

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

| | |
|------------------|------------|
| Sekretariat Iig. | |
| Eingang: | 21.12.1939 |
| Lfd. Nr.: | 2674 |
| Beantw.: | |

Erhöhung der Lagerfestigkeit von nachbehandelten
Ölen durch Zugabe von β -Naphthylamin.

Bekanntlich geht die Sauerstoffbeständigkeit unserer Öle, die mit Al Cl 3 in der Hitze nachbehandelt wurden, mehr oder weniger schnell zurück, wenn sie in Glasflaschen am Tageslicht Wochen oder Monate lang gelagert werden.

Andererseits wiesen wir in unseren früheren Berichten auf die stabilisierende Wirkung des β -Naphthylamins hin.

Im nachfolgenden Bericht wird das Verhalten eines solchen nachbehandelten Öles auf eine besonders lange Zeit hin - fünfviertel Jahre - verfolgt. Gleichzeitig wird der Einfluss diskutiert, den eine Zugabe von Luft bei der Nachbehandlung auf die Eigenschaften des Öles ausübt.

I. Nachbehandlung eines Öles mit und ohne Luftzugabe.

Laut Anlage 1 wurde bereits Anfang Juli 1938 ein in der technischen Apparatur des Hauptlaboratoriums hergestelltes Rückstandsöl V50 - 8° auf zweierlei Weise stabilisiert:

- 1) durch Erhitzen mit 2 % Al Cl₃ 4 Std. 180° bezw.
- 2) 3 % Al Cl₃ 4 Std. 180° unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l Luft je kg und Std.

Wie die Zahlen der Anl.1 beweisen, stimmen überraschenderweise die Analysenwerte der beiden Öle, so z.B. die NZ, VZ, Ramsbottom und thermischen Werte weitgehend überein. Diese Feststellung ist sehr bemerkenswert. Sie zeigt, dass nicht jede Einwirkung von Sauerstoff grundsätzlich die Alterung des Öles zur Folge haben muss. Ist Al Cl 3

zugegen und fehlen die Metalle, so werden offenbar die schädlichen Produkte, die durch die Reaktion des Sauerstoffes in Öl entstehen, zerstört bzw. an ihrer Bildung gehindert.

II. Lagerung der beiden Öle.

Gemäss Anlage 2 bleibt die gute Alterungsbeständigkeit, bewertet nach dem üblichen "O₂ Test 140°", bei längerer Lagerung in Glasflaschen am Licht nicht bestehen. Bis Januar 1939, also innerhalb eines halben Jahres, war der Rückgang der beiden Öle erheblich. Vgl. auch Kurvenblätter Anl. 3 und 4. Das mit Luft behandelte Öl erwies sich hierbei als etwas empfindlicher. Während dieser Zeit stieg übrigens die Verseifungszahl bei 2383/4 (ohne Luft) auf 0,15
bei 2383/3 (mit Luft) auf 0,20.

III. Verhalten der mit Inhibitor versetzten Öle.

Um die so zurückgegangenen Lagerproben wieder alterungsfest zu machen, wurden am 21. Januar 39 je 0,3% β -Naphthylamin zugesetzt. In der Tat stieg der O₂ Test 140° nunmehr wieder auf einen guten Wert an. Während der weiteren Lagerung bis zum Herbst 39 gingen gewisse Veränderungen der Öle vor sich, die als eine langsam verlaufende Reinigung der Ölsubstanz aufgefasst werden müssen. Aus der tiefroten, dann violettgefärbten Flüssigkeit schieden sich allmählich wachsende Kristallaggregate an der Glaswandung ab; auf dem Boden sammelte sich ein feiner, grauer Schlamm. Gleichzeitig wurde der O₂ Test 140° immer besser:

| | | |
|----------------|------------------|------------------|
| Öl ohne Luft : | 27. Januar 1939 | 180 Min. = 14,6° |
| | 1. April 1939 | 180 " + 9,9° |
| | 1. November 1939 | 180 " + 4,4° |

Angesichts der kleinen Restmengen wurden am 1. November die beiden Ölproben vereinigt. Ihre gemeinsame Untersuchung ist aus Anlage 5 ersichtlich. Sie zeigt, dass die unansehnliche violette Färbung des Öles durch Bleichen in der Hitze zu braunrot verbessert werden kann, ohne dass die hohe Stabilität des Öles darunter leidet.

Cl/Pk.

~~001011~~

Zusammenfassung.

Al Cl3 nachbehandelte Öle können, wenn sie bei der Lagerung zurückgegangen sind, durch β -Naphthylamin wieder stabilisiert werden. Es entstehen Öle mit hoher Lagerfestigkeit. Ausscheidungen weisen auf Reinigungsvorgänge hin. Gemäss H. Meyer, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen S 455 wird das obige Amin zur Trennung von Aldehyden und Ketonen benutzt.



Anlagen.

Anlage 1

AlCl₃ - Nachbehandlung für sich oder in Gegenwart von Luft.

Ausgangsmaterial bildete ein unbehandeltes, in der techn. Anlage des Hauptlaboratoriums hergestelltes Rückstandsöl, $V_{50} = 8^{\circ}$.
"Grenztemperatur" = 113° d.h. mit O_2 gealtert, stieg die Temperatur ab 113° in 3 Stunden um $20^{\circ}C$. / O_2 Test $140^{\circ} = 31$ Min. + $20^{\circ}C$.
Nachbehandlung erfolgte mit oder ohne gleichzeitige Luftzugabe 4 Std. bei 180° . Versuche aus Anfang Juli 1938.

| | 2583/4 AlCl ₃ | 2583/3 AlCl ₃ + Luft |
|---------------------------------|--|--|
| <u>Nachbehandlung</u> | | |
| AlCl ₃ | 2 % | 3 % |
| Luft | - | 1 Ltr. Luft/h u. 100g Öl |
| Rühren | 4 Std. 180° | 4 Std. 180° |
| <u>Vak. Destillation</u> | | |
| Destillat bis $220^{\circ}Fl.$ | 15,8 % | 13,8 % |
| Rstdsöl 220° | 77,8 % | 73,3 % |
| <u>Analyse</u> | | |
| d 20 | 0,856 | 0,854 |
| V_{50} | 7,8 | 9,1 |
| V Polhöhe | 1,9 | 2,0 |
| Flpkt. | 225 | 230 |
| NZ | 0,01 | 0,01 |
| VZ | 0,04 | 0,08 |
| Jodzahl | 14 | 22 |
| Ramsbottom | 0,14 | 0,18 |
| Grenztemperatur | $143^{\circ}C$ | $143^{\circ}C$ |
| 3 Std. 15 Ltr. O_2/h | | |
| 140° konstant | NZ = 0,10 / VZ = 0,70 | NZ = 0,12 / VZ = 0,83 |
| Therm. Stabilität 330° | $V_{50} = 86\%$ Flpkt. fällt 38° | $V_{50} = 79\%$ Flpkt. fällt 50° |
| Kupfer Test $120^{\circ}C$ | 0 | 0 |

Anlage 2Veränderung des O₂ Testes 140° beim Lagern. Zugabe eines Inhibitors.

Methode: 150 g Öl werden auf 140° erhitzt und mit 15 l O₂/h gealtert. Beobachtet wird der Ablauf der Temperaturerhöhung etwa bis 160°C.-

Die Ölproben wurden am Tageslicht, in Glasflaschen, gelagert.

| Öl 2383/4 AlCl ₃ | | | Öl 2383/3 AlCl ₃ + Luft | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| Datum | O ₂ Test | Ind. Z. | Datum | O ₂ Test | Ind. Z. |
| - | - | - | 10. Juli 38 | 180 M.+ 2,7° NZ =0,09 VZ =0,70 | > 180 M. |
| 16. Juli 38 | 180 M.+ 8,9° NZ =0,10 VZ =0,73 | > 180 M. | 16. Juli 38 | 180 M.+ 6,6° NZ =0,42 VZ =1,10 | > 180 M. |
| 20. Jan. 39 | 164 M.+ 19,9 | 110 M. | 20. Jan. 39 | 112 M.+ 20,1° | 60 M. |

Die beiden zurückgegangenen Öle wurden am 21. Januar 1939 mit 0,3 % -Naphthylamin versetzt und weiter gelagert.

| | | | | | |
|-------------|---------------|----------|-------------|---------------|----------|
| 27. Jan. 39 | 180 M.+ 14,6° | - | 26. Jan. 39 | 180 M.+ 16,6° | > 180 M. |
| 1. Apr. 39 | 180 M.+ 9,9° | > 180 M. | 1. Apr. 39 | 180 M.+ 14,7° | > 180 M. |

Die Untersuchung der vereinigten Öle am 1. November 1939 ergab noch bessere Werte. (vgl. Anl. 5).

6521

~~0-1000~~

2383/4

16. Juli 38

20. Jan. 39

27. Jan. 39

1. Apr. 39

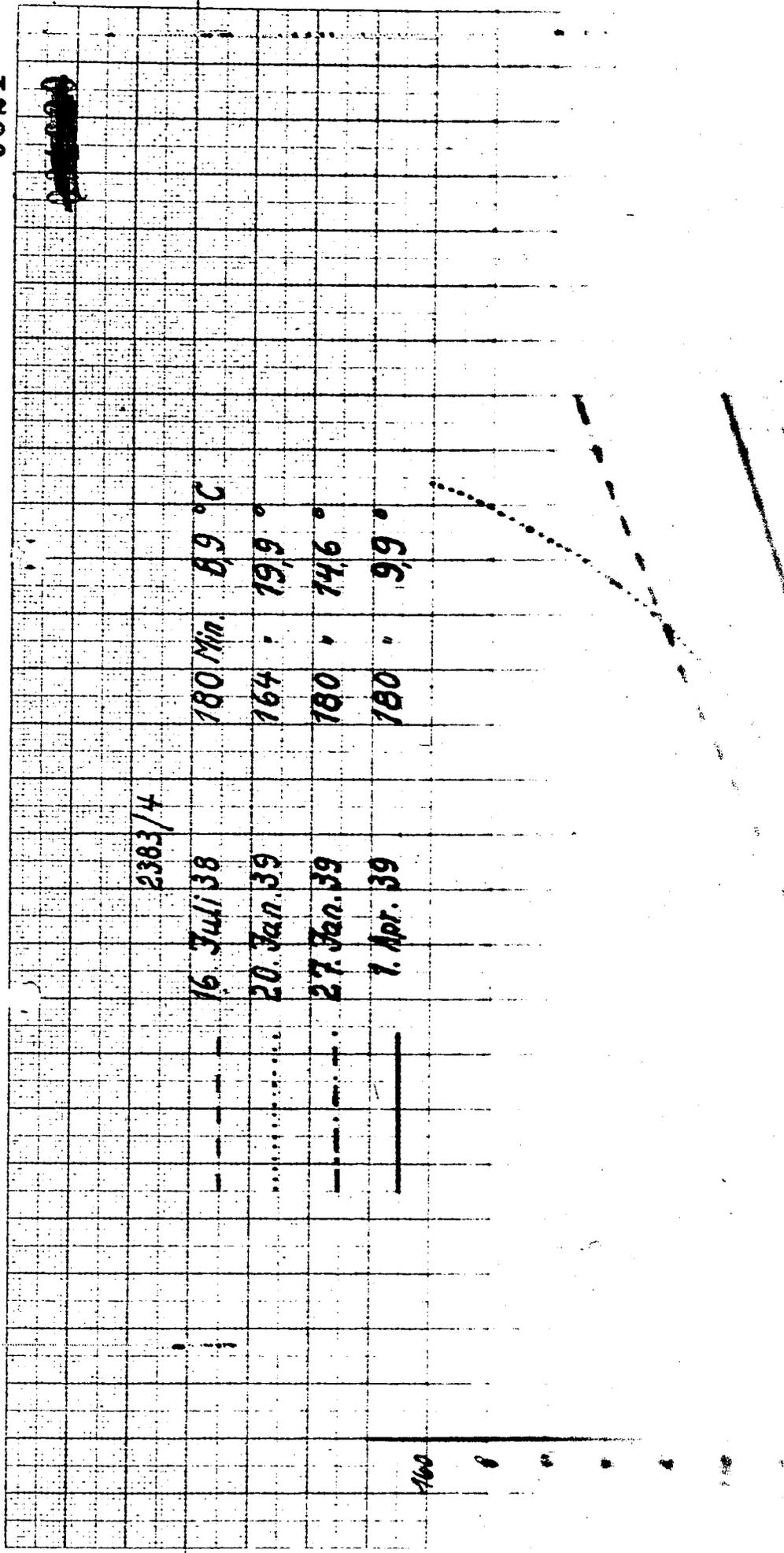
180 Min. 8,9 °C

164 " 19,9 "

180 " 14,6 "

180 " 9,9 "

100

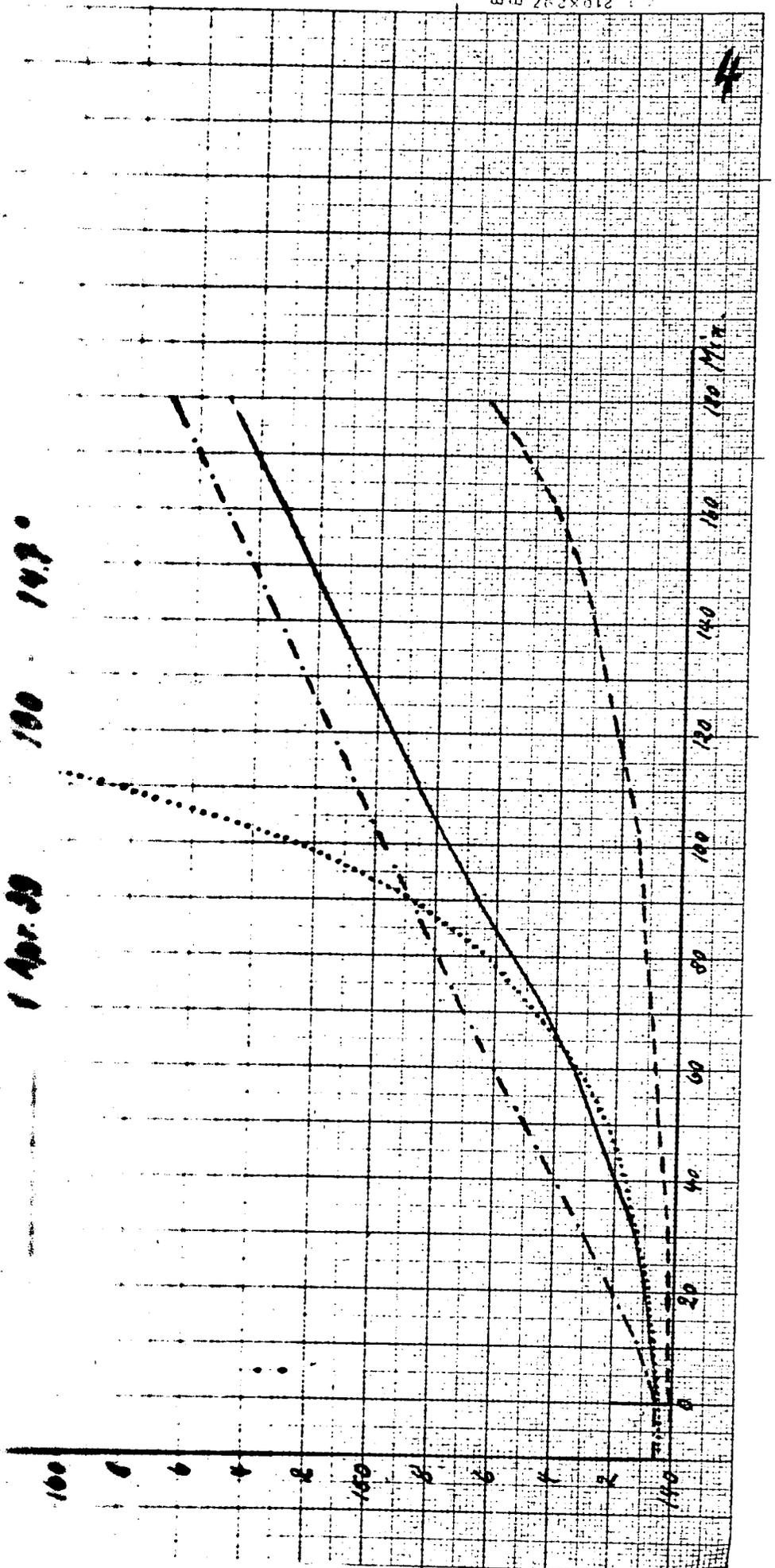


2211

1947

1947

| | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|
| 20 Jan 47 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 28 Jan 47 | 112 | 100 | 100 | 100 |
| 26 Jan 47 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1 Apr 47 | 100 | 100 | 100 | 100 |



Filtrieren und Bleichen der 5/4 Jahr gelagerten Öle.

Angesichts der zur Verfügung stehenden kleinen Restmengen wurden die beiden Öle am 1. November 1939 vereinigt und alsdann wie folgt verarbeitet:

| | 2842 | | | |
|--------------------------|----------------------------|-----------------|--|---|
| | 1 nicht filtrieren | 2 filtrieren | 3 bei 100° bleichen | 4 bei 180° bleichen |
| Öleinsatz | 150 g | 350 g | 350 g | 350 g |
| Behandlung | Keine. Bodensatz war dabei | filtrieren | mit 10% Ton- sil 10 Min. bei 100° bleichen. | mit 10% Ton- sil 10 Min. bei 180° bleichen. |
| Farbe des Öles | violettrot | violettrot | braunrot gute Farbe | braunrot gute Farbe |
| O ₂ Test 140° | 1. Nov. 180 M.+ 3,9° | 180 M.+ 3,5° | 180 M.+ 3,3° | 180 M.+ 3,6° |
| " Ind. Zeit | > 180 M. | > 180 M. | 180 M. | 180 M. |