

Siedeanalyse und fraktionierte Destillation von Erdöl

Versuchsziele

- Mit Erdöl arbeiten und es untersuchen.
- Die Siedeanalyse und fraktionierte Destillation von Erdöl durchführen.
- Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Erdöl ziehen.
- 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 bestimmt. 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.

Man geht heute davon aus, dass Erdöl vor tausenden von Jahren beim Abbau organischen Materials durch Bakterien, Enzyme und mineralische Katalysatoren unter Druck und Ausschluss von Sauerstoff entstanden ist. Es kommt in Sedimentgesteinsschichten wie Ton-, Sand- und Kalkstein vor. Bei Erdöl handelt es sich somit um einen fossilen Rohstoff.

Erdöl dient vor allem als Energieträger und als Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Der überwiegende Anteil des Erdöls wird zur Energiegewinnung und für Kraftstoffe ver-

wendet. Nur einen Anteil von ca. 7 % des Erdöls wird zur Produktion von anderen Gütern verwendet. Bestandteile aus Erdöl sind beispielsweise Ausgangsstoffe für Farben, Lacke, Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, sowie Kunststoffe und Straßenbelag.

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 mit Hilfe der sogenannten Röhrenöfen und der Fraktioniertürme die fraktionierte Destillation des Rohöls statt (nähere Beschreibung siehe Versuch C2.3.2.1).

Die Glockenbodenkolonne (Versuch C2.3.2.1) eignet sich aufgrund ihrer Anschaulichkeit sehr gut als Modellexperiment für die technische Erdöldestillation und zur Gewinnung verschiedener Benzinfraktionen. Benötigt man jedoch für weitere Untersuchungen auch die Petroleum-, Dieselöl- und Gasöl-Fractionen und will man z. B. eine Vakuum-Destillation nicht durchführen, so bietet sich dieser Versuch als Ergänzung und Alternative an.

Bei der fraktionierten Destillation wird die Flüssigkeit, in diesem Versuch das Erdöl, in einer Destillationsapparatur erhitzt. Dabei verdampft die Flüssigkeit zunächst an der Oberfläche und geht von der flüssigen in die Gasphase über. Wenn nach einiger Zeit der Dampfdruck der Flüssigkeit mit



Abb. 1: Versuchsapparatur zur Destillation von Erdöl.

dem Außendruck übereinstimmt, beginnt die Flüssigkeit zu siedeln.

Die Siedetemperatur wird im aufsteigenden Dampf gemessen. Dies ist möglich, da der heiße Dampf an diesem Punkt gerade so warm ist, dass er nicht kondensiert. Er befindet sich im Gleichgewicht mit der siedenden Flüssigkeit.

In der Destillationsapparatur wird dieser Dampf durch den Kühler wieder in die flüssige Phase überführt. Die entstehenden Tropfen können in verschiedenen Fraktionen aufgefangen werden.

Bei Erdöl handelt es sich um ein Stoffgemisch. Die Siedepunkte der einzelnen Bestandteile liegen bei unterschiedlichen Temperaturen. Dies wird sich bei der fraktionierten Destillation zu Nutze gemacht, um eine Stofftrennung durchzuführen. Die Siedepunkte einzelner Bestandteile liegen allerdings so nah beieinander, dass keine vollständige Trennung mittels Destillation erfolgen kann. Stattdessen werden verschiedene Fraktionen anhand ihrer Siedetemperaturbereiche unterschieden (Tab.1). Diese lassen sich auf ihre Eigenschaften hin untersuchen.

Gefährdungsbeurteilung

Erdöl 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 Nitril. 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.

Es besteht Verbrennungsgefahr, da die Apparatur sehr heiß wird.

Erdöl (künstlich)	Gefahrenhinweise
	H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
	H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
	H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.
Signalwort: GEFAHR	H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
	Sicherheitshinweise
	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 KON-TAKT 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.

Geräte und Chemikalien

1	Pocket-CASSY 2 Bluetooth.....	524018
1	CASSY Lab 2	524220
1	NiCr-Ni-Adapter S, Typ K	5240673
1	Temperaturfühler NiCr-Ni, 1,5 mm	529676
1	Destillierbrücke nach Claisen	665338
1	Destilliervorlage nach Bredt.....	665 354
1	Rundkolben Boro 3.3, 250 ml.....	664301
4	Rundkolben Boro 3.3, 100 ml.....	664300
6	Schlißklemme Metall, aus	665 397ET10
1	PVC-Schlauch 7 mm Ø, 1 m	604501
2	Schlauchschele 8...12 mm.....	604460
1	Untersatzring für Rundkolben, 250 ml	667072
4	Untersatzring für Rundkolben, 100 ml	667071
4	Normschliß-Stopfen Klarglas	667227
1	Warnhinweise nach GHS	6610771
1	Schraubkappe GL 18, mB	667305
1	Silikondichtung, GL 18/8, Satz 10	667295
1	Schutzrohre für Temperaturfühler	666194
1	Heizhaube 250 ml, regelbar	6666523
2	Laborboy II (Laborhebestativ).....	30076
1	Becherglas Boro 3.3, 400 ml, nF	664 131
1	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß.....	665 754
2	Magnet-Hafttafel, 500 mm	6664659
2	Halter, magnetisch, Gr. 2, 11...14 mm	6664662
2	Halter, magnetisch, Gr. 3, 18...22 mm	6664663
1	Profilrahmen C50, zweizellig, für CPS	666425
1	Aluminium, Folie, 1 Rolle.....	661081
1	Schliff-Fett, 60 g	661082
1	Siedesteine, 100 g.....	661091
4	Uhrglas 60 mm Ø	664 153
1	Messpipette 10 ml	665 997
1	Pipettierhilfe 10 ml.....	666 002
1	Handstoppuhr, digital	313 12
1	Rohöl (Erdöl), 500 ml	6745810
Zum Spülen empfohlen:		
1	Ethanol, Lösungsmittel, 1 l	671 9720
1	Benzin, 100...140 °C, 500 ml.....	670 8210
Zusätzlich erforderlich:		
PC mit Windows XP/Vista/7/8		
Für eine kabellose Messung zusätzlich nötig:		
1	Akku für Pocket-CASSY 2 Bluetooth.....	524 019
1	Bluetooth-Dongle.....	524 0031

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Aufbau der Apparatur

Hinweis: Alle für diesen Versuch verwendeten Glasgeräte müssen vollständig trocken sein und dürfen keine Wasser-rückstände aufweisen.

Aus der Destillierbrücke nach Claisen, einem 250-ml-Kolben, der Destilliervorlage nach Bredt, vier 100-ml-Kolben, einem Laborboy und einer Heizhaube wird auf den Magnet-Hafttafeln eine Apparatur zur Destillation aufgebaut (siehe Abb. 1).

Apparatur so ausrichten, dass der Vorlagekolben senkrecht steht. Bei zu starker Steigung des Kühlers laufen Tropfen in mehrere Kolben. Bei zu geringer Steigung kommt es zu Rückflüssen des Destillats aus dem Kühler in den Kolben.

Beim Aufbau berücksichtigen, dass im Laufe des Versuches ein mit Wasser gefülltes Becherglas auf einem weiteren Laborboy zur Kühlung des erhaltenen Destillats unter der Vorlage installiert werden muss.


Die Destilliervorlage nach Bredt so drehen, dass die Destillat-tropfen, welche sich an der Tropfnase der Destillierbrücke bilden, nur in einen Rundkolben der Vorlage tropfen.

Hinweis: Alle Glasverbindungen sind ausreichend mit Schliff-Fett zu fetten. Zusätzlich die Glasverbindungen mit einer Schliffklemme (Metall!) sichern.

Die Destillierbrücke unter Gegenstrom mit Schläuchen und Schlauchklemmen an einen Wasserhahn anschließen. Den Temperaturfühler in ein Schutzrohr einschieben und unter Verwendung einer Schraubkappe mit Dichtung in die dafür vorgesehene Öffnung der Destillationsbrücke einschrauben. Anschließend den Temperaturfühler über den Temperaturadapter S und das Pocket-CASSY mit dem Computer verbinden. Zum Ableiten der entstehenden leicht entzündlichen Gase an das Ansatzrohr des Vorstoßes einen Gummischlauch anschließen.

Hinweis: Falls anschließend mit dem Rückstand eine Vakuum-Destillation durchgeführt werden soll, sind alle Glasgeräte, Dichtungen etc. gründlich zu überprüfen und unbedingt neue Siedesteinchen hinzuzufügen.

Versuchsdurchführung

1. Den Kolben mit Hilfe des Messzylinders mit 100 ml Rohöl beschicken, 3 – 4 Siedesteinchen hinzuzufügen und wieder an Destillationsapparatur anschließen.
2. Den aus der Heizhaube herausragenden Teil des Destillierkolbens und den Destillieraufsatz zur besseren Wärmeisolation mit Alufolie umwickeln. Dies soll eine möglichst hohe Temperatur im Vorlagekolben ermöglichen. Aus Sicherheitsgründen ein kleines Beobachtungsfenster frei lassen.
3. [Einstellungen in CASSY Lab 2 laden.](#)
4. Die Messung der Temperaturaufnahme in der Software  starten.
5. Das Rohöl nun vorsichtig unter langsamen Kühlwasserdurchfluss durch Einschalten der Heizhaube erhitzen. Die Heizhaube auf Stufe „Maximum“ schalten.
6. Zur Kühlung des Destillats nun die Vorlagen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas eintauchen, das auf einem weiteren Hebestativ steht.
7. Wenn die Temperatur zu steigen beginnt und sich die ersten Tropfen bilden, nochmals kontrollieren, dass das Destillat nur in einen Rundkolben der Vorlage tropft.
8. Wird die Destillationstemperatur von 90 °C erreicht, die Wasserkühlung abschalten und das Kühlwasser aus dem Kühler entfernen. Dies ist wichtig, um zu verhindern, dass die hochsiedenden Bestandteile bereits vor der Destillationsbrücke kondensieren und in den Vorlagekolben zurückfließen (Einbruch der Temperaturkurve). Bei Verwendung von künstlichem Rohöl muss dies gegebenenfalls schon bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen.
9. Durch Drehen der Destilliervorlage nach Bredt die Fraktionen gemäß folgender Tabellen abziehen. Die Rundkolben entsprechend kennzeichnen und mit Warnhinweisen versehen:

Tab. 1: Fraktionen der fraktionierten Erdöldestillation.

Temperatur	Bestandteile
25 - 40 °C	Flüssiggase
40 - 70 °C	Petrolether
70 - 100 °C	Leichtbenzin
100 - 180 °C	Schwerbenzin

Anm.: Die gewählten Siedebereiche lassen sich beliebig variieren, indem Fraktionen zusammengefasst oder Temperaturbereiche verändert werden.

Hinweis: Bei der Durchführung des Experimentes beachten, dass Teile der Apparatur sehr heiß sein können. Finger mit aufgeschnittenen Gummischlauchstückchen bzw. geeigneten Handschuhen schützen.

10. Sobald alle gewünschten Fraktionen gesammelt worden sind, das Aufheizen beenden. Die Heizhaube absenken und die Alufolie vorsichtig mit der Pinzette entfernen.

Achtung! Die Apparatur ist sehr heiß! Verbrennungsgefahr! Die Vorlage noch nicht abnehmen! Erst nach erfolgter Abkühlung die gewonnenen Fraktionen entnehmen.

Nach dem Erkalten kann der Rückstand ggf. einer Vakuumdestillation unterzogen werden. Dazu den Rückstand im Kolben belassen und frische Siedesteinchen hinzuzufügen.

Falls erwünscht können die Fraktionen weitergehend analysiert werden (z. B. Viskosität, Entflammbarkeit).

Die Viskosität lässt sich untersuchen, indem jeweils gleiche Mengen der Fraktionen mit einer 10 ml Messpipette aufgesogen und die Ausflusszeiten verglichen werden. Gegebenenfalls mehrfach wiederholen und den Mittelwert bilden.

Beobachtung

Nach dem Anschalten der Heizhaube steigt die Temperatur im Kolben und nach einigen Minuten beginnt das Erdöl zu sieden. Es steigen Dämpfe auf, welche immer wieder am Kolbenglas kondensieren und zurück fließen.

Mit der Zeit steigt der Dampf immer höher. Nach einiger Zeit kondensiert der Dampf am Schutzglas und erhitzt den Temperatur-Sensor. Diese Temperaturerhöhung wird aufgenommen.

Der Dampf strömt in die Claisen-Brücke, wird dort durch das Kühlwasser kondensiert, und fließt über die Destilliervorlage nach Bredt in einen der Rundkolben.

Auswertung

Die Auswertung erfolgt in CASSY Lab 2. Dafür ist ein Diagramm vorbereitet. Im Diagramm „Siedetemperatur“ wird zunächst der Temperaturverlauf der Destillation betrachtet.

Das Aussehen der erhaltenen Fraktionen wird tabellarisch erfasst.

Ergebnis

Die gemessene Siedetemperatur steigt bei der Destillation von natürlichem Rohöl zunächst steil an. Die Steigung der Siedetemperaturkurve verringert sich im Verlauf der Destillation, bis ein Siedetemperaturmaximum erreicht ist. Danach fällt die Siedetemperatur wieder ab.

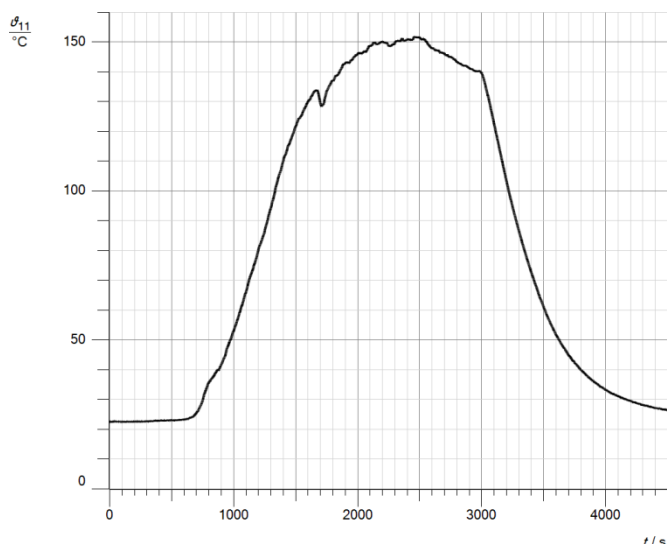


Abb. 3: Temperaturverlauf der fraktionierten Erdöldestillation.

Der Verlauf der Siedetemperaturkurve lässt sich mit der Zusammensetzung des Erdöls erklären. Wie eingangs beschrieben ist Erdöl ein Gemisch verschiedenster Alkane mit unterschiedlichen Kettenlängen. Im Verlaufe der Destillation gehen zunächst die flüchtigen, kurzkettigen Bestandteile von der flüssigen in die Gasphase über. Es reichern sich die langkettigen Bestandteile im Vorlagekolben an. Dadurch steigt die Siedetemperatur des Gemisches im Vorlagekolben kontinuierlich an. Die Steigung der Siedetemperaturkurve nimmt ab, da die Wärmekapazität organischer Verbindungen mit der Temperatur stark ansteigt. Es muss also kontinuierlich mehr Energie aufgewendet werden, um die gleiche Temperaturerhöhung zu erzielen. Des Weiteren spielt die Abkühlung durch die Umgebung eine Rolle. Der Temperaturunterschied zur Umgebung wird immer größer, was zu einer verstärkten Wärmeabgabe führt.

Das Maximum der Kurve ist unter anderem von der Leistung der Heizquelle, der Isolierung der Apparatur und der Zusammensetzung des destillierten Stoffgemisches abhängig. Nach Erreichen des Maximums sinkt die gemessene Temperatur wieder, da nun keine flüchtigen Bestandteile mehr aus dem Vorlagekolben in die Gasphase aufsteigen.

Je nach Zusammensetzung des Gemisches können unterschiedliche Kurvenverläufe beobachtet werden. Bei künstlichem Rohöl handelt es sich um ein Gemisch verschiedener

Fractionen, deren Siedebereiche nicht überlappen müssen. In diesem Fall können Siedelücken auftreten, die als Plateaus im Graphen der Siedetemperatur sichtbar werden.

Diese sind nicht zu verwechseln mit Temperatureinbrüchen, die durch Rückfluss entstehen können, wenn Teile des Destillats schon vor dem Kühler wieder kondensieren und in den Vorlagekolben zurückfließen (Grund für das Abschalten der Wasserkühlung bei 90 °C).

Die aufgefangenen Fraktionen unterscheiden sich in ihrer Farbe (Tab.2). Die Farbunterschiede sind ebenfalls abhängig von der Zusammensetzung des untersuchten Erdöls.

Tab. 2: Farbliche Unterschiede der Fraktionen von natürlichem Erdöl.

Temperatur	Bestandteile
25 - 40 °C	farblos, trüb
40 - 70 °C	leicht gelblich, trüb
70 - 100 °C	gelb, trüb
>100 °C	gelb, klar

Für den Vergleich der Entflammbarkeit ist zu erwarten, dass hochsiedende Fraktionen schwerer entzündlich sind als niedrigsiedende aufgrund des geringeren Anteils reaktiver Teilchen in der Gasphase.

Des Weiteren sind hochsiedende Fraktionen viskoser als niedrigsiedende Fraktionen aufgrund der Wirkung von Van-der-Waals-Kräften zwischen den langkettigen Molekülen. Sie sollten demnach langsamer aus der Pipette ausströmen verglichen zu niedrigsiedenden Fraktionen.

Reinigung und Entsorgung

Die einzelnen Fraktionen können mit Glasstopfen versehen und für weitere Versuche aufbewahrt werden. Gummistopfen sollen nicht verwendet werden, da diese durch Dämpfe einzelner Fraktionen angegriffen werden können. Die Gefäße mit den entsprechenden Warnhinweisen versehen und in einem Schrank mit Absauganlage sammeln/ aufbewahren.

Den Rückstand im Vorlagekolben in den Behälter für halogenfreie organische Abfälle geben. Zur Reinigung empfiehlt es sich die Apparatur und die Vorlagekolben zunächst mit Benzin (100-140 °C) und anschließen mit Ethanol zu spülen. Abfälle ebenfalls in den Behälter für halogenfreie organische Lösemittelabfälle geben. Anschließend mit Wasser, Spülmittel und Bürste festsitzende Reste entfernen.