

## Fraktionierte Erdöldestillation mit einer Glockenbodenkolonne

### Versuchsziele

- Mit Erdöl arbeiten und es untersuchen.
- Die fraktionierte Destillation von Erdöl durchführen.
- Eine Glockenbodenkolonne kennenlernen.
- Nachvollziehen, was in einer Raffinerie geschieht.
- Struktur und Eigenschaften chemischer Verbindungen in Beziehung setzen.

### Grundlagen

Erdöl ist ein natürliches Stoffgemisch, welches aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. Hierzu zählen vor allem geradkettige und verzweigte Alkane, Cycloalkane und Aromaten. Je nach seinem Vorkommen ist Erdöl aber unterschiedlich zusammengesetzt. Deshalb kann keine einheitliche Aussage über die Eigenschaften getroffen werden. Stattdessen werden die Eigenschaften verschiedener Fraktionen beschrieben. Aber auch dabei handelt es sich um Stoffgemische. Man hat bis heute über 500 verschiedene Komponenten gefunden, zu denen auch organische Schwefelverbindungen und Salze gehören. Die Farbe von Erdöl kann von hellbraun über hellgelb bis hin zu pechschwarz variieren. Auch der Geruch des Erdöls kann sich stark unterscheiden.

Bei Erdöl handelt sich um einen fossilen Rohstoff, welcher vor allem als Energieträger und als Ausgangsstoff für die

chemische Industrie dient. Bestandteile aus Erdöl sind beispielsweise Edukte für Farben, Lacke, Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel. Die Petrochemie verwendet jedoch nur einen Anteil von ca. 7 % des Erdöls zur Produktion ihrer Güter. Der Rest wird zur Energiegewinnung und für Kraftstoffe verwendet.

Man geht heute davon aus, dass Erdöl vor tausenden von Jahren beim Abbau von organischem Material durch Bakterien, Enzyme und mineralischen Katalysatoren unter Druck und Ausschluss von Sauerstoff entstanden ist. Es kommt in Sedimentgesteinsschichten wie Ton-, Sand- und Kalkstein vor.

Das geförderte Rohöl enthält zusätzlich Erdgas, Wasser und Salze. Nach Entfernung dieser Bestandteile wird es über Pipelines zu den Raffinerien befördert. Hier findet unter anderem die fraktionierte Destillation statt.

Das Rohöl wird dafür in sogenannten Röhrenöfen (siehe

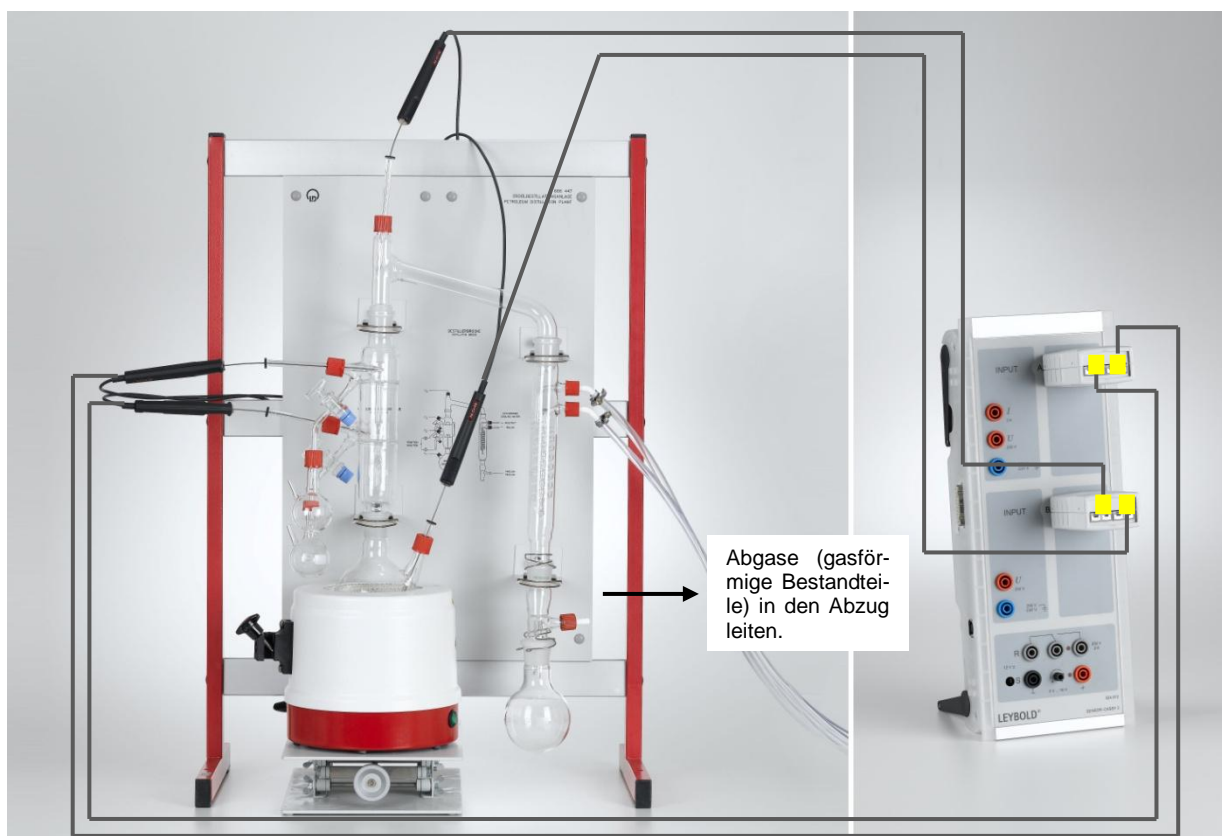


Abb. 1: Aufbau der Glockenbodenkolonne. Skizzierung der Verbindungen zu Sensor-CASSY 2 und der Abgasableitung in einen Abzug.

Abb. 2) unter Normaldruck auf 400 °C erhitzt. Der Großteil verdampft sofort. Das hier gebildete Dampf-Flüssigkeitsgemisch gelangt in einen ersten Fraktionierturm. Dieser enthält mehrere Böden mit Durchlässen („Kappen“). Die verdampften Anteile steigen empor, kühlen sich ab und gehen auf den verschiedenen Böden wieder in den flüssigen Zustand über. Auf jedem Boden sammelt sich dabei die Fraktion eines Siedebereichs. Da es im Turm unten am heißesten ist, sammeln sich hier die Bestandteile mit den größten Siedepunkten. Die so erhaltenen Fraktionen können kontinuierlich von den verschiedenen Böden abgelassen werden. Die während der Destillation erhaltenen Fraktionen werden grob nach Tabelle 1 aufgeteilt.

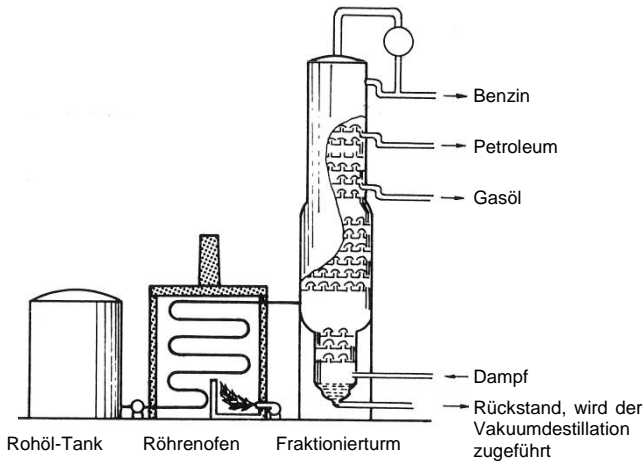


Abb. 2: Darstellung einer fraktionierten Erdöldestillation unter Normaldruck.

Bei einer Temperatur von 400 °C können unter Normaldruck nicht alle Anteile des Erdöls vollständig aufgetrennt werden. Die Temperatur darf jedoch 400 °C auch nicht überschreiten, da sich ab dann viele Kohlenwasserstoffe zersetzen. Der Rückstand der ersten Destillation wird daher in einen zweiten Destillationsturm geleitet, der unter vermindertem Druck steht. Bei dieser Vakuumdestillation verdampfen die Bestandteile bei geringeren Temperaturen.

Tab. 1: Fraktionen der fraktionierten Erdöldestillation.

Temperatur	Bestandteile
≤ 35 °C	Gase (Methan, Ethan) und Flüssiggase (Propan, Butan)
35 – 100 °C	Leichtbenzin
100 – 180 °C	Schwerbenzin
180 – 250 °C	Petroleum/Kerosin
250 – 400 °C	Gasöle
400 – 550 °C	Waschdestillate (Spindelöle, Schmieröle)
> 550 °C	Vakuum Rückstand für Bitumen

In dem folgenden Versuch wird eine vereinfachte Destillation des Erdöls unter Normaldruck in einer Glockenbodenkolonne durchgeführt. Die Glockenbodenkolonne hat zwei Böden, mit der also zwei Fraktionen gewonnen werden können. Dabei wird es sich um Mischfraktionen der in der Tabelle aufgeführten Fraktionen handeln. Die gewonnenen Fraktionen unterscheiden sich in ihrem Aussehen, ihrer Viskosität, der Entflammbarkeit und der Rußentwicklung bei der Verbrennung. Diese Eigenschaften sollen im Versuch untersucht werden.

**Gefährdungsbeurteilung**

Erdöl, auch das künstliche, ist ein Gemisch aus vielen verschiedenen Substanzen. Darunter befinden sich auch solche, die krebserregend sind. Daher sollte ein Kontakt mit der Haut vermieden werden. Geeignete Handschuhe sind Schutzhandschuhe aus Gummi. Auch weitere persönliche Schutzkleidung (Brille, Kittel) sollten getragen werden.

Die Apparatur sollte im Abzug aufgebaut werden. Ist dies nicht möglich, so ist es essenziell, die entstehenden Abgase mit einem Schlauch in den Abzug zu leiten. Feuer und ähnliche Zündquellen müssen entfernt werden.

<p><b>Erdöl (künstlich)</b></p> <p><b>Signalwort:</b> <b>GEFAHR</b></p>	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.              H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.              H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.              H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.              P233 Behälter dicht verschlossen halten.              P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.              P280 Schutzhandschuhe / Augenschutz tragen.              P303 + P361 + P353 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.              P370 + P378 Bei Brand: Löschpulver zum Löschen verwenden. Dämpfe nicht einatmen.</p>
---	---

**Geräte und Chemikalien**

- 1 Erdöldestillation, CPS.....666 447
  - 1 Profilrahmen C50, zweizeilig, CPS.....666 425
  - 3 PVC-Schlauch 7 mm Ø, 1 m.....604 501
  - 5 Schlauchschelle 8...12 mm.....604 460
  - 1 Heizhaube 500 ml, regelbar.....666 6533
  - 1 Laborboy I (Laborhebestativ).....300 75
  - 4 Temperaturfühler NiCr-Ni, 1,5 mm .....529 676
  - 4 Schutzrohre für Temperaturfühler, aus.666 194
  - 2 NiCr-Ni-Adapter S, Typ K .....524 0673
  - 1 Sensor-CASSY 2.....524 013
  - 1 CASSY Lab 2 .....524 220
  - 1 Messzylinder 250 ml.....665 755
  - 1 Aluminiumfolie, 10 m .....661 081
  - 1 Schutzwand .....667 605
  - 1 Pinzette, spitz, 130 mm .....667 026
  - 3 Erlenmeyerkolben 100 ml, SB 19 .....664 241
  - 3 Korkstopfen .....667 281
  - 1 Warnhinweise .....661 0771
  - 3 Porzellanschalen .....608 311
  - 3 Holzstäbchen, aus .....661 083ET20
  - 1 Schliff-Fett, 60 g .....661 082
  - 1 Rohöl, künstlich, 1 l .....674 5840
  - oder Rohöl (Erdöl), 500 ml.....674 5810
  - 1 Siedesteine 100 g.....661 091
- zusätzlich erforderlich:
- 1 Rechner mit Windows XP/Vista/7/8
  - 1 Feuerzeug

## Versuchsaufbau und Vorbereitung

### Aufbau der Apparatur

1. Die CPS-Erdöldestillation in den Profilrahmen einsetzen.
2. Die Glasgeräte wie auf der Platte beschrieben in die CPS-Platte einsetzen.

Dabei darauf achten, dass alle Glasverbindungen sowie Hahnküken ausreichend mit Schliff fett gefettet werden. Zusätzlich die Glasverbindungen mit einer Schliffklemme sichern.

3. Der Wasserkühler wird ebenfalls wie auf der der CPS-Platte beschrieben angeschlossen. Das kalte Wasser sollte dabei von unten nach oben steigen.

Die Schläuche am Kühler sowie der, der am Wasserhahn befestigt ist, unbedingt mit Schlauchschelle sichern, um ein Abspringen der Schläuche zu vermeiden.

4. Nun können Laborboy und Heizhaube unter dem Kolben (500 ml) platziert werden.
5. Falls die Apparatur nicht im Abzug steht: Am Ansatzrohr des Vorstoßes einen Schlauch mittels Schlauchklemme befestigen um die Abgase in einen Abzug einzuleiten (siehe Abb. 1).
6. Die NiCr-Ni-Temperaturfühler in ihre Schutzrohre stecken und anschließend an den markierten Positionen in die Apparatur einsetzen.
7. Die vier Temperaturfühler nun in zwei NiCr-Ni-Adapter S einstecken und diese dann auf die Eingänge A und B vom Sensor-CASSY 2 stecken (siehe Abb. 1).
8. Das Sensor-CASSY 2 wird mit dem Computer verbunden und die Software CASSY Lab 2 gestartet.
9. [Die Einstellungen von CASSY Lab 2 laden](#). Die Messung noch nicht starten.
10. Für die Messung werden die beiden Adapter durch Anklicken in der Graphik ausgewählt. Es sollten nun vier Temperaturen aufgenommen werden können.

### Vorbereitung

1. Um am Ende des Versuches auch die Volumenprozent der einzelnen Ausbeuten der Fraktionen zu ermitteln, werden genau 150 ml Rohöl (synthetisch) mit Hilfe eines Messzylinders abgemessen und in den Kolben (500 ml) gefüllt.
2. In den Kolben werden nun 6 – 8 Siedesteine gegeben, um einen Siedeverzug zu vermeiden. Dann wird der Kolben wieder an der Apparatur befestigt.

### Versuchsdurchführung

1. Die Temperaturaufnahme in CASSY Lab 2 starten und die Heizhaube mit Hilfe des Laborboys so hoch fahren, dass der Kolben nicht nach oben gedrückt wird, aber gut umschlossen ist.
2. Den oberen Teil des Kolbens, welcher nicht vom Heizpilz umschlossen ist, sowie den ersten Teil der Glockenbodenkolonne mit Alufolie umschließen. Damit wird die Destillation erleichtert, da das aufsteigende Gas durch die Isolation nicht so schnell abkühlt. So kann es schneller in den ersten Glockenboden gelangen und dort kondensieren. Ein kleines Guckloch sollte freigelassen werden, um das Öl weiterhin beobachten zu können.
3. Noch einmal die Wasserkühlung kontrollieren und dann den Heizpilz anschalten. Die Stufe „Minimum“ reicht hierbei aus. Sollte es doch zu einem Siedeverzug oder einem Vorfall während der Destillation kommen, so kann der Heizpilz mit Hilfe des Laborboys sofort heruntergefahren werden.
4. Gleichzeitig die Aufnahme der Temperaturen in CASSY Lab 2 starten.

5. Nach einigen Minuten sammelt sich zunächst auf dem ersten, dann auch auf dem zweiten Glockenboden Flüssigkeit. Erst dann können die Fraktionen abgenommen werden, aber auf keinen Fall vorher. Die Tropfgeschwindigkeit bei der Abnahme der Fraktionen sollte ca. 1 Tropfen pro Minute betragen. Durch den Liebigkühler lassen sich auch Dämpfe sammeln, die nicht auf den Glockenböden kondensieren.

6. Der Versuch kann abgestellt werden, wenn die Temperatur im Kolben, die Sumpftemperatur, ca. 240 °C beträgt. Bei dieser Temperatur sollten ausreichend große Fraktionen gesammelt worden sein.

7. Die einzelnen Fraktionen können nun auf Farbe, Viskosität und Rußbildung bei der Verbrennung untersucht werden:

- a. Die Farbe und Viskosität der Fraktionen qualitativ beschreiben und tabellarisch festhalten.
- b. Für die Untersuchung der Rußbildung und der Entflammbarkeit alle drei Fraktionen in jeweils einer Porzellanschale abbrennen. Dafür eine kleine Menge der Fraktion in eine Porzellanschale geben und mit einem glühenden Holzstäbchen entzünden. Rußentwicklung und Entflammbarkeit tabellarisch festhalten.

### Beobachtung

Nach dem Anschalten der Heizhaube steigt die Temperatur im Kolben (fachsprachlich: „Sumpf“) und nach einigen Minuten beginnt das Erdöl zu sieden. Es steigen Dämpfe nach oben, welche immer wieder kondensieren. Nach ca. 10 Minuten ist das Dampf-Flüssigkeits-Gemisch auf dem ersten Boden angekommen. Die Dämpfe erreichen nach weiteren Minuten den zweiten Glockenboden und es sammelt sich auch hier Flüssigkeit.

Ein Teil der Dämpfe kondensiert auf keinem der Glockenböden. Die Temperatur dieser Dämpfe wird oben an der Apparatur als sogenannte Top-Temperatur gemessen. Sie steigt als letzte an.

Wenn die Temperatur auf beiden Glockenböden konstant bleibt (hier nach ca. 25 Minuten), können Fraktionen abgenommen werden.

Lässt man die Destillation länger laufen, so lassen sich nach einiger Zeit weitere Temperaturanstiege der beiden Bodentemperaturen sowie der Top-Temperatur beobachten. Erst jetzt kann auch nach dem Kühler eine Fraktion gesammelt werden.

### Auswertung

#### Fraktionierte Destillation

Für die Untersuchung der fraktionierten Destillation wird der Temperaturverlauf der einzelnen Fraktionen ausgewertet (siehe Abb. 3).

Zunächst steigt nur die Sumpf-Temperatur kontinuierlich an. Es folgen die Temperaturen auf dem ersten und dem zweiten Boden. Zuletzt steigt auch die Top-Temperatur an. Zu diesen jeweiligen Zeitpunkten hat das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch diese Temperaturfühler erreicht und es sammelt sich auf den Böden Flüssigkeit. Es stellt sich auf jedem Boden ein Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigkeitsphase ein. Nach dem Erreichen dieses Gleichgewichts bleiben diese Temperaturen in einem gewissen Rahmen konstant.

Der erste Glockenboden enthält eine Fraktion mit einem Siedebereich von circa 80 – 100 °C. Das entspricht den Leichtbenzinen mit einem höheren Siedepunkt. Die Fraktion auf dem zweiten Glockenboden hat eine Siedetemperatur von 50 – 70 °C und gehört ebenfalls zu den Leichtbenzinen. Die Fraktionen, welche nach dem Kühler aufgefangen wer-

den konnte, hat eine Siedetemperatur von 25 – 35 °C und könnte aus Flüssiggasen wie Propan oder Butan bestehen. Die Flüssigkeit auf dem ersten Boden hat im Gleichgewicht eine Temperatur von ca. 80 – 95 °C, die auf dem zweiten Boden eine Temperatur von ca. 50 – 70 °C. Dies sind die Siedebereiche der beiden Fraktionen. Der Siedebereich der Top-Fraktion wird durch die Top-Temperatur bestimmt. Diese Fraktion kondensiert nur, wenn sie gut gekühlt ist, da ihr Siedepunkt bei ca. 35 °C liegt.

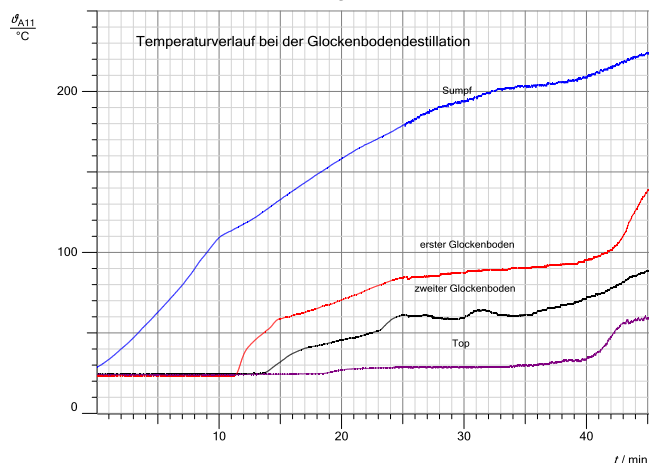


Abb. 3: Temperaturverlauf der fraktionierten Glockenbodendestillation.

### Untersuchung der einzelnen Fraktionen

Für die Auswertung werden die drei erhaltenen Fraktionen anhand ihrer Farbe, Viskosität, Entflammbarkeit und Rußbildung unterschieden (siehe Tab. 2).

Die Fraktion nach dem Kühler (Top-Fraktion) ist farblos und sehr leicht flüchtig. Die Fraktion des zweiten Glockenbodens ist schwer flüchtig und hoch viskos. Sie ist jedoch immer noch farblos. Die Fraktion im ersten Glockenboden hat eine hellgelbe Farbe und ist schwerer flüchtig und höher viskos.

Tab. 2: Unterschiede der Fraktionen.

	Sumpf	1. Boden	2. Boden	Top
Siedebereich [°C]	>100	80 – 100	50 – 70	<35
Farbe	dunkelbraun	hellgelb	farblos	farblos
Viskosität	Hoch			Gering
Entflammbarkeit	Langsam			Schnell
Rußbildung	Groß			Gering

Zur Unterscheidung der einzelnen Fraktionen wird ein wenig aus diesen entnommen und in einer Porzellanschale entzündet. Dabei dauert es ausgehend von der Top-Fraktion bis zur Fraktion im ersten Boden immer länger, bis die jeweilige Flüssigkeit entflammt. Auch rußen die Flammen in der gleichen Reihenfolge immer mehr.

## Ergebnis

### Fraktionierte Destillation

Auf den einzelnen Böden der Kolonne stellen sich während der gesamten Destillation immer wieder Gleichgewichte ein.

Auf jedem Boden geht die gleiche Menge Substanz in den gasförmigen Zustand über wie auch kondensiert. Daher bleibt der Siedepunkt der Fraktion konstant.

Nach ca. 40 Minuten ist die Top-Fraktion aus den 150 ml Rohöl vollständig verdampft. Dies zeigt sich in raschen Temperaturanstiegen zu diesem Zeitpunkt. Analog gilt das auch für die Fraktionen auf beiden Böden. Die Fraktion des ersten Glockenbodens sammelt sich auf dem zweiten Boden, die des zweiten Bodens sammelt sich in der Top-Fraktion.

Die fraktionierte Erdöldestillation wird normalerweise kontinuierlich betrieben. Dort wird einem solchen Auslaugen einer Fraktion durch geeignete Regelungstechnik entgegen gewirkt.

### Untersuchung der einzelnen Fraktionen

Die unterschiedlichen Eigenschaften der jeweiligen Fraktionen beruhen auf den enthaltenen Molekülen. Generell kann man sagen, dass der Siedepunkt einer Verbindung mit der Größe der Moleküle zunimmt. So sind in einer Fraktion mit einem hohen Siedepunkt Moleküle mit einer großen Kettenlänge enthalten. Neben dem tatsächlichen Gewicht der Moleküle beruht die Erhöhung des Siedepunkts auch auf der zunehmenden Interaktion der einzelnen Moleküle miteinander. Mit zunehmender Kettenlänge steigen die sogenannten Van-Der-Waals-Kräfte. Diese wirken zwischen den C-Atomen bzw. deren Elektronen und sorgen für eine Anziehung der Moleküle. Je größer nun die Anzahl der Elektronen pro Molekül ist, desto größer sind die Van-Der-Waals Kräfte. So können die Moleküle nicht mehr so leicht in den gasförmigen Zustand übergehen.

Fraktionen mit hohen Siedepunkten haben eine höhere Viskosität. Auch diese hängt mit den Van-Der-Waals-Kräften zusammen. Die einzelnen großen Moleküle können nur langsam aneinander vorbeifließen, weil sie sich anziehen. Die Viskosität nimmt zu.

Die vermehrte Rußbildung bei Fraktionen mit hohen Siedepunkten hat eine andere Ursache. Bei der Verbrennung der einzelnen Fraktionen steht immer die gleiche Menge an Sauerstoff zur Verfügung, aber die Anzahl der zu verbrennenden Kohlenstoffatome nimmt zu. Es können nicht mehr alle Kohlenstoffteilchen mit Sauerstoff reagieren. Stattdessen werden sie als Ruß sichtbar.

### Reinigung und Entsorgung

Die einzelnen Fraktionen in Erlenmeyerkolben mit Korkstopfen für weitere Versuche aufbewahren. Gummistopfen sollen nicht verwendet werden, da diese durch die Dämpfe einzelner Fraktionen angegriffen werden können. Die Erlenmeyerkolben mit den entsprechenden Warnhinweisen versehen und gemäß TRbF (Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten) lagern.

Bei den im Versuch verwendeten Chemikalien und Produkten handelt es sich um gefährlichen Abfall nach der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV). Wenn eine Verwertung nicht möglich ist, müssen Abfälle unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften beseitigt werden. Dafür die benutzten Siedesteinchen in einem Plastikbeutel zusammen mit ölverschmutzten Papiertüchern sammeln. Restentleerte, nicht ausgetrocknete Gebinde und Erdölreste ebenfalls sammeln und gemeinsam als Sondermüll entsorgen.

Destillierkolben nur grob reinigen, wenn er für weitere Erdölversuche eingesetzt werden soll. Ggf. unter dem Abzug ausglühen.