

30. Oktober 1940

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Cl./Pk.

~~000055~~

0486

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

Einschreibepflicht Hg.	
Eingang:	1. 11. 1940
Lfd. Nr.:	916
Beantw.:	/

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

Die Zugabe von Inhibitoren, wie Phenthiasin s.B., zum synthetischen Öl hat zwar zur Folge, dass die Empfindlichkeit dieser Öle gegen Sauerstoff weitgehend zurückgedrängt wird. Indes wurden 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 Phenthiasin = Thiodiphenylamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix} C_6H_4$, 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 Crackbensine, wenn sie wochenlang am Licht gestanden hatten, wahrscheinlich infolge Bildung von Oxydationsprodukten zurückgingen. Das mit dem Inhibitor versetzte Benzin wurde deshalb nur Hälfte 4, zur anderen 8 Wochen dem Licht ausgesetzt. Es bestand die Möglichkeit, dass die zugesetzten Substanzen wenn nicht als Ölstabilisatoren, so doch wenigstens als Raffinationsmittel zur Verhinderung dieser Gumbildung wirken würden.

Wie aus den Zahlen der Anlage 1 hervorgeht, scheint diese raffinierende Wirkung der Inhibitoren im Benzin tatsächlich bis zu einem gewissen Grade eingetreten zu sein:

mit Phenthiasin	61,9 % bzw. 53,9 %
" 8-Thionaphthol	56,5 % " 52,6 %
" 8-Naphthylamin	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 angestellt 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.

Von der Qualität der Öle betrifft, so erfahren Polhöhe, Stockpunkt, Conradson, Harasphalt und Cu Test keine, die VE eine geringfügige Verschlechterung.

Wie die Werte für den "O₂ Test 150°" erwarten lassen, erweisen sich Phenthiasin und 8-Thionaphthol in gleicher Weise wie bei nachbehandelten Ölen als hervorragende Inhibitoren gegen Sauerstoffeinwirkung. Bei der Alterung 6 Std. 160° geht, verglichen mit dem Zusatz-freien Öl

die Eindickung von	+ 1,37% auf	+ 7 bis 9 %
" "	14,7 "	1,1 "
" "	44,5 "	3,2 "
" + DE	0,78 "	0,12 "
das Oxyd. Wasser	12,8 "	1,7 cm ³ zurück!

~~011111~~

0488

Ein besonderer Vorteil liegt nun darin, dass bei dieser Verwendungsart des Phenthiazin 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 erschweren Bedingungen, erforderlich. Alle diese zusätzlichen Massnahmen fallen fort, wenn der Inhibitor dem Benzin zugesetzt wird. 8-Naphthylamin wirkt nicht als Oxydationsverhinderer. -

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

Die mit denselben Inhibitoren versetzten Benzine wurden direkt verarbeitet; die angewandten Zusatzmengen (0,3%) 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-Ölbildung, Analysenzahlen des anfallenden Öles wird nicht beobachtet. Auch hier entstehen mit Phenthiazin und 8-Thio-naphthol sehr alterungssteife Öle, während 8-Naphthylamin nur sehr schwach O₂-stabilisierend wirkt.

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

Weitere Inhibitoren werden ausprobiert.-

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

Heide Klav

Zugabe verschiedener Inhibitoren vor der Synthese, Lagerung.

Crackbenzin, bis 280° siedend, aus Kaltpressöl hergestellt,
wurde mit Inhibitoren versetzt, am Licht in Glasflasche
für Synthesen 1 - 3 vier Wochen
" " 4 - 6 acht "
gelagert, dann filtriert und mit 4 % $AlCl_3$ zu Schmieröl
polymerisiert.

				2896
	Phenthiazin	ß-Thionaphthol	ß-Naphthyl- amin	Vergleich ohne Inhib.
Zusatz z.Bz. Farbe	0,3 % hellgelb	1,2 % gelb	1,2 % tiefrot	- -
<u>1. Synthesen Nr. 1-3 nach 4 Wochen Lagerung</u>				
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	dünnflüssig	dünnflüssig	-
Rstdsöl	61,9 %	56,5 %	63,9 %	-
<u>2. Synthesen Nr. 4-6 nach 8 Wochen Lagerung</u>				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
Rstdsöl	53,9 %	52,6 %	50,4 %	57,7 %

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

Analyse und Alterung der erhaltenen Rückstände 2896/1-7

Öle waren völlig klar.

2896

	Phenthiazin	ß-Thionaphthol	ß-Naphthyl-amin	ohne Inhib.
<u>3. Analyse der Rettsöle</u>				
Versuchs-Nr.	1 + 4	2 + 5	3 + 6	7
η_{20}	0,854	0,851	0,849	0,848
V_{50}	8,8	8,3	8,1	8,4
VP Höhe	1,55	1,61	1,50	1,58
Flpkt.	244°	226°	219°	184°
Stoekpkt.	-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 %
Harzasphalt	2,72 %	2,15 %	4,09 %	2,07 %
Cu Test BV 150°	0,5	0,5	-	-
O ₂ Test 150°				
"nach 5 Monaten	137 M.+19,5	167 M.+19,9	60 M.+19,6	42 M.+19,9
" " 6 "	180 M.+ 9,1	180 M.+17,9	59 M.+19,3	26 M.+19,3
<u>4. Alterung 6 Std. 160°</u>				
O ₂ aufgenommen	ca.1,1 %	ca.0,7 %	ca.14,8 %	ca.14,2 %
+ V_{50}	9 %	7 %	94 %	137 %
HZ	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 abgeseh.	1,7 cm ³	1,5 cm ³	11,9 cm ³	12,8 cm ³
Öl "	0,2 "	0,2 "	3,3 "	6,2 "

~~000000~~

Zugabe 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 % AlCl_3 zu Schmieröl polymerisiert. Öle blieben auch nach 10 Wochen völlig klar.

2959

	Phenthiazin	8-Thionaphthol	8-Naphthyl-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°
Kontaktölbildg.	15,3 %	13,9 %	15,- %	14,4 %
Vak. Destill.	16,8 %	19,3 %	15,3 %	12,8 %
Rstdsöl	64,2 %	63,4 %	63,8 %	63,7 %
d ₂₀	0,850	0,851	0,850	0,848
V ₅₀	9,1	8,5	8,6	8,1
VPHöhe	1,74	1,73	1,72	1,73
Flpkt.	198°	185°	170°	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
On Test BV 150°	0,5	0,5	-	-
O ₂ Test 150°	180 N.+19,4	134 N.+19,6	30 N. +20,-	31 N.+20,-
Alterung 6 Std. 160°				
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
VZ	1,-	2,9	27,6	34,9
+ IK	0,06	0,10	0,48	0,60
Wasser abgesch.	3,6 cm ³	2,3 cm ³	7,5 cm ³	13,4 cm ³
Öl "	3,- "	3,3 "	8,3 "	5,6 "