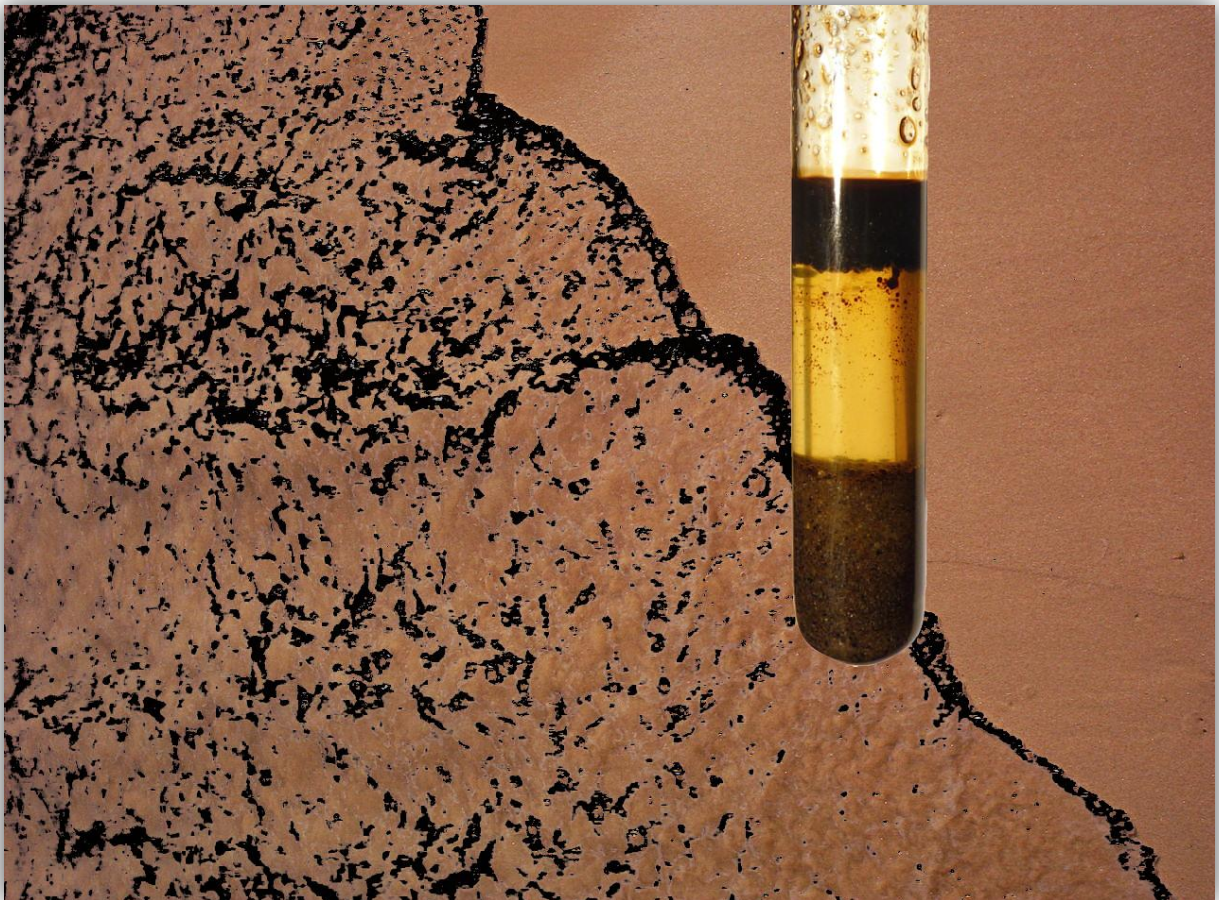


Trennung von Öl-Sand-Gemischen



Jugend forscht 2012

Katharina Springer

St-Michael-Gymnasium, Bad Münstereifel

Inhalt

1. Kurzfassung	3
2. Zielsetzung.....	4
3. Vorversuche.....	4
4. Herkömmliche Verfahren	7
5. Trennung von Öl-Sand-Gemischen mittels ionischer Flüssigkeit	8
6. Kritische Reflexion	11
7. Danksagung	12
8. Link-&Litaraturliste	13

1. Kurzfassung

Diese Jugend-forscht-Arbeit behandelt die Gewinnung von Öl aus Erdöl-Sanden und gleichzeitig die Reinigung des Sandes von Öl. Die heutige Gewinnung von jeweiligen ist sehr umweltbelastend und die Säuberung von Stränden nach einer Ölpest sehr schwierig. An dieser Stelle setzt meine Arbeit an und somit gebe ich mich auf die gleiche Suche wie viele führende Forschungsgruppen unserer Zeit. Da stellt sich natürlich zuerst die Frage, auf welche Weise Erdöl-Sand-Gemische aufgetrennt werden können. Diese Frage leitete mich auch auf Irrwege, aber nach einigen Recherchen und Überlegungen stieß ich auf Ionische Flüssigkeiten. Das sind Substrate, welche die von mir gewünschten Eigenschaften, von polaren und unpolaren Partien, besitzen. Trotzdem stellte sich das Problem, welches Substrat dieser Stoffgruppe ich wählen sollte. Mit Hilfe der Ionischen Flüssigkeiten gelang es mir zum Schluss die Erdöl-Sand-Gemische aufzutrennen.

2. Zielsetzung

Die zentralen Themen unseres Zeitalters sind die Energiefrage, die Rohstoffgewinnung und der Umweltschutz. Um mich ebenfalls an diesen wichtigen Themen zu beteiligen, habe ich mich entschlossen, diese Jugend-forscht-Arbeit der Rohstoffgewinnung und dem Umweltschutz zu widmen. Dabei beziehe ich mich auf das Erdöl, da es der wichtigste fossile Rohstoff unserer Zeit ist.

Seit Jahren ist bekannt, dass die fossilen Rohstoffe knapp werden. Aktuelle Schätzungen gehen davon aus, dass die herkömmlichen Erdölfelder in einigen Jahren ihr Fördermaximum überschritten haben. Die Rohölpreise sind seit Jahrzehnten stetig angestiegen. Auf Grund der höheren Preise werden nun auch Abbaumethoden, welche früher zu teuer waren, attraktiv. Eine Folge ist der Abbau von Öl-Sand, welcher hohe Umweltbelastungen nach sich zieht, da der Abbau unter anderem sehr Energie aufwendig ist. In Kanada, der weltweit größte Produzent von Öl aus Öl-Sand, ist dieser Abbaumethode der Hauptgrund für den hohen Ausstoß von Treibhausgasen.

Die Förderung, so wie der Transport des Rohstoffs Erdöl hat aber auch außerhalb Kanadas negative Folgen für die Umwelt. 1989 lief das US-amerikanische Schiff Exxon Valdez auf Grund und 37000 Liter Rohöl verseuchten 2000 km von Alaskas Küste. Das Öko-System ist bis heute geschädigt. Eine weitere Katastrophe geschah im Jahr 2010 im Golf von Mexico, als die Bohrplattform Deepwater Horizon verunglückte. 700 Millionen Liter Öl sind in die Meere geflossen, haben den Meeresboden, das Wasser sowie die Küste verseucht. Das Öko-System wurde nachhaltig geschädigt und der Strand verschmutzt. Zwar können die Strände mit Chemikalien gesäubert werden, doch diese Chemikalien sind nicht abbaubar und belasten so ihrerseits die Umwelt.

Ziel meiner Arbeit ist es also, ein Verfahren zu finden, mit dem umweltfreundlich Erdöl von Sand getrennt werden kann.

3. Vorversuche

Zuerst überlegte ich mir, mit welchen Substanzen sich Erdöl nicht mischt. Die einfachste Substanz, die mir einfiel, war Wasser. Wasser ist ein polarer Stoff, auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Somit ist Wasser nicht in der Lage, mit dem langkettigen, unpolaren Erdölmolekülen in Wechselwirkung zu treten, da sich keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Erdöl ist ein Gemisch aus aliphatischen und cyclischen Alkanen ohne funktionelle Gruppen. Also liegt nur eine geringe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff vor. Im vermischten Zustand bildet sich ein heterogenes Gemisch aus, da die Wechselwirkung zweier Wassermoleküle stärker ist, als die



Abb. 3.1: Öl und Wasser

Wechselwirkung von Erdöl- und Wassermolekülen. Somit wird das Erdöl aus der Wasserphase getrennt. Es bilden sich zwei Phasen. Die untere Phase besteht aus Wasser, das Erdöl sammelt sich über diesem an und bildet somit die obere Phase. Der Grund hierfür liegt bei den unterschiedlichen Dichten von Wasser und Erdöl. Das Wasser besitzt die höhere Dichte und befindet sich unter der Erdölphase. Nun kann das Erdöl leicht getrennt werden.



Abb. 3.2: Erdöl-Sand mit Wasser

Aufgrund der obigen Überlegungen dachte ich mir, dass das Wasser eine Trennschicht zwischen dem Sand und Erdöl bilden könnte. Das polare Wasser sollte in diesem Fall die langkettigen Alkane verdrängen und mit dem Sand in Wechselwirkung treten. Sand besteht im Wesentlichen aus Siliziumdioxid (SiO_2), dabei ist das Silizium tetraedisch vom Sauerstoff umgeben. Diese Tetraeder bilden Eckenverknüpfte Schichten. Auf diese Weise sollte eine Hydrathülle um das Sandkorn entstehen, weil die Oberfläche durch Sauerstoff Anionen partiell negativ geladen ist. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Sauerstoffatom des Sandes und dem partiell positiv geladenen Wasserstoffatom des Wassers. Andersherum ist eine Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Silizium

und dem partiell negativ geladenen Sauerstoffatom des Wassers nicht zu erwarten, weil durch die tetraedische Umgebung des Siliziums der nötige Raum fehlt. Sofort ging ich den Versuch an. Jedoch trat diese gewünschte Trennung nicht ein. Das Erdöl blieb stattdessen am Sand haften und das Wasser bildete eine Schicht oberhalb des Erdöl-Sandes.

Also überlegte ich mir, was für ein Substrat langkettige Alkane lösen kann um somit den Sand überhaupt reinigen zu können. Ich machte mir Gedanken darüber, in welchen Stoffen sich Fett oder Erdöl lösen und entschied mich für Spülmittel. Spülmittel enthält Tenside, welche aus einer unpolaren, langen Kohlenwasserstoffkette und einer negativ geladenen Carboxylatgruppe am Ende des Moleküls bestehen. Das Spülmittel soll die Alkane mit Hilfe der Van-der-Waals Kräfte an sich binden und sie so vom Sand ablösen. Gleichzeitig könnte das vorhandene Wasser, in welchem das Spülmittel gelöst ist, eine Hydrathülle um das Sandkorn bilden. Der Versuch scheiterte erneut.



Abb. 3.3: Öl-Sand mit Wasser-Waschpulver-Lösung

Um herauszufinden ob das Missglücken beider Versuche an meinen Überlegungen hing oder noch andere Faktoren einwirkten, wiederholte ich die Versuche mit Glasmurmeln an Stelle vom Sand. Die Entscheidung Glasmurmeln zu benutzen, ist darin begründet, dass diese eine glatte Oberfläche besitzen. Dafür füllte ich ein Glas mit einigen Glasmurmeln und begoss diese zuerst mit Erdöl. Anschließend begoss ich dieses Gemenge mit Wasser. Wie erwartet bildeten sich, wie beim ersten Versuch, zwei Phasen, wobei die untere die wässrige war und die obere das Erdöl enthielt.



Abb. 3.4: Murmeln mit Öl



Abb. 3.5: Murmeln mit Wasser von Öl gereinigt

Also hatte das Scheitern der beiden mittleren Versuche andere Ursachen als eine grundsätzlich falsche Theorie. Da es chemisch funktioniert, beschloss ich mich der Mechanik des Trennens zu zuwenden. Zu aller erst schaute ich mir dafür ein Sandkorn unter dem Auflichtmikroskop an. Sofort viel auf, dass ein Korn alles andere als eine glatte Oberfläche hat. Sie besteht aus vielen Unebenheiten sowie Kratzen und Hügeln. Diese unebene Oberfläche muss für das nicht ablösen des Erdöles verantwortlich sein, da sich dort Moleküle gut einlagern können und somit schwer abzulösen sind.

Im nächsten Schritt untersuchte ich Erdöl-Sand. Dabei fiel auf, dass sich um die einzelnen Körner eine Art Hülle gebildet hat. Diese Hülle besteht aus verschiedenen Alkanen, welche sich teilweise in die Spalten abgesetzt haben und die weiteren Moleküle werden, auf Grund von Van-der-Waals Wechselwirkungen, angezogen. Ebenfalls ziehen die Van-der-Waals Kräfte die einzelnen umschlossenen Körner enger zusammen, wodurch der Sand verklumpt.

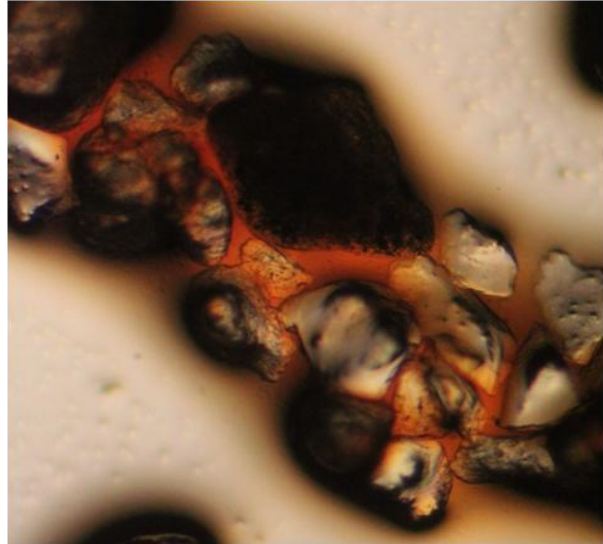


Abb. 3.6: Öl-Sand unter dem Mikroskop; Maßstab fehlt

4. Herkömmliche Verfahren

Zurzeit werden von den Förderunternehmen mehrere Verfahren angewandt, um Erdöl aus Sand zugewinnen. Obere Sedimentschichten werden im Tagebau abgebaut und dann weiterverarbeitet. Wenn die Erdöl-Sedimente tiefer als 75 m liegen werden sie mit Hilfe verschiedener In-situ Methoden erschlossen.

Bei der „Steam Assisted Gravity Drainage“ werden zwei Rohre, welche im Abstand von ca. 6 m übereinander liegen, in die Sedimentschicht verlegt. Durch das obere Rohr wird heißer Wasserdampf, in dem verschiedene Lösungsmittel sich befinden, unter Druck eingeführt. Dieses Gemisch verringert die Viskosität des Roherdöls, wodurch dieses absinkt und durch das zweite Rohr hinauf gepumpt werden kann. Jedoch ist es sehr schwierig gleiche Bedingungen über das ganze Rohr aufrecht zu erhalten. Sobald die Temperatur zu niedrig wird, verdickt sich das Erdöl wieder und man kann dieses dann nur noch sehr schlecht abpumpen. Trotzdem hat man eine Ausbeute von 60 – 70% des vorhandenen Erdöls. Allerdings benötigt man bei dieser Förderung eine Menge Energie, um den Wasserdampf herzustellen und zusätzlich muss das geförderte Öl-Sand-Gemisch noch aufwändig voneinander getrennt werden.

Die „Cyclic Steam Stimulation“ funktioniert auf dem gleichen Prinzip wie die „Steam Assisted Gravity Drainage“. Heißer mit Lösungsmittel versetzter Wasserdampf wird durch das erste und das zweite der parallel eingeführten Rohre in das Sediment gepumpt. Auf Grund dessen verringert sich die Viskosität des Erdöls und es kann durch das dritte Rohr gefördert werden. Jedoch hat diese Methode, wie die vorige Fördermethode, ebenfalls die gleichen Nachteile.

Eine weitere Methode, welche ebenfalls auf das starke Erwärmen durch Wasserdampf setzt, ist die „Toe to Heel Air Injection“. Wiederum werden zwei Rohre eingeführt, das eine horizontal und das andere vertikal. Durch das vertikale Rohr wird drei Monate lang heißer Wasserdampf eingeführt, damit sich das Sediment auf 400 bis 600°C aufheizt. Anschließend wird durch dasselbe Rohr Luft hinab gepresst. Die Luft verdrängt nun das niedrig viskose Erdöl-Sand-Gemisch und drängt es in Richtung des horizontalen Rohres, wodurch das Gemisch abgepumpt wird. Die oben genannten Nachteile treffen aber auch bei diesem Verfahren zu.

Um nun reines Erdöl aus dem geförderten Erdöl-Sand-Gemisch zu gewinnen, werden nun mehrere Aufbereitungsmethoden durchgeführt. Bei dem ersten Schritt der Aufbereitung wird der Erdöl-Sand mit mehreren unterschiedlich feinen Sieben gesiebt. Während des Siebprozesses wird heißes Wasser zugeführt, um die Viskosität des Erdöls zu verringern. Auf diese Weise soll der untere Sand gereinigt werden, welcher dann feinkörniger ist als der verklumpte Erdöl-Sand und dann durchfällt. Übrig bleibt immer noch Erdöl-Sand. Dieser Sand wird anschließend in ein Silo eingelagert und mit Wasser, welches mit verschiedenen Chemikalien versetzt ist, durchflutet. Die Chemikalien treten in Wechselwirkung mit den Alkanen und lösen diese von dem Sand ab. Der schwere Sand sinkt auf den Boden ab, während die Chemikalien mit dem Erdöl nach oben steigen und dort eine Schaumkrone bilden. Das heiße Wasser bildet die Trennschicht zwischen dem Sand und der erdöhlaltige Schaumkrone. Nun wird die Schaumkrone abgepumpt. Mit viel heißem Wasser wird das Erdöl im Schaum nun von den Chemikalien getrennt. Anschließend folgt die übliche Entschwefelung und Veredelung des Erdöls.

Alle genannten Verfahren sind mit einem hohen Energieaufwand und einer großen Umweltbelastung verbunden. Wie schon in der Zielsetzung genannt, möchte ich mit meiner Jugend-forscht-Arbeit Wege aufzeigen, wie man das Öl-Sand-Gemisch umweltschonend voneinander trennen kann.

5. Trennung von Öl-Sand-Gemischen mittels Ionischer Flüssigkeit

Theorie

Um Erdöl-Sande zu trennen benötige ich ein Substrat, welches sowohl polare als auch unpolare Eigenschaften besitzt. Dabei soll der unpolare Teil des Substrates mit den Alkanen in Wechselwirkung treten. Andererseits soll der polare Teilbereich des Substrates die Vermischung des Sandes mit den Alkanen verhindern und somit eine Trennschicht zwischen Sand und Erdöl bilden. Nach längerer Recherche, stieß ich auf Ionische Flüssigkeiten, welche auch von anderen Forschungsgruppen benutzt werden. Dies sind Salze, welche bei Temperaturen unter 100°C flüssig sind und lange Kohlenwasserstoffketten besitzen. Damit dies bei Raumtemperatur geschieht, muss die Coulombkraft zwischen dem Anionen und dem Kationen verringert werden. Das kann zum Beispiel durch größere Moleküle erreicht werden, da die Coulombkraft mit zunehmendem Abstand stark sinkt. Das Coulombgesetz lautet:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{q_1 * q_2}{r^2}$$

Bei dieser Formel ist r der Abstand zwischen beiden Ladungen q_1 und q_2 . Bei dieser Formel ist ersichtlich, dass die Coulombkraft mit steigendem Abstand der Ladungen abnimmt. Jedoch dürfen die Moleküle nicht zu groß sein, da ab einer bestimmten Größe der Anionen und Kationen die Schmelztemperatur durch die Van-der-Waals Kräfte wieder zunimmt. Desweiteren sollten sowohl die Anionen wie auch die Kationen nur einfach geladen sein und die Ladungen sollten nicht lokalisierbar auf das Molekül verteilt sein. Auf diese Weise wird die Coulombkraft weiter vermindert. Die sterische Hemmung, welche den Einfluss der räumlichen Ausdehnung eines Moleküls auf eine Reaktion beschreibt, vermindert ebenfalls die Anziehung zwischen Kation und Anion. Eine weitere Bedingung für die Bildung einer Ionischen Flüssigkeit ist eine relativ unregelmäßige Form des Kations, da dies zu niedrigeren Schmelztemperaturen führt. Zusätzlich sollten gerichtete Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, zwischen dem Anion und dem Kation verhindert werden, da solche Anziehungskräfte die Schmelztemperatur hinaufsetzen würde.

Das Erdöl-Sand-Gemisch ist keine chemische Bindung und besteht sowohl aus unpolaren Kohlenwasserstoffketten wie auch aus polarem Sand. Es wirken schwache Van-der-Waals Kräfte. An dieser Stelle können die Ionischen Flüssigkeiten angreifen. Die Kohlenwasserstoffketten des Salzes treten mit dem Erdöl in Wechselwirkung und ziehen so die Kohlenwasserstoffe aus dem Gemisch. Gleichzeitig verhindert die Polarität der Ionischen Flüssigkeit eine Vermischung der beiden Substrate, da das unpolare Erdöl nicht in der Lage ist, mit den Ionen in Wechselwirkung zu treten. Die Vermischung wird zusätzlich von der Anziehungskraft zwischen Kation und Anion verhindert. Aus diesen Gründen bildet sich eine Trennschicht zwischen dem Sand und dem Öl.

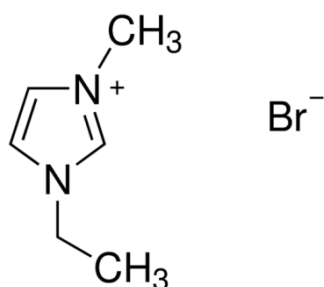
Versuche

Zu Beginn musste ich mich noch für eine der vielen verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten entscheiden. Ein sehr wichtiges Kriterium für meine Wahl ist die Umweltverträglichkeit. Dies bedeutet, dass die Substanz weder explosiv, giftig oder umweltgefährdend sein darf. Desweiteren muss die Substanz von Schülern benutzt werden dürfen. D.h., sie darf nicht gesundheitsschädlich sein, welches auch für den Arbeiterschutz in den Firmen wichtig ist. Natürlich muss das ausgewählte Substrat auch die für das Trennen erforderlichen Merkmale aufweisen, also eine möglichst lange Kohlenwasserstoffkette am Kation. Aus all diesen Gründen habe ich mich für 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid und 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-iodid entschieden, welche zwar nicht so eine lange Kohlenwasserstoffkette besitzen, aber die oben genannten Bedingungen sehr gut vereinigen.

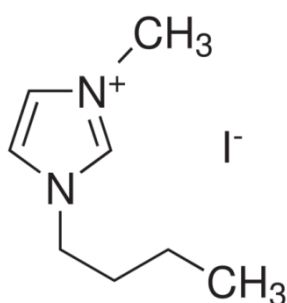


Abb. 5.1:
Trennschicht

Struktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid:



Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-iodid:



Das 1-Butyl-3-methylimidazolium-iodid ist bei Zimmertemperatur flüssig, während das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid bei Temperaturen zwischen 30°C und 35°C flüssig ist. Also erfüllen die die Definition einer Ionischen Flüssigkeit. Nun, da ich mich für geeignete Substanzen entschieden habe, wollte ich meine Theorie zu der Trennschichtenbildung experimentell überprüfen. Dazu füllte ich ein Reagenzglas zu einem Viertel mit Sand, darüber gab ich eine von den beiden Ionischen Flüssigkeit und auf diese lies ich Erdöl laufen. Er bildeten sich drei Schichten aus. Diesen Ansatz lies ich einige Stunden unberührt stehen. Selbst nach dieser Zeitspanne waren die verschiedenen Schichten noch vorhanden.

Im nächsten Schritt vermischte ich sehr intensiv Erdöl mit Sand um den Erdöl-Sand zu simulieren. Von diesem Gemisch gab ich ebenfalls einen Teil in ein Reagenzglas und füllte es anschließend bis zur Hälfte mit der Ionische Flüssigkeit auf. Diesen Versuchsansatz lies ich nun wiederum einige Zeit stehen. Nach einer kurzen Weile stiegen Erdölblasen nach oben. Nach ca. 5 Minuten hatte sich schon eine sehr dünne Ölschicht oberhalb der Ionischen Flüssigkeit gebildet. Diese Schicht nahm im Laufe der Zeit immer weiter zu. Ebenfalls waren verschiedene Schichthöhen von der Ionische Flüssigkeit zuerkennen, was wahrscheinlich mit der Wechselwirkung zwischen den Molekülen zusammenhängt, da ein Teil der Ionischen Flüssigkeit zwischenzeitig in den Sand sickert, um die Kohlenwasserstoffe herauszulösen. Nach ca. 2 Stunden war keine Veränderung der Erdölschicht mehr zu beobachten (siehe Abb. 5.2).

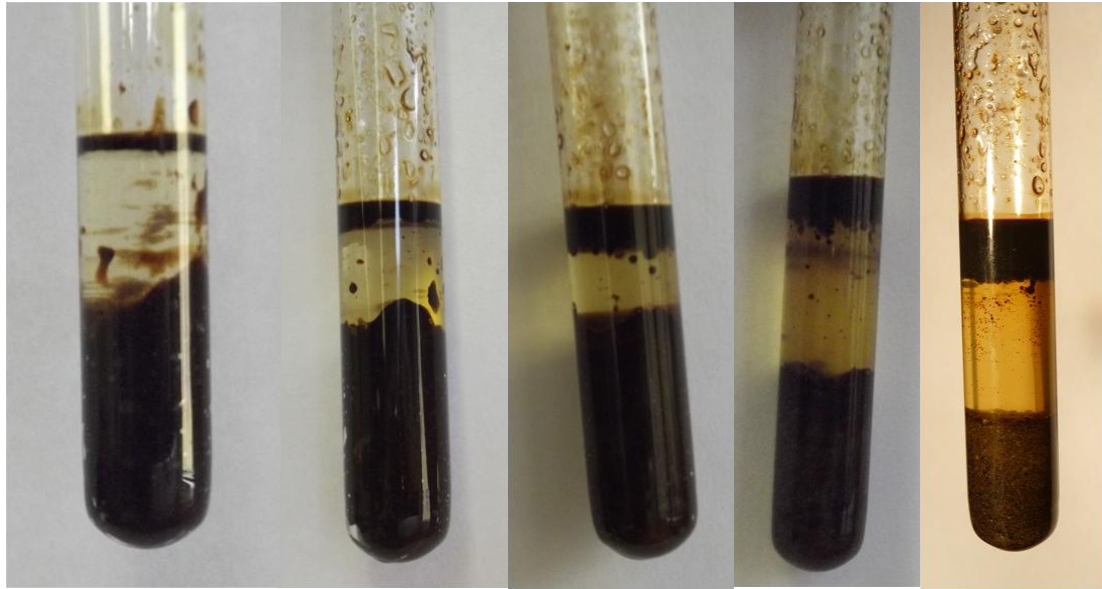


Abb. 5.2: Verlauf des Trennvorgangs

a) nach 5 Minuten b) 30 Minuten c) 60 Minuten d) 90 Minuten e) 120 Minuten

Die Experimente haben gezeigt, dass man ionische Flüssigkeiten mit Erfolg zum Trennen von Öl-Sand-Gemische einsetzen kann. Somit ist meine oben beschriebene Theorie bestätigt.

Zudem ist noch wissenswert, ob die ionischen Flüssigkeiten auch wiederverwendbar sind. Dafür schöpfte ich zuerst das Erdöl ab. Anschließend dekantierte ich die ionische Flüssigkeit und zum Schluss nahm ich den Sand aus dem Reagenzglas. Den Sand spülte ich mit kaltem Wasser ab, damit eventuelle noch vorhandene Spuren der ionischen Flüssigkeit abgespült werden. Die zurückgewonnene ionische Flüssigkeit benutzte ich für das nächste Auftrennungsverfahren. Dies funktionierte erfreulicher Weise genau so gut, wie bei der ersten Auftrennung mit dieser ionischen Flüssigkeit. Dies zeigt, dass die gewählten ionischen Flüssigkeiten mehrfach zur Trennung von Öl-Sand-Gemischen eingesetzt werden können.

6. Kritische Reflexion

Mit dem vorigen Kapitel wurde eindrucksvoll bewiesen das meine gewählte Methode für das Auftrennen von Öl-Sand-Gemischen funktioniert. Dieses Auftrennungsverfahren ist zudem umweltverträglich. Ein weiterer Vorteil dieser Methode neben der Umweltverträglichkeit ist die Wiedereinsatzbarkeit der ionischen Flüssigkeiten und der geringere Verbrauch von thermischer Energie, da kein Wasserdampf erzeugt werden muss. Somit wird auch der Wasserverbrauch reduziert.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt habe ich meine Methode nur im kleinen Maßstab durchgeführt und kann somit nicht auf die Alltagstauglichkeit in großen Konzernen schließen und zum anderen dauert die

Aufbereitung auf diese Weise relativ lange. An diesem Punkt möchte ich ansetzen und die qualitative Auswertungen zu quantifizieren. Insbesondere meine ich damit, wie viel der Ionischen Flüssigkeit nach einem Lösungsvorgang wieder verwendbar ist. Zum anderen möchte ich die Lösegeschwindigkeit des Erdöls aus dem Sand in Abhängigkeit von Zeit und Volumen bestimmen. Zusätzlich möchte das Verhältnis von Erdöl zur Ionischen Flüssigkeiten ermitteln, in dem die Trennungseigenschaften optimal sind. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Entwicklung einer Apparatur, die auch am Einsatzort verwendbar ist.

7. Danksagung

Zum guten Schluss möchte ich mich bei meinem betreuenden Lehrer Herrn Stein bedanken. Desweiteren geht mein Dank an Herrn Kazmierczak für seine Unterstützung bei chemischen Fragen. Natürlich bedanke ich mich auch bei meinen Eltern, welche mir die Fahrt zur Schule deutlich erleichterten.

8. Link-&Litaraturliste

- 1) youtube
- 2) www2.le.ac.uk/departments/chemistry
- 3) wikipedia.org/wiki/Ionische_Flüssigkeit
- 4) www.rsc.org/chemistryworld/Editorial_Board.asp
- 5) www.mats.psu.edu/news/ionicliquids
- 6) Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule 56 (2007) S. 9-12
- 7) <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/co2/pubs/VBlasucci%20et%20al-Fuel%2089%202010%201315-1319.pdf>
- 8) http://gaea.cee.carleton.ca/~matt/awma/bitumen_extraction.pdf
- 9) <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/co2/pubs/Fluid%20Phase%20Equilibria%20294%202010%201-6.pdf>
- 10) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=89483|FLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC
- 11) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=713066|ALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC