

3453 — 30/5.07 — 4

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

## Reifnung Benzin mit $ZnCl_2$

Vorbehandlung des Benzins 31o2, Fraktion von 6o ° an.

N-Z : 0,22, V-Z : 0,77, D<sub>20</sub> : 0,702, OH : 23, Olefine : 65 %, CO : 5, mittels Zinkchlorid (technisches Produkt).

Durch die Arbeiten von A. Lachmann (Centralbl. 1932, 771. 1605, 1934, 4047) ist bekannt geworden, dass man Benzin mittels Zinkchlorid raffinieren kann. Hierbei wird ausschließlich in der Dampfphase gearbeitet, in dem man Benzindampf durch konzentrierte, kochende Zinkchloridlösung hindurch leitet. Es sollte nun festgestellt werden, ob es nicht möglich ist, in der flüssigen Phase zu arbeiten und gegebenenfalls mit welchem Ersatz.

### 1.) Versuche im Eggerthrohr.

Zur Orientierung wurden zunächst einige Vorversuche in Eggerthrohren durchgeführt, wobei hauptsächlich die wirksamste Konzentration der wässrigen Zinkchloridlösung ermittelt wurde. Wird das obige Benzin mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten  $ZnCl_2$ -Lösung - 80 %  $ZnCl_2$  + 20 %  $H_2O$  - geschüttelt, so tritt bereits nach 10 - 20 Minuten die Bildung einer dickflüssigen, dunkelbraun gefärbten Schicht auf, die sich zwischen der unteren  $ZnCl_2$ - und der oberen Benzinschicht einstellt. Diese Reaktion ist nach ca. 1/2 Stunde beendet und die Zwischenschicht wird auch durch längeres Schütteln nicht mehr vermehrt.

Wird die Konzentration der wässrigen Zinkchloridlösung schwächer als 80 % genommen, so tritt bereits bei einer 75 %igen Lösung keine Ausbildung der Zwischenschicht mehr auf, wie lange man auch schütteln mag; wird dagegen das drüberstehende <sup>Benzin</sup> abgetrennt und mit 80 %iger Lösung weiter geschüttelt, so tritt wieder die Zwischenschicht nach kurzer Zeit auf. Wird die untere  $ZnCl_2$ -Lösung im Eggerthrohr mit Wasser verdünnt und erneut geschüttelt, so verschwindet die Zwischenschicht wieder völlig. Es liegt also lediglich an der Konzentration der  $ZnCl_2$ -Lösung, ob sich die Zwischenschicht bil-

det oder nicht, wobei zur Ausbildung der Zwischenschicht unbedingt eine Konzentration von mindestens 80 % erforderlich ist. Schließlich wurde das Lösungswasser ganz fortgelassen und das Benzin mit festem  $ZnCl_2$  geschüttelt. Das  $ZnCl_2$  überzog sich dabei nach kurzer Zeit mit einer braunen, öligen Schicht und nach längerem Schütteln verwandelte sich das  $ZnCl_2$ -Salz in eine braune schmierige Masse, die an den Wandungen des Eggerthrohres festhaftete.

2.) Versuche mit Rindkolben unter Rühren.

	<u>mit 80%iger <math>ZnCl_2</math>-Lösung</u>				<u>mit festem <math>ZnCl_2</math></u>		
	I	II	III	IV	V	VI	IV
Benzin 3lo2	1000 gr	500 gr	500 gr	500 gr	300 gr	300 gr	300 gr
$ZnCl_2$	500 "	530 $ZnCl_2$ - schicht von	475 $ZnCl_2$ - schicht von	445 $ZnCl_2$ - schicht von	30 "	15 "	8 " +)
Wasser	125 "	I -	II -	III -	-	-	-
Temperatur	20/22°	20/22°	20/22°	20/22°	20/22°	20/22°	20/22°
Rühdauer	2 Std.	2 Std.	2 Std.	2 Std.	1 1/2 Std.	1 1/2 Std.	1 1/2 Std.
Benzinschicht oben	930 gr	450 gr	455 gr	465 gr	275 gr	270 gr	265 gr
Zwischenschicht	126 gr	61 gr	50 gr	52 gr	50 gr	37 gr	70 gr
$ZnCl_2$ -schicht unten	570 gr	475 gr	445 gr	410 gr	-	-	-
OH-Zahl	0,92	-	-	2,15	1,0	1,0	2,15
N-Z.	0,04						+ )dazu
V-Z.	0,06						37 gr
D <sub>20</sub>	0,716						Zwischen-
Olefingehalt	63 %						schicht von VI.
					65 %		

Bei den Versuchen I - IV wurde die  $ZnCl_2$ -Lösung 4 mal hintereinander verwendet ohne die jedesmaligen Verluste zu ersetzen; es sollte damit festgestellt werden, wie groß die Mindestmengen an  $ZnCl_2$ -Lösung sein müssen und wie oft man sie ohne Auffrischung verwenden kann, ohne dass die OH-Zahl des Benzins ungünstig beeinflusst wird. Nach 4-maliger Wiederholung konnte dabei keine

Verschlechterung festgestellt werden.

Bei den Versuchen wurde lediglich bei Zimmertemperatur (20/22°C) 2 Stunden lang gerührt, es genügt jedoch die Hälfte der Zeit zur völligen Beendigung der Reaktion.

Das gereinigte Benzin wurde nach der Abtrennung von der Zwischenschicht zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und schließlich mit Chlorkalzium getrocknet.

Wie die Versuche V - VII zeigen, kann man das Lösen des Zinkchlorids in Wasser umgehen; überraschender Weise erhält man mit dem festen  $ZnCl_2$ -Salz ebenfalls eine ausgezeichnete Reinigung, wobei das ganze Verfahren denkbar einfach wird. Dabei genügen 5 %  $ZnCl_2$  und eine Rührdauer von 1 Stunde bei Zimmertemperatur (20/22° C), wobei sich die "Zwischenschicht" als dickflüssiges, dunkelbraunes Öl am Boden absetzt; das darüber-

stehende Benzin wird abgegossen, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Man kann die "Zwischenschicht" noch einmal benutzen, indem man 2 1/2 % festes  $ZnCl_2$  zusetzt (VII) und weiter wie vorher behandelt.

Um zu kontrollieren, ob die eingehaltene Rührdauer ausreichend ist, wird eine kleine Probe Benzin herausgenommen und im Eggerthrohr mit gesättigter 80 %iger  $ZnCl_2$ -Lösung 20 Minuten geschüttelt, wobei sich kein "Zwischenöl" bilden darf, sonst muss noch weiter gerührt werden.

### 3.) Die Zwischenschicht.

Sie stellt ein dickflüssiges (schwerer als Wasser), dunkelbraunes Öl dar, das durch Zugabe von Wasser unter Wärmeentwicklung sofort zersetzt wird; wobei ein neues Öl entsteht, das aber im Gegensatz dazu dünnflüssig und leicht beweglich ist (leichter als Wasser). Es wurde zuerst angenommen, dass dieses Öl eine esterartige Zusammensetzung hat und sich daher mit verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure zu Säuren und Alkoholen spalten lassen muss. Weder durch Natronlauge noch durch Schwefelsäure wurde auch nach stundenlangem Erhitzen eine Verseifung erzielt. Das obige Öl stellt demnach keinen Ester dar. Bei seiner Destillation ging nach einem geringen Verlauf - 85 - 100° - die Hauptmenge bei 145-175° C über, ein kleinerer Teil bei 195-205° und zurück blieb eine kleine Menge eines

dicken Öl, das beim Abkühlen fest wurde.

Metallisches Natrium löst sich in dem Öl unter Gasentwicklung auf. Leider konnten wegen zu geringer Mengen mit diesem Öl keine Untersuchungen durchgeführt werden. Das ganze chemische Verhalten desselben deutet aber darauf hin, dass es sich dabei um ein Gemisch von verschiedenen Alkoholen handelt, wobei möglicherweise auch ätherartige Stoffe in geringen Mengen dabei sind.

Durch die Zersetzung mit Wasser wird aus der Zwischenölschicht 50 % des Gewichtes herausgelöst, der herausgelöste Bestandteil besteht aus Zinkchlorid.

Aus diesen Ermittlungen und Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die "Zwischenschicht" aus einer Doppelverbindung von  $ZnCl_2$  und den im Benzin enthaltenen Alkoholen im Gewichtsverhältnis 1 : 1 besteht, wobei daran auch noch wahrscheinlich ätherartige Verbindungen, die unter dem Einfluss des  $ZnCl_2$  entstanden sind, in geringen Mengen beteiligt sind.

#### 4.) Zusammenfassung.

Durch einstündiges Verrühren des Benzins mit 5 % festem, techn. Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ( $20/22^\circ C$ ) ist es in der denkbar einfachsten Weise gelungen, die OH-Zahl des Benzins von 23 auf praktisch 0 zu senken, wobei die darin enthaltenen Alkohole sich primär als eine ölige, leicht trennbare Schicht einer Doppelverbindung von  $ZnCl_2$  und Alkoholen abscheiden, die dann weiter durch Wasserzugabe in  $ZnCl_2$  und Alkohole getrennt getrennt werden können. Bei dieser Vorbehandlung bleibt der ursprüngliche Öfingehalt des Benzins erhalten.

Die nächste Aufgabe muss sein, 1. an einer Reihe verschiedener Benzine das obige einfache Verfahren weiter zu erproben, 2. mit diesen so behandelten Benzinen Schmierölsynthesen anzusetzen und 3. die Zusammensetzung des aus dem Benzin isolierten Alkoholgemisches näher zu untersuchen. Weiter ist zu prüfen, ob diese einfache Art der Vorbehandlung des Benzins nicht zum Patent angemeldet werden kann, da die bekannten Arbeiten von Lachmann sich nur auf gasförmige Phase erstrecken.

Durch Konzentration der wässrigen  $ZnCl_2$ -Lösung ist das einmal eingesetzte  $ZnCl_2$  immer wieder zu verwenden.

Oberh.-Holten, den 14. Okt. 1941

Durchschnitt