

20. August 1940

~~100994~~

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 a u b

6495

Sekretariat Hg.	
Eingang:	21. 8. 1940
Lfd. Nr.:	717
Beantw.:	

Über die Herstellung eines geschwefelten, Sauerstoff-
stabilen Öles.

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 2000 bezweckte, durch Zugabe einer Lösung von Schwefel in CS_2 zum Flugöl und Erhitzen auf 40° die thermische Stabilität zu erhöhen; die beabsichtigte Verbesserung trat jedoch nicht ein.

Der Gedanke, in die hochmolekulare, ungesättigte Ölsubstanz, 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 Anarbeitung geeigneter Hilfsmassnahmen erreicht werden. Damit verliert die Schwefelung den Charakter eines einfachen, inhibierenden Zusatzes; vielmehr bedarf es verschiedener, die betriebliche Verarbeitung belastender Operationen, um zu einer 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 VZ, fauliger Geruch,

~~00000~~

das Auftreten von korrosivem (aktivem) Schwefel, von Trübungen beim Lagern. Der ursprüngliche Maßstab in der Bewertung dieser Eigenschaften musste erheblich verschärft werden.

Zur Beurteilung der erreichten Sauerstoffstabilität diene zunächst der O_2 Test 140° und 150° , später die von uns ausgearbeitete 6-stündige Alterung mit Sauerstoff bei zumeist $160^\circ C$.

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

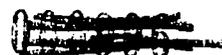
1. Elementarer Schwefel zum unbehandelten Öl.

Anlage 1 bis 3

In diesem Abschnitt gehören alle jene Versuche, bei denen das Öl 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 Kautschuks setzten wir dem Gemisch bekannte Vulkanisationsbeschleuniger zu, die von der I.G. unter der Sammelbezeichnung "Vulkanit" in den Handel gebracht werden, so die Marken D.H., FP, 576, 1000, Mercapto, CT, TR. Überwiegend verwandten wir den Typ H = Hexamthylentetramin $(CH_2)_6N_4$ oder Typ D = Diphenylguanidin $HN = O(NH \cdot C_6H_5)_2$.

Diese verschiedenen Beschleuniger, allein dem Öl zugesetzt, verändern N_2 , VZ und O_2 Test nicht (Versuch 2420).

Erhitzt man gemäß Anl. 1 ein Motorenrückstandsöl mit 0,1 % S und der gleichen Mengen $(CH_2)_6N_4$ $3\frac{1}{2}$ Std. auf 140° , so fällt ein in der thermischen Stabilität unverändertes, aber gegen Sauerstoff sehr widerstandsfähiges Öl an, das jedoch nach 1-jährigem Stehen unter starker Trübung in seiner O_2 -Festigkeit wieder nachlässt. (Nr. 2383). 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 Öl säuerlich.

Um diese Mängel abzustellen, haben wir die Menge des zugesetzten Schwefels vermindert oder aber das geschwefelte Öl in der verschiedensten Weise mittels Dampf oder inerten Gasen, eventuell im Vakuum, nachträglich während einer kurzen, durch die Temperatur bestimmten Zeit durchgeblasen. Bei dem Versuch der Anl. 1 geschah dies mit Stickstoff bei 180 - 200°. Durch diese Massnahme sank die VZ von 0,98 auf 0,15, allerdings litt auch der O₂ Test.

Wie sich die Verminderung der zugesetzten Schwefelmenge auf 0,05 % im Ablauf einer klaren Erhitzungsdauer auswirkt, ist aus Anl. 2 ersichtlich (Nr. 2678). Die Arbeitstemperatur betrug 160°. Man erkennt, wie die O₂-Stabilität zunächst steigt, nach 4 Std. ihr Optimum erreicht, um dann allmählich abzufallen. Aber gerade da, wo der O₂ Test auf gute Stabilität hinweist, hat das Öl einen schlechten Geruch, ist die VZ zu hoch und der Gehalt an korrosivem S untragbar hoch.

Noch kleinere Mengen - 12 bis 30 mg S/100 g - wirken nicht mehr stabilisierend (2686).

Steigert man die Temperatur einer solchen einfachen S Behandlung von 160 auf 200°, so wird zwar der CU Test und auch zunächst die VZ besser; jedoch bleiben O₂ Test und Geruch unzulänglich; die VZ sinkt bis zur etwa 6. bis 12. Std. ab, um dann praktisch konstant zu werden. (Vers. 2696).

Andererseits wirkt sich die Steigerung des S auf 0,2 % ausserordentlich stark auf den CU Test aus; selbst nach 48 Std. 160° beträgt er noch 5 (Nr. 2462). Die Durchführung des Cu Testes gestaltet sich wie folgt: Beim offenen Test wird das Öl in einem kleinen, unverschlossenen Glasgefäss zusammen mit einem blanken Kupferstreifen 24 Std. lang auf 120° bzw. 150° erhitzt. Die Verfärbung der Metalloberfläche von Rot über einen irisierenden Anflug bis zum tiefen Schwarz wird nach einer 6-teiligen Skala beurteilt.

6488

3 bezeichnet ein eben noch einwandfreies Öl. - Veranlasst durch den Benzolverband verschärften wir den Test durch die Massnahme, das Glasgefäss durch einen eingeschliffenen Stopfen zu verschliessen. Auf solche Weise wirken auch kleinste Mengen aktiven Schwefels färbend auf das Metallblech ein, da der freigewordene S in Form von H_2S oder organischen Verbindungen nicht entweichen kann.

Ein mit derart grossen Mengen S versetztes Öl muss unbedingt nachbehandelt werden. Dies geschah im Vers. 2450 der Anl. 3 mittels überhitztem Wasserdampf bei 40 mm Hg in einer kleinen, selbst gebauten Lurgiapparatur. Der Erfolg trat bei nur kurzzeitig mit S erhitzten Ölen ein. Hier sank die VZ beispielsweise von 1,94 auf 0,64. Jedoch blieb sie wohl infolge des unvollständigen Ablaufs der Schwefelung absolut gesehen hoch und auch der Cu Test entsprechend schlecht. Länger geschwefelte Proben gaben nach der Dämpfung zwar verbesserte VZ und Cu Tests, aber der O_2 Test war zu schlecht. Auch werden die mit 0,2 % S versetzten Öle beim Lagern trübe. (Nr. 2422).

Das sich ergebende Extrem aus dieser Arbeitsweise bestand darin, das Gemisch von Öl + S ^{direkt} in der Lurgi bei 160° mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln; der O_2 Test wies auf vorzügliche Stabilität hin (Nr. 2439, 2449), doch störte, wie zu erwarten, die hohe VZ von 0,5 - 0,7. Auch muss man in der Eisenapparatur unter der Einwirkung des feuchten H_2S mit Korrosionen rechnen. Diese Schädigung ist ganz besonders bei Verwendung von Nassdampf zu befürchten (Nr. 2442). Auffallenderweise nahmen alle Öle, die in eisernen Autoklav geschwefelt oder nachbehandelt wurden, einen besonders abtossenden Geruch an (Nr. 2697).-

An dieser Stelle seien kurz einige andere Formen der Nachbehandlung erwähnt, der wir das vorher geschwefelte Öl ohne eindeutigen Erfolg unterwarfen:

~~000000~~

- a) Bleichung mit Tonsil bei 50° vermag den Cu Test nicht zu verbessern (Nr. 2438). Als schwache Nachbehandlung ist das nachträgliche Erhitzen mit Tonsil auf 125° zu bezeichnen (Nr. 2448).
- b) Das abschliessende Erhitzen mit Metalloxyden, insbesondere MgO, hat ein wechselndes, unzuverlässiges Ergebnis; auch wird das Öl beim Lagern trübe (Nr. 2430, 2441).
- c) Sucht man ein geschwefeltes, dann Lurgi-behandeltes Öl durch Erhitzen mit Ferrum reductum auf 100° im Cu Test zu verbessern, so geht der O_2 Test erheblich zurück (Nr. 2436).
- d) Durch Umsetzung mit $Fe(OH)_3$ oder Luxmasse kann ein Öl weitgehend entschwefelt werden (Nr. 2410).

Lässt man während der Schwefelung oder vorher einen heissen Luftstrom auf das Öl einwirken, so ergibt sich überraschenderweise wohl ein stabiles Produkt. Aber die besonders hohe VZ von 1,6 macht eine starke Nachbehandlung notwendig, sodass hierdurch wiederum die erreichte Stabilität gefährdet wird (Nr. 2406).-

Während der Schwefelung bei 140° oder höher beobachtet man eine für den Betrieb lästige Abspaltung von H_2S , deren Menge mit dem zugesetzten Beschleuniger wechselt; am geringsten ist sie bei $(CH_2)_6N_4$. Hier wurden in 6 Std. 160° von 1300 mg S immerhin 232 mg abgespalten. In den ersten Stunden strebt die Menge einem Maximum zu, um dann stetig abzufallen (Nr. 2407, 2411).-

Schwefel als solcher kann nicht als Inhibitor angesprochen werden, setzt man ihn einem heissen Öl unmittelbar vor dem O_2 Test zu, so bleibt die Erwärmungskurve zunächst unverändert z.B. O_2 Test $140^{\circ} = 55$ Min. + $20,1^{\circ}$. Kühlt man jedoch dieses Öl nach S-Zugabe ab und heizt unter dem nötigen Zeitaufwand zum Test auf, so wird die inhibierende Wirkung

des umgesetzten S sichtbar: O_2 Test $140^\circ = 179$ Min. + $20,1^\circ$.
Abschliessend kann festgestellt werden, dass bei unbe-
handelten Ölen offenbar aktiver Schwefel und O_2 -Stabilität
in enger Wechselwirkung zueinander stehen. Ein einwandfreies
Öl kann deswegen grundsätzlich nicht erreicht werden.

2. Elementarer Schwefel zum Granosilöl.

Anlage 4 - 5

Der nächste Schritt bestand darin, als Ausgangsmaterial ein Öl zu verwenden, das durch Behandlung mit Granosil bei Temperaturen über 200° schon eine gewisse, wenn auch nicht lagerfeste Stabilisierung erfahren hatte. Diese Stabilisierung äusserte sich in einer vorübergehenden Verbesserung des O_2 Testes und einem Absinken der Jodzahl von etwa 90 auf 45. Bei den hier aufgeführten, in die Zeit von Juni 38 bis Januar 39 fallenden Schwefelungsversuchen wurde das Granosil in frischem oder gebrauchtem Zustand verwandt.

Zur Bewertung des erreichten Effektes diene im allgemeinen der O_2 Test 140° . Ein MaBstab, dessen Bedeutung nach dem heutigen Stand unserer Erkenntnisse nicht überschätzt werden darf. Nur der in diesem Abschnitt erwähnte wichtige Versuch 2493 wurde nachträglich durch den Alterungstest 160° ausgewertet; d.h. 150 g Öl werden 6 Std. lang durch Einwirkung von 15 l O_2/h bei konstant 160° gealtert und eingehend auf Eindickung, NZ, VZ, Dielektrizitätskonstante und abgeschiedenes Oxydationswasser untersucht.-

Durch S-Einbau wird die thermische Stabilität des Granosilöles nicht gehoben (Nr. 2302). Erhitzt man ein Granosilöl mit oder ohne Zwischenfiltration, also ohne oder in Gegenwart von Bleicherde mit 0,1 bis 0,2 % S auf etwa 150° und destilliert im Vakuum, so wird zwar der O_2 Test 140°

~~001000~~

sehr kräftig verbessert (= in 180 Min. + 5°C), aber der Cu Test = 6 weist auf die Gegenwart von korrosivem Schwefel hin (Nr. 2383/6).

Ähnlich wie im 1. Abschnitt beschrieben, ist die lästige H S-Abspaltung am stärksten in der 2. und 3. Std. der Erhitzung. Dann geht sie stark zurück. Aber selbst nach 40 Std. 140° ist dieser Zersetzungsvorgang nicht abgeschlossen (Nr. 2409).

Öle mit 0,2 % S werden beim längeren Lagern trübe. Wird die Schwefelung mit 0,1 % S in Gegenwart von Granosil bei 140° 8 Std. lang ausgedehnt, so geht die Sauerstoffbeständigkeit des Öles wieder zurück.

Beim Einsatz grösserer Mengen von S = 0,2 % machen hohe VZ und Cu Test eine heisse Nachbehandlung nach der Schwefelung notwendig, wodurch wiederum die Stabilität in Gefahr gebracht wird. Wie sich die analytischen Werte mit der Dauer der Erhitzung bei 0,2 % S ändern, geht aus Vers.Nr. 2496, Anlage 4, hervor.-

Die weiteren Versuche erfolgten in der Richtung, mit kleinen Schwefelmengen, bis zu wenigen Milligrammen je 100 g Öl zu arbeiten. Erwähnt sei der Versuch 2497: erhitzt man ein Öl mit 5 % Granosil 7 Std. lang bei 235° und schwefelt 3 Std. lang bei 140° ohne Filtration mit nur 4 mg S je 100 g Öl, so erhält man nach vorausgegangener Vak. Destillation ein stabiles Öl vom O₂ Test 180 Min. + 7°C und Cu Test 150° = 2,5. Indes ist dieses Produkt nicht lagerfest.-

Als weitere Massnahmen wurden angewandt:

- a) Schwefelung während der bei 180° erfolgenden Lurgidestillation mit Wasserdampf
- b) Verwendung eines Zwischenproduktes, das durch trockene Erhitzung eines Gemisches von Granosil und Schwefel gewonnen wurde (Nr. 2478)
- c) kurze Luftbehandlung vor der S-Einwirkung
- d) Schwefelung mit einem Hilfsöl, das entsteht, wenn man gebrauchtes Granosil mit elementarem S und normalen Betriebsöl erhitzt und dann von dem Kuchen abfiltriert.

- e) Schwefelung mit dem unter d) anfallenden Filterkuchen,
an dem noch gewisse Mengen S haltiges Öl haften.

Gerade der Weg e) gab einen guten Erfolg. Ein so gemäss
Anlage 5 hergestelltes Öl erwies sich nach 1/2-jähriger
Lagerung am Licht noch als hoch sauerstoff stabil (Vers. 2493)
Es waren also etwa 12 mg S/100 g Öl durchaus hinreichend.
Zur Bewertung diente die von uns ausgearbeitete, exakte
Alterungsmethode bei konstant 160°C.

Die bei den Versuchen anfallenden Vak. Destillate
können, wenn erforderlich, durch 1-stündiges Erhitzen mit
Kupferpulver und Luxmasse auf 190°C vollständig entschwefelt
werden (Nr. 2509).

3. Elementarer Schwefel zum AlCl₃-nachbehandelten Öl

Anlage 6 - 8

Dieser Berichtsabschnitt umfasst alle jene Ver-
suche, bei denen neben elem. Schwefel gleichzeitig oder ge-
sondert AlCl₃ zur Veredelung der Öleigenschaften ange-
wandt wurde.

Im Rahmen dieser Massnahmen ist ein erfolgreicher
Weg gefunden worden, sodass das Problem der Schwefelung als
gelöst angesehen werden kann.

Wir verfolgten 3 Richtungen:

- a) Schwefeln eines vorher mit AlCl₃ nachbehandelten Öles,
- b) gleichzeitiges Erwärmen mit AlCl₃ und S, Abtrennen des
AlCl₃ und längeres Erhitzen auf ca. 260°C.
- c) gleichzeitiges Erhitzen mit AlCl₃ und S in einer Tem-
peraturstufe.

a) AlCl₃ nachbehandeltes Öl schwefeln: Setzt man nur kleine
Schwefelmengen - 20, 10 oder nur 5 mg/S/100 g Öl - einem
nachbehandelten Destillat zu, erhitzt unter Entnahme von
Stundenproben auf 160°C und bläst nachträglich zur Verbesse-

~~000000~~

zung von VZ, Cu Test und Geruch im Vakuum heiss durch,
so erhält man die Zahlen 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 Steigerung der Sauerstofffestigkeit, gemessen
an unserer Alterungsmethode, herbeigeführt:

Alterung 6 Std. mit 15 l O₂/h 160°

	Ausgangsöl 5°E	2 Monate gelagert 2825, geschwefelt
Eindickung V ₅₀	109 %	4 %
VZ	48,1	3,2
+ DK	1,05	0,04
H ₂ O gebildet	9,6 cm ³	0,8 cm ³

Ein noch weiteres Senken der S-Menge, trotz günstiger Wirkung auf die analytischen Daten, gefährdet die Lagerfestigkeit. Schon deshalb kann der hier beschrittene Weg nicht als gute Lösung des Problems angesehen werden, weil das an sich notwendige Durchblasen im Betriebe nicht chemisch kontrolliert und damit nicht genau eingesteuert werden kann. Die gleichen Vorbehalte gelten für die sonst günstigen Versuche der Anlage 7. - Es wurde deshalb versucht, ohne nachfolgende Operationen durch starke Erhitzung auf 260° unter Einsatz grösserer S-Mengen, 0,05 %, sofort zu einem niedrigen Cu Test und einer qualitätsgerechten VZ zu gelangen. Nach 6 std. Erhitzen war der Cu Test 150° = 2,5 und die VZ = 0,15; auch blieb das Öl nach 4 monatlicher Lagerung O₂ stabil. Indes bewies der säuerliche Geruch, dass auch auf diesem vereinfachten Weg ein einwandfreies Öl nicht zu erhalten ist (Nr. 2862, 2864, 2875). -

Bedeutend für die Überlegungen des nachfolgenden Abschnitts b) ist der Versuch 2911: Hier wurde ein nachbehandeltes Öl mit 0,1% S 3 Std. bei 170° gerührt, alsdann ohne weiteren Zusatz 4 Std. auf 265° erhitzt; es fiel nach der Eileichung ein Produkt mit folgenden Daten an:

NZ	=	0,02
VZ	=	0,09
O ₂ Test 150°	=	in 180 Min. + 5,8°C
Cu Test 150°	=	3,5
Geruch	=	schlecht

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 S, Abtrennen des AlCl₃ und längeres Erhitzen auf ca. 260°C.

Dieser, alle Beobachtungen zusammenfassende Weg kann als eine gute, praktisch gangbare Lösung bezeichnet werden. Parallelversuche mit 0,2 und 0,1 % S sind auf Anlage 8 zusammengestellt. Man rührt ein unbehandeltes Öl mit 0,75 % AlCl₃ + 0,1 bis 0,2 % S 3 Std. bei 170°, filtriert, entchlort in der gewohnten Weise, erhitzt das Öl ohne weiteren Zusatz 4 Std. auf 260° und destilliert im Vakuum, um die Ausgangsviscosität wieder zu erreichen. Wie ersichtlich, sind alle analytischen Daten, einschliesslich Alterungstest, vorzüglich, die Crackverluste durch AlCl₃ gering = 2,9 bis 3,8 %. Die bisher so dargestellten Öle haben bei der Lagerung ihre hohe Alterungsfestigkeit behalten und blieben ganz klar. Offenbar hat die Gegenwart des Schwefels auf die Crackwirkung des AlCl₃ passivierend gewirkt.

c) Gleichzeitiges Erhitzen mit AlCl₃ und S in einer Temperaturstufe.

Wir tragen hier einige Sonderbeobachtungen zusammen: Das Schwefeln bei Temperaturen unter 100° bedingt eine ausserordentlich

30424

hohe VZ; s.H.

bei 0,3 % S + 3 % AlCl₃ 5 Std. 50°C VZ = 3,3 (Nr. 2369/7)

bei 0,1 % S + 1 % AlCl₃ 5 Std. 80°C VZ = 1,6 (Nr. 2383/8)

Selbst grosse Zusätze von Schwefel - 2 % S 1 Std. 140° -
vermögen die thermische Stabilität nicht zu verbessern; bei
140° war der einsetzende H₂S-Strom derart heftig, dass die
Temperatur gesenkt werden musste (Nr. 2369/4). -

Auch folgende Möglichkeit wurde probiert, das Öl in Gegen-
wart eines Beschleunigers bei etwa 160° zu schwefeln und
dem Gemisch ohne Zwischenfiltration AlCl₃ zuzusetzen. Ein
Stabilisierungseffekt trat nicht ein. Es hatte der Beschleu-
niger - Diphénylguanidin bzw. Hexamethylentetramin - das
AlCl₃ teilweise versetzt (Nr. 2469, 2472).

Zusammenfassung.

Das Problem, synthetisches Öl durch Behandlung
mit elementarem Schwefel Sauerstoff-fest zu machen, kann
nicht durch einfache Zugabe des Schwefels zum Öl gelöst
werden, ohne andere analytische Daten des Öles zu schädigen.
Vielmehr muss man in geeigneter Weise die Schwefelung mit
der stabilisierenden Wirkung der AlCl₃-Nachbehandlung kom-
binieren. Man erhitzt das Öl in einer Temperaturstufe mit
AlCl₃ und 0,1 - 0,2 % S 3 Std. auf 170°, filtriert, ent-
chlort, erhitzt dann ohne weiteren Zusatz in einer zweiten
Temperaturstufe 4 Std. auf 260° und destilliert im Vakuum.
Durch die Kombination dieser Massnahmen erhält man ein aus-
serordentlich O₂-stabiles, lagerfestes Öl mit einwandfreien
analytischen Daten. Von Vorteil ist die Verwendung einfacher
technischer Hilfsstoffe wie elementarer Schwefel und AlCl₃,
ein Nachteil, das Auftreten von im Betriebe lästigen H₂S.

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

werden, dass der wirkungsvollste S-haltige Inhibitor, das Phenthiazin = Thiodiphenylamin, in der Herstellung teuer ist und hierbei auch viel H_2S abspaltet. Um Abscheidungen des unzersetzten Stoffes zu vermeiden, muss das inhibierte Öl kalt filtriert werden. Auch dann noch scheiden sich beim längeren Lagern Gallerten ab, deren Bekämpfung besondere Gegenmassnahmen notwendig machen. Es handelt sich also in beiden Formen der Schwefelung um immerhin umständliche, den Betrieb belastende Vorgänge, die nur für Spezialöle mit Spitzeneigenschaften in Erwägung gezogen werden können.



Anlagen.



Kurzes Erhitzen mit 0,1 % Schwefel.

Nr. 2383 v. Juli 38.

1.) Herstellung.

5 l eines S⁰-Motorenöles wurden mit 0,1 % Schwefel + 0,1 % Hexamethylentetramin = (CH₂)₆N₄ 3/2 Std. lang bis zur beginnenden H₂S-Abspaltung bei 140° gerührt. Da nach dem Erkalten eine starke Trübung auftrat, wurde das Öl bei Zimmertemperatur mit 1 % fensil geteilt. Gewichtsverlust keiner. Nach 1-jährigen Stehen war das Öl wieder stark trübe geworden.

2.) Analyse vor und nach Lagerung.

V ₅₀	= 8,2
VPHSh	= 1,94
Flukt.	= 255°
Harzasphalt	= 2,5 %
Ransbotten	= 0,11 %
Jodzahl	= 105
therm. Stabilit. 3 Std. 330°	V ₅₀ = 56 % Flukt. = 128°
CU Test NV 150°	= 6
nach 1 Jahr Stehen	= 6
NZ	= 0,02
nach 1 Jahr Stehen	= 0,10
VZ	= 0,98
nach 1 Jahr Stehen	= 1,37
O ₂ Test 140°	= 180 Min. 8,8°
nach 1 Jahr Stehen	= 130 Min. 20,2°
O ₂ Test <u>gealt. Öl</u>	=
NZ	= 0,12
VZ	= 1,17

~~U. 1. 1934~~

3.) Nachbehandlung.

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

VZ sank von 0,98 auf 0,15

O₂ fest 140° = in 200 Min. 18,8°

" gealtertes Öl NZ = 0,44 VZ = 1,44

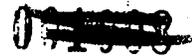
Indiantest 50 Std. 172°

V₅₀ = + 36 %

VZ = + 4,6

Kammbotten = + 0,47

Harzasphalt = + 17,1 % gegen + 27,7 %
für ungeschwefeltes Öl.



Langes Erhitzen mit 0,05 % Schwefel.

Ein Motoren-Restsöl 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	HS	VS	O ₂ Test 140°	Ind. Feit	CU Test 24 h 150°
2	H ₂ S	gold	0,03	0,60	in 155 N.19,8	Min. 90	6
4	"	"	0,03	0,43	" 182 N.17,1	130	6
6	"	"	0,03	0,29	" 180 N.20,1	110	6
8	"	"	0,03	0,25	" 106 N.20,-	<10	6
12	"	"	0,03	0,16	" 157 N.20,-	60	6
15	"	goldgelb	0,03	0,16	" 83 N.20,-	10	6
18	"	"	0,03	0,16	" 105 N.20,5	50	6
24	schwach	gelbbraun	0,03	0,22	" 86 N.20,-	20	6
36	geruch- los	"	0,03	0,25	" 72 N.20,5	20	4
48	"	braun	0,03	0,21	" 65 N.19,5	20	4

Wenn der O₂ Test verbessert erscheint, dann liegt VS 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 1/2,
3, 6, 12 Std. entnommene Proben wurden jeweils in einer
Lurgiapparatur 30 Min. lang bei 180° und 40 mm Hg mit
überhitztem Wasserdampf durchgeblasen.

L bedeutet "Lurgibehandlung"

	1/2 Std.		3 Std.		6 Std.		12 Std.	
	vor L	nach L	vor L	nach L	vor L	nach L	vor L	nach L
NZ	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03
VZ	1,94	0,64	0,57	0,46	0,48	0,38	0,50	0,44
Kupfer- schwär- zung 120°	stark, blät- tert ab	stark	stark	braun	mässig	braun	mässig	matt- braun
O ₂ fest } 140°	-	180°	-	in 160°	-	in 86°	-	in 100°
		12,6°		19,7°		19,9°		19,5°
Ind. Zeit	-	150°	-	80°	-	10°	-	10°

Alle Öle wurden beim Lagern trübe.

Versuch 2454: Die gleiche Reihe, bei 140° durchgeführt, ergibt
nach 12 Std. einen besseren O₂ fest, aber höhere VZ (0,70) und sch
schlechteren CU fest (5).

Langes Erhitzen eines Granosilöles mit 0,2 % Schwefel.

1.) Granosilbehandlung: Ein 8° Restöl wurde mit 2 % ge-
brauchtem Granosil 7 Std. auf 235° erhitzt, filtriert und
im Vakuum bis zur Erreichung der Ausgangsviscosität ab-
destilliert. Ausbeute 86 %.

2.) Schwefeln: Nach Zugabe von 0,2 % S wurde das Öl während
48 Std. unter N₂ Schutz bei 160° gerührt.

Proben nach	Farbe des Öles	HZ	VZ	O ₂ Test 140°		Ca Test 24 h 150
				I. Zeit	2496	
2 Std.	gelb	0,02	2,34	in 180 N. 4,5°	> 180 N.	4,5
4 "	tiefgelb	0,02	1,19	" 180 N. 9,5°	> 180 N.	4,5
8 "	hellbraun	0,03	0,70	" 180 N. 11,6°	> 180 N.	4
15 "	braun	0,03	0,51	" 180 N. 12,-°	150 N.	—
24 "	rotbraun	0,04	0,58	" 180 N. 11,1°	170 N.	5
48 "	tiefrotbr. Fluorescenz	0,06	0,46	" 180 N. 13,6°	140 N.	5

Die Öle bleiben lagerfest.

Erst Granosilbehandlung, dann mit öligen Granosil
schwefeln, dann Vakuumdestillation.

Vers. Nr. 2493 v. November 38

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

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

- a) 190 mg Schwefel je 100 g Öl bzw.
- b) 570 " " " "

1 Std. auf 140° und filtriert bei 80° weitgehend ab. Rstd. für 3.)

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

	2493	
	1 wenig Schwefel	2 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. S je 100 g Öl berechnet	4 mg	12 mg
erhitzen	2 Std. 150°	2 Std. 150°
<u>4.) Vak. Destillation bis 230° Fl.</u>		
Destillat	14,6 %	12,7 %
Rstdöl Ausbeute	85,1 %	87,- %
" V ₅₀	6,6	6,5
" NZ	0,01	0,02
" VZ	0,09	0,14
" Cu Test BV 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. 160°</u>		
O ₂ aufgenommen	8,9 %	11,1 %
Eindickung + V ₅₀	19,- %	8,- %
NZ / VZ	3,5 / 11,0	1,2 / 3,5
+ DK	0,23	0,04
Wasser / Öl	3,5 / 1,2 cm ³	0,9 / 0,4 cm ³

6513

~~001010~~

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

Nachbehandeltes 5°-Destillat F 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. - Ausgangsöl F 613 hatte O₂ Test 140° = in 136 M. + 20,5° G. - 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 Öl mg S	20 mg	20 mg	10 mg	5 mg
" mg Diphenyl- guanidin	10 mg	-	5 mg	2,5 mg
1. 1 Stunde 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.				
VZ	0,94	0,37	0,22	0,28
Cu Test 150° BV	6	6	4	4
O ₂ Test 140°	180 M. + 10,8°	180 M. + 9,2°	140 M. + 19,9°	180 M. + 9,6°
Geruch	H ₂ S	gut	gut	gut
2. 7 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.				
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. + 6,0°	180 M. + 9,9°	180 M. + 10,0°
Geruch	H ₂ S schwach	gut	gut	gut
3. 10 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.				
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. + 19,8°	180 M. + 3,6°	180 M. + 15,1°
Geruch	säuerlich	gut	gut	gut
4. 24 Std. 160° schwefeln, 20 Min. 150° durchblasen.				
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

~~9-12-22~~
1514

Schwefeln eines nachbehandelten Destillates mit
anschliessendem Durchblasen.

In 2 Parallelversuchen wurde ein AlO_3 -behandeltes 5° -
Destillat mit 0,02 % bzw. 0,01 % S längere Zeit bei 160°
gerührt, dann 20 Min. im Vakuum bei 150° mit H_2 durchge-
blasen. Lagerung im 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 S		-	
<u>Fertiges, verblasenes Öl</u>				
NZ	0,-		0,-	
VZ	0,10		0,17	
Geruch	wie Mineralöl		besser als 1	
Cu Test BV 150°	4,5		3	
O_2 Test 150° nach 4 Monaten	Glas	Kanister	Glas	Kanister
	$120^\circ 5.2^\circ$	$120^\circ 5.2^\circ$	$150^\circ 2.2^\circ$	$150^\circ 2.2^\circ$
<u>Alterung nach 7 Monat $6 Std. 160^\circ$</u>				
Kühlluft	657 l	500 l	750 l	785 l
Eindickung V_{50}	+ 8 %	+ 4 %	+ 14 %	+ 6 %
NZ	0,4	0,4	1,8	1,8
VZ	4,6	2,6	6,3	10,5
DK	2,22-2,29	2,22-2,28	2,19-2,40	2,23-2,40
+ DK	0,07	0,06	0,21	0,17
H_2O gebildet	1,5 cm ³	1,1 cm ³	2,9 cm ³	1,4 cm ³

Erhitzen von unbehandeltem Restöl mit $AlCl_3$ und

Schwefel in zwei Stufen.

6515

Das unbehandelte Restöl 1596 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 3 derartige Versuche. Glasapparatur.

	0,2 % S	0,1 % S	0,1 % S
Versuchs Nr.	2895	2885	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.) Entchlören 2 % Feosil + 1 % ZnO 2 Std. 170°			
Öl erhalten	98,7 %	98,7 %	97,7 %
3.) Erhitzen 4 Std. 260°			
ab $H_2S/100$ g Öl	-	7 mg	-
4.) Vakuum Destillation			
Restöl Ausbeute	96,2 %	97,1 %	96,4 %
" 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	2	1,5
O_2 Test 150°	180 N. + 5,1°	180 N. + 19,5°	180 N. + 8,--°
Geruch	gut	gut	gut
Alterung 150 g 15 l O_2/h 6 Std. 160°			
Kühlluft	585 l	1050 l	1027 l
Eindickung V_{50}	+ 4 %	+ 3 %	+ 10 %
NZ	0,5	1,5	1,6
VZ	1,5	5,8	7,4
DK	2,15 → 2,17 = +0,02	2,22 → 2,25 = + 0,03	2,28 → 2,42 = +0,14
H_2O gebildet	0,6 cm ³	0,5 cm ³	3,5 cm ³