Zeitschrift: Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -Ingenieure
Herausgeber: Vereinigung Schweizerischer Petroleum-Geologen und -Ingenieure
Band: 22 (1955-1956)
Heft: 62

Artikel: Technologische Rubrik : die extrahierende Kristallisation
Autor: Ruf, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-188025

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bull. Ver. Schweizer. Petrol.-Geol. u. Ing., Vol. 22, Nr. 62, S. 57–59, 31. Aug. 1955

Technologische Rubrik

Die extrahierende Kristallisation

Bei der Aufarbeitung des Erdöls spielen seit langem die physikalischen Trennungsmethoden der fraktionierenden Destillation, der selektiven Extraktion und der Kristallisation eine wichtige Rolle. Dabei dient erstere (auch Rektifikation genannt) dem «Aussortieren» von Kohlenwasserstoff-Gruppen ähnlichen *Siedebereiches* (Molekülgröße), die selektive Extraktion scheidet in Raffinate und Extrakte *chemisch* stark verschiedenen Charakters und die Kristallisation erlaubt die Abscheidung hochschmelzender Paraffine.

In Ergänzung dieser Verfahren wurden nun in letzter Zeit auch Kombinationen entwickelt, von denen die *extrahierende Destillation* z. B. die Herstellung reiner Aromaten aus Erdölfraktionen bereits relativ engen Siedebereiches gestattet, indem bei deren Redestillation anstelle des sonst aus der Top-Fraktion bestehenden Rückflusses ein selektives Lösungsmittel verwendet wird. Ein noch neueres Verfahren ist die *extrahierende Kristallisation,* auch Cristex-Prozeß genannt.

F. Bengen hat in den Kriegsjahren entdeckt (1), daß normale Paraffin-Kohlenwasserstoffe und andere vorwiegend geradkettig aufgebaute Aliphaten mit Harnstoff feste, kristallisierte Komplexe, sogenannte Addukte bilden, während Isoparaffine, Naphthene und Aromaten nicht mitreagieren. Bailey und Mitarbeiter konnten nachweisen (2), daß es sich dabei um wabenartige Zellen aus sechs spiralig angeordneten Harnstoffmolekülen handelt, in deren Hohlraum ein normaler Paraffin-Kohlenwasserstoff hineinpaßt. Es tritt für jeden Kohlenwasserstoff ein charakteristisches, aber nicht etwa ganzes Harnstoff/Kohlenwasserstoff-Verhältnis auf. Die Addukte bilden sich, wenn man eine wässerige oder alkoholische Lösung von Harnstoff mit dem Kohlenwasserstoffgemisch in innige Berührung bringt. Das in hexagonalen Prismen oder Plättchen kristallisierte Addukt kann abgetrennt und anschließend durch Erwärmen in seine Bestandteile zerlegt werden.

Abgesehen von der wissenschaftlichen Bedeutung dieser «Reaktion» zur Isolierung reiner normaler Paraffin-Kohlenwasserstoffe, die sich mit andern Mitteln nur schwer von ihren Isomeren trennen lassen, konnte ein daraus abgeleitetes technisches Verfahren auch in der Aufarbeitung des Erdöls Anwendung finden. Man hat dabei an die Erhöhung der Klopffestigkeit von Ottotreibstoffen und die Verbesserung des Kälteverhaltens von Gasölen und Petrolen gedacht.

Am letzthin stattgefundenen IV. Welt-Erdölkongreß haben nun A. Champagnat und Mitarbeiter über die mit einer Versuchsanlage erhaltenen Resultate berichtet (3). Dabei war erst die Schwierigkeit zu überwinden, daß das Reaktionsprodukt oft eine gelartige Struktur aufweist und sich das Addukt deshalb nur schwierig vom unver-

änderten Material trennen läßt. Durch Filtration kam man im besten Fall auf eine Reinheit von 55 %. Es wurde dann eine als «décantation turbulante» bezeichnete Vibrations-Sedimentiermethode angewandt, mit welcher ein Reinheitsgrad von 65 % erreicht werden konnte. Soll dieser, wie bei der Herstellung reiner n-Paraffine noch weiter erhöht werden, so muß man zu einer mehrstufigen Waschung des Adduktes mit einer leichter siedenden Erdölfraktion Zuflucht nehmen, mit der man in der Versuchsanlage auf eine Reinheit von 96 % kam. Das Produkt enthält dann neben Isoparaffinen und Napthenen auch noch etwa 1 % Aromaten. Für höchste Ansprüche wird es deshalb mit Oleum nachbehandelt.

Mit der so ausgearbeiteten Methode konnten Erdölprodukte von Schwerbenzin bis Gasöl behandelt werden. Noch leichter flüchtige Produkte erfordern eine Abkühlung auf ca. 5 ° C, während die über 360 ° C siedenden Produkte Reaktionsgemische zu großer Zähflüssigkeit ergeben, die sich deshalb schlecht trennen lassen.

Bei Versuchen zur Oktanzahlerhöhung durch extrahierende Kristallisation wurden von Champagnat und Mitarbeitern z. B. folgende Resultate erzielt:

Produkt	Siedebereich °C	Oktanzahl Motor Methode vor der Behandl.	nach der Behandl.	Ausbeute %
Straigthrun Benzin	49—150	52,6	59,3	85,5
White Spirit	150—200	24	42	72
Traktoren Petrol	156—254	13	32	76

Es wurden auch Kombinationen der extrahierenden Kristallisation mit thermischem Reformen ausprobiert. Die Resultate zeigen, daß dieses Verfahren nicht mit den modernen katalytischen Reformverfahren wetteifern kann. Die damit erzielte Klopffestigkeitserhöhung wäre nur dann interessant, wenn auch die abgetrennten n-Paraffine eine lohnende Verwendung fänden. Wesentlich mehr verspricht die Behandlung von Gasölen und Petrolen zur Verbesserung des Kälteverhaltens. So konnte von Champagnat u. a. der Stockpunkt eines mittelöstlichen Gasöles von — 13 auf — 40 ° C, der Gefrierpunkt eines Schwerpetrols von — 26 auf — 52 ° C erniedrigt werden.

Die Rentabilität solcher Behandlungen steht und fällt jedoch mit der Frage, ob die abgetrennten n-Paraffine ebenfalls eine gewinnbringende Verwendung finden. Nun scheint in der Tat die Herstellung reiner n-Paraffine die aussichtsreichste Verwendung dieses neuen Verfahrens zu sein. Solche Produkte, die, besonders nach einer Schwefelsäurebehandlung, geruch- und geschmacklos sind, finden nämlich Anwendung in der Parfümerie, Pharmacie, als Träger von Insecticiden usw. Auch lassen sich daraus die bekannten «Alkyl-Aryl-Sulfonat»-Netzmittel herstellen und dienen sie schließlich als Ausgangsmaterial zu Dampfphasekrackverfahren, die das olefinische Zwischenprodukt für die Petrochemische Industrie herstellen, und auch als geruchloses Heizöl für Zimmeröfen.

In einer andern, am IV. Welt-Erdölkongreß eingereichten Arbeit beschreibt L. N. Goldsbrough (4) eine weitere Möglichkeit zur besseren Abtrennung des Addukts vom unveränderten Kohlenwasserstoffgemisch. Es wird dabei der wässerigen Harnstoff-Lösung ein oberflächenaktiver Stoff zugesetzt, der bewirkt, daß das Addukt in dieser suspendiert bleibt und sich ohne Filtration leicht von der Kohlenwasserstoff-Phase trennt. Man hat dann aber später bei der Zerlegung des Addukts einige Schwierigkeiten, die sich jedoch durch Zusatz von Salzen bekämpfen lassen.

Zusammenfassend hat man den Eindruck, daß die extrahierende Kristallisation heute so weit ausgearbeitet ist, daß der technischen Anwendung keine unüberbrück-

baren Schwierigkeiten mehr entgegenstehen. Doch bleibt noch abzuwarten, inwiefern sie sich auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus besehen bewährt. Die Erdölaufarbeitungsmethoden sind damit durch eine interessante Methode bereichert worden. Für wissenschaftliche Zwecke, vor allem zur Trennung von normalen und iso-Paraffinen, wird die Entdeckung Bengens sicher von großem Nutzen sein.

Dr. H. Ruf

Literatur

(1) F. Bengen. Deutsches Patent O. Z. 12438 vom 18. 3. 40.

(2) W. A. Bailey, R. A. Bannerot, L. C. Fetterly, C. M. Gable, R. W. Millar, O. Redlich und A. E. Smith: «Complexes of Urea and n-Paraffins. Structure, Properties and Application in Extractive Crystallization.» Proceedings 3rd WPC, 1951. — W. Schlenk: «Urea Addition of Aliphatic Compounds.» Ann., 573, 142—62 (1951).

(3) A. Champagnat, J. Laugier, Y. Rollin und C. Vernet: «La cristallisation extractive par l'urée dans les opérations de raffinage du pétrole.» IV. Welt-Erdölkongreß 1955.

(4) L. N. Goldbrough: «A Pilot Plant Employing a Novel Process for the Urea Extraction of Hydrocarbons.» IV. Welt-Erdölkongreß 1955.