

3. Januar 1941

Abt. HL - Cl./Fk.

Kollegialat 1/3.	
Eingang:	8. 1. 1941
Lfd. Nr.:	10
Beantw.:	

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

Über die Stabilisierung von Betriebsölen durch Inhibitoren.

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

Als Wertmesser verwandten wir damals lediglich den O₂Test 140°. Unterdessen wurde jedoch eine exaktere Alterungsmethode ausgearbeitet, bei der die analytischen Veränderungen des bei konstanter Temperatur gealterten Öles genau erfasst werden. Es zeigte sich, dass beide Methoden nicht immer miteinander konform gehen, sondern in gewissem Grade selbstständigen Charakter haben. Ein guter O₂Test entsprach zwar nach den bisherigen Beobachtungen auch günstigen Alterungswerten. Es gibt aber auch Öle, bei denen neben hervorragenden Alterungswerten ein schlechter O₂Test, d.h. eine kurze Induktionszeit und ein steiler Temperaturanstieg mit 140° heissem Sauerstoff, beobachtet wird. Es ist demnach möglich, dass einzelne der im Bericht vom 22.4.39 aufgeführten organischen Substanzen sich ^{doch} als wirkungsvolle Inhibitoren erweisen, wenn sie nach unserer neuen, exakteren Alterungsmethode geprüft werden.

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

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

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

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

I. Wirksame Inhibitoren.

1) Phenthiazin: Gemäss Anlage 3 Versuch 2892/2 wird das Öl F 1596 durch Zugabe von 0,3 % Phenthiazin = Thiodiphenylamin sehr O_2 -stabil. Nach der Alterung 6 Std. 160° mit $+V_{50} = 6\%$ $VZ = 2,8$ + $DK = 0,04$. - Auch ein 20° -Flugöl lässt sich durch diesen Zustand sehr weitgehend verbessern: so geht bei der Alterung die Eindickung von 139 % auf 7 %, die VZ von 39,4 auf 3,2 zurück. Wie erwartet bleibt die thermische Stabilität allerdings unverändert niedrig (Anl.4). -

Unbehandelte und nachbehandelte, mit Phenthiazin versetzte Öle scheiden beim Stehen, wenn sie nicht im Blechkanister, sondern in Glasgefässen gelagert werden, dicke Gallerten ab, die allmählich die ganze Flüssigkeit durchsetzen (Vers.2889). Diese Ausscheidungen lassen sich lt. Anlage 5 durch eine milde Behandlung mit 4 % $AlCl_3$ ohne wesentliche Schädigung der Stabilität definitiv beseitigen.

Eine Trübung tritt bei der Lagerung dann nicht mehr auf. Ein Zusatz von Alkohol, s.b. C₁₃, der zusammen mit dem Phenthiazin zu erfolgen hat, verhindert wohl die Gallertbildung, schützt aber bei längerer Lagerung in Glas das Öl nicht vor Eintrübung (Vers. Nr. 2949).

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

2) β-Thionaphthol kommt dem Phenthiazin an Wirkung nahe. Der Stabilisierungseffekt gegenüber F 1596 nimmt gemäß Anl.6 bei Zusätzen von 0,1 bis 0,5 % mit der Menge zu. Verglichen mit den guten Alterungszahlen liegen die O₂ Tests 150° überraschend niedrig. -

3) β-Naphthylamin, in Mengen von 1 % zugesetzt, gibt dem Öl F 1596 ebenfalls eine sehr hohe Alterungsbeständigkeit (Anl.3). Das bei 160° mit O₂ gealterte Öl hatte: +V₅₀ = 7 %, VZ = 0,8, +DK = 0,05. Diese vorzügliche Wirkung bleibt sogar nicht aus, wenn man das Öl auf eine Temperatur von 280° länger erhitzt, bei der der Inhibitor grossenteils sublimiert. Es verstärkt sich dadurch unsere Vermutung, dass hier Raffinationsvorgänge mitwirken.

Eine Mischung von Naphthylamin und Thionaphthol ist nicht empfehlenswert, da sich viel Bodensatz bildet. (Anl.3) Der Versuch 2664 vom vorigen Jahr lässt gut erkennen, wie der O₂ Test 140° mit steigendem Aminzusatz besser wird bzw. die Induktionszeit sich verlängert:

<u>Zusatz:</u>	<u>O₂ Test</u>	<u>Induktionszeit</u>
0,1 %	81 Min, +19,7°	40 Min.
0,3 %	160 " +20,-°	120 "
0,5 %	180 " +16,3°	140 "
0,75 %	180 " +12,4°	180 "

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

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

II. Unwirksame Inhibitoren

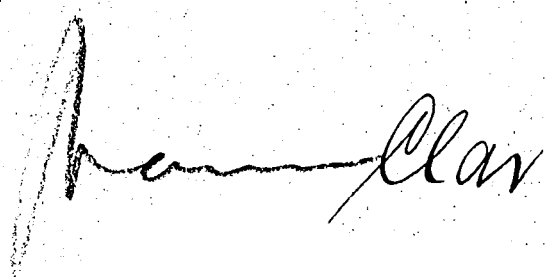
Nach Anl. 7 wird dem Öl 1596 die Empfindlichkeit gegen heissen Sauerstoff nicht genommen, wenn man es in Mengen von 0,3 % mit einer der folgenden Substanzen versetzt:

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

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

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

Anlagen.



Alterungsversuch des IHR die Versuche Nr. 2892, 2899,
2892, 2899, 2912, 2949 verwendeten Betriebsölen F 1596.

Analytische Daten: $V_{50} = 10,7$, $NZ = 0,09$, $VZ = 0,22$ Jods. = 61
 O_2 Test $140^\circ =$ in 70 H. + $20,9^\circ$ / O_2 Test $150^\circ =$ in 38 H. + $19,5^\circ$
 Das Öl wurde in 2 Versuchen 6 Std. 160° mit Sauerstoff ge-
 altert:

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

Alterungswerte von unbehandeltem Öl.

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

	Öl aus Betrieb RB	Öl aus Versuchslabor	Öl aus Versuchslabor
<u>1) Ölanalyse</u>			
Versuchsnummer	2763 P 451	2896/4	2969
Herstellung	normal RB	7 Std. 95°	11 Std. 95°
V ₅₀	8, -°E	8,4°	7,9°
Jedzahl	67	43	41
<u>2) Alterung 6 Std. 160°</u>			
Bindigkeit + V ₅₀	214 %	137 %	103 %
NE	22,8	14,7	9,3
VE	41,2	44,5	27,9
+ IK	1,58	0,78	0,45
Wasser abgeschieden	11,1 cm ³	12,8 cm ³	12,2 cm ³
Kondensat "	3,6 "	6,2 "	8,5 "

LARGE DOCUMENT

2 SECTIONS

6708A

Virtuose Inhibitoren zum Abhandeln von Öl 1996

Das Öl wurde in der Hitze mit dem Inhibitor vermischt, mit 1 % schnell getrocknet und bei etwa 40°

	2099/1	2099/2	2099/3	2099/2
Inhibitor	β -Naphthylamin	β -Naphthylamin	wie 1 + β -Thioamph- thol	Pentachlorin 1,0 M
Menge	1 %	1 %	0,3 % + 0,3 %	0,3 %
t	150°	200° (z)	150°	150°
HZ	0,11	0,12	0,13	0,07
VZ	0,22	0,15	0,56	0,10
Ca Test 150°	0,5	0,5	0,5	1
nach Lagerung Glas, Licht	Klar	Klar	trübe, viel Niederschlag trübe, viel Niederschlag	trübe, viel Niederschlag
O ₂ Test 150° gelagert 180 H. 0,3°	180 Min. 7,5°	180 Min. 7,5°	180 Min. 17,5°	180 Min. 5,0°
<u>Alternanz 6 Std. 160°</u>				
O ₂ aufgenommen	6,4 %	9,7 %	10,4 %	4,3 %
Kohlstoff	655 l	720 l	850 l	505 l
+ V ₃₀	7 %	5 %	2 %	6 %
HZ	0,5	0,3	0,5	0,3
VZ	0,8	1,-	2,3	2,8
+ HZ	0,05	0,04	0,05	0,04
H ₂ O	0,5 cm ³	0,2 cm ³	0,4 cm ³	0,6 cm ³
Öl	0,1	0,-	0,1	0,1

x) Inhibitor sublimiert stark !

Abstrich aus Abhandlungen CA 1596

Alter, vorerst 1, mit 1 % Tensid gebleicht und bei etwa 40° filtriert.

2899/2	2899/3	2892/2	2912/1	2912/4
<p>hthylamin 1 % 280° z)</p>	<p>wie 1 + 5-Thionaphthol 0,3 % + 0,5 % 150° 0,13 0,56 0,5</p>	<p>Phenylamin 0,3 % 150° 0,07 0,10 1</p>	<p>1,0 Naphthylendiamin 0,3 % 150° 0,08 0,34 1,5</p>	<p>Anthranolamin-2-hydroxylid 0,3 % 150° 0,15 0,38 3,5</p>
<p>klar 7,5°</p>	<p>trübe, viel Niedersatz 180 Min. 17,5°</p>	<p>trübe, viel Niedersatz 180 Min. 5,4°</p>	<p>klar 180 Min. 11,0°</p>	<p>wenig Niedersatz 63 Min. 19,5°</p>
<p>9,7 % 720 l 5 % 0,3 1,0 0,04 0,2 cm³ 0,1 "</p>	<p>10,4 % 850 l 2 % 0,5 2,5 0,05 0,4 cm³ 0,1 "</p>	<p>4,5 % 505 l 6 % 0,9 2,0 0,04 0,6 cm³ 0,1 "</p>	<p>4,3 % 520 l 7 % 0,4 1,1 0,02 0,2 cm³ 0,1 "</p>	<p>0,3 % 800 l 12 % 1,5 7,1 0,14 2,2 cm³ 0,7 "</p>

Stabilisierung eines Kessels durch Phenothiazin

Öl K 1711 hatte $V_{50} = 20,1^{\circ}$; es wurde mit 0,5 % Inhibitor versetzt. $IK = 0,13$, $VE = 0,24$ Gewissen = 0,20 % Da Test $EV 150^{\circ} = 1,5$.

	ohne Inhibitor	mit Inhibitor
VersuchsNr.	2835	2835
<u>1. Alterung 6 Std. 150°</u>		
O ₂ aufgenommen	17,2 %	-
Kohlendf.	2340 l	230 l
Kindigung + V ₅₀	139 %	7 %
IK	17,0	1,2
VE	39,4	3,2
+IK	2,14 → 2,04 = - 0,70	2,13 → 2,24 = + 0,21
Wasser abgeschieden	8,5 cm ³	0,2 cm ³
Ölkondensat "	2,2 "	0,4 "
<u>2. Thermische Stabilität 3 Std. 150°</u>		
V ₅₀ sank auf	65 %	37 %
Flucht. sank um	11°	20°

Beseitigung der Anscheidungen bei einem mit Phenthiazin
inhibierten, gelagerten Öl mittels $AlCl_3$

Das Öl F 1596 war mit 0,3 % Phenthiazin versetzt und mehrere Monate in der Glasflasche am Licht gelagert worden. Hierbei hatten sich dicke Gallerten gebildet. Zu ihrer Beseitigung wurde das unansehnliche Öl mit $AlCl_3$ behandelt.

	7015	
	1 1 % $AlCl_3$, 100°	2 4 % $AlCl_3$, 100°
$AlCl_3$ Zugabe	1 %	4 %
erhitzen	10 Std. 100°	10 Std. 100°
Destillat, Gewichtsverlust	0	0
Kontaktölbildung	4,8 %	20,6 %
Vak. Destillation: Destillat, Gewichtsverlust	0	0
Ölausbeute demnach	95,2 %	79,4 %
Farbe	schwarzbraun	hellbraun
V_{50}	11, -°	11,9°
Jodsahl	57	32
Ca Test BY 150°	1,5	1,5
nach 4 Wochen Lagerung	klar	klar
<u>Alterung 6 Std. 160° Sauerstoff</u>		
O_2 aufgenommen	6,9 %	5, - %
Ähllung	980 l	875 l
Enddickung + V_{50}	19 %	16 %
HZ	42	2,8
VZ	9	2,4
+ HK	0,26	0,07
Wasser abgeschieden	5,7 cm ³	3, - cm ³
Öl	0,6 "	0,2 "

Ergebnis von verschiedenen Mengen β -Thionaphthal zum Betriebs-
St. F 1596.

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

	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,3 %	0,5 %
Apparatur	Glas	Glas	Glas	eis. Anteklav	Glas
Vers. Nr.	2890/1	2890/2	2890/3	2892/4	2890/4
Geruch	gut	gut	gut	säuerlich	gut
HZ	-	-	0,11	0,09	0,13
VZ	-	-	0,29	0,28	0,40
Ca Test BV 150°	1	1	1,5	1	1,5
<u>O_2 Test 150°</u>					
sofort Febr.	36 N. +20,3°	33 N. +20,1°	100 N. +20,2	105 N. +20,--°	180 N. +19,1
nach 3 Min.	37 " +19,9°	48 " +20,1°	87 " +19,7	84 " +19,7°	60 " +19,8
" 7 "	41 " +20,2°	44 " +19,4°	60 " +19,9	170 " +17,9°	107 " +20,5
" 7 "	klar	klar	Spur Kondensat	klar	Spur Kondensat
<u>Alterung 6 Stg. 150°</u>				2 Werte	
Kohlent	1010 l	775 l	720 l	610 l	385 l
+ V ₅₀	39 %	14 %	12 %	10 %	9 %
HZ	4,7	1,7	1,4	1,5	1,5
VZ	22,6	9,7	4,6	4,8	7,7
+DK	0,19	0,17	0,13	0,09	0,23
Wasser abgeseh.	8,6 cm ³	5,3 cm ³	3,4 cm ³	2,2 cm ³	1,6 cm ³
Öl	1,2 "	0,9 "	0,3 "	0,3 "	0,-- "

Unwirksame Inhibitoren zum unbehandelten Öl 1596.

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

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

713

Kurze von Inhibitoren mit korrosivem Schwefel im Molöl.

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

0,5 % Inhibit.	HZ	VI	O ₂ Rest 150 °	O ₂ Rest 150 °
Diphenyl-thio-harnstoff	0,02	0,94	in 42 H. 19,6°	4
Phenyl-thio-semicarbazid	0,07	0,15	in 180 H. 18,3°	5
Thio-acet-anilid	0,04	0,25	in 62 H. 19,7°	5
Benzyl-hydrosulfid	0,04	0,77	in 51 H. 20,3°	5
Dibenzyl-disulfid	0,09	0,39	in 41 H. 20,-°	6
<i>N</i> -Thiobenzaldehyd	0,10	0,35	in 56 H. 19,5°	6
<i>S</i> -Thiobenzaldehyd	0,08	0,50	in 44 H. 19,5°	6
Mercapto-benz-thiasol	0,03	0,42	in 60 H. 19,7°	6