

Katalytisches Cracken

Versuchsziele

- Herstellung von Benzin und Erdgas aus Paraffinöl durch katalytisches Cracken
- Nachweis der Entstehung von niedrig siedenden Alkanen anhand der Zündfähigkeit
- Nachvollzug des katalytischen Crackens als Beispiel für ein bedeutendes großtechnisches Verfahren
- Verständnis der Funktion von Katalysatoren
- Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Kettenlänge von Alkanen und ihren Eigenschaften

Grundlagen

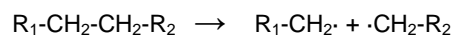
Cracken bezeichnet in der Chemie das Zerlegen eines Alkans in kleinere Stücke. Hierzu gibt es verschiedene Verfahren, die nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Sie werden von der Ölindustrie angewendet, um aus den hoch siedenden Fraktionen des zuvor destillierten Rohöls niedrig siedende Alkane herzustellen. Insbesondere geht es darum, qualitativ hochwertige Benzine mit hoher Klopfestigkeit zu gewinnen. Als „Klopfen“ des Motors bezeichnet man die vorzeitige Zündung eines Benzin-Luft-Gemisches bei der Kompression. Es führt zu erheblichen Leistungsverminderungen und damit verbunden einem höheren Spritverbrauch. Damit ein Alkangemisch ein gutes Benzin ist, muss es sich also einerseits gut entzünden lassen und darf sich andererseits nicht schon bei der Kompression entzünden.

Das erste Verfahren zum Cracken von Alkanen war das

thermische Cracken. Es wird bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts großindustriell angewandt.

Das thermische Cracken wird bei Temperaturen von 500 °C bis 1000 °C und erhöhtem Druck durchgeführt. Es verläuft über einen radikalischen Mechanismus. Mit zunehmender Temperatur kommt es häufiger vor, dass C-H und C-C-Bindungen homolytisch gespalten werden. Dieser Prozess wird als Pyrolyse bezeichnet.

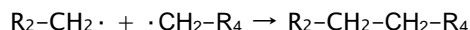
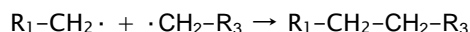
Bei der Spaltung einer C-C-Bindung eines langkettigen Alkans können verschieden lange Bruchstücke entstehen, abhängig davon welche Bindung gespalten wird.



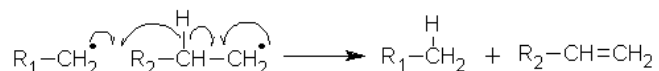
Die entstehenden Bruchstücke sind Radikale. Sie können in einem zweiten Schritt erneut mit einander reagieren. Hierfür gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen können ver-



schiedene Bruchstücke zu neuen Alkanen rekombinieren. Auf diese Weise entstehen auch längerkettige Alkane.



Zum anderen können die Radikale Protonen aus der Alkankette anderer Moleküle abstrahieren. Wenn eines der Alkanradikale an sekundärer Position ein Proton von einem anderen Radikal abstrahiert, entsteht ein Alken.



Insgesamt entsteht beim thermischen Cracken also ein Gemisch aus Alkanen und Alkenen verschiedener Kettenlänge.

Die Verwendung von Katalysatoren beim Cracken ermöglicht die Durchführung des Prozesses bei niedrigeren Temperaturen von 400 °C bis 500 °C und Normaldruck. Außerdem kann durch die Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen die Zusammensetzung des entstehenden Gemisches beeinflusst werden. Beispielsweise erhöht die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren den Anteil an verzweigten Alkanen, welche eine höhere Klopffestigkeit haben als nicht verzweigte Alkane. Weitere Katalysatoren, die verwendet werden, sind Aluminiumoxide und Aluminiumsilikate.

Die Funktionsweise eines Katalysators basiert darauf, dass er eine Reaktion beschleunigt, indem er die Aktivierungsenergie für die Reaktion herabsetzt. Das wird dadurch bewirkt, dass der Katalysator einen alternativen Reaktionsweg ermöglicht, bei dem ein energetisch hoch gelegener Übergangszustand nicht durchlaufen wird. Ein Katalysator kann die Bildung bestimmter Produkte begünstigen, indem er selektiv nur die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Reaktionen erhöht.

Der genaue Reaktionsmechanismus des katalytischen Crackens ist im Gegensatz zum thermischen Cracken noch nicht aufgeklärt.

Als Nebenprodukt entsteht beim katalytischen Cracken auch elementarer Kohlenstoff, der am Katalysator anhaftet und diesen inaktiviert. Aus diesem Grund wird der Katalysator regelmäßig ausgetauscht und regeneriert, indem der Kohlenstoff abgebrannt wird. Das Abbrennen des Kohlenstoffes liefert die Energie für das Cracken.

Gefährdungsbeurteilung

Paraffinöl und Perlkatalysator sind keine Gefahrstoffe. Der Perlkatalysator ist ein amorphes Alumosilikagel, das zu 80% aus Siliciumdioxid und zu 20% aus Aluminiumoxid besteht.

Bei der Reaktion entsteht ein Gemisch verschiedenster organischer Stoffe, von denen einige krebserregend, erbgutschädigend oder giftig sind. Das Crackdestillat sollte also nicht an die Haut kommen. Es sind bei der Versuchsdurchführung in jedem Fall Kittel und Schutzbrille zu tragen.

Beide aufgefangenen Fraktionen sind leicht entzündlich. In der Gas-Fraktion kann in Anteilen auch elementarer Wasserstoff enthalten sein, weswegen vor dem Anzünden eine Knallgasprobe durchgeführt werden sollte.

Da bei dem Versuch brennbare Gase entstehen, sollte er in jedem Fall unter dem Abzug durchgeführt werden. Die Schlitze der Glasapparatur sollten gefettet werden und es sollten Schlißklemmen verwendet werden, damit die Apparatur dicht ist.

Diverse Crackprodukte



Produkte können krebserregend, erbgutschädigend oder giftig sein.
Sie sind entflammbar.
Schutzbrille und Kittel tragen!

Geräte und Chemikalien

1	Destillierbrücke nach Claisen 250 mm.....	665 338
1	Rundkolben Boro 3.3, 250 ml, NS 19/26	664 301
1	Rundkolben Boro 3.3, 100 ml, NS 19/26	664 300
1	Becherglas DURAN, 600 ml, nF	664 105
1	Untersetzung für Rundkolben, 250 ml	667 072
2	Schlißklemme Kunststoff aus.....	665 391ET10
1	Glasdüse gerade	665 237
1	Dreibegehahn T-Form, NS-Hahn	665 255
1	Kolbenprober 100 ml mit Dreibegehahn.....	665 914
1	Alkohol-Thermometer, -10...+220 °C/1 K....	666 161
1	Heizhaube 250 ml.....	666 6522
2	Laborboy II (Laborhebestativ)	300 76
6	Magnet-Hafttafel, 300 mm	666 4660
2	Federklemme, magnetisch, 11...14 mm.....	666 4662
2	Federklemme, magnetisch, 18...22 mm.....	666 4663
1	Federklemme, magnetisch, 9...11 mm.....	666 4661
1	Federklemme, magnetisch, 30...32 mm.....	666 4665
1	Profilrahmen C100, zweizeilig, für CPS	666 428
2	Uhrglas 60 mm Ø.....	664 153
1	Holzstäbchen, 200 Stück	661 083ET20
1	Reagenzglas Fiolax, 16 x 160 mm.....	664 043
1	Reagenzglasgestell Holz, f. 12 Gläser.....	667 052
1	Messpipette 10 ml.....	665 997
1	Pipettierball (Peleusball)	666 003
1	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß	665 754
1	Schliff-Fett, 60 g.....	661 082
1	Paraffin, dickflüssig, 100 ml	674 0800
1	Perlkatalysator, 500 g	674 2000
1	Eisen, Wolle, 50 g.....	671 8400
1	Glycerin, 99%, 250 ml.....	672 1210
1	Gummistopfen 1 L 7 mm, 16...21 mm Ø.....	667 256
1	Pulvertrichter PP, 65 mm Ø	604 170

Zusätzlich erforderlich:

Feuerzeug

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Wichtig: Die Apparatur sollte im Abzug so weit links wie möglich aufgebaut werden, damit rechts noch genug Platz für die Verschiebung des Kolbens beim Einleiten des Gases in den Kolbenprober bleibt.

In die rechte GL-Verschraubung der Destillationsbrücke wird ein Thermometer eingeschraubt (siehe Abbildung). Die linke GL-Verschraubung wird mit einer Verschlusskappe versehen. Nun wird die Destillationsbrücke in der unteren linken Ecke der Magnetwand mit einer Federklemme befestigt. Sie wird nicht an Kühlwasser angeschlossen, da Luftkühlung ausreicht.

Die beiden Kolben werden gefettet, an die Destillationsbrücke montiert und mit Federklemmen an der Magnetwand befestigt. Sie werden jeweils mit einer Schlißklemme gesichert. Der 250 ml Kolben dient als Destillationskolben (links) und der 100 ml Kolben als Vorlage (rechts).

Die Heizhaube wird unter dem Destillationskolben in der unteren linken Ecke der Magnetwand auf einem Laborboy platziert. Unter den Vorlagekolben wird auf einen zweiten Laborboy ein Wasserbad gestellt.

Eine Glasdüse wird mit einer Rückschlagsicherung aus Eisenwolle versehen. Hierzu wird etwas Eisenwolle mit einem Holzstab bis zur Spitze der Glasdüse geschoben und fest gedrückt. Die Rückschlagsicherung hat zwei Funktionen. Zum einen soll sie einen Flammenrückschlag in die Apparatur verhindern und zum anderen die Ausströmgeschwindigkeit des entstehenden Gases verringern, damit es sich anzünden lässt.

An die Destillationsbrücke wird nun mit einem durchbohrten Silikonstopfen ein Dreiwegehahn angeschlossen und mit einer Federklemme an der Magnetwand befestigt (siehe Abbildung). Die vorbereitete Glasdüse wird mit einem durchbohrten Silikonstopfen auf den nach oben gerichteten Ausgang des Dreiwegehahns gesteckt. An den dritten Ausgang des Dreiwegehahns wird der Kolbenprober angeschlossen und mit einer Federklemme an der Magnetwand befestigt.

Vor Beginn des Versuches wird ein Reagenzglas für die Knallgasprobe bereitgestellt.

Versuchsdurchführung

Hinweis: Man kann sich das Bedienen der Apparatur erleichtern, indem man sich die Öffnungsrichtungen der Dreiwegehähne auf dem Hahn markiert.

Ein 100 ml Messzylinder wird zur Hälfte mit Perlkatalysator gefüllt. Der Inhalt wird durch einen Trichter in den Destillationskolben gegeben. Anschließend gibt man 10 ml Paraffinöl hinzu. Der Dreiwegehahn wird so eingestellt, dass das entstehende Gas über die Glasdüse nach draußen gelangen kann. Die Heizhaube und das Wasserbad werden nach oben geschraubt und die Heizhaube eingeschaltet.

Nach einiger Zeit ist im Kolben mit dem Paraffinöl eine Gasentwicklung zu beobachten. Das Gas wird mit einem Reagenzglas aufgefangen und eine Knallgasprobe durchgeführt, um sicherzugehen, dass kein Wasserstoff entstanden ist. Hierzu wird ein entzündeter Holzspan in das Reagenzglas gehalten. Wenn es dabei keine Verpuffung gibt, ist kein Wasserstoff vorhanden und das Gas kann entzündet werden. Sollte es nicht gelingen das Gas anzuzünden, muss die Rückschlagsicherung in der Glasdüse optimiert werden.

Nach einiger Zeit wird die Flamme gelöscht und das Gas in den Kolbenprober geleitet. Die ersten 100 ml werden verworfen (Spülen des Kolbenprobers) und die zweiten 100 ml für weitere Analysen aufbewahrt. Anschließend wird das Gas wieder über die Düse nach draußen geleitet und abgefackelt.

Wenn sich eine ausreichende Menge an Crackdestillat im Vorlagekolben gebildet hat, wird die Heizhaube abgesenkt und ausgeschaltet.

Um zu zeigen, dass Paraffinöl schwer entzündlich ist, gibt man eine kleine Menge davon auf ein Uhrglas und versucht es anzuzünden.

Sobald die Gasentwicklung in der Apparatur aufgehört hat, wird der Kolben mit dem Crackdestillat abgenommen. Das Crackdestillat wird auf ein Uhrglas gegeben und angezündet. Im Gegensatz zum Paraffinöl lässt es sich anzünden.

Beobachtung

1. Im Destillationskolben ist eine Gasentwicklung zu sehen.
2. Es bildet sich ein schwarzer Rückstand auf dem Katalysator.
3. Es entstehen 2 Fraktionen: Gas und Crackdestillat
4. Beide Fraktionen lassen sich anzünden im Gegensatz zum Paraffinöl.

Versuchsergebnis

Bei Alkanen nehmen Siedetemperatur und Schmelztemperatur mit steigender Kettenlänge zu, während die Reaktivität mit steigender Kettenlänge abnimmt. Paraffinöl ist ein Gemisch von Alkanen mit einer Kettenlänge von durchschnittlich 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Es ist ein Öl, das zwar brennbar ist, aber sehr schwer entzündlich.

Beim katalytischen Cracken entsteht ein Gemisch aus Alkanen und Alkenen verschiedener Kettenlängen. Aufgrund der hohen Temperaturen steigen die niedrig siedenden Bestandteile in die Gasphase auf, wandern durch die Destillationsbrücke und kühlen sich während dessen immer weiter ab. Die Bestandteile mit einer Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind bei Raumtemperatur gasförmig. Sie gelangen in die Gas-Fraktion, während sich die Bestandteile mit einer Kettenlänge von etwa 5 bis 11 Kohlenstoffatomen als Crackdestillat im Kolben sammeln.

Beide Fraktionen lassen sich leicht entzünden, da sie überwiegend aus leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit einer deutlich kürzeren Kettenlänge als Paraffinöl bestehen.

Bei der Schwärzung des Katalysators handelt es sich um Kohlenstoffablagerungen. Diese führen zu Inaktivierung des Katalysators.

Anschlussversuche

Die aufgefangene Gas-Fraktion kann nach der Anleitung von Versuch C3.2.1.1 „Gaschromatografische Untersuchung von Feuerzeuggas“ mit dem Gaschromatograf analysiert werden.

Beim Crackdestillat lässt sich das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Bromwasser nachweisen. Allerdings benötigt man dafür mehr Crackdestillat. Gegebenenfalls kann der Versuch außerhalb der Unterrichtszeit mit mehr Paraffinöl und entsprechend mehr Katalysator erneut durchgeführt werden.

Die Regeneration des Katalysators ist großtechnisch Bestandteil des katalytischen Crackens. Wer dies zeigen möchte, kann den Katalysator regenerieren, indem er den Kohlenstoff im Sauerstoffstrom abbrennt. Wichtig dafür ist allerdings, die Reaktion zuvor vollständig ablaufen zu lassen, damit sich kein Paraffin mehr am Katalysator befindet. Der regenerierte Katalysator kann dann erneut verwendet werden.

Reinigung und Entsorgung

Wer den Katalysator nicht regenerieren möchte, gibt den verunreinigten Katalysator in den Abfallbehälter für anorganische Feststoffe. Überstände von Crackdestillat und Gas-Fraktion werden unter dem Abzug abgefackelt.