl erfolgt also vornehm-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

lich über die tiefsiedenden, niedrigviscosen Anteile. Von besonderem Interesse ist die weit auseinandergezogene Veränderung der Dielektrizitätskonstante; hier zeigen die verschiedenen Destillate charakteristische Werte, die zum Brightstock hin stark abfallen. Welche Eigenschaften des Öles in bezug auf das betriebliche Verhalten mit dieser Messgröße erfasst wird, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen.

6.) Verbrennungsanalyse (Anl. 5)

Mit steigender Siedelage nimmt die aus den C und H Gehalten berechnete Verhältniszahl "Gew. Teile H auf 100 Gew. Teile C" zu und zwar von 15,8 auf 15,5; die hieraus gezogene Folgerung, dass der Ölanteil zum Brightstock hin "paraffinischer" wird, ~~würde sinngemäß sein, wenn diese Verhältniszahl über 15,7~~ d.h. über dem entsprechenden Wert für Olefine läge. Er liegt aber, wie die zweite Tabelle der Anl. 5 angibt, für unsere synthetischen Öle tiefer. Verhältnismäßig noch wasserstoffreicher sind Mineralöle z.B. Grünring, Stano, Kompressol.

Anl. en.

Franz Blaw

Aufteilung eines unbehandelten Oles durch Destillation.

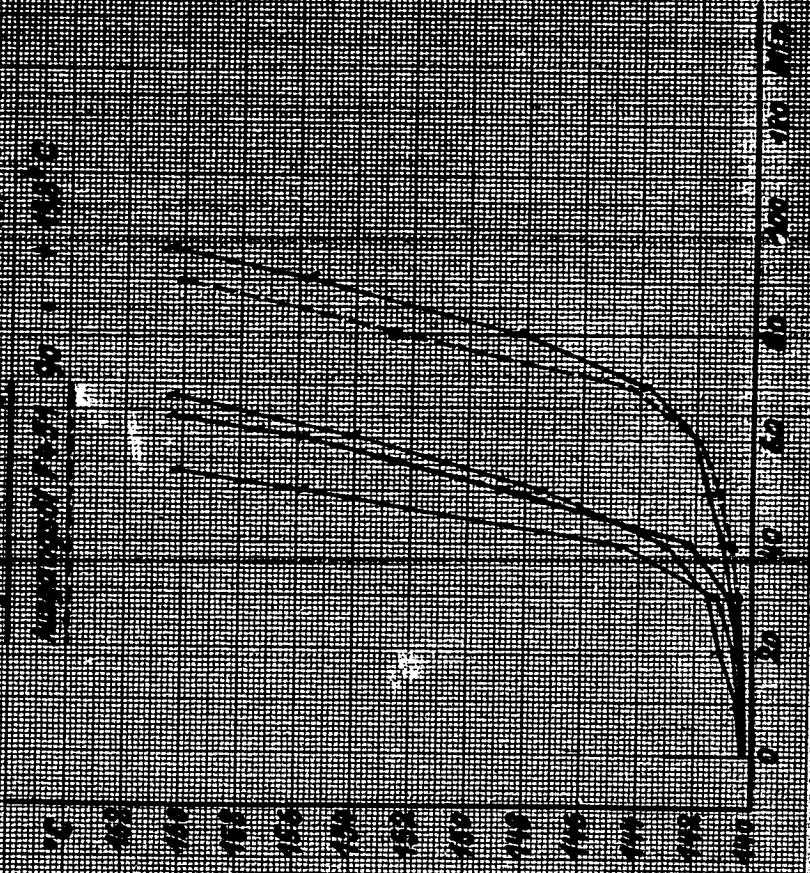
Analys. O₂ Test 140°, Mischungswärme mit konz. H₂SO₄

Das Öl P 451, $v_{50} = 8,-^{\circ}$, Flpkt = 214, Jodzahl = 67 wurde im Vakuum in 3 Destillatstreifen und den Rückstand (Erlichtstock) aufgeteilt.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Erlicht- stock
1.) Aufteilung				
Niederebreite (Pl)	bis 268°	268 - 305°	305 - 335°	über 335°
Anteil	24,8 %	26,2 %	16,8 %	32,2 %
2.) Analyse				
d_{20}	0,837	0,853	0,860	0,871
v_{50}	2,16	5,-	11,1	45,9
Flpkt.	198°	241°	273°	322°
Jodzahl	72,70,73	80,81,60	72,63,72	48,44
Conradson	0,01	0,03	0,06	0,34
3.) O₂ Test 140° (vgl. Kurven)				
Erwärmung	54 H. 19,6	64 H. 20,1	68 H. 20,1	96 H. 20,1
Ind. Zeit	30 H.	30 H.	30 H.	60 H.
nach Test + v_{50}	4 %	6 %	7 %	4 %
" Flpkt.	-7°C	-7°C	-22°C	-3°C
" HZ	0,72	0,72	0,75	0,72
" VZ	2,18	2,18	2,17	2,70
" Conradson	0,02	0,04	0,08	0,60
4.) Mischungswärme abzgl. Rotationswärme. 120 g Öl + 40 g konz. Schwefelsäure.				
Erwärmung nach 5'	1,25°	1,55°	3,65°	2,97°
10'	1,60°	1,95°	4,35°	4,15°
15'	1,90°	2,30°	4,95°	5,12°

3-23

1. 1000
 2. 1000
 3. 1000
 4. 1000
 5. 1000
 6. 1000
 7. 1000
 8. 1000
 9. 1000
 10. 1000
 11. 1000
 12. 1000
 13. 1000
 14. 1000
 15. 1000
 16. 1000
 17. 1000
 18. 1000
 19. 1000
 20. 1000
 21. 1000
 22. 1000
 23. 1000
 24. 1000
 25. 1000
 26. 1000
 27. 1000
 28. 1000
 29. 1000
 30. 1000
 31. 1000
 32. 1000
 33. 1000
 34. 1000
 35. 1000
 36. 1000
 37. 1000
 38. 1000
 39. 1000
 40. 1000
 41. 1000
 42. 1000
 43. 1000
 44. 1000
 45. 1000
 46. 1000
 47. 1000
 48. 1000
 49. 1000
 50. 1000
 51. 1000
 52. 1000
 53. 1000
 54. 1000
 55. 1000
 56. 1000
 57. 1000
 58. 1000
 59. 1000
 60. 1000
 61. 1000
 62. 1000
 63. 1000
 64. 1000
 65. 1000
 66. 1000
 67. 1000
 68. 1000
 69. 1000
 70. 1000
 71. 1000
 72. 1000
 73. 1000
 74. 1000
 75. 1000
 76. 1000
 77. 1000
 78. 1000
 79. 1000
 80. 1000
 81. 1000
 82. 1000
 83. 1000
 84. 1000
 85. 1000
 86. 1000
 87. 1000
 88. 1000
 89. 1000
 90. 1000
 91. 1000
 92. 1000
 93. 1000
 94. 1000
 95. 1000
 96. 1000
 97. 1000
 98. 1000
 99. 1000
 100. 1000



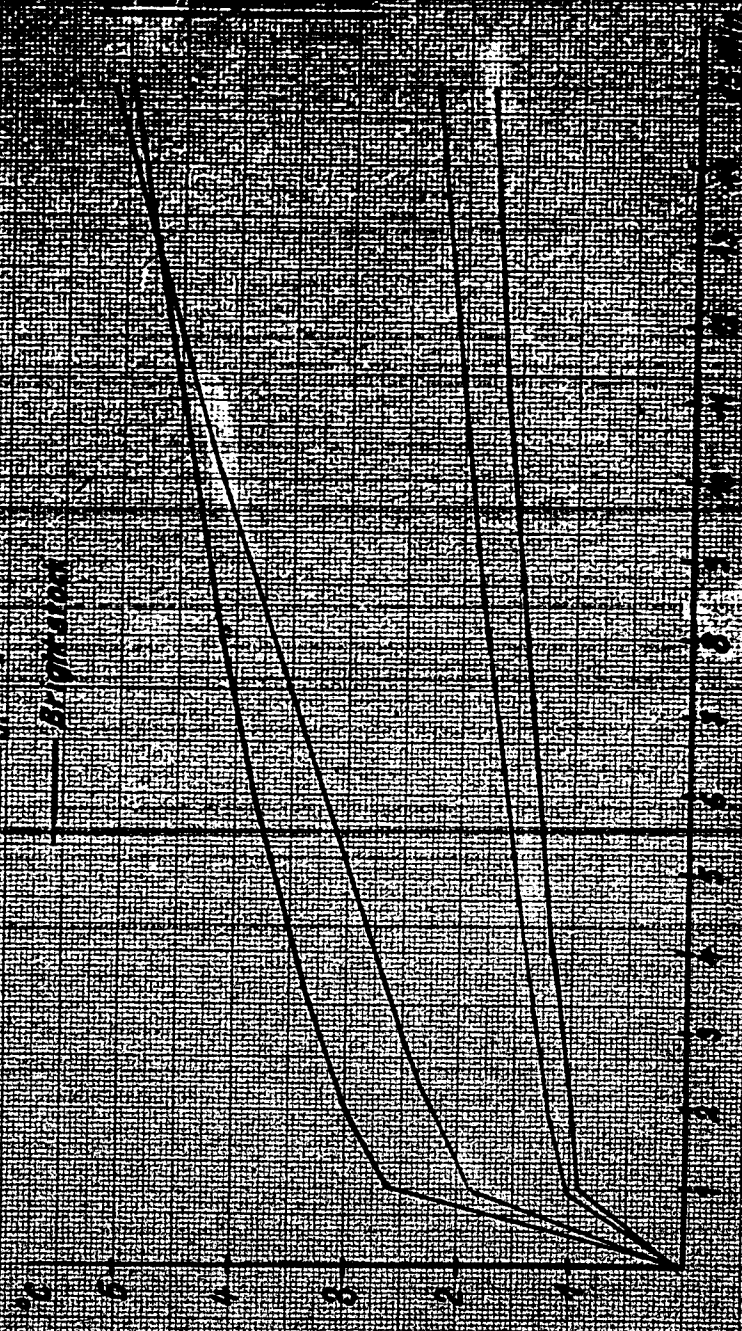
120000 mit 400 g (10%) Schwefelwasserstoffgas (10%)

1. Kurve

2. Kurve

3. Kurve

Ergebnisse



Alterung der Destillationsstreifen bei 140°

Je 150 g Öl wurden mit 15 l Sauerstoff /Std. 6 Std. lang bei 140° gealtert.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Brightstock
C ₂ Aufnahme	20,7 %	16,6 %	15,3 %	4,4 %
Kühlluft	>1932 l	>2298 l ^{X)}	2000 l	1445 l
V ₅₀	2,2 - 4,3°	5,0 - 10,6	11,-22,4	45,9-55,3
Eindickung	95 %	112 %	107 %	20 %
HZ	27	18,9	18,5	2,4
WZ	62,8	50,4	55,4	7,5
LK	2,13-3,23	2,11-3,21	2,19-2,83	2,14-2,27
+ LK	1,70	1,10	0,64	0,13
Abspaltung H ₂ O	6,3 cm ³	6,1 cm ³	5,3 cm ³	0,7 cm ³
Abspaltung H ₂	2,9 cm ³	3,3 cm ³	1,9 cm ³	0,3 cm ³

X) Bei beiden Destillaten musste vorübergehend die Heizung abgeschaltet werden, um so die Temperatur bei 140° konstant halten zu können.

Verbrennungsanalyse der Destillationstreifen.

Die Verbrennung der Anteile Vers. 2763 ergab:

		C %	H %	C + H %	T.Hanf 100 C
leichtes Destillat	2,16°	86,2	13,60	99,82	15,8
mittleres Destillat	5°	86,15	13,80	99,95	16,0
schweres Destillat	11,1°	85,84	13,90	99,74	16,2
Erichtsteck	45,9°	85,01	14,06	99,07	16,5
<hr/>					
ber. für Ausguss 881 F 451		-	-	-	16,1

Sonstige Kohlenwasserstoffe:

		C %	H %	C + H %	T.Hanf 100 C
ber. Paraffin Zwst.	$C_{10}H_{22}$	84,5	15,5	100,-	18,4
"	$C_{10}H_{22}$	85,5	14,5	100,-	17,0
"	Clefine C_nH_{2n}	85,7	14,3	100,-	16,7
<hr/>					
Ref. synth. I R 72		85,93	13,97	99,90	16,3
"	1924 entchlort	85,70	13,96	99,72	16,3
"	" nicht "	85,69	13,90	99,59	16,2
<hr/>					
Ref. Mineralöl Granring		85,93	13,49	99,42	15,7
"	Stansvo 120	86,03	13,12	99,15	15,25
"	Kompressol	86,58	13,16	99,74	15,2

Holten, den 26. Januar 1940

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Cl./Fk.

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

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über extreme
~~Bleichung von nachbehandelten und unbehandelten Ölen~~
mit nachfolgender Extraktion des Bleichmittels.

Holtten, den 23.1.40

cl/k.

Versuche über die extreme Bleichung von nachbehandelten
und unbehandelten Ölen mit nachfolgender Extraktion des
Bleichmittels.

Der nachstehende Bericht bringt eine Reihe von Beobachtungen, die sich ergeben, wenn man die Bleichung unserer Öle nicht mit den üblichen Mengen von 5 - 10 % Tonsil etc., sondern mit 50 % durchführt.

Die Ergebnisse sind zwar vorläufig nicht zu einer praktischen Anwendung geeignet, geben aber neue Einblicke in das Verhalten unserer synthetischen Öle.

1) Einwirkung von Tonsil auf nachbehandelte Öle.

Als Grundlage diene der Versuch Nr. 2773, der in der Anlage 1 zusammengestellt ist. Dieser Versuch bedeutet: Bleicht man ein im O_2 Test 140° stabiles Motorenrückstandsöl mit 50 % Tonsil bei 45° , so hat das $2/3$ der Ausgangsmenge betragende Filtrat, hier stets "Raffinat" genannt, seine Sauerstoffstabilität eingebüßt. Das in Filterkuchen verbleibende, mit Benzin extrahierbare letzte Drittel ist dagegen sauerstofffest. Durch weitere Behandlung des Kuchens mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch wird ein schwarzer Extrakt gewonnen, dessen analytische Daten aus der Anlage 1 zu ersehen sind. ~~Setzt man diesen "Benzolextrakt" dem oben erhaltenen Raffinat zu,~~ so erhält dieses die Stabilität des Ausgangsmaterials wieder zurück.

In den Versuchen 2785 und 2786 wurden die Beobachtungen bestätigt. Ein Destillat $V_{50} = 4,5$ ergab 1,6 % Extrakt, ein hochviscoses Rückstandsöl $V_{50} = 34,5$ dagegen 3,4 %, also mehr.

Verwendet man statt 50 % nur 10 % Tonsil zur Bleichung, so bleibt, wie die praktische Erfahrung beweist, das Raffinat in etwa stabil (Nr. 2770):

Betriebsöl, nachbehandelt	O_2 Test 140°	= in 180 Min. + $2,2^\circ$
10% Tonsil 20 Min. 45°	"	= in 180 Min. + $8,6^\circ$

Im Versuch 2804 Anlage 2 wurden nunmehr die Temperaturen der extremen Bleichung zwischen 60, 120 und 180° variiert. Mit steigender Bleichungstemperatur in Versuch 2804 nimmt die Menge des erhaltenen Benzolextraktes zu, der im übrigen jeweils das entsprechende Raffinat sauerstofffest macht. Die Anwendung hoher Temperaturen erweist sich für die Stabilität der Raffinate als besonders günstig. Das gleiche Bild zeigt der Versuch 2801:

Bleichung 20 Min. 60°, O ₂ Test 140° des Raff. 135 Min. + 19,7°
" 120°, " " 172 " + 20,1°
" 180°, " " 180 " + 9,-°

Dasselbe gilt für die aus dem Filterkuchen mit Benzin gewinnbaren Öle (Anlage 2). - Raffinate und Benzol-extrakte zeigen den gemeinsamen Mangel, dass sie nicht lagerfest sind; bei der Lagerung gehen die guten sauerstofffesten bald zurück. Es wiederholt sich also die Feststellung, die wir früher bei Ölen machten, die bei 200° und mehr mit Granosil gebleicht waren. Wir kommen in der Zusammenfassung auf diese Arbeiten zurück.

Ein Lagerungsversuch, Nr. 2815 Anlage 3, galt noch einmal einem sauerstoffbehandelten Öl, das mit 50 % Tonsil bei der optimalen Temperatur von 180° gebleicht worden war. Es wurde am 3. Oktober in Glasflasche und Blechkanne gelagert. Die Beurteilung der Alterungsneigung erfolgte nach einer neu von uns ausgearbeiteten Untersuchungsmethode, die wir in der letzten Zeit häufig bei synthetischen und mineralischen Ölen anwenden. Nach dieser Methode werden 150 g Öl mit 15 l Sauerstoff je Std. bei konstant 160° (auch 140 oder 180°) 6 Std. lang gealtert. Die Bedingungen sind also wesentlich strenger als bei dem "O₂ Test 140°", wo die Sauerstoffeinwirkung abgebrochen wird, wenn eine Temperatur von 160° erreicht ist. Folgende analytische Daten werden ausserdem stündlich gemessen:

- 1) der von dem Öl aufgenommene Anteil des eingeleiteten Sauerstoffs.
- 2) Die Menge Kühlluft, die mittels Glasspirale indirekt dem Öl zugeführt werden muss, um die Reaktionswärme zu kompensieren. Automatische Steuerung!

- 3) die Steigerung der Ölviscosität = Eindickung
- 4) die HZ und VZ des alternden Öles
- 5) die Zunahme der Dielektrizitätskonstante
- 6) die Menge des durch die völlige Oxydation (Verbrennung) gebildeten Wassers.

Vergleicht man gemäss Anlage 3 die Alterungswerte des extrem gebleichten Öles mit denen des Ausgangsmaterials, so stellt man keine Verbesserung durch die Bleichung, eher eine geringe Verschlechterung fest. Lagerung und Aufbewahrungsart haben keinen Einfluss. Diese im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der 140° Alterung stehenden Feststellungen sind höchstwahrscheinlich auf das Verschwinden der Induktionsperiode bei 160° zurückzuführen.

Durch die gleiche Methode wurde ein nachbehandeltes Öl beurteilt, dessen Lagerfestigkeit durch die Zumischung von 1,5 % Benzolextrakt erhöht worden sollte. Nach Anlage 4 zeigt sich nun das Zahlenbild eines ausserordentlich O₂-stabilen Öles. Die Sauerstoffaufnahme beträgt statt etwa 17 % nur noch 1 %, die Eindickung ist kaum messbar, die VZ beträgt 3 statt 53; die Zunahme der Dielektrizitätskonstante liegt bei 0,02 - 0,06 statt 0,84, und das Verbrennungswasser ist um 1/5 zurückgegangen. Eine solche ausserordentliche Verbesserung der Alterungseigenschaft haben wir bisher nur durch ~~eine~~ Maßnahme erreicht, wenn man nämlich unsere Öle mit elementarem Schwefel oder -Thionaphthol schwefelt. Über diese Arbeit werden wir gesondert berichten. Beobachtungen bei Verwendung des Tonsils bei der katalytischen Spaltung legten die Vermutung nahe, dass vielleicht auch im Benzolextrakt Schwefel der wirksame Bestandteil sei. In der Tat ergab die Analyse 0,64 % S im Extrakt. Bezogen auf Tonsil ist die Menge so gering, (etwa 20 mg S in 100 g Tonsil) dass sie analytisch schwer zu fassen ist.

Ein Rückgang dieser guten Alterungszahlen findet nach zwei-monatlicher Lagerung lt. Anlage 4 nicht statt. Da der neue Test bei konstanter und gleichzeitig höherer Temperatur viel stärkere Wertunterschiede zum Ausbruch bringt als der "O₂ Test 140°" - ist es angebracht, dessen Anfangstemperatur

auf 150°C zu steigern, Man erhält z.B. (2818)

nachbehandeltes Öl 200886 ohne Extrakt,	ab 150°:
	101 Min.+ 20,1°
" " +1,5% "	ab 150°:
	180 Min.+ 22°

Ein Mangel dieses mit Extrakt versetzten Oles ist fraglos seine dunkle, fast schwarze Färbung, die sich selbst mit 10 % Tomwil kaum aufhellt. Abgesehen davon, lässt sich für den praktischen Gebrauch ein solches stabiles Öl wesentlich einfacher durch die Zugabe von -Thionaphthol herstellen.

2.) Versuche mit unbehandeltem Öl.

Wir erwähnen zunächst einen analogen Bleich- und Extraktionsversuch (Anlage 5), wie er zu Beginn des ersten Abschnittes beschrieben wurde. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass an Stelle eines nachbehandelten ein unbehandeltes Betriebsprodukt eingesetzt wurde. Das Raffinat bleibt unverändert instabil, das am Filterkuchen anhaftende, mit Benzol extrahierbare Öl wird merkwürdigerweise verbessert, und - was besonders beachtlich bleibt - das Raffinat zeigt nach Zugabe des unter 4) gewonnenen Benzolextraktes einen vorzüglichen "O₂ Test 140°".

Die Aufbesserungen in der Stabilität des Raffinates bzw. des mit 1,5 % Benzolextrakt versetzten Raffinates werden überraschend gering, wenn man die Tonsilmenge von 50 % auf 30 % vermindert und bei 60, 120 bzw. 180° bleicht (Vers. 2809):

	<u>20 Min. 60°</u>	<u>20 Min. 120°</u>	<u>20 Min. 180°</u>
<u>Raffinat</u>			
Menge	75,6 %	76,6 %	76,- %
O ₂ Test 140°	32 M. 19,9°	50 Min. 20,1°	49 M. 20,1°
"Ind. Zeit	10 M.	10 M.	20 M.
<u>Raffinat + 1,5 % Extrakt</u>			
O Test 140°	43 M. 20,3°	47 M. 19,6°	40 M. + 19,6°
" Ind. Zeit	10 M.	< 10 M.	< 10 M.

Variiert man die Temperatur der Tonsilbleiche, so ergibt sich (Versuch 2808):

50 % Tonsil 20.%. 60° :	O ₂ Test 140°	= 40 M. + 19,7°	IE = 10 M.
" 120° :	"	= 45 M. + 20,2°	" = 20 M.
" 180° :	"	= 127 M. + 19,9°	" = 90 M.

Wenn auch der Effekt schwächer ist, so liegt doch eine gewisse Parallelität zum nachbehandelten Öl vor: Extreme Bleichung bei 180° gibt den besten O₂Test.

Es wurde weiter versucht, ein normales unbehandeltes Öl
a) durch Zuzugabe eines sauerstoff-festem Benzoln-Extraktes
b) durch Zugabe von kleinen Mengen Benzoln-Extrakt zu stabilisieren.

a) Der Benzoln-Extrakt stammte aus einem nachbehandelten Rückstandsöl, das nach Bleichung mit 50 % Tonsil und Filtration aus dem Filterkuchen mittels heissem n-Benzin abgetrennt worden war. Dieses stabile Material wurde (Vers. 2800) mit einem instabilen 9 er Öl vermischt:

20 T Benzoln-Extrakt + 80 T. unbeh. Öl:	O ₂ Test 140°	= in 40 M. B.
50 T " + 50 T. " :	"	= in 57 M. B.

Selbst ein Gemisch 1:1 wurde also nicht verbessert.

b) Der Benzoln-Extrakt stammte bis auf 1 Teil aus Tonsil, mit dem nachbehandeltes Öl extrem gebleicht worden war. Was die Menge Extrakt betrifft, so braucht man lt. Anlage 6 mindestens 1 % als Zusatz. Das unbehandelte Produkt wird zwar weitgehend sauerstoff-fest, färbt sich jedoch unansehnlich schwarz und verschlechtert sich in seiner NZ und VZ erheblich.

Auch der Benzoln-Extrakt aus unbehandeltem Öl + Tonsil ist an sich wirksam (Anl. 6 letzte Zeile, Vers. 2784); indes führte die Bleichung dieses schwarzen Öles mit 9 % Tonsil bei 100° nicht zu einer Aufhellung, gleichzeitig ging der gute O₂Test 140° wieder zurück (Vers. 2819, 2870).

31) Anwendung anderer Bleichmittel.

Kurz erwähnt sei, dass auch andere Bleichmittel wie Superfiltrol, Porocel und Floridin in analoger Weise zur Anwendung kamen. Nach Bleichung eines nachbehandelten Öles lieferten sie Benzolextrakte, die zwar das zugehörige Raffinat, aber nicht irgend ein unbehandeltes Öl aufbesserten (Nr. 2780, 2790, 2814).

Auch der im Betrieb anfallende, Tensil und Zinkoxyd enthaltende Entchlorungsschlamm wurde gestaffelt erst mit Benzin, dann mit Benzolalkohol extrahiert. Die Filtration machte grosse Schwierigkeiten. Als "Benzolextrakt" fiel eine schwarze, zunächst fast feste Masse an; beim Stehen setzte sich eine Flüssigkeit ab, die in einer Art Gärung losen voluminösen Schaum bildete. Auch diese Masse wirkte stabilisierend auf unbehandeltes Öl (Verz. 2780):

Unbehand. Öl	ohne Extrakt	Farbe	O. Test 140°	I. Z.
		gelbb.	36 " + 19,9°	10 "
"	+0,1 %	"	58 " + 20,1°	20 "
"	+0,5 %	d'braun	106 " + 20,4°	60 "
"	+1 %	br'schwarz	180 " + 19,7°	90 "
"	+2 %	schwarz	180 " + 3,8°	180 "

Zusammenfassung.

Bei den vorliegenden Versuchen, die von einer Beobachtung des Benzolverbandes ausgingen, ist zwischen Bleichung und Extraktion zu unterscheiden. -

1) Bleichung. Diese wurde hier meist mit extrem grossen Mengen - 50 % - durchgeführt, sodass nur 2/3 des Öles durch Filtration abgetrennt werden konnten. Nimmt man für die Auswertung die Betriebserfahrungen mit normalen Mengen Bleichmittel - unter 10 % - sowie unsere Beobachtungen an Granosil 81 hinzu, so ergibt sich in bezug auf Temperatur und Tensilmenge folgendes Schema:

a) nachbehandelte Öle bleiben bei 50° mit normalen Mengen stabil, mit extremen Mengen verlieren sie ihre Stabilität; bei hoher Temperatur (180°) wird die Stabilität stets aufrecht erhalten. Die guten O₂-Teste gehen beim Lagern bald zurück.

b) unbehandelte Öle werden durch sehr heisse Bleichung stabilisiert. Steigert man die Bleichtemperatur von 180° auf 235°, so sind zur Erreichung dieses, allerdings vorübergehenden Effektes statt 50 g nur noch 5 bis 10 g Tonsil oder Granisol notwendig. Welche Reaktionen hier zu Grunde liegen, ist unbekannt. Die genannten Silikate wirken eben nicht allein als Bleichmittel, sondern auch als Katalysatoren mit grosser Oberfläche, bei Kondensationen u.ä.m.

2) Extraktion. Aus dem bei der Bleichung anfallenden Filterkuchen lässt sich, nach vorausgegangener Benzinbehandlung, mit Benzolalkohol ein Schwefelhaltiger Extrakt gewinnen, der nachbehandeltes, durch extreme Bleichung zurückgegangenes, aber selbst auch unbehandeltes Öl zu stabilisieren vermag. Bei der künstlichen Alterung setzt ein mit einem solchen Inhibitor versetztes Öl eine Beständigkeit gegen reinen Sauerstoff, die den Mineralölen nahekommt. Praktische Bedeutung haben die Ergebnisse nicht; denn die Herstellung des Extraktes ist unwirtschaftlich; das schwarze Öl lässt sich nicht aufhalten. ~~der gleiche Effekt wird auf einfachere Weise mittels S-haltigen Inhibitoren wie Thionaphthol oder Thiodiphenylamin erreicht.~~

Die beschriebene neue Alterungsmethode vermittelt, da sie das Öl kräftiger anfasst und zahlreiche Messwerte ergibt, eine wesentlich breitere Skala von Beständigkeitsgruppen als der "O₂-Test 140°", der nur die Temperaturerhöhung erfasst.

Zu weiteren Versuchen regt am ehesten noch die Extraktion des Entchlörungsschlammes an.

Anlagen.

Versuch Nr. 2773.

Extreme Bleichung eines nachbehandelten Öles mit
50% Tonsil und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens.

1.) Ausgangsöl.

Ein normales, nachbehandeltes 9° Rückstandsöl aus Betrieb RB
Pass 200886.

O₂Test 140° = in 180 Min. + 2,2 °C; Ind.zeit = > 180 Min.

2.) Extreme Bleichung.

Das Öl wurde mit 50 % Tonsil während 20 Min. bei 45°C gebleicht,
dann filtriert.

an hellgelbem Filtrat (=Raffinat) erhalten ~~62 %~~

Raffinat: O₂Test 140° = in 95 Min. + 20,2° Ind.zeit = 50 Min.

3.) Extraktion des Filterkuchens mit n-Benzin.

Der Ölfuchte Filterkuchen bestand aus 43 % Öl und 57 % Tonsil.
Er wurde 7 mal mit n-Benzin heiss extrahiert und gewaschen, dann
Destillation.

an braunem Öl (=Benzinextrakt) erhalten 35 %

Öl: O₂Test 140° = in 180 Min. + 7,4° Ind.zeit = > 180 Min.

4.) Weitere Extraktion mit Benzol-Alkoholgemisch.

Der Kuchen aus 3.) wurde erneut 7 mal mit einem Gemisch von
gleichen Teilen Benzol und Alkohol heiss extrahiert und gewa-
schen, dann Destillation.

Extrakt, schwarz, zähflüssig, Menge = 2,55 %

" Analyse RZ = 15,5

VZ = 24,4

Jodzahl = 76

C = 84,76 %

H = 11,18 %

Rstd. = 0,65 %

Molekulargewicht = 729

5.) Benzolextrakt aus Raffinat.

Der in 4.) erhaltene schwarze Extrakt wurde dem unter 2.) erhaltenen Ölfiltrat = Raffinat zugesetzt, d.h. auf 100 T Öl 2,5 T (%) Extrakt.

<u>Öl nach Zusatz</u> Farbe	= schwarz
O ₂ Test 140°	= in 180 Min. + 3,-°C
Ind.zeit	= > 180 Min.
HZ	= 0,24
VZ	= 1,13.

Extreme Bleichung eines nachbehandelten Öls bei 60, 120
oder 180° und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens.

1.) Ausgangsöl.

Ein nachbehandeltes Betriebsprodukt RB, Pass 200886, gleiches
Öl wie 2773.

	2804/1	2804/2	2804/3
--	--------	--------	--------

2.) Extreme Bleichung mit 50 % Tonsil.

20 Min. Bleichen	60°C	120°C	180°C.
Filtrationszeit	2 Std.	1 Std.	½2 Std.
<u>Raffinat</u> Farbe	hellgelb	hellgelb	hellgelb
" O ₂ Test 140° sofort	80 Min. + 19,8°	110. Min. + 19,6°	153 Min. + 19,9°
" nach 56 Tagen	48 " + 19,9°	60 " + 19,6°	50 Min. + 20,1°

3.) Benzinextraktion des Filterkuchens.

Ölextrakt V ₅₀	9,1	8,7	8,2
" NZ	0,-	0,-	0,-
" VZ	0,11	0,21	0,12
" Jodzahl	25	27	27
" O ₂ Test 140° sofort	160 Min. + 19,5	180 Min. + 4,9°	180 Min. + 9,3°
" nach 53 Tagen	118 " + 20,-	140 Min. + 20,7°	120 Min. + 20,5

4.) Benzolextraktion des Kuchens 3.)

Benzolextrakt Menge	1,1%	1,4 %	2,8 %
" Aussehen	schwarz, dünn	schwarz, dick	schwarz, zäh
" NZ	12,7	12,3	6,9
" VZ	33,1	30,9	18,8
" Jodzahl	89	76	99

5.) Benzolextrakt zum Raffinat aus 2.)

% Extrakt zum Öl	1,1 %	1,4 %	2,8 %
Farbe nach Zusatz	schwarz	schwarz	schwarz
O ₂ Test 140°	180 Min. + 3,9°	180 Min. + 7,5°	180 Min. + 10,
" Ind. Zeit	180 Min.	180 Min.	180 Min.

Versuch Nr. 2815

Extreme Bleichung eines nachbehandelten
Öles mit Tonsil bei 180°, dann Lagerung.

Das Öl F 200886, ein nachbehandeltes Betriebsprodukt, wurde mit 50 % Tonsil während 20.Min. bei 180° gebleicht. Das abfiltrierte hellgelbe Raffinat wurde in Glasflasche und Blechkanne gelagert.

Die Beurteilung der Oxydationsbeständigkeit erfolgte durch 6-stündige Alterung mit O₂ bei 160°. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

	150 R Öl mit 15 l O ₂ /h 6 Std. 160°C.						
	O ₂ %	Kühl- luft	V ₅₀ %	NZ	VZ	+DK	H ₂ O g/gm
Ausgangöl 200886 vor der Bleichung	16,9	1833 l	127	23,4	53,3	0,84	6,3
Raffinat gelagert ab 3.10.39	19,-	2125 l	187	23,1	50,2	1,10	13,-
Raffinat in Glas, 27.11.39	17,6	2100 l	148	27,7	52,7	1,09	12,6
Raffinat in Kanne, 28.11.39	18,3	2170 l	152	23,7	48,2	1,01	13,2

Versuch Nr. 2817.

Zugabe von Benzolextrakt aus nachbehandeltem Öl zu einem nachbehandelten Öl zwecks Erhöhung der Lagerfestigkeit.

Zu dem Öl F 200886 wurden 1,5 % Benzolextrakt zugesetzt, die aus einem mit Toncil extrem gebleichten nachbehandelten Öl hergestellt waren. Durch den Zusatz sollte die Lagerfestigkeit des Öles 200886 erhöht werden. Beurteilung erfolgte 1) durch O₂ Test 140° 2) durch Alterung 6 Std. 160°. Öl war tief-schwarz.

1.) O₂ Test 140°.

		stieg	Ind. Zeit
Glas	6.10.39	in 180 Min. 5,4°	180 Min.
"	28.12.39	" 180 " 5,00	180 Min.
Kanne	6.10.39	in 180 Min. 5,4°	180 Min.
"	22.12.39	" 180 " 3,-°	180 Min.

2.) Alterung 6 Std. 160°.

150 g Öl mit 15 l O ₂ /h 6 Std. 160°C.							
	O ₂ %	Kühl- luft	V ₅₀ %	NZ	VZ	+ DK	H ₂ O 20cm
Öl 200886 ohne Extrakt	16,9	1833 l	127	23,4	55,3	0,84	6,3
mit Zusatz Lagerung 17.10.39	0,9	346 l	5	0,11	4,3	0,02	1,5
mit Zusatz Glas 18.12.39	0,7	630 l	4	0,-	3,-	0,04	0,5
mit Zusatz Kanne 22.12.39	1 % ca.	61 l	3	0,3	3,3	0,06	0,9

Versuch Nr. 2784.

Extreme Bleichung eines unbehandelten Öles mit
Tonsil und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens.

1.) Ansgangöl.

Ein normales, unbehandeltes Betriebsprodukt aus F 1405 V₅₀
= 9°E

O₂Test 140° = in 36 Min.+ 19,9°; Ind.Zeit = 10 Min.

2.) Extreme Bleichung.

Das Öl wurde mit 50 % Tonsil während 20 Min. bei 45° gebleicht.
Filtrat (= Raffinat) O₂Test 140° = 40 Min.+ 20,3°.

3.) Extraktion des Filterkuchens mit n-Benzin

Öl erhalten	34,5 %
NZ	0,03
VZ	0,24
Jodzahl	93

O₂Test 140° = in 80 Min.+ 21,2°C Ind.Zeit = 50 Min.

4.) Weitere Extraktion mit Benzol-Alkoholgemisch.

<u>Extrakt:</u> erhalten	1,55 %
NZ	1,0
VZ	2,9
Jodzahl	92

5.) Benzolextraktion aus 4.) aus Raffinat aus 2.)

Zu 100 T.Raffinat aus 2.) wurden 1,5 T (%) Extrakt aus 4.)
gegeben.

Das schwarze Öl hatte:

O₂Test 140° = in 180 Min.+ 6,7° Ind.Zeit = 180 Min.

Zugabe von Benzolextrakt zu unbehandeltem Öl.

Der Benzolextrakt wurde durch Einwirkung von 50% Tonsil auf nachbehandeltes oder (1. Versuch) auf unbehandeltes Öl und darauffolgende gestaffelte Extraktion des Filterkuchens gewonnen.

Extrakt wurde zum unbehandelten Öl P 1405 gesetzt. O₂Test 140° = 35.H.+ 20,5°. Alle Öle waren schwarz.

Vers.	Öl + Tonsil für Extrakt	Benzolextrakt %	O ₂ Test 140°	Ind.zeit
2789	nachbehand. Restöl	0,1	43 H.+ 19,7°	10 Min.
"	" "	0,5	82 H.+ 19,9°	20 Min.
"	" "	1,-	180 H.+ 19,8°	180 Min.
2810	" "	1,5	175 H.+ 20,1°	140 Min.
2785	nachbehand. Destillat	1,6	180 H.+ 14,3°	180 Min.
2773	" Restöl	2,5	180 H.+ 4,4 X)	180 Min.
2804	" "	2,8	180 H.+ 19,-°	ca. 20 H.
2786	" V ₅₀ = 34,5	3,4	180 H.+ 4,9°	180 Min.
2784	unbehandelt P 1405	1,5	166 H.+ 19,9°	110 Min.

X) NZ = 0,11, VZ = 1,15