

nach oben und werden dort gemäß ihres Siedebereichs an den **Glockenböden** aufgetrennt. Alle Stoffe die bei 350°C noch flüssig sind, werden am Boden der Normaldruckkolonne abgezogen und einer **Vakuumdestillation** unterworfen.

Würde man das Rohöl noch weiter erhitzen, so würde es beginnen, sich zu zersetzen. Im **Vakuum** siedend Flüssigkeiten wesentlich niedriger als unter Normaldruck. Hier lässt sich beispielsweise Wasser schon bei etwa 20°C zum Sieden bringen.

Die **Fraktionen** haben, da es sich nicht um reine Stoffe, sondern um Stoffgemische handelt, keinen exakten Siedepunkt, sondern einen Siedebereich. So siedet beispielsweise das in Flugzeugturbinen verwendete Kerosin, das zum Mitteldestillat gehört, im Bereich zwischen 150 und 250°C.

Im **Erhitzer** wird das Rohöl durch Röhren zum Wärmeaustausch geleitet. Er wird deshalb auch als **Röhrenofen** bezeichnet.

In den **Trennkolonnen** sitzen hunderte von Böden mit einem Durchmesser von bis zu 5 Metern, die mit Glocken besetzt sind. Die einzelnen Glocken haben einen Durchmesser von nur etwa 10 cm. In ihnen steigen die Gase vom unteren Boden auf.

Haben die Gase die gleiche oder eine niedrigere Siedetemperatur als die Flüssigkeit, die auf den Böden steht, so kondensieren sie und werden mit der Fraktion abgezogen. Sind sie bei der Temperatur der auf dem Boden stehenden Flüssigkeit noch gasförmig, so steigen sie auf und können im nächstoberen Boden kondensieren.

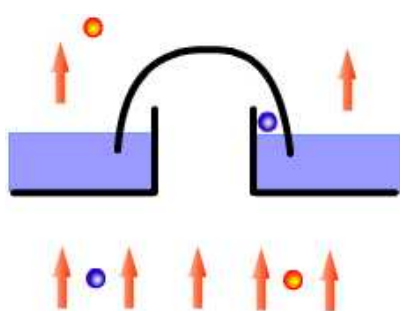


Abbildung: Glockenböden

Die Temperatur nimmt also in Trennkolonnenturm von unten nach oben hin ab. Gase wie Methan, Ethan, Propan oder Butan kondensieren überhaupt nicht. Sie werden in der Trennkolonne oben abgeleitet und z. B. als Butan- oder Propangas zu Heizzwecken verkauft.

Die Produkte der Rohöldestillation:

Gase Methan, Ethan, Propan, Butan

Siedebereich -161 -0,5 °C

Naphta Leichtbenzin

Siedebereich bis 100° C

Benzin

Siedebereich bis 150° C

Kerosin Petroleum

Siedebereich bis 150 - 250° C

Leicht- Gasöl Diesel, Heizöl

Siedebereich bis 250 - 300° C

Schwer-Gasöl

Siedebereich bis 300 - 350° C

Schmieröle

Siedebereich oberhalb 300° C

Vakuum-Rückstand Bitumen

Verwendung: Straßenbau bzw. zur Herstellung von Elektroden

9.2 Modellversuch zum Cracken

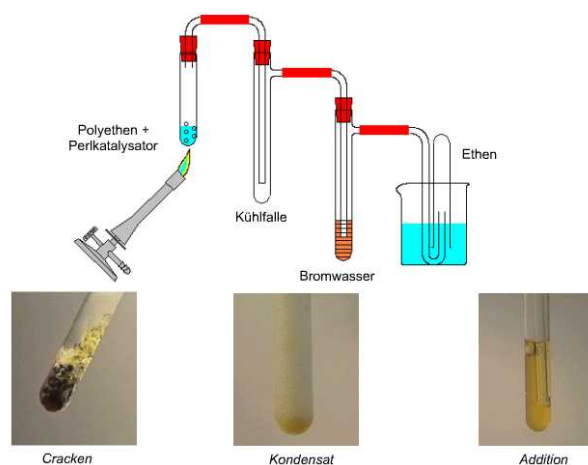


Abbildung: Laborexperiment zum Cracken

Beim **Cracken** zersetzen sich langkettige Moleküle. Im Laborexperiment wird **Polyethen** gecrackt. In der Kühlfalle bildet sich ein **Kondensat**. Das Kondensat besteht aus Kohlenwasserstoffen, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Die beim Cracken entstehenden Alkene - im Experiment hauptsächlich **Ethen** - werden durch die Entfärbung von Bromwasser nachgewiesen. Hierbei läuft eine **Addition** ab.

Die Makromoleküle im **Polyethen** sind langkettige Alkane (C₂₀₀₀ bis C₅₀₀₀). Polyethen (=PE) ist neben Polypropen (=PP) mengenmäßig der am meisten verwendete Kunststoff. Aus PE lassen sich leicht und preisgünstig Folien (z. B. Tragtaschen) oder Behälter (vom kleinen Parfümfläschchen bis zum 1000 l Heizöltank) herstellen. Das Experiment zeigt eine Möglichkeit, wie PE-Abfälle wieder aufbereitet (=recycled) werden können.

9.3 Thermisches Cracken

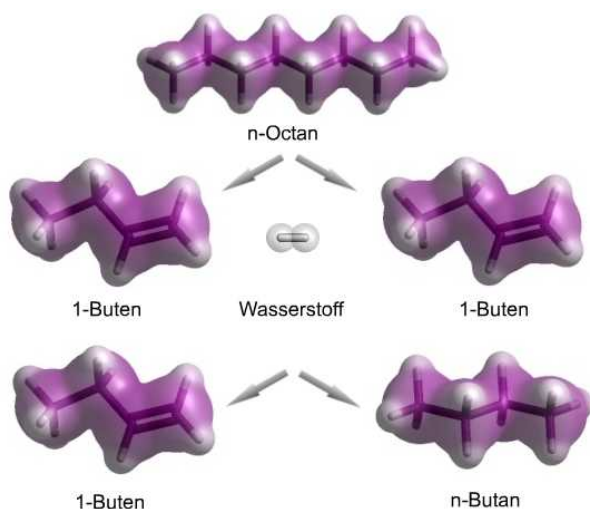


Abbildung: Cracken durch Einwirken von Hitze

Erhitzt man Kohlenwasserstoffe, so nimmt die Wärmebewegung zu, bis die Moleküle cracken (*engl. spalten*).

Unpolare C-C-Bindungen werden in zwei **Radikale** gespalten. Im gezeigten Beispiel stabilisieren sich diese zu 1-Buten und Butan bzw. 2mal 1-Buten. Ebenso könnten sich die Paare Propen und Pentan oder Penten und Propan bilden. Auch wenn bei langkettigen Molekülen die Spaltung in der Mitte bevorzugt erfolgt, so bilden sich beim Cracken auch Ethen, Ethan und Methan in nennenswerten Mengen.

Unpolare (=homöopolare) Bindungen sind Bindungen zwischen **Atomen gleicher Elektro-negativität**. Die Ladung des bindenden Elektronen-paares ist hier gleichmäßig verteilt. Bei der Spaltung entstehen Radikale, da keines der Atome die Elektronen stärker anzieht um Carbanionen und Carbenium-Ionen zu bilden.

Beim **Hydrocracking** wird zusätzlich Wasserstoff zugeführt. Es entstehen nur Alkane.

Der zusätzlich zugeführte **Wasserstoff** lagert sich an die Alkyl-Radikale unter Bildung von Alkanen an:



Das **Hydrocracking** liefert z. B. ein Benzin, das frei von Alkenen ist.

9.4 Cracken von n-Octan

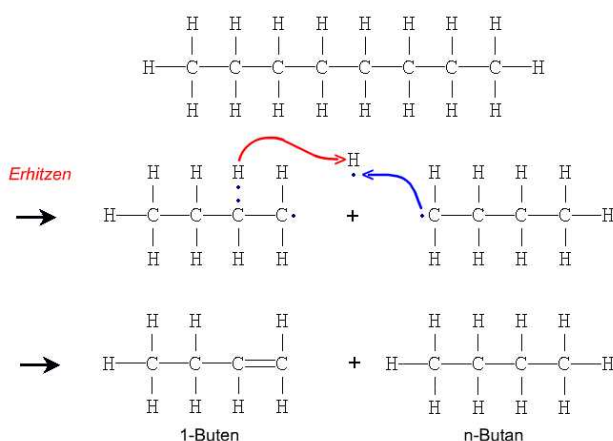


Abbildung: Reaktionsmechanismus beim Cracken von n-Octan

Bitte wiederholt anhand der Darstellung in Strukturformeln:

- Das Cracken läuft über einen radikalischen Mechanismus ab. Das n-Octan wird in zwei Butylradikale gespalten.
- Das eine Radikal gibt ein Wasserstoffatom an das andere ab, so dass dieses zum Butan abgesättigt wird.
- Die zwei ungepaarten Elektronen des anderen Radikals bilden die Doppelbindung des entstehenden Butens.

9.5 Cracken von n-Butan

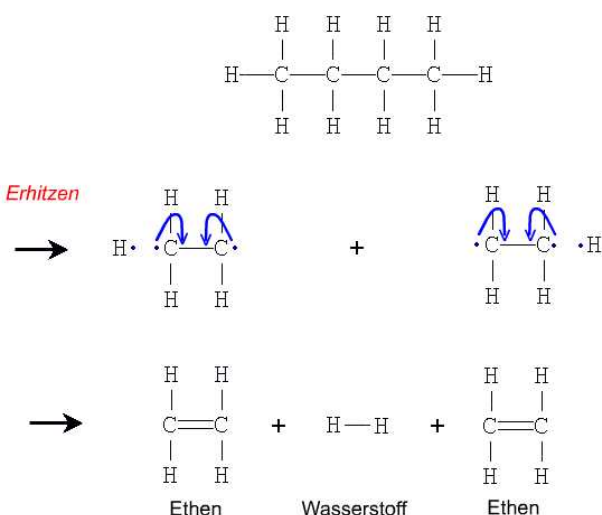


Abbildung: Reaktionsmechanismus beim Cracken von n-Butan

Butan wird weiter gecrackt. Hier stabilisieren sich zwei Ethylradikale unter Wasserstoffabspaltung zu zwei Molekülen Ethen. Ebenso könnte Ethan und Ethen oder Methan und Propen entstehen.

9.6 Crack-Anlage

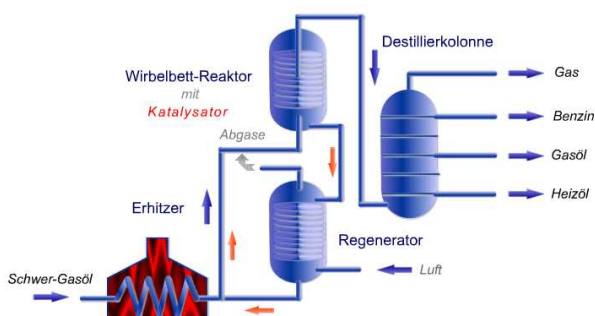


Abbildung: Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen

In der katalytischen Crackanlage werden langkettige **Schwer-Gasöl-Moleküle** bei etwa 700°C in kurzkettige Moleküle gespalten. Als Katalysator dienen oberflächenreiche Aluminiumsilikate im **Wirbelbett-Reaktor**.

Das **Schwer-Gasöl** stammt aus der Vakuum-Destillation.

Im **Wirbelbettreaktor** befindet sich der Katalysator als Granulat, das aus Kügelchen von etwa 4 mm Durchmesser besteht oder als Pulver vorliegt, in der Schwebelage. Dies wird dadurch erreicht, dass die zu crackenden Gase in einer genau dosierten Geschwindigkeit von unten her in den Reaktor eingeleitet werden. Das Granulat bzw. Pulver verhält sich im Wirbelbett wie eine Flüssigkeit und lässt sich zur Regenerierung absaugen.

Da sich der Katalysator mit Ruß belädt lässt seine Wirkung nach. Er wird deshalb aus dem Reaktor abgezogen und im Regenerator zusammen mit Luft erhitzt. Dabei verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid. Der regenerierte Katalysator wird wieder in den Reaktor zurückgeleitet.

Das **Hydro-Cracken** ist ebenfalls ein katalytisches Cracken, bei dem jedoch ein Ni-Mo-Festbettkatalysator und Wasserstoff bei 100 bar Druck eingesetzt wird.

Das **Hydro-Cracken** ist das kostenaufwendigste Crack-Verfahren. Es lässt sich jedoch sehr gut in Richtung der gewünschten Produkte steuern. Im Extremfall lässt sich beispielsweise aus dem Schwer-Gasöl ausschließlich Benzin herstellen.

Das **Steam-Cracking** kommt ohne Katalysatoren aus. Es ist das wichtigste Verfahren um Ausgangsstoffe für die chemische Industrie, siehe Tabelle, herzustellen. Es enthält etwa 15 % der hier besonders wichtigen

Aromaten wie, Benzol, Toluol oder Styrol. Steigert man die Crack-Temperatur auf 850°C, so erhält man mehr kurzkettige Produkte wie Ethen und Methan.

Beim **Steam-Cracking** wird dem Gasöl oder Naphtha Wasserdampf zugesetzt. Der Wasserdampf verhindert u.a. das Verkoken der Pyrolyse-rohre. Die Crack-Temperatur liegt bei 800°C.

Produkte einer Steam-Crack-Anlage		
Produkt	Vol. %	Verwendung
Wasserstoff	1%	Ammoniak
Methan	10%	Heiz-, Synth.-Gas
Ethan	5%	Heizgas
Ethen	30%	Polyethen
Propen	20%	Polypropen
Buten, Butadien	15%	Kautschuk
Benzol	5%	Farbstoffe
Toluol	5%	Lösungsmittel
Styrol	5%	Polystyrol

Mittels der verschiedenen Crack-Verfahren lassen sich die Bestandteile des Rohöls, die je nach Fundort sehr unterschiedlich sind, dem jeweiligen Bedarf an Benzin und Mitteldestillaten, wie Kerosin, Diesel- und Heizöl, anpassen. Die Produkte der Crack-Anlagen müssen noch veredelt und entschwefelt werden.

9.7 Hydrofining

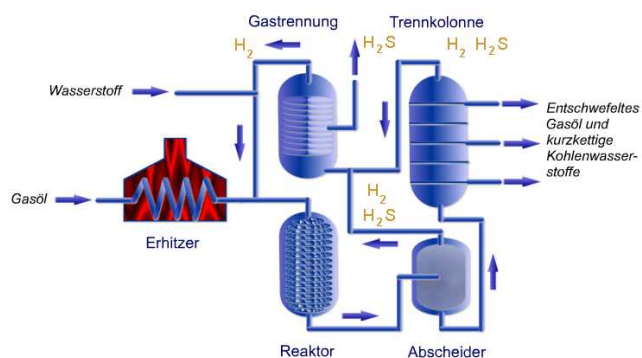


Abbildung: Entschwefelung von Gasöl

Das in der Natur vorkommende Erdöl hat, je nach Vorkommen, einen Schwefelgehalt von 0,2 bis 4 Gewichtsprozenten. Der Schwefel liegt hierbei chemisch gebunden als **Thioalkohol** (Thiol) oder **Thioether** (Mercaptan) vor:

