

Über die Beeinflussung der Korngröße von Kohlenwasserstoffaddukten aus festem Harnstoff

Von MICHAEL FREUND, JOSEPH BÁTHORY und EMERICH ORSZÁG

Mit 1 Abbildung

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wurde bei der Adduktbildung der n-Kohlenwasserstoffe von Erdölprodukten mit gekörntem Harnstoff, der Einfluß unter anderen der Verdünnung, der Bleicherdevorbehandlung und der Eigenschaften des Ausgangsstoffes, sowie der Granulation und der Benetzungsmitteln des Harnstoffes, weiterhin der Abkühlung und Erwärmung des Reaktionsgemisches auf die Korngröße des entstehenden Adduktes untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Korngröße des Harnstoffadduktes mit der, durch die Versuchsbedingungen beeinflussbaren Reaktionsgeschwindigkeit der Adduktbildung zusammenhängt. Im Falle einer verhältnismäßig langsamen Reaktion wächst das Addukt geradezu in dem Harnstoffkristall herein und die Korngröße nimmt dementsprechend entschieden zu. Bei einer schnellen Adduktbildungsreaktion zerfällt dagegen der Harnstoffkristall zu einem feinpulverigen, unfiltrierbaren Adduktprodukt.

Allgemeiner Teil

Seit der Entdeckung der Harnstoffaddukte durch BENGEN¹⁾ sind unsere Kenntnisse über die Bildung, die Konstitution, die Thermodynamik der Zersetzung, die praktischen Verwendungsmöglichkeiten der Harnstoffaddukte durch die Arbeit von zahlreichen Forschern²⁻⁹⁾ bedeutend erweitert worden.

1) F. BENGEN, Dt. Reichs-Pat. 869070; 876658 (1953).

2) W. SCHLENK jr., Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

3) W. SCHLENK jr., Z. angew. Ch. **7**, 299 (1950).

4) O. REDLICH u. C. M. GABLE, J. Ann. chem. Soc. **72**, 4153 (1950).

5) W. I. ZIMMERSCHIED u. B. A. DINERSTEIN, Ind. Engng. Chem. **42**, 7, 1300 (1950).

6) W. A. BAILEY jr. u. R. A. BANNEROT, Ind. Engng. Chem. **43**, 9, 2125 (1951).

7) A. E. SMITH, Acta Cryst. **5**, 224 (1952).

8) A. HOPPE u. E. FRANZ, Erdöl und Kohle **8**, 411 (1955); **11**, 618 (1958).

9) T. H. ROGER u. J. S. BROWN, Petr. Ref. **36**, 5, 217 (1957).

Die Theorien und Annahmen bezüglich des Mechanismus der Adduktbildung sind dagegen in der Fachliteratur⁵⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ spärlich. Es geht aus diesen Arbeiten hervor, daß die Bildung des Harnstoffadduktes im Grunde genommen als Kristallisation bzw. Umkristallisation verläuft, wobei bekanntlich, der ursprünglich im tetragonalem System kristallisierende Harnstoff, unter Einbau der geradkettigen Verbindung, einen hexagonalen Kristallcharakter annimmt.

Bei der Adduktherstellung mit Harnstofflösungen ist das ohne weiteres verständlich, da sich aus der Lösung unmittelbar solche hexagonale Addukt Kristalle ausscheiden können, die auch die geradkettige Verbindung enthalten. Die Adduktbildung aus festem, gekörntem Harnstoff scheint hingegen viel verwickelter zu sein, da in diesem Falle die Harnstoffkristalle tetragonaler Struktur sich mit den geradkettigen Verbindungen zu Harnstoffaddukten hexagonaler Struktur umwandeln. Die durch einzelne Forscher diesbezüglich aufgestellten Theorien¹¹⁾¹²⁾ stimmen darin überein, daß es sich hier um eine Umkristallisierung handelt, die in Gegenwart von gewissen Benetzungs- bzw. Lösungsvermittlungsmitteln eigentlich in Lösung verläuft. Die eingehende Untersuchung dieser Frage fehlt aber bis jetzt in der Fachliteratur.

An Hand der Forschungsarbeiten über Harnstoffaddukte haben Verfasser bis jetzt sozusagen ausschließlich die Verwendung des festen Harnstoffes studiert¹³⁻¹⁸⁾ und dabei eine Möglichkeit die Korngröße des sich bildenden Adduktes zu beeinflussen bzw. die Kristallkörner zu vergrößern, sowohl aus theoretischem als auch aus praktischem Gesichtspunkt immer als wichtige Aufgabe betrachtet.

Es sollte nämlich festgestellt werden, ob die Adduktbildung mit gekörntem Harnstoff tatsächlich den Gesetzmäßigkeiten der Kristalli-

¹⁰⁾ L. C. FETTERLY, Dissertation, University of Washington 1950.

¹¹⁾ Y. HIRANO u. S. TSUNODZA KAGAKU, **25**, 6. 311 (1955).

¹²⁾ P. H. CALDERBANK u. N. S. NIKOLOV, J. physic. Chem. **60**, 1 (1956).

¹³⁾ K. BÁTHORY, Magyar Kémikusok Lapja **7**, 251 (1952); **10**, 284 (1955); **10**, 384 (1955); **13**, 380 (1958) (ungarisch); Him. i. Techn. Top. **5**, 21 (1960) (russ.).

¹⁴⁾ M. FREUND u. J. BÁTHORY, IV. World Petroleum Cong. Proceedings III., 65 (1955); Erdöl, und Kohle **9**, 237 (1956); Veröffentl. Ung. Erdöl-Erdgas Forsch. Inst. MÁFKI, Nr. 97 (1955); Ber. d. Instituts MÁFKI, **1**, 120 (1960) (ungarisch).

¹⁵⁾ M. FREUND, J. BÁTHORY u. M. ÉRDI, Acta Chim. Acad. Hung. **16**, 1, 51 (1958) (russ.); Magyar Kémikusok Lapja **12**, 64 (1957) (ungarisch).

¹⁶⁾ J. BERTY u. J. BÁTHORY, Magy. Tud. Akadémia Közl. **4**, 1-2, 110 (1954) (ungarisch).

¹⁷⁾ J. BÁTHORY, Veröffentl. Ung. Erdöl-Erdgas Forsch. Inst. MÁFKI, Nr. 25 (1952); Nr. 87 (1955); Nr. 93 (1955); Nr. 190 (1960) (ungarisch).

¹⁸⁾ J. BÁTHORY u. I. ORSZÁG, Veröff. Ung. Erdöl-Erdgas Forsch. Inst. MÁFKI, Nr. 163 (1958); Nr. 191 (1960) (ungarisch).

sation unterliegt und ob sich demgemäß die Korngrößenverteilung der Addukte durch Bestimmung der zweckmäßigsten Kristallisationsbedingungen verbessern läßt.

Andererseits leuchtet es ein, daß die Korngröße der Addukte auch aus verfahrenstechnischem Standpunkt beim Abtrennen durch Filtrieren oder Zentrifugieren eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Es hat sich aus den vorliegenden Versuchen ergeben, daß die Korngröße der Addukte tatsächlich von den Bedingungen der Adduktbildung stark abhängig ist. Unter gewissen Bedingungen ergibt eine Harnstoffprobe derselben Kornverteilung entschieden größere Addukt Kristalle als die ursprünglichen, unter anderen Bedingungen wiederum mehlartige, vollkommen pulverige Produkte. Die Festigkeit, Kornbeschaffenheit der großkörnigen Addukte kann je nach der Herstellungsweise auch sehr verschieden sein und demgemäß sind die Kristallkörner entweder hart, dicht, verschleißfest, oder aber leicht zerstäubend. Die Dimension der Adduktkristalle erreicht niemals das Mehrfache der Originalgröße. Es wurde auch beobachtet, daß das Addukt immer aus einzelnen Harnstoffkristallen entsteht, die sich während der Adduktbildung nie zusammenballen oder zusammensetzen.

Das Addukt dringt in den Kristallkorn des Harnstoffes ein und überzieht die Oberfläche mit einer zusammenhängenden Schicht, die mit dem Fortschreiten der Adduktbildung immer stärker wird. Das ursprüngliche Kristallsystem des Harnstoffs bleibt aber in der Mitte des Adduktkörnchens bestehen. Das beweisen auch die Analysen des körnigen Adduktes, welche immer einen niedrigeren Kohlenwasserstoffgehalt ergeben, als der theoretische Wert. Obwohl sich die Adduktbildung unter einer Volumenvergrößerung von etwa 39% vollzieht, sind die unter entsprechenden Bedingungen entstehenden Körner fest und nicht bröckelig.

Verläuft dagegen die Reaktion schnell, so zerfallen — wie bereits erwähnt — die Kristalle explosionsartig zu feinpulverigen Addukten mit höherem, etwa dem theoretischen Wert entsprechendem Kohlenwasserstoffgehalt. Der Kohlenwasserstoffgehalt steht also mit der Struktur der Adduktkörner in Zusammenhang.

In Zusammenhang mit den erörterten Fragen wurde vorliegend bei der Adduktbildung der Einfluß

1. der Verdünnung des Ausgangsstoffes,
2. der Benetzungsmitteln,
3. der Erwärmung und Abkühlung des Reaktionsgemisches,
4. der Bleicherdevorbehandlung des Ausgangsstoffes,

5. der Eigenschaften des Ausgangsstoffes,
6. der Granulation des Harnstoffes,
auf die Korngröße des sich bildenden Adduktes untersucht.

Beschreibung der Versuche

Die Herstellung der Addukte

Die Versuche wurden größtenteils in Laboratoriumsmaßstab, jedoch in einigen Fällen auch mit größeren Mengen durchgeführt.

Zur Herstellung der Normalparaffinkohlenwasserstoffe, bzw. der entsprechenden Addukte, wurden Erdölprodukte verschiedener Siedegrenzen und Zusammensetzung herangezogen. Die Eigenschaften dieser Erdölprodukte sind in den bezüglichen Tabellen enthalten. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß wir unter „n-Gasöl“ einen durch extraktive Kristallisation mit Harnstoff aus Gasöl gewonnenen, hauptsächlich aus n-Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Produkt verstehen. Das nach der Extraktion zurückbleibende „i-Gasöl“ ist praktisch frei von n-Kohlenwasserstoffen und enthält demgemäß, neben i-Paraffinen, Naphthene und Aromaten. Außerdem wurden auch handelsübliche Gasöldestillate als Ausgangsmaterial verwendet. Unter der Bezeichnung Petrolatum „Sz“- und „B“ sind aus dem paraffinhaltigem Schweröldestillat des Erdöls vom Lipe, durch zwei verschiedene Entparaffinierungs-Technologien mit Benzin bzw. Dichloräthan-Lösungsmittel erhaltene Produkte angeführt, die von Lösungsmittel befreit oder in Benzinlösung verwendet wurden.

Zur Entfernung der nach unserer Erfahrung bei der Adduktbildung als Inhibitor wirkenden, näher nicht untersuchten Stoffe, wurde bei einigen Versuchen eine Vorbehandlung mit Bleicherde bei höherer Temperatur vorgenommen.

Es wurde technisch reiner, durch Auskristallisieren aus der wäßrigen Lösung erhaltener Harnstoff verwendet. Die Siebanalysen der bezüglichen Proben sind aus Abbildung 1 ersichtlich.

Die Versuche wurden im Dreihalsrundkolben von 2000 ml durchgeführt, der mit Schäferstabrührer, Thermometer und Ultrathermostatab versehen war. Meistens wurde bei Zimmertemperatur, aber je nach Bedarf bei höherer Temperatur gearbeitet.

Es wurde der Reihe nach das Kohlenwasserstofföl, der Verdünnungsmittel, der 1–2% Wasser enthaltende Harnstoff, der eventuell benützte Benetzungsmittel und zuletzt zum Einimpfen eine vorgesehene kleine Menge des betreffenden Adduktes zugesetzt. Nach Feststellung der Anfangstemperatur, wurde der Rührer angesetzt und die bis zum augensichtlichen Beginn der Reaktion verfllossene Zeit, als Induktionsperiode verzeichnet. Die Induktionsperiode hat sich auch für die Reaktionsgeschwindigkeit als sehr charakteristisch erwiesen.

Nach Beendigung der Adduktbildungsreaktion wurde das Addukt durch Filtrieren oder Zentrifugieren getrennt, mit Benzin gründlich ausgewaschen und zuletzt das Benzin abgetrieben.

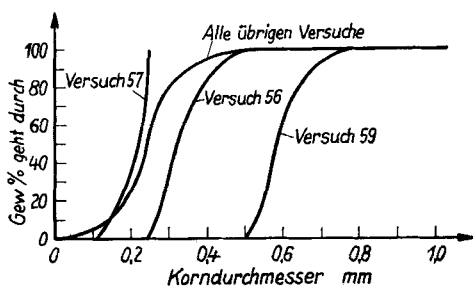


Abb. 1. Siebanalyse der verwendeten Harnstoffproben (Integralkurven)

Ein Teil des Adduktes wurde zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen mit warmen Wasser zersetzt. Ein anderer Teil diente der Siebanalyse mit den Normal-sieben, wobei das Produkt bei jeder Siebfraction je eine Stunde an der Schüttelmaschine bearbeitet wurde. Mit den Daten sind ähnliche Diagramme aufgenommen worden als auf Abbildung 1 ersichtlich. Durch Multiplizieren des Gewichtsbruches jeder Siebfraction mit dem bezüglichen Korndurchmesser und Addierung der erhaltenen Resultate, wurde die in den Tabellen berücksichtigte durchschnittliche Korngröße der Addukte bestimmt. Diese Zahl hat sich zur Auswertung der Versuchsergebnisse gut bewährt.

Einfluß des Verdünnungsmittels

Es wurde der Einfluß von Verdünnungsmitteln verschiedener Siedegrenzen, wie Benzin, i-Gasöl und Spindelöl auf die Korngröße der sich bildenden Harnstoffaddukte untersucht. Laut den mit n-Gasöl und Gasöl von Nagylengyel als Ausgangsstoff durchgeführten Adduktbildungsversuche ist die erhaltene Korngröße von den Siedegrenzen des Verdünnungsmittels unabhängig, wird jedoch durch den Grad der Verdünnung stark beeinträchtigt.

Die bezüglichen Einzelheiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei Versuch 8 wurde mit i-Gasöl, bei Versuch 9 mit Benzin, bei Versuch 10 mit Spindelöl verdünnt und die Lösung dann mit Erde behandelt. Es ist ersichtlich, daß die Korngröße voneinander wenig abweichen. Dagegen wurde Versuch 6 ebenfalls mit i-Gasölverdünnung, jedoch ohne Erdenvorbehandlung durchgeführt, wobei die nicht entfernten Inhibitoren eine beträchtliche Verlängerung der Induktionsperiode verursachten. Infolge der langsamen Reaktion, ist das entschiedene Anwaschen der Korngröße des Adduktes zu verzeichnen. Unter gleichen Bedingungen spielt aber die Qualität des Verdünnungsmittels keine Rolle, was auch durch weitere Resultate mit Petrolatum bekräftigt werden konnte.

Was den Grad der Verdünnung, bzw. die eingestellte Konzentration des n-Paraffinkohlenwasserstoffbestandteiles anbelangt, kann ebenfalls auf die Analogie der Kristallisationsvorgänge verwiesen werden. Nämlich bei ganz gleicher Vorbehandlung und gleichen Ausgangsstoffen, sogar gleicher Induktionsperiode, ergibt Versuch 19, der um 50% größeren Verdünnung entsprechend, eine etwa um 50% höhere durchschnittliche Kerngröße gegenüber Versuch 15.

Einfluß des Benetzungsmittels

Frühere Versuche der Verfasser wiesen schon darauf hin, daß die sogenannten Benetzungsmittel, als Lösungsvermittler für den Harnstoff, die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die durchschnittliche Korngröße bei der Adduktbildung stark beeinträchtigen. Die vorliegenden, diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Versuch 7 wurde mit Methanol als Benetzungsmittel durchgeführt. Die Induktionsperiode betrug nur 1 Minute, die Reaktion verlief außerordentlich schnell und demgemäß ist ein feinpulveriges, kleberiges Adduktenprodukt verhältnismäßig hohen Kohlenwasserstoffgehaltes entstanden.

Bei Versuch 28 mit 3% Methylisobuthylketon als Benetzungsmittel, ergab sich eine gut entsprechende Adduktenkorngröße. Jedoch die Vergrößerung der Menge dieses Benetzungsmittels auf 100% bei Versuch 29, verhinderte beinahe vollkommen die Bildungsreaktion des Adduktes. Die ursprünglichen Harnstoffkörner enthielten nach der Reaktion nur 1,5% Kohlenwasserstoff.

Wichtig sind die Resultate der Versuche 30, 36 und 37 mit Wasser und 0,1% Mersolat enthaltendem Wasser als Benetzungsmittel, die zu guten Addukt Korngrößen führten. Die Zugabe des oberflächenaktiven Mersolates ändert aber nichts an den Ergebnissen.

Tabelle 1
Einwirkung des Verdünnungsmittels auf die Korngröße des Adduktes

Versuchsnummer	Gasöl Rohstoff		Verdünnungsmittel		Bleich- erde	Harnstoff		Einge- impfte Addukt- menge	Induk- tions- periode	Reak- tions- dauer	Addukt	
	Menge	Siede- grenzen °C	Menge	Bezeich- nung		Menge	Durch- schnitt- liche Korn- größe				Normal- paraffin- kohlen- wasser- stoff- Gehalt	Durch- schnitt- liche Korn- größe
6	70	210—260	350	i-Gasöl	∅	230	0,26	10	43	165	19,1	0,41
8	60	320—380	500	i-Gasöl	5	210	0,26	∅	3	90	19,8	0,31
9	60	70—110	500	Benzin	10	200	0,26	∅	1	120	17,0	0,28
10	60	350—380	500	Spindelöl	10	200	0,26	10	8	120	12,8	0,32
Rohstoff: n-Gasöl, Siedegrenzen 234—337 °C, d_{20}^{20} 0,7782, n_D^{20} 1,4365. Verdünnungsmittel: Erdöldestillate verschiedenen Siedepunktes.												
15	400	220—350	400	i-Gasöl	5	440	0,26	44	3	120	18,4	0,24
19	400	220—350	616	i-Gasöl	5	330	0,26	33	5	90	15,4	0,33
Rohstoff: Gasöl von Nagylengyel, Siedegrenzen 223—347 °C, d_{20}^{20} 0,8264, n_D^{20} 1,4357. Verdünnungsmittel: i-Gasöl, Siedegrenzen 200—350 °C, d_{20}^{20} 0,8457.												

Tabelle 2
Einwirkung des Benetzungsmittels auf die Korngröße des Adduktes

Versuchsnummer	Rohstoff		Verdünnungsmittel		Harnstoff		Benetzungsmittel		Eingeimpfte Adduktmenge auf Harnstoff.		Reaktionsdauer		Temperatur		Kühlungsge- schwin- dig- keit		Addukt		
	Menge zur Vor- behand- lung	Bleich- erde-	Menge	Verdünnungsmittel-	Menge	Durchschnittliche Korngröße	Menge auf Harnstoff bez.	Bezeichnung	Gew. %	Min.	Max.	am Anfang	am Ende	°C	°C/5Min.	Normalparaffinkohlenwasserstoffgehalt	Durchschnittliche Korngröße	mm	
7	300	5	250	300	3	0,26	3	Methanol	∅	1	120	20	20	20	∅	22,6	Feinpulver		
28	300	5	330	600	3	0,26	3	MiBuk*)	4,5	45	120	71	20	20	2	13,7		0,33	
29	300	5	300	600	100	0,26	100	MiBuk*)	5,0	?	135	70	67	∅	∅	1,5		0,26	
30	300	5	330	616	3	0,26	3	Wasser	10	7	90	20	20	∅	∅	14,5		0,28	
36	200	5	300	300	2,5	0,26	2,5	W + M**)	10	10	60	20	20	∅	∅	18,2		0,29	
37	150	5	165	308	2,5	0,26	2,5	W + M**)	10	?	143	70	30	1-2	1-2	14,4		0,34	
Rohstoff: Gasöl von Nagy Lengyel, Siedegrenzen 223-347 °C, d ₂₀ ²⁰ 0,8264, Stp. -15,4 °C. Verdünnungsmittel: I-Gasöl, Siedegrenzen 220-350 °C, d ₂₀ ²⁰ 0,8457.																			
Rohstoff: Petrolatum „11 Sz“ in Benzinlösung, Petrolatungehalt 42,9% mit Stp. 62,5 °C. Verdünnungsmittel: Benzin, Siedegrenzen 70-110 °C, d ₂₀ ²⁰ 0,7016.																			
44	300	30	280	180	0,26	0,26	41,7	Acetan	∅	?	120	40	40	∅	∅	10,9		0,21	

*) MiBuk = Methylisobutylketon.

***) W + M = 0,1% Mersolat enthaltendes Wasser zur Benetzung des Harnstoffes.

Versuch 44 wurde mit Petrolatum in Benzinlösung und Aceton als Benetzungsmittel durchgeführt und dabei ebenfalls eine entsprechende Korngröße erreicht.

Obwohl die abweichenden Versuchsbedingungen die Auswertung erschweren, ergibt sich als Endergebnis dieser Versuche, daß die teureren organischen Benetzungsmittel bezüglich der Korngröße des Adduktes keinen ausschlaggebenden Vorteil bedeuten. Eine übermäßige Reaktionsbeschleunigung, wie z. B. im Falle von Methanol ist sogar nachteilig. Die einfache Befeuchtung des Harnstoffes z. B. mit Wasser führt zweckmäßiger zum Ziel.

Einfluß der Erwärmung und Abkühlung

Die Analogie mit den Kristallisationserscheinungen würde bezüglich der erhältlichen Addukt Korngröße darauf hingewiesen, daß eine langsame Abkühlung des Reaktionsgemisches während der Adduktbildung eine günstige Wirkung verursacht. Dementsprechend wurden bei den Versuchen der Tabelle 3 die Reaktionsgemische auf 60 bis 100 °C erwärmt und während der Adduktbildung um 1–2 °C je 5 Minuten bis zu einer vorgesehenen Endtemperatur gekühlt.

Die Versuche 14, 18 und 19 wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch Versuch 19 ohne Abkühlung, bei gleichbleibender Zimmertemperatur. Es zeigt sich, daß bei der Arbeitsweise unter Erwärmung und Abkühlung, die ursprüngliche Korngröße des Harnstoffes nach der Adduktbildung bedeutend anwächst.

Es wurden derartige Vergleichsversuche auch mit Petrolatum in Benzinlösung, unter gegenseitig genau gleichen Bedingungen, jedoch mit verschiedenen eingepfunden Addukt mengen angesetzt. Versuch 40 mit 47% Einimpf-Adduktmenge, ergab eine zu große Reaktionsgeschwindigkeit und dementsprechend ein klebrig-pulveriges Addukt hohen Kohlenwasserstoffgehaltes. Versuch 41 dagegen, mit nur 20% Einimpf-Addukt, eine gute Korngröße und niedrigeren Kohlenwasserstoffgehalt.

Zu den Versuchen 45, 46 und 47 wurde das Petrolatum „Sz“ mit i-Gasöl auf 30 °C Stp. eingestellt und mit 40% Bleicherde vorbehandelt. Das Öl bei den Versuchen 45, 46 wurde vor der Zugabe des Harnstoffes und des Impfaduktes auf 100 °C erwärmt und dann langsam abgekühlt. Bei dieser Temperatur ist keine Reaktion eingetreten und konnte erst nach wiederholter Abkühlung auf die Endtemperatur und Erwärmung auf 40–50 °C durchgeführt werden. Es ergeben sich lange, mehrstündige Induktionsperioden und zuge nommene Korngrößen. Die langsame Reaktion ist der verwendeten hohen Temperatur und wahrscheinlich den durch Oxydation neugebildeten Inhibitoren zuzuschreiben. Übrigens hat sich bei Versuch 47, auch eine niedrigere Anfangstemperatur bewährt.

Zusammenfassend scheint die Wirkung der wiederholten Erwärmung und Abkühlung auf bestimmte Temperaturen zur Erreichung der gewünschten Addukt Korngrößen günstig zu sein. Es sei auch hier auf den Einfluß der zum Animpfen benützten Adduktmenge hingewiesen. Es konnten auf diese Weise auch größere Mengen des Rohstoffes richtig verarbeitet werden.

Einfluß der Vorbehandlung mit Bleicherde

Laut den obigen Versuchen, kann die Korngröße der Addukte durch die Geschwindigkeit der Adduktenbildungsreaktion beeinflusst werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann man wiederum gewissermaßen durch den Grad der Bleicherdevorbehandlung regeln, da die Bleicherde die Inhibitoren der Adduktbildung in gewünschtem Grade entfernt. Die bezüglichen Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die mit dem Petrolatum „Sz“ angesetzten Versuche 51, 52, 54 bzw. 53 sind nach der Vorbehandlung mit 60, 40 35 bzw. 30% Bleicherde unter wiederholter Erwärmung und

Tabelle 3
Einwirkung der Abkühlung auf die Korngröße des Adduktes

Versuchsnummer	Rohstoff-Menge	Verdünnungsmittel-Menge	Harnstoff		Eingeimpfte Adduktmenge auf Harnstoffbez. Gew. %	Induktionsperiode	Reaktionsdauer	Temperatur		Kühlungsge- schwin- dig- keit	Addukt		Bemerkung
			Menge	Durchschnittliche Korngröße				am Anfang	am Ende		Normalparaffinkohlenwasserstoffgehalt Gew. %	Durchschnittliche Korngröße	
	g	g	g	mm	Gew. %	Min.	Min.	°C	°C	°C/5Min.	Gew. %	mm	
Rohstoff: Gasöl von Nagylengyel, Siedegrenzen 223–347 °C, d_{20}^{20} 0,8264, Stp. –15,4 °C. Verdünnungsmittel: i-Gasöl, Siedegrenzen 220–350 °C, d_{20}^{20} 0,8457.													
14	300	616	330	0,26	10	?	325	79	20	1	10,8	0,41	
18	300	616	330	0,26	10	70	260	73	20	1	11,9	0,42	
19	400	616	330	0,26	10	5	90	20	20	∅	15,4	0,33	
Rohstoff: Petrolatum „11 Sz“ in Benzinlösung, Petrolatumgehalt 42,9% mit Stp. 62,5 °C. Verdünnungsmittel: Benzin, Siedegrenzen 70–110 °C, d_{20}^{20} 0,7016.													
40	300	300	160	0,26	47	?	?	65	21	1	17,1	Feinpulver	
41	300	300	240	0,26	20	120	?	80	20	2	13,0	0,37	30 Min. bei 70 °C belassen
Rohstoff: Petrolatum „2 Sz“, d_{20}^{20} 0,8534, n_D^{20} 1,4760, Stp. 62,0 °C. Verdünnungsmittel: i-Gasöl, d_{20}^{20} 0,8457, Siedegrenzen 220–350 °C.													
45	140	560	210	0,26	10	?	150	100	40	2	14,0	0,34	Vorbehandlung des Petrolatums bei 100 °C mit 40% Bleicherde
46	116	464	292	0,26	10	?	180	100	28	2	7,4	0,42	
47	134	536	268	0,26	10	180	265	20	2	2	10,2	0,38	

Tabelle 4
Einwirkung der Bleicherdebehandlung auf die Korngröße des Adduktes

Versuchsnummer	Petrolatum Rohstoff		Verdünnungsmittel-Menge	Harnstoff		Eingeimpfte Adduktmenge auf Harnstoff bez. Gew. %	Induktionsperiode	Reaktionsdauer	Temperatur		Addukt		Bemerkung
	Menge	Bezeichnung		Bleich- erde zur Vor- behand- lung	Gew. %				Menge	Durchschnittliche Korngröße	am Anfang	am Ende	
g			g	g	mm	Min.	Min.	°C	°C	Gew. %	mm		
51	180	Sz	60	520	260	0,26	10	45	150	55	40	12,7	Feinpulver
52	186	Sz	40	544	272	0,26	10	50	135	62	42	12,0	Feinpulver
54	138	Sz	35	552	272	0,26	10	95	155	65	38	11,4	0,32
53	124	Sz	30	496	248	0,26	10	Keine Reaktion	60	60	54	Keine Reaktion	
60	144	B	10	576	290	0,26	10	20	140	55	40	11,7	0,28
61	140	B	40	560	280	0,26	10	9	113	55	40	11,9	0,34
62	150	B	∅	600	300	0,26	10	Keine Reaktion	Keine Reaktion	50	40	Keine Reaktion	Keine Reaktion

Rohstoffe: Sz = Petrolatum „2 Sz“, d_{20}^{70} 0,8534, n_D^{20} 1,4760, Stp. 62 °C.
 B = Petrolatum „1 B“, d_{20}^{70} 0,8510, n_D^{20} 1,4730, Stp. 54 °C.
 Verdünnungsmittel: i-Gasöl, d_{20}^{20} 0,8457, Siedegrenzen 220–350 °C.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Korngröße des Adduktes von der Qualität des Rohstoffes

Versuchsnummer	Petrolatum Rohstoff			Verdünnungsmittel Menge	Harnstoff		Eingeimpfte Adduktmenge auf Harnstoff bez. Gew. %	Induktionsperiode Min.	Reaktionsdauer Min.	Temperatur		Addukt	
	Menge	Bezeichnung zur Vorbehandlung	Bleiche zur Vorbehandlung Gew. %		Menge	Durchschnittliche Harnstoffgröße mm				am Anfang °C	am Ende °C	Normalparaffinkohlenwasserstoffgehalt Gew. %	Durchschnittliche Korngröße mm
64a	380	B	40	1520	760	0,26	10	21	120	55	40	12,3	0,29
64b	360	Sz	50	1440	720	0,26	10	80	215	55	40	13,0	0,38
70	23	B	10	315	126	0,26	10	7	120	50	40	14,5	0,41
71	23	Sz	10	315	126	0,26	10	19	120	50	40	19,6	Feinpulver

Rohstoffe: Sz = Petrolatum „2 Sz“, B = Petrolatum „1 B“ (Siehe Tabelle 4)

Tabelle 6. Einwirkung der Korngröße des Harnstoffes auf die Adduktenkorngröße

Versuchsnummer	Petrolatum Rohstoff		Verdünnungsmittel Menge	Harnstoffmenge	Eingeimpfte Adduktmenge auf Harnstoff bez. Gew. %	Induktionsperiode Min.	Reaktionsdauer Min.	Temperatur			Durchschnittliche Korngröße		
	Menge	Bezeichnung zur Vorbehandlung						Bleiche zur Vorbehandlung Gew. %	am Anfang °C	am Ende °C	Normalparaffinkohlenwasserstoffe im Addukt Gew. %	des Adduktes mm	des verwendeten festen Harnstoffes mm
56	130	33	495	250	10	75	155	50	40	12,2	0,35	0,37	
57	120	33	480	240	10	55	205	58	42	11,0	0,27	0,15	
59	134	33	536	268	10	165	330	55	40	12,3	0,33	0,65	
54	138	35	552	272	10	95	155	65	38	11,4	0,32	0,26	

Rohstoff: Petrolatum „2 Sz“, Verdünnungsmittel: -i Gasöl (Siehe Tabelle 4)

langsamer Abkühlung durchgeführt worden. Die Höchsttemperatur betrug 65 °C. Dem Grad der Entfernung der Inhibitorstoffe entsprechend, ergeben die Versuche 51 und 52 infolge der zu starken Vorbehandlung verhältnismäßig kurze Induktionsperioden und damit in Zusammenhang die schon beobachteten klebrig-pulverigen Addukte. Bei zu wenig, nämlich bei 30% Bleicherde des Versuchs 53 ist dagegen überhaupt keine Reaktion eingetreten. Versuch 54 mit 35% Bleicherdevorbehandlung stellte aber die in diesem Falle richtigen Reaktionsbedingungen und Korngrößen ein.

Es wurden außerdem die ähnlichen Versuche 60, 61 und 62 auch mit dem durch abweichende Entparaffinierungstechnologie gewonnenen Petrolatum „B“ angesetzt. Es ist ersichtlich, daß bei diesem Rohstoff, mit den kurzen Induktionsperioden von 20 bzw. 9 Minuten großkörnige Addukte entstehen (Versuch 60, 61), obwohl das Petrolatum „Sz“ selbst mit 50 Minuten Induktionsperiode schlechte pulverige Produkte ergab (Versuch 52). Die Produkte abweichender Eigenschaften verhalten sich also auch diesbezüglich grundverschieden.

Die Rolle der Vorbehandlung mit Bleicherde kann aber auch hier gut beobachtet werden. Der vorbehandelte Ausgangsstoff der Versuche 60 und 61 läßt nämlich eine in der kurzen Induktionsperiode von einigen Minuten sich äußernde schnelle Reaktion zu. Im Falle des unraffinierten Ausgangsstoffes beim Versuch 62 ist dagegen überhaupt keine Adduktbildung wahrnehmbar.

Einfluß der Eigenschaften des Rohstoffes

Schon die Versuche 60, 61 und 62 bewiesen die Rolle der Eigenschaften des Ausgangsstoffes in Zusammenhang mit der Korngröße der sich bildenden Addukte. Die Daten der Tabelle 6 veranschaulichen diesen Einfluß noch klarer. Versuch 64a wurde mit Petrolatum „B“, Versuch 64b mit Petrolatum „Sz“ durchgeführt. Es ist ersichtlich, daß zur Herstellung eines entsprechend gekörnten Adduktes im Falle des letzteren Produktes nur eine sechsmal so lange Induktionsperiode (1 Stunde 20 Minuten) ausreicht, als bei dem Petrolatum „B“, die nur eine ganz kurze Induktionsperiode (21 Min.) benötigt.

Den besten Vergleich bieten aber die Versuche 70 und 71 mit den vollkommen gleich behandelten beiden Petrolatumsorten. Die Induktionsperioden der beiden Produkte sind sehr kurz (7 bzw. 19 Min.). Während dem aber das Petrolatum „B“ eine Addukt Korngröße von 0,41 mm ergibt, zerfällt das Addukt des Petrolatums „Sz“ ganz zu unfiltrierbarem und unauswaschbarem Pulver.

Einfluß der Korngröße des Harnstoffes

Die bezüglichen Versuche sind in Tabelle 6 und die Siebanalysenkurven der verwendeten Harnstoffproben auf Abb. 1 ersichtlich.

Die Daten dieser Tabelle zeigen, daß es nicht zweckmäßig erscheint die Adduktenreaktion mit solchen Harnstoffpräparaten auszuführen, die aus großem Kristallen bestehen, da sich diese im Laufe der Reaktion zu kleineren Körnern teilen (Versuch 59). Die durchschnittliche Korngröße von etwa 0,20 bis 0,30 mm eines entsprechenden Harnstoffpräparates wächst dagegen bei der Adduktbildung ganz beträchtlich an (Versuch 57, 64) und ist demgemäß zweckmäßiger.

Es sei außerdem erwähnt, daß im Falle von zu großen Harnstoffkristallen, z. B. von etwa 0,65 mm, unter starker Verlängerung der Induktionsperiode und Reaktionsdauer (Versuch 59), die Adduktbildung nur teilweise verläuft.

Budapest-Veszprém, Ungarisches Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1960.