

**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:** 03.05.2026

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

## 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 *Siedebereichen* (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 wässrige 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 Klopfestigkeit 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 Iso-*paraffinen* 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 *Oktan*zahlerhöhung durch extrahierende *Kristallisation* wurden von *Champagnat* und *Mitarbeitern* z. B. folgende Resultate erzielt:

Produkt	Siedebereich ° C	Oktan zahl	Motor Methode	Ausbeute %
		vor der Behandl.	nach der Behandl.	
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 *Dampfphasecrackverfahren*, 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 wässrigen *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.