

0795

Über die Stabilisierung von synth. Ölen durch Zugabe von Inhibitoren vor der Synthese.

Über unsere Versuche, Öle durch Zugabe von Inhibitoren zum Crackbenzin vor der Synthese unempfindlich gegen heißen Sauerstoff zu machen, berichteten wir zuletzt zusammenfassend am 3. Januar 1941. Nach dem damaligen Stand unserer experimentellen Erfahrungen erwiesen sich nur folgende Substanzen als wirksame Stabilisatoren:

- 1) Phenthiazin = Thiodiphenylamin
- 2)  $\beta$  - Thionaphthol
- 3)  $\beta$  - Naphthylamin bei Zusatz von 1 %
- 4) Anthrachinonyl-2-hydrosulfid ( schwächer )

Die in Gegenwart dieser Körper durchgeführten Polymerisationen ergaben auch in ihren sonstigen Eigenschaften einwandfreie Schmiermittel, die einer 6 stündigen Alterung mit reinem Sauerstoff bei 160° ohne wesentliche Veränderung ihrer Analysenwerte standhielten.

Wir haben in den letzten Jahren unser Interesse auf die Anwendung des Phenthiazins konzentriert, daneben jedoch die Frage bearbeitet, ob

- 1) noch andere aliphatische oder aromatische Körper gefunden werden können, die sich als Inhibitoren eignen.
- 2) an Stelle des Phenthiazins mit gleich guter Wirkung seine Bildungskomponenten Schwefel und Diphenylamin dem Benzin zugesetzt werden können.

Die Ergebnisse unserer, auf diesen beiden Gebieten durchgeführten neuen Versuche sollen nachstehend erörtert werden.

1) Untersuchung zahlreicher Inhibitoren auf ihre Eignung. (Anlage 1 und 2)

Der Zusatz der verschiedenen Substanzen vor der Ölsynthese betrug 0,3 - 0,5 % je 100 Crackbenzin.

In den Versuchen der Anlage 1 wurde die nach der Polymerisation anfallende obere Schicht ohne Einschaltung einer zusätzlichen Massnahme in üblicher Weise entchlort und destilliert.

Von den untersuchten 50 Körpern verschiedenster Konstitution und Zusammensetzung erwiesen sich nur 3 als wirksam:

- 1) Phenthiazin
- 2)  $\beta$ -Thionaphthol
- 3) Anthrachinonyl - 2 SH

Ein bisher unbekannter, neuartiger Inhibitor mit guter stabilisierender Wirkung konnte also nicht gefunden werden. Unter diesen Umständen schien es uns Erfolg versprechend, die erhaltene obere Schicht nach Zusatz von 1 % frischem  $AlCl_3$  2 Std. auf 200° zu erhitzen, ehe sie entchlort wurde, und so die Inhibitorwirkung mit der  $AlCl_3$  - Nachbehandlung zu kombinieren. Wir haben diese Arbeitsweise mehrfach in unseren Berichten gestreift.

Wie Anlage 2 zeigt, kommen bei dieser Form der Anwendung zu den obigen bekannten Substanzen 4 weitere wirksame hinzu:

- 1) Trithioformaldehyd
- 2)  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol
- 3)  $\alpha$ -Naphthochinon
- 4) Thionalid

Ein interessanter Körper ist das unter 1) aufgeführte Trithioformaldehyd; es stellt nach seiner Konstitution einen Sechsering dar, in dem S und  $\text{CH}_2$  abwechseln. Thionalid ist bekannt als Fällungsmittel für Schwermetallsalze.

2) Zugabe von Phenthiazin in Form seiner Bildungskomponenten.  
(Anlage 3 bis 7)

Über die Versuche, an Stelle des gesondert hergestellten Phenthiazins zur Vereinfachung seiner Bildungskomponenten Schwefel und Diphenylamin dem Ausgangsbenzin zuzusetzen, berichteten wir zuletzt am 23. April 1943. Setzten wir die Mengen zu, die 0,5 % Phenthiazin entsprechen und erhitzen die erhaltene obere Schicht zusätzlich 1 Std. auf  $180^\circ$ , um die Bildung des Inhibitors zu fördern, so konnte zwar eine erhebliche Verbesserung der  $\text{O}_2$ -Stabilität, aber doch nicht die hervorragende Wirkung des Phenthiazins erreicht werden. Der Vergleich der Alterungswerte  $160^\circ$  ergab:

	$\text{S} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ob. Schicht 1 Std. $180^\circ$	Phenthiazin rein
$\text{O}_2$ verbraucht	3,2 %	0 %
+ V50	16 %	3 %
VZ	9,9	1,3

Wir sind noch einmal dem Einfluß dieser nachträglichen Erhitzung genauer nachgegangen. Es wurde im äquimolekularen Verhältnis soviel Schwefel und Diphenylamin dem Crackbenzin zugesetzt, als 0,3 % bzw. 0,5 % Phenthiazin entsprechen, und die erhaltene obere Schicht verschieden lange auf  $180^\circ$  oder  $260^\circ$  erhitzt. Wir erhielten hierbei:

Anlage 3 + 4: Auf Basis 0,5 % Inhibitor werden durch Erhitzen 1 - 2 Std. auf  $180^\circ$  (Anl. 3) bzw. 2 Std. auf  $260^\circ$  (Anl. 4) tatsächlich die vorzüglichen Alterungswerte des reinen Phenthiazins erreicht. Ein längeres Erhitzen auf  $260^\circ$  indes wirkt sich ungünstig aus, obschon eine Menge von 0,5 % Inhibitor als recht hoch bezeichnet werden muß.

Anlage 5 + 6: Geht man von der Basis 0,3 % Inhibitor aus, so ist gemäß Anl. 5 auch eine 8 stündige Erhitzung auf  $180^\circ$  nicht geeignet, den unzulänglichen Grad der Stabilisierung zu verbessern. Die Eindickung bleibt bei + 30 %, die VZ bei 20. - Erhitzt man dagegen stärker, auf  $260^\circ$ , so erreicht die Alterungsfestigkeit nach 1 Std. zwar den Spitzenwert des Phenthiazins, fällt aber nach 6 und 8 Std. stark ab.

Demgegenüber leidet die Stabilität der mit 0,5 oder 0,3 % Phenthiazin inhibierten obere Schicht absolut keinen Schaden, wenn sie lt. Anl. 7 in der Form der oberen Schicht 8 Std. auf  $180^\circ - 260^\circ$  erhitzt werden.

Zusammenfassung.

Die Gruppe der wirksamen Inhibitoren, die als Zusatz zum Crackbenzin vor der Synthese in Frage kommen, wurde um folgende Körper erweitert: Trithioformaldehyd,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthochinon, Thionolid. Sie stabilisieren das Öl jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die obere Schicht noch einmal mit  $AlCl_3$  nachbehandelt wird.

Der Zusatz von Schwefel und Diphenylamin anstelle von Phenthiazin ergibt wohl alterungsgefeste Öle, indes ist die Stabilität des mit fertigem Phenthiazin inhibierten Öles auf Grund seines Verhaltens bei längerer Erhitzung auf  $200^\circ$  als überlegen zu bezeichnen. Eine Veranlassung, die Bildungskomponenten direkt zu verwenden, liegt unsso weniger vor, als die gesonderte Herstellung des Phenthiazins keine technischen Schwierigkeiten mehr bereitet.

*Ram  
Clav*

Anlagen

Normale Verarbeitung der oberen Schicht.

1.) Erfolgreiche Inhibitoren.

Zusatz von Crackbenzin vor der Ölsynthese.

Inhibitor	Zusatz	Vers.Nr.	Alterung O <sub>2</sub> 160°		
			+ V <sub>50</sub>	VZ	H <sub>2</sub> O
	%		%		cm <sup>3</sup>
Phentiazin roh 1)	0,5	3455/8	3	0,88	0,3
" "	0,5	3455/19 I	3	0,95	0,05
" "	0,3	3012/1	2	1,2	0,7
β - Thionaphthol	0,5	3455/51 I	5	2,1	0,4
" "	0,3	3012/2	6	3,-	1,4
Anthrachinonyl -2 SH 1)	0,3	3012/4	13	9,6	3,8

2.) Unzulängliche Inhibitoren

α - Nitroso-β-Naphthol 2)	0,3	3012/6	15	8,-	3,9
Trithioformaldehyd 3)	0,5	3455/11 I	26	11,8	4,9
"	0,5	3455/52 I	31	16,7	4,7
α - Thiokresol	0,3	3012/5	32	11,6	5,7
α - Thiobenzaldehyd	0,5	3455/31	44	23,1	7,1
Dibenzylsulfid	0,5	3455/16 I	50	36,2	7,5
Thio-diglykoll	0,5	3455/50	53	27,4	6,4
Thio-benzaldehyd	0,5	3455/38	55	25,6	7,2
Diphenylsulfid	0,3	3012/10	58	30,6	11,9
Dimethylthiophen	0,5	3455/45	60	27,3	7,4
Thiosinamin reinst 4)	0,5	3455/37	63	33,-	6,3
Thionaphthen	0,5	3455/34	90	42,2	7,5
Diphenylamin	0,3	3012/9	93	29,9	13,1
Na-thiosulfat	0,5	3455/20 I	104	40,5	9,8
Phenol	0,5	3455/1	111	37,6	7,4
Dibenzylsulfid	0,5	3455/48	116	50,-	11,6
Phenyl-thiosemicarbazid	0,5	3455/30 I	120	41,1	8,8
Diphenylen-oxyd	0,5	3455/28 I	124	41,4	8,9
Phenyl-α-Naphthylamin	0,5	3455/29 I	132	33,6	8,1

Inhibitor	Zusatz %	Vers.Nr.	Alterung O <sub>2</sub> 160°		
			+ V <sub>50</sub> %	VZ	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>
2-Amidothiazol	0,5	3455/44	141	39,4	8,6
" "	0,3	3012/7	94	17,9	9,9
α-Amino-benzaldehyd	0,5	3455/22 I	143	39,7	9,5
Acetonitril	0,5	3455/25 I	146	55,9	10,9
Di- <i>o</i> -tolyl-thioharnstoff	0,5	3455/40	148	47,8	9,3
" " "	0,3	3012/3	107	36,7	12,0
Kaliumcyanid	0,5	3455/57 I	132	26,9	9,1
1-Phenylthio-semicarbazid	0,5	3455/49	148	46,-	10,6
Rhodanammonium	0,5	3455/21 I	150	46,5	11,5
Phenyl-thioharnstoff	0,5	3455/47	149	45,2	10,-
sym. Diphenylharnstoff	0,5	3455/33	191	46,2	7,7
Di- <i>o</i> -tolylthioharnstoff	0,5	3455/39	151	45,3	8,8
Diphenyl-thioharnstoff	0,5	3455/6	152	61,3	14,3
Thio-acetanilid	0,5	3455/46	153	62,5	11,6
Benzonitril	0,5	3455/26 I	153	46,8	8,4
Diphenyl-thiocarbazid	0,5	3455/42	154	57,4	12,5
Naphthonitril	0,5	3455/32	158	44,1	8,1
Thionalid	0,5	3455/36 I	161	51,1	9,1
2-Thiohydantoin	0,5	3455/35	165	52,3	9,3
Naphthylen-diamin	0,5	3455/15 I	167	42,3	8,-
α-Naphthochinon	0,5	3455/12 I	168	59,9	9,2
Hydrochinon	0,5	3455/3	168	47,1	10,4
Carbazol	5) 0,5	3455/23 I	187	65,2	10,3
Pyrogallol	0,5	3455/2	188	48,6	11,4
Benzylamin	0,5	3455/23 I	208	49,7	9,8
β-Amino-anthrachinon	0,5	3455/24 I	207	60,-	9,8
Naphthochinon	0,5	3455/53 I	214	58,3	9,5
Anilin	0,5	3455/4	216	64,-	11,8
Thiobenzamid	0,5	3455/7	218	55,3	12,5
Merkapto-benzthiazol	0,5	3455/41	236	64,5	12,5
" " "	6) 0,3	3012/8	81	30,9	11,4
Pyridin	0,5	3455/5	285?	47,3	10,4

Anmerkungen.

1) Öl frei von korrosivem S.

2) Vorher: Conradson=0,64% VZ=1,7

3) " " =0,04% " =0,02

4) Vorher: Conradson 0,79% VZ=3,6

5) Öl durch Tonsil nicht aufzuhellen

6) Stockpunkt= - 23° C.

Zusatz von 1  $AlCl_3$  zur oberen Schicht und Erhitzen auf  $200^\circ$

1.) Erfolgreiche Inhibitoren.

Inhibitor	Zusatz	Vers.Nr.	Alterung $0_2$ $160^\circ$		
			+V 50	VZ <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O
	%		%		
Trithio-formaldehyd	0,5	3455/11 II	0	0,28	0,05
$\beta$ -Thionaphthol	0,5	3455/9	2	0,44	0,-
Anthrachinonyl-2 SH	0,5	3455/14	0	0,63	0,3
$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol	0,5	3455/13	3	0,66	0,15
$\alpha$ -Naphthochinon	0,5	3455/12 II	4	0,84	0,-
Thionalid 1)	0,5	3455/36 II	0	0,96	0,-

2.) Unzulängliche Inhibitoren.

Carbazol 2)	0,5	3455/23 II	2	1	0,-
Dibenzylsulfid	0,5	3455/16 II	12	11,2	1,2
Phenyl-Thiosemicarbazid	0,5	3455/30 II	45	23,3	3,5
Na-thiosulfat	0,5	3455/20 II	45	15,6	5,6
Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin	0,5	3455/29 II	51	16,2	3,5
$\beta$ -Naphthylamin	0,5	3455/10	63	30,3	4,-
Diphenylen-oxyd	0,5	3455/28 II	66	30,8	5,6
$\alpha$ -Amino-benzaldehyd	0,5	3455/22 II	67	34,-	4,7
Kaliumcyanid	0,5	3455/57 II	68	28,7	3,8
Phenol	0,5	3455/55 II	69	41,5	6,4
Naphthylendiamin	0,5	3455/15 II	75	36,2	5,8
$\beta$ -Amino-Anthrachinon	0,5	3455/24 II	89	33,1	4,9
Rhodanammonium	0,5	3455/56 II	92	45,2	8,8
Benzonitril	0,5	3455/26 II	104	63,9	5,9
Acetonitril	0,5	3455/25 II	204	59,4	9,6

1) vorher: Conradson=0,21 %

2) vorher: VZ=0,59 ; Conradson = 0,50

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,5 % Phenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht, verschieden lange auf 180° C.

Dem Crackbenzin 3477 wurden 0,17 % S und 0,43 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugefügt. Die nach Polymerisation mit 4 % AlCl<sub>3</sub> in 8 Std. 95° erhaltene obere Schicht wurde in 6 Teile geteilt und vor der Entchlorung verschieden lange auf 180° C erhitzt, alsdann bis zum n-Öl destilliert.

3530

	direkt entchloren	1 Std. 180°	2 Std. 180°	4 Std. 180°	6 Std. 180°	8 Std. 180°
<u>1) das erhaltene n-Öl ergab:</u>						
Ausbeute	57,4 %	55,9 %	55,9 %	56,- %	56,3 %	55,9 %
V <sub>50</sub>	12,2°	11,7°	12,1°	11,9°	11,5°	12,-°
VZ	0,23	0,13	0,20	0,14	0,16	0,42
Conradson	0,03 %	0,06 %	0,06 %	0,05 %	0,06 %	0,05
<u>2) Alterung des n-Öles 6 Std. 0<sub>2</sub> 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.	3,3 %	0 %	0,1 %	1,9 %	0,9	0,7 %
+ V <sub>50</sub>	13 %	3 %	2 %	10 %	7 %	6 %
VZ	14,2	1,7	1,7	3,9	2,-	3,1
H <sub>2</sub> O	3,3 cm <sup>3</sup>	0,4 cm <sup>3</sup>	0,5 cm <sup>3</sup>	2,-	0,7 cm <sup>3</sup>	1,2
Conradson	0,33 %	0,08 %	0,10 %	0,20 %	0,15 %	0,16

Zugabe von  $S + (C_8H_5)_2NH$  entsprechend 0,5 % penthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf  $260^\circ C$ .

Dem Crackbenzin N 212 wurden 0,17 % S und 0,43 %  $(C_8H_5)_2NH$  zugefügt. Die nach Polymerisation mit 4 %  $AlCl_3$  in 8 Std.  $95^\circ$  erhaltene obere Schicht wurde in 6 Teile geteilt und vor der Entchlorung verschieden lange auf  $260^\circ$  erhitzt, alsdann bis zum n-1 destilliert.

3589

ob. Schicht	direkt entchloren	1 Std. $260^\circ$	2 Std. $260^\circ$	4 Std. $260^\circ$	6 Std. $260^\circ$	8 Std. $260^\circ$
<u>1) das erhaltene n-1 ergab:</u>						
Ausbeute	50,6	52,3	50,6	52,1	53,-	53,6
V50	14,3 <sup>0</sup>	13,1 <sup>0</sup>	12,3 <sup>0</sup>	13,2 <sup>0</sup>	13,5 <sup>0</sup>	13,8 <sup>0</sup>
VZ	0,09	0,05	0,05	0,07	0,11	0,07
Conradson	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06
<u>2) Alterung des n-1es 6 Std. <math>160^\circ</math></u>						
$O_2$ verbr. + V 50.	1,3	2,4	0,-	0,-	4,9	2,3
VZ	7,6	8,5	2	0	20	25
$H_2O$	1,8 $cm^3$	1,9 $cm^3$	0,89	0,45	15,1	11,2
Conradson	0,21	0,18	0,- $cm^3$	8,9 $cm^3$	2,9 $cm^3$	4,6 $cm^3$
			0,08	0,06	0,30	0,42

6803

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,3 % Phenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf 180° C.

In dem Crackbenzin 3477 wurden 0,12 % S und 0,26 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugefügt. Aufarbeitung sonst wie Anlage 5.

3531

ob.Schicht	direkt entchloren	1 Std. 180°	2 Std. 180°	4 Std. 180°	6 Std. 180°	8 Std. 180°
<u>1) das erhaltene n-Öl ergab:</u>						
Ausbeute	53,4 %	54,2 %	54,2 %	54,4 %	53,5 %	57,5 %
V50	10,3°	10,-°	10,4°	9,2°	10,5°	9,5°
VZ	0,12	0,23	0,42	0,22	0,27	0,19
Conradson	0,05 %	0,04 %	0,05 %	0,06 %	0,05 %	0,03 %
<u>2) Alterung des n-Öles 6 Std. O<sub>2</sub> 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.	8,- %	6,2 %	6,2 %	6,9 %	8,2 %	8,3 %
+ V 50	30 %	33 %	18 %	34 %	27 %	28 %
VZ	20,4%	21,1%	12,8 %	14,4	17,2	18,1
H <sub>2</sub> O	5,-cm <sup>3</sup>	4,7 cm <sup>3</sup>	4,3 cm <sup>3</sup>	3,-cm <sup>3</sup>	4,5 cm <sup>3</sup>	4,8 cm <sup>3</sup>
Conradson	0,56 %	0,55 %	0,45 %	0,33 %	0,46 %	0,61 %

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,3 % Phenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf 260° C.

Dem Crackbenzin F 212 wurden 0,12 % S und 0,26 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugesetzt. Aufarbeitung sonst wie Anlage 3.

3590						
ob. Schicht	direkt entchloren	1 Std. 260°	2 Std. 260°	4 Std. 260°	6 Std. 260°	8 Std. 260°
<u>1) das erhaltene n-Öl ergab:</u>						
Ausbeute	53,1 %	51,3 %	51,8 %	47,8 %	46,6 %	49,2 %
V 50	15,-°	13,2°	14,2°	11,5°	11,1°	11,9°
VZ	0,08	0,35	0,20	0,22	0,23	0,32
Conradson	0,05	0,05	0,05	0,07	0,08	0,05
<u>2) Alterung des n-Öles 6 Std. 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.	0,-	0,- %	0,- %	0,2 %	3,4 %	10,7 %
+ V 50	1 %	2 %	2 %	4 %	26 %	59 %
VZ	1,3	0,67	2,7	0,89	12,-	17,6
H <sub>2</sub> O	0,1 cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	2,7 cm <sup>3</sup>	7,- cm <sup>3</sup>
Conradson	0,09 %	0,07 %	0,07 %	0,09 %	0,36 %	0,58 %

6805

Zugabe von 0,5 bzw. 0,3 % Phenthiazin als Rohschmelze zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht 8 Std. auf verschiedene Temperaturen.

Dem Crackbenzin F 212 wurden 0,5 bzw. 0,3 % rohes Phenthiazin zugesetzt. Die nach Polymerisation in 8 Std. 95° erhaltene obere Schicht wurde in 4 Teile geteilt und vor der Entchlorung 8 Std. lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt, alsdann bis zum n-Öl destilliert.

3600, 3609

obere Schicht	direkt entchloren	8 Std. 180°	8 Std. 220°	8 Std. 260°
<u>1) Zugabe von 0,5 % rohem Phenthiazin</u>				
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°				
O <sub>2</sub> verbr.	0 %	0 %	0 %	0 %
+ V 50	3 %	1 %	6 %	3 %
VZ	3,2	1,-	1,1	1,1
H <sub>2</sub> O	0 cm <sup>3</sup>	0,1 cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>
Conradson V/n	0,18/0,23	0,09/0,15	0,12/0,27	0,09/0,19
<u>2) Zugabe von 0,3 % rohem Phenthiazin</u>				
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°				
O <sub>2</sub> verbr.	0 %	0 %	0 %	0 %
+ V 50	4 %	0 %	0 %	8 %
VZ	0,67	0,30	0,28	0,51
H <sub>2</sub> O	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>
Conradson V/n	0,06/0,07	0,12/0,16	0,14/0,18	0,20/0,20