

3450-30/S. 01-22 2.49

Oberhausen-Wolten, den 17.2.45  
Cl/Schr.

Ölversuchsanlage

Herrn Professor Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Direktor Schuff  
Dr. Goethel

Raffination des Kreislaufbenzins vor der Olsynthese mittels  
kalter Zinkchloridlösung.

Kreislaufbenzine, wie sie bisher in der Druckversuchsanlage über Kobalt- bzw. Eisenkontakt hergestellt wurden, enthalten in weitem Umfang schwankende Anteile verschiedener Alkohole. Die OH-Zahl liegt beim Co-Typ in der Größenordnung von 20 bis 50; beim Fe-Typ erreicht sie Werte bis 200 und darüber. Die Entfernung dieser alkoholischen Verunreinigungen erfolgt auf Grund unserer eingehenden vergleichenden Versuche am besten durch Dehydratation der Benzine in der Gasphase über Tonerde. Aber auch die Extraktion der Kohlenwasserstoffgemische mittels kalter, konzentrierter Zinkchloridlösung erwies sich als ein brauchbarer Weg.

Im Nachfolgenden soll über die Erfahrungen, die wir bei der Anwendung dieser zweiten Methode im Laboratorium gesammelt haben, berichtet werden.

Ohne vorausgegangene Raffination wird bei der Polymerisation von Kreislaufbenzin mit einem normalen Einsatz an  $AlCl_3$  (2-3 %) nur ein Teil der Olefine umgesetzt, der umso höher ausfällt, je niedriger die OH-Zahl im jeweiligen Benzin ist. Durch starke Erhöhung der  $AlCl_3$ -Menge (bis 10 %) kann zwar der schädigende Einfluss der alkoholischen Beistoffe in etwa kompensiert werden; in dessen entsteht hierbei niemals ein hochaktives Kontaktöl, das sich zum wiederholten Einsatz in die Synthese eignet. Wird indessen das Kreislaufbenzin gemäss Anlage 1 und 2 mit Zinkchloridlösung kalt geschüttelt, so genügt es auch in einer umfangreichen Synthesereihe allen Anforderungen und verhält sich bei der Polymerisation wie ein normales Crackbenzin.

Im Einzelnen ist über die beiden Versuchsgruppen 3200 und 3215 Folgendes zu sagen:

Anlage 1: Es wurden 3 Gew.T. Benzin mit 2 Gew.T. feuchtem, etwa 91 %igem, körnigem, also noch ungelöstem Zinkchlorid 1 Stunde lang kalt geschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und Neutralisieren bei 200° in der Gasphase betrug die OH-Zahl nur noch 0,48. Durch die eben geschilderte Vorbehandlung war die Schwefelphosphorsäurezahl von 67 auf 61 % gesunken. Die 14 Synthesen umfassende Reihe zeigt nun ein sehr günstiges Bild: Bei nur  $\delta$  2,5 %  $AlCl_3$  - Zusatz bildeten sich 4,2 % dünnflüssiges Kontaktöl; die n-8-Ausbeute betrug im Mittel 54,4 % entsprechend 89 % der eingebrachten Olefine, ohne dass nach 14 Synthesen der gute Umsatz zurückgegangen wäre. Die Polhöhe = 1,63 beweist, dass keine Isomerisation eingetreten ist. Nach der Literatur ist diese Gefahr beim heissen Arbeiten mit  $ZnCl_2$  gross.

Anlage 2: Auch hier fällt die Bewertung sehr günstig aus. Die Extraktion erfolgte im Mengenverhältnis 1 : 1 mit einer konzentrierten Lösung, bestehend aus

- 80 % festem Zinkchlorid (Oxychlorid-haltig)
- 10 % konzent. Säzsäure
- 10 % Wasser.

Dieses Mischungsverhältnis hat sich bei mehreren Hundert Benzinproben gut bewährt. In 16 aufeinanderfolgenden Synthesen wurden nur  $\delta$  2,3 %  $AlCl_3$  / 100 BZ. angewandt. Trotzdem betrug die Neubildung des Kontaktöles 5,6 %, die n-8ausbeute 50,5 % entsprechend 84 % der im Ausgangsmaterial vorliegenden Olefine. Ein Zusatz von Phentiazin sollte das gebildete Öl stabilisieren; diese Zugabe verursachte einen Rückgang der Viskosität  $V_{50}$  von 14,6° (Anlage 1) auf 12,5° (Anl. 2).

Obgleich die OH Zahl bei 1,24 lag, blieb doch das Kontaktöl auch nach 16 Synthesen noch sehr aktiv!

Diesem Vorteil steht allerdings ein gewisser Nachteil gegenüber: Man erhält nicht etwa verlustlos ein raffiniertes Benzin, daneben ein alkoholreiches Zinkchlorid. Vielmehr bilden sich 3 getrennte flüssige Phasen und zwar:

- 1.) zu oberst eine Benzinschicht; die durch, allerdings sehr geringfügige Mengen, Zinkchlorid verunreinigt ist. Wird

diese Phase zuerst mit Tonsil behandelt, dann mit Wasser gewaschen, so werden die letzten Reste Zinksalz entfernt und die OH-Zahl sinkt noch weiter ab.

2.) In der Mitte die Alkoholschicht. Diese enthält a) zu  $\frac{1}{3}$  bis zur Hälfte Zinkchlorid (wir kommen auf diesen Punkt bei Anlage 5 noch zurück) b) reichliche Mengen Benzin, die durch Destillation nur schwer von den Alkoholen getrennt werden können.

3.) Unten die Zinkchloridschicht, deren Benzin- und Alkoholgehalte bei wiederholter Verwendung wohl nicht stören.

Immerhin macht diese gegenseitige Durchdringung zusätzliche Trennungs- und Reinigungsmaßnahmen notwendig.

Diese gewichtsmässige Verteilung der 3 flüssigen Schichten hängt natürlich vornehmlich von der Grössenordnung der anfänglichen OH-Zahl ab; je mehr Alkohole das Benzin enthält, umso mehr steigt der procentuale Anteil der Zwischenschicht (=Alkoholschicht) an. Die Zahlen der Anlage 3 lassen diese Abhängigkeit 1) bei Kobaltbenzin 2) bei dem entsprechenden Eisentyp deutlich erkennen. Gemischt wurden hier gleiche Teile Benzin Fr. 60 - 200° (= 50 %) und saure Zinkchloridlösung (= 50 %). Andererseits ergänzen sich die 3 flüssigen Phasen ebenfalls zu 100 %.

Die Zusammenstellung lässt erkennen, dass z.B. ein Co-Benzin mit der OH-Zahl 30 bis 39 bei der Bildung der 3 Schichten etwa  $2 \times (50 - 46) = 8 \%$  seines Gewichtes abgibt; dazu kommen weitere Verluste durch Behandlung mit Tonsil, Wasser und Soda. Ein Eisenkontaktbenzin mit der OH-Zahl 172 bis 219 verliert sogar etwa  $2 \times (50 - 31,3) = 37,4 \%$  seines Gewichtes. Der Rückgang der Zinklösung ist noch erheblicher. Es gelingt jedoch in den meisten Fällen gemäss Anlage 3, den Durchschnittswert der OH-Zahl im Benzin auf einen  $\rho$  Wert unter 1 zu senken; es ist keinesfalls so, dass alkoholreiche Benzintypen sich grundsätzlich schlechter raffinieren liessen als alkoholarme.

Die Extraktion mit Zinkchloridlösung erfolgt am besten bei tiefen Temperaturen. Wie aus den Zahlenwerten der Anlage 4 hervorgeht, wird bei 40° eine OH-Zahl unter 1 erreicht; hierbei genügt eine Einwirkungsdauer von 5 Minuten. Wird diese Dauer auf 20 oder 40 Minuten verlängert, so bleibt die erreichte OH-Zahl unverändert. Dagegen steigt sie bei 80° in 5 Minuten auf 4,5, in 20 Minuten

auf 8,6 l werden die so raffinierten Benzine polymerisiert, so geht die Menge des gebildeten Kontaktöles mit der Schütteldauer und mit steigender Extraktionstemperatur zurück, während die Polhöhe des entstandenen n-Öles infolge einsetzender Isomerisation schlechter wird:

	20 Min. 80°	5 Min. 40°	20 Min. 40°	40 Min. 40°	5 Min. 80°
Kontaktöl neu	8,2 %	12,4 %	11,2 %	10,4 %	10,2 %
n-Öl v	1,67	1,63	1,64	1,65	1,65

Noch klarer tritt der schädigende Einfluss einer höheren Extraktionstemperatur im Versuch 3181 hervor:

	5 Min. 20°	20 Min. 20°	40 Min. 20°	40 Min. 60°	40 Min. 80°
Benzin OH Zahl	0,8	0,4	0,4	1,6	3,6
Ktöl gebildet	13 %	13 %	13 %	11 %	6,4 %
Restolefine	0 %	2 %	4 %	8 %	13 %

Was die Schütteldauer betrifft, so sei hier auf das merkwürdige Ergebnis des Versuches 3231 verwiesen: Je länger das Benzin Nr. 39 kalt mit festem Chlorzink behandelt wurde, umso reaktionsefähiger erschien das so gereinigte Benzin gegenüber Aluminiumchlorid. Um dies festzustellen, wurde in der üblichen Weise 1 g  $AlCl_3$  zu 20 cm<sup>3</sup> Benzin hinzugefügt und die freiwerdende Wärme in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gemessen. Wir fanden:

Schütteldauer	Null	5 Min.	8 Std.	16 Std.
Temperaturerhöhung nach 6 Minuten	2,8°	3,3°	8,7°	10,0°

Die Bedeutung dieses Festes für die Synthese ist immer noch nicht klar; jedenfalls liefert auch hier das 5 Min. behandelte Benzin viel Kontaktöl = 18 %, das 16 Std. behandelte nur 9,2 %.

Abschliessend ist über die Schütteldauer Folgendes zu sagen:

Die Raffination mit kalter konzentrierter  $ZnCl_2$ -Lösung verläuft spontan und wird durch eine kräftige Durchwirbelung des spezifisch leichten Benzins mit der schweren, wesentlich unbeweglichen Zinksalzlösung begünstigt. Wir haben demzufolge einen aus fünf kaskadenförmig angeordneten, kleinen Rührgefäßen bestehenden, kontinuierlich arbeitenden Lösapparat konstruiert, der sich bestens bewährt hat. Das Reaktionsgemisch wird gezwungen, fünf mal aus dem einen Gefäß in das nächste überzulaufen; auf diese Weise kann der Durchsatz stark erhöht werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass Anteile des Benzins sich der Extraktion entziehen. Hinter den Rührgefäßen sind 2 Absatzgefäße in Form schmaler Vertikalrohre angeordnet; im 1. sammelt sich die  $ZnCl_2$ -Lösung, im 2. unten die Alkoholschicht, oben das gereinigte Benzin (Versuch 3188).

Im Rahmen der bisherigen Versuche haben wir ferner die Frage bearbeitet, wie sich eine Herabsetzung der Zinkchloridlösungs-Menge auswirkt. Die Ergebnisse sind aus Anlage 5 ersichtlich. Ändert man das Gewichtsverhältnis Benzin zu  $Zn$ -Lösung von 1:1 bis auf 10:1, d.h. schüttelt 100 Gew. T. Co-Kreislaufbenzin von Hand mit 100, 75, 50, 25, oder 10 Gew. T. konzentrierter, HCl haltiger Zinkchloridlösung, so treten nach erfolgter Bildung der 3 flüssigen Phasen folgende absolute Verschiebungen ein: Die Benzinnmenge sinkt konstant von 100 auf etwa 95, die Alkoholschicht vermindert sich von 15 bei dem Extraktionsverhältnis 1:1 bis auf 10, - bei dem Verhältnis 10:1, die Zinkchloridphase analog von 90 auf 5,6. Laufanalyse enthält die bei der Schüttelung anfallende Alkoholschicht (= mittlere Phase)

bei 1 : 1	etwa 49,6 Gew. % $ZnCl_2$
" 2 : 1	" 44,8 " "
" 4 : 1	" 41,1 " "
" 10 : 1	" 34,5 " "

Wird die Alkoholschicht mehrfach mit kleinen Mengen Wasser zersetzt, so fällt 1) eine verdünnte Zinkchloridlösung 2) ein Gemisch verschiedener Alkohole mit Benzin an und zwar macht der Anteil der Alkohole, umgerechnet aus der OH Zahl, etwa die Hälfte aus; die andere Hälfte besteht aus Benzin. Was die Reinigung des Ausgangsbenzins von alkoholischen Beistoffen betrifft, so

erhält man noch bei dem Verhältnis 100 Benzin: 50 Zinklösung eine OH Zahl unter 1; bei weiterer Herabsetzung des Extraktionsmittels steigt lt. Anl. 5 die OH-Zahl auf 1,6 oder gar 3,6.

Eine analoge Reihe in der 5 Topf-Kaskade ergab, dass man auch bei dem Verhältnis 100 Benzin: 25 Zn-Lösung noch eine vorzügliche OH Zahl = 0,4 erhält, wenn nur die Umdrehungszahl der Rührer genügend gesteigert wird (Kr. 3353).

Zum Schluss streifen wir noch das Problem der Neutralisierung des raffinierten Benzins, das ja auch im Rahmen der Alkohol - Dehydratation über Tonerde experimentell bearbeitet wurde. Aus Anlage 6 ist zu entnehmen, wie sich ein Benzin bei der Ölsynthese verhält, wenn es 1) gar nicht 2) über KOH in der Kälte 3) über Natronkalk bei 200° neutralisiert wurde. Es wurden jeweils 12 Synthesen nacheinander durchgeführt. Die Überlegenheit von 3) ist offensichtlich: Wir erhielten den niedrigsten Anfall von Restbenzin bzw. Vakuumdestillat und die höchsten Werte für Kontaktölbildung bzw. n-Öl-Ausbeute.

Für alle vorstehend aufgeführten Versuche diente als Ausgangsmaterial die Benzinfraction 60 - 200°. Die höher siedenden Benzinteile liessen sich bis jetzt nicht glatt mit ZnCl<sub>2</sub> verarbeiten.

#### Zusammenfassung.

Die Fraction 60 - 200° des Co- oder Fe - Kreislaufbenzins lässt sich am besten in der Kälte und bei kontinuierlicher Arbeitsweise in der 5 Topf-Kaskade, mit HCl haltiger, konzentrierter Zinkchloridlösung weitgehend von alkoholischen Beistoffen befreien, sodass sie für die Dauersynthese verwendbar wird. Die Ölausbeute wird durch Neutralisierung des Benzins bei 200° noch verbessert. Die Eigenart der 3-anfallenden Schichten, Benzin-, Zinkchlorid- und Alkoholschicht, wird erläutert.

Anlagen

*Clav*

Anlage 1

Reihensynthese nach Vorbehandlung des Benzins mit festem Zinkchlorid in der Kälte

3 Gew. T. Co-Kreislaufbenzin Nr. 39, Fraktion 60 - 200°, 67 % SP-Zahl, OH-Zahl = 20, wurden 1 Std. kalt mit 2 Gew. T. körnigem ZnCl<sub>2</sub> geschüttelt. Benzin mit Wasser waschen, über Natronkalk bei 200° neutralisieren. OH-Zahl = 0,48, Olefine = 61 %, VZ = 0,11. Reihensynthese 9 Std. 95°, also steigende Kontaktölvorlage bis 84 %.

Synthese Nr.	Einsatz AlCl <sub>3</sub>	Kontaktöl gebildet	Restolefine	3200	
				n-Cl 200° Ausbeute	(D.) V <sub>50</sub>
	%	%	%	%	°E
1	5	15,4	2,-	47,-	14,5
2	3	10,6	2,5	53,-	16,1
3	3	6,6	3,-	54,6	18,8
4	2,5	9,4	1,-	53,4	16,9
5	2,5	8,-	1,5	52,-	19,1
6	2	11,8	1,5	52,2	16,5
7	2	0,-	2,-	56,2	14,9
8	2	-2,-	2,-	58,8	15,1
9	2	-12,4	2,-	67,-	13,3
10	2,4	8,-	1,5	49,6	13,6
11	2	-2,6	1,-	55,8	10,8
12	2	1,6	1,-	56,4	12,7
13	2	0,-	1,5	53,-	10,4
14	2	4,-	2,-	53,2	11,7
<b>Mittel</b>	<b>2,5</b>	<b>4,2</b>	<b>2,-</b>	<b>54,4</b>	<b>14,6</b>

Polhöhe  $\rho$  = 1,63, Kontaktöl stets dünnflüssig.

Anlage 2

Reihensynthese nach Vorbehandlung des Benzins mit saurer  
Zinkchloridlösung in der Kälte.

1 Gew. Tl. Co-Kreislaufbenzin Nr. 39, Fraktion 60 - 200°, SF-Zahl = 67 %, OH-Zahl = 20, wurde mit 1 Gew. Tl. ZnCl<sub>2</sub>-Lösung (80 % feuchtes Zinkchlorid + 10 % konz. Salzsäure + 10 % Wasser) kalt 20 Min. von Hand geschüttelt. Benzinverlust 5,5 %. Benzin mit Wasser waschen, über Natronkalk bei 200° neutralisieren. OH-Zahl = 1,24, Olefine = 60 %. Reihensynthese nach Zugabe von 0,1 % Phentiazin, 9 Std. 95°.

Synthese Nr.	Einsatz AlCl <sub>3</sub> %	Kontaktöl gebildet %	Restolefine %	3215 n-Öl 200° (L.)	
				Ausbeute %	V <sub>50</sub> °E
1	5	10,2	1	48,-	15,7
2	2,5	7,6	1,5	-	-
3	2,5	7,8	1	50,8	10,9
4	2,5	8,2	3	50,-	12,8
5	2,5	5,8	1	51,-	13,3
6	2	6,5	2	48,8	11,8
7	2	5,5	0	49,-	16,9
8	2	5,5	2	51,-	11,4
9	2	4,-	2	49,2	12,6
10	2	4,5	2	51,7	11,3
11	2	4,3	3	53,2	11,1
12	2	2,3	1,5	52,7	10,9
13	2	3,8	1,5	49,7	13,6
14	2	5,-	2	52,2	11,1
15	2	4,-	1	50,-	12,6
16	2	3,8	2	49,7	11,4
Mittel	2,3	5,6	2	50,5	12,5

V-Polhöhe =  $\varnothing$  1,64, Kontaktöl stets dünnflüssig. |

Anlage 3Vorbehandlung von Kreislaufbenzin aus Druckversuchsanlage,  
1:1 mit salzsaurer Zinkchloridlösung.

1 Gew. Teil Benzin Pr. 60 - 200° wurde mit 1 Gew. Teil saurer Zinkchloridlösung (= 80 % feuchtes Zinkchlorid + 10 % konz. Salzsäure + 10 % Wasser) 15 Min. kalt geschüttelt, mit Wasser gewaschen, dann mit Soda getrocknet.

Anzahl Proben	OH Zahl vorher		Benzin nach Vorbehandlung			
			Alkohol- schicht	Benzin- schicht	Zn Cl <sub>2</sub> - schicht	Benzinschicht OH Zahl
			%	%	%	
<u>1) Kobaltkreislaufbenzin</u>						
6	0	bis 9	0,8	49,9	49,3	0,14
3	10	" 19	5,4	48,6	46,-	0,11
26	20	" 29	8,6	47,1	44,3	0,94
12	30	" 39	10,9	46,-	43,1	1,16
4	40	" 49	11,7	46,1	42,2	0,93
<u>2) Eisenkreislaufbenzin</u>						
2	10	bis 19	1,5	48,2	50,3	0,13
13	20	" 29	8,-	47,2	44,8	0,44
7	30	" 39	12,-	46,5	41,5	0,37
8	40	" 49	17,8	43,2	39,-	1,75
5	50	" 59	21,1	43,1	35,8	0,98
3	60	" 69	21,6	41,8	36,6	1,01
6	84	" 155	32,6	38,1	29,3	1,34
8	172	" 219	51,1	31,3	17,6	0,29

Variieren der Temperatur und Dauer bei der Behandlung des Benzins mit saurer Zinkchloridlösung.

Co - Kreislaufbenzin Nr. 39 Fraktion 60 - 200° wurde im Verhältnis 1 : 1 mit saurer Zn Cl<sub>2</sub> - Lösung (80 % techn. Zinkchlorid + 10 % konz. Salzsäure + 10 % Wasser) unter verschiedenen Bedingungen mittels Langrührer gerührt, dann ohne Neutralisierung polymerisiert. *Jan*

	3210				
Temperatur	40°	40°	40°	80°	80°

1) Raffination des Ausgangsbenzins

Rührdauer	5 Min.	20 Min.	40 Min.	5 Min.	20 Min.
Benzin Abnahme %	6,4	6,-	5,7	2,9	2,9
OH-Zahl	0,73	0,82	0,73	4,5	8,6
Restolefine %	60	60	60	60	60

2) ~~Synthese des raffinierten, nicht neutralis. Benzins, 5 % Al Cl<sub>3</sub>, 9 Std. 95°~~

Zontaktöl gebildet	12,4 %	11,2 %	10,4 %	10,2 %	8,2 %
Restolefine %	3	2,5	3	7	8,5
n-1 VP	1,63	1,64	1,65	1,65	1,67

Variieren der Menge Zinkchloridlösung.

Das Co-Kreislaufbenzin Nr. 90, Fraktion 60 - 200° (SP Zahl = 65 %, OH Zahl = 24) wurde in verschiedenen Mengenverhältnissen mit kalter, HCl-haltiger Zinkchloridlösung 5 Minuten lang von Hand geschüttelt. Benzinschicht nach Waschen mit Wasser trocken; 60 % Olefine.

3310

Benzin: Zn-Lösung	1 : 1	4 : 3	2 : 1	4 : 1	10 : 1
Benzin	100	100	100	100	100
Zinklösung	100	75	50	25	10
Summe	200	175	150	125	110
Benzinschicht oben	95	94,5	95,-	93,4	94,4
Alkoholschicht Mitte	15	15,4	14,4	13,1	10,-
Zn Cl <sub>2</sub> -schicht unten	90	65,1	40,6	18,5	5,6
Summe	200	175,-	150,-	125,-	110,-
<u>Alkoholschicht</u>					
Gehalt Zn Cl <sub>2</sub> titriert	49,6%	47,1 %	44,8 %	41,1 %	34,5 %
<u>gereinigte Alkohole</u>					
OH - Zahl	260	266	272	287	257
Gehalt Alkohole ca	47 %	48 %	49,5 %	52,- %	47 %
<u>gereinigte Ben. inschicht</u>					
OH - Zahl	0,4	0,0	0,8	1,6	3,6

Einfluss der Neutralisation des mit Zn Cl<sub>2</sub> gereinigten Kreislaufbenzins auf die Olsynthese.

1 Gew. Teil Co-Kreislaufbenzin Nr. 68 o Nr. 60 - 200° wurde mit 1 Gew. Teil salzsaurer 70 % iger Zn Cl<sub>2</sub>-Lösung kalt geschüttelt, dann in verschiedener Weise neutralisiert, sodann polymerisiert. Benzinfraktion hatte 63 % Olefine, OH Zahl = 21,8. ( Nr 3286).

Nicht neutralisiert	mit Zn. fest	mit Na-Kalk kalt neutralis.	Gas 200° neutral.
---------------------	--------------	-----------------------------	-------------------

1) Raffination des Benzins mit Zn Cl<sub>2</sub> und Neutralisation.

Versuchsnummer	3289	3290	3291
es sieden 5 % bis	90°	87°	93°
" 50 % "	142°	142°	143°
" 95 % "	197°	202°	205°
Olefine ca	62 %	62 %	60 %
OH Zahl	1,2	1,6	1,2

2) Polymerisation, 12 Synthesen nacheinander, 8 Std. 95°

Al Cl <sub>3</sub> Einsatz	2,3 %	2,3 %	2,3 %
Restbenzin	34,9 %	33,9 %	30,7 %
Kont.öl gebildet	2,1 %	4,5 %	6,9 %
Vak. Destillat	11,7 %	10,8 %	9,8 %
n-Öl Ausbeute	50,4 %	50,8 %	52,1 %
" V <sub>50</sub>	10,5°	9,8°	10,6°
" VP	1,59	1,60	1,61
" Conradson	0,03 %	0,02 %	0,04 %