

Vorlesung 9.

Erdölverarbeitung. (Vollhardt, 3. Aufl., S. 92-95, 4. Aufl., S. 108-111; Hart, S. 127-129; Buddrus, S.87-88)

Nach Entfernung von Wasser, Feststoffen und Erdgas (Erhitzen) erfolgt eine fraktionierte Destillation zuerst bei Normaldruck, später im Vakuum (50 mbar)

Fraktionen und ihre Verwendung (Vollhardt, 3. Aufl., S. 94, Tab. 3-3, 4. Aufl., S. 110, Tab. 3-3; Hart, S. 127, Tab. 3.3)

Aus den angegebenen Tabellen in den Lehrbüchern entnehmen Sie, dass nur ca. 25% des Rohöls bei der Destillation Benzin ergibt. Da dies die am meisten benötigte Fraktion ist, werden höhersiedende Fraktion gecrackt, d. h. langkettige Alkane werden zu einem Gemisch von kurzkettigen Alkanen und Alkenen gespalten.

Versuch: Cracken von Paraffinöl am Aktivkohlekontakt

- Nachweis der Alken-Bildung durch Entfärbung von Bromwasser
- Im Gegensatz zum schwer entflammaren Paraffinöl lässt sich das Crack-Benzin leicht entzünden.

Früher: Thermisches Cracken bei 800-1000°C

Heute: Katalytisches Cracken bei 500°C

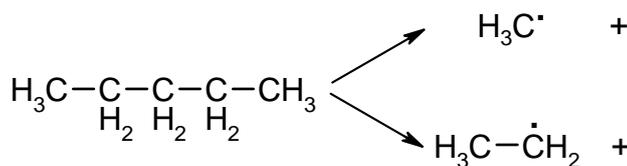
Hydrocrack-Prozess in Gegenwart von Wasserstoff, Reforming (Neubildung)

Um die Vorgänge beim Cracken zu verstehen, müssen Bindungsdissoziationsenergien von CH und CC-Bindungen verglichen werden (vgl. Vollhardt, 3. Aufl., S. 89, 4. Aufl., S. 105).

Bindungsdissoziationsenergien in kJ mol^{-1} (nach Vollhardt)

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	440	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	377
$\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{H}$	410	$\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{CH}_3$	360
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	410	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	364
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	396	$\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	343
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	389		

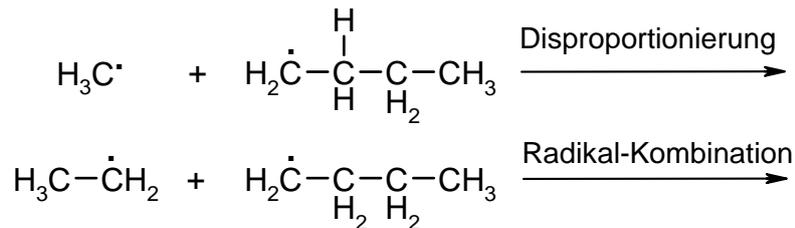
Illustration des Crack-Prozesses am Beispiel der Pentan-Pyrolyse



Die Spaltung der C2-C3-Bindung ist bevorzugt, da dort nur primäre Radikale und nicht das hochenergetische CH₃-Radikal entsteht. Der Bruch einer starken C-H-Bindung wäre noch ungünstiger.

Radikale können aus gesättigten Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome abstrahieren oder miteinander unter Kombination oder Wasserstoffübertragung reagieren.

Beispiele:



Aus den radikalischen Primärprodukten der Pentan-Pyrolyse können in einem weiteren Schritt Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen, Propen, Buten und durch Alkylradikal-Rekombination längerkettige Alkane entstehen.

Verbrennung und Oktanzahl (Vollhardt, 3. Aufl., S. 117, 4. Aufl., S. 136; Hart, S. 128; Buddrus, S. 85/86). Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist eine komplizierte über Radikale verlaufende Reaktion, bei der CO₂ und H₂O entstehen. Diese Reaktion dient u. A. zum Antrieb von Kraftfahrzeugen. Hohe Verdichtung von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen kann zum „Klopfen“ des Motors führen. Darunter versteht man Geräusche, die durch spontane, nicht durch den Zündfunken herbeigeführte Entzündungen der Benzin/Luft-Gemische verursacht werden. Generell gilt, dass unverzweigte Alkane stärker zum Klopfen neigen als verzweigte. Zur Kalibrierung hat man die Oktan-Skala eingeführt, wobei „Isooktan“ (2,2,4-Trimethylpentan), einem sehr guten Treibstoff, der Oktanwert 100, n-Heptan, einem sehr schlechten Treibstoff, die Oktanzahl 0 zugewiesen wird.

Normalbenzin mit der Oktanzahl 91 hat dieselbe Klopfestigkeit wie eine Mischung aus 91% Isooktan und 9% Heptan.

Mit Hilfe von Katalysatoren werden unverzweigte in verzweigte Alkane isomerisiert ($\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ ist negativ!)

Zur Erhöhung der Klopfestigkeit werden dem Benzin tert.-Butylmethylether oder 2-3% Benzol zugesetzt (Erhöhung der Oktanzahl) vgl. Vollhardt, 3. Aufl., Seite 117, 4. Aufl., S. 136.

Weitere Beispiele für das Vorkommen der Alkane in der Natur

Methangehalt der Atmosphäre 1.7 ppm. Nimmt jährlich um 1-2% zu. Treibhauseffekt!

Methanhydrate in Permafrostgebieten und in der Tiefsee.

Methan im Pansen von Wiederkäuern: Ein Rind produziert täglich bis zu 900 l Gas, das 27% Methan enthält.

Methan wird auch durch Termiten produziert.

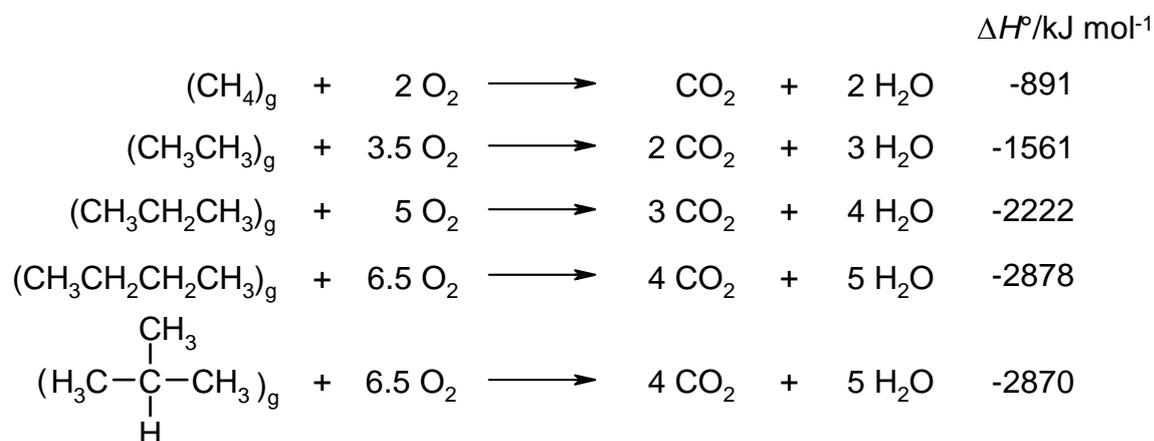
2-Methylheptadecan: Sexuallockstoff der weiblichen Tigermotte.

Undecan: Aggregationspheromon der Küchenschabe.

Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Nonacosan $C_{29}H_{60}$ in Blattwachsen. Schutzmittel gegen Regen, Insekten und Mikrobenbefall auf Kohlblättern, Broccoli und Äpfeln.

Relative Stabilitäten der Alkane (Vollhardt, 3. Aufl., S. 112-115, 4. Aufl., S. 131-135)

Durch kalorimetrische Messungen kann man die Wärmemenge bestimmen, die beim Verbrennen eines mols Alkan zu CO_2 und H_2O frei werden.

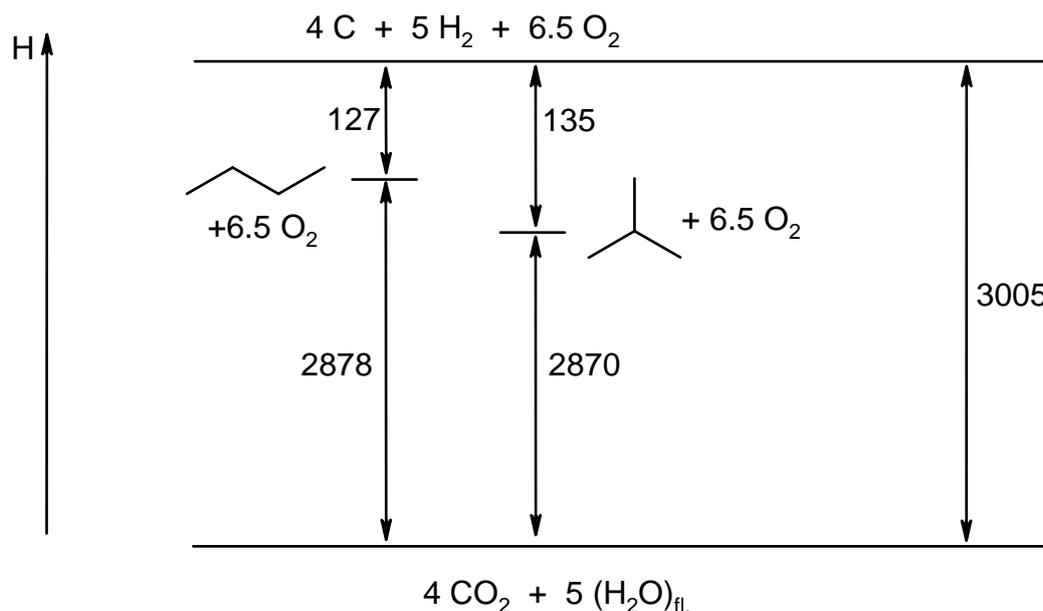
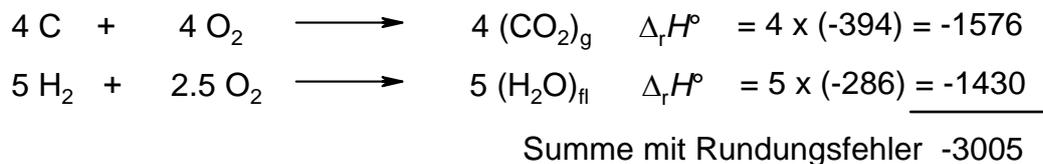


Die absoluten Zahlen geben keine Information über die relative Stabilität der Alkane, da die Menge an CO_2 und H_2O verschieden ist, die beim Verbrennen eines mols Alkan freigesetzt wird. Lediglich aus dem Vergleich der Verbrennungsenthalpie von n-Butan und Isobutan lässt sich entnehmen, dass Isobutan stabiler als n-Butan ist.

Zum Vergleich des Energieinhalts chemischer Verbindungen verwendet man häufig die molaren **Standardbildungsenthalpien** (heat of formation) $\Delta_f H^\circ$ (früher: ΔH_f°). Sie ist definiert als der Enthalpiebetrag, der bei der Herstellung von 1 mol dieser Verbindung aus den Elementen im Standardzustand freigesetzt ($\Delta_f H^\circ$ negativ) oder verbraucht ($\Delta_f H^\circ$ positiv) wird. Elemente im Standardzustand (d. h. Kohlenstoff als Graphit, Wasserstoff als H_2) werden somit gleich 0 gesetzt.

Zur Ermittlung der molaren Standardbildungsenthalpien geht man i. Allg. indirekt vor, wie im folgenden Beispiel illustriert. Die molaren Verbrennungsenthalpien von n-

Butan und Isobutan lassen sich direkt messen (s. oben). Auch die Verbrennungsenthalpie von 4 mol C (Graphit) und 5 mol H₂ lässt sich direkt messen.



Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ der Bildung von n-Butan aus Graphit und Wasserstoff, definitionsgemäß die molare Standardbildungsenthalpie, lässt sich nicht direkt messen sondern gemäß obigem Schema berechnen zu

$$\Delta_f H^\circ (\text{n-Butan}) = -3005 - (-2878) = -127 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardbildungsenthalpien (kJ mol⁻¹) einiger Elemente und Verbindungen

C (Graphit)	0	CH ₄ (Gas)	-74.9
C (Diamant)	1.88	CH ₃ CH ₃ (Gas)	-84.6
CO ₂ (Gas)	-394.0	CH ₃ CH ₂ CH ₃ (Gas)	-103.8
CO (Gas)	-110.5	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃ (Gas)	-127.3
H ₂ O (Gas)	-242.0	(CH ₃) ₃ CH (Gas)	-135.6
H ₂ O (Flüss.)	-286.0	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ (Gas)	-147.0
H ₂ , O ₂ , N ₂ (Gase)	0	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ (Gas)	-167.1
H (atomar)	218.1	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ (Gas)	-187.7
O (atomar)	249.5		

Eine Sammlung von Standardbildungsenthalpien finden Sie im Internet unter webbook.nist.gov/chemistry/

Damit können Sie die Reaktionsenthalpien aller Reaktionen berechnen, die sich auf Verbindungen mit bekannten Standardbildungsenthalpien beziehen.

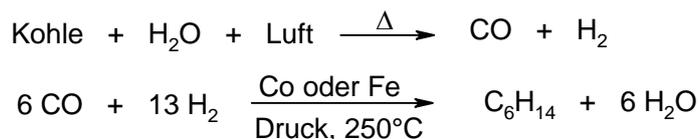
Beispiel: Was ist die molare Verbrennungsenthalpie von Propan?



Unter Verwendung der Daten aus obiger Tabelle errechnen Sie

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Produkte}) - \Delta_f H^\circ (\text{Reaktanten}) = 3 \times (-394) + 4 \times (-286) - (-104) - 0 = -2222 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Übung A9-1. Nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren können flüssige Kraftstoffe aus Synthesegas hergestellt werden. Dieses Verfahren wurde im 2. Weltkrieg in Deutschland eingesetzt, da Synthesegas aus heimischer Kohle zugänglich war.



Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Hexan ($\Delta_f H^\circ = -167 \text{ kJ mol}^{-1}$) aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO})_g = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{fl} = -286.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Übung B9-1. Die molare Verbrennungsenthalpie von gasförmigem n-Pentan beträgt $\Delta_r H^\circ = -3539.1$, die von 2-Methylbutan $\Delta_r H^\circ = -3532.3$ und die von 2,2-Dimethylpropan $\Delta_r H^\circ = -3517.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechnen Sie daraus die Standardbildungsenthalpien dieser isomeren Pentane und tragen Sie sie in ein Energieschema ein.

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{fl} = -286.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Lösung zu Übung B9-1

$$\Delta_f H^\circ (\text{n-Pentan}) = -146.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

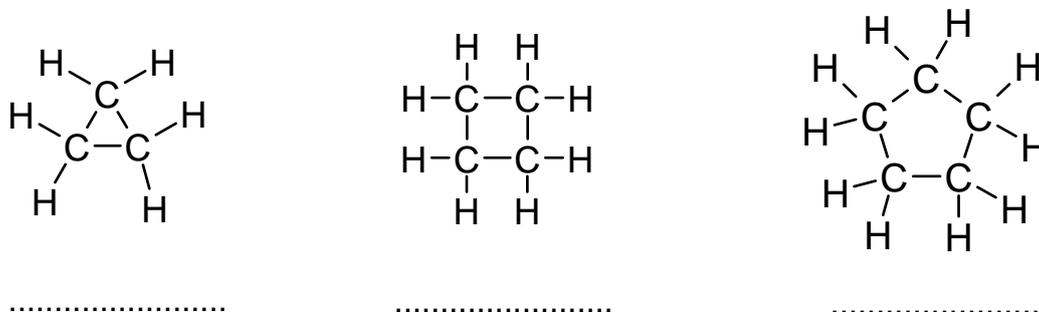
$$\Delta_f H^\circ (\text{2-Methylbutan}) = -153.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{2,2-Dimethylpropan}) = -168.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

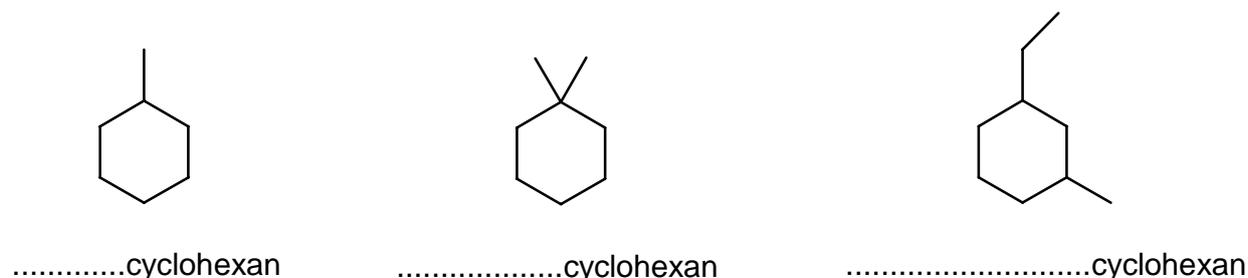
Schlussfolgerung: Verzweigte Alkane sind im allgemeinen stabiler als ihre nichtverzweigten Isomeren (Unterschiede der Entropie sind hier vernachlässigt).

Cycloalkane. Summenformel $(\text{CH}_2)_n$ entspricht C_nH_{2n}

Nomenklatur: Dem Namen des offenkettigen Alkans mit derselben Zahl von Kohlenstoffatomen wird die Vorsilbe „Cyclo“ vorangesetzt.



Bei substituierten Cycloalkanen müssen Nummern angegeben werden, wenn mehr als ein Substituent vorhanden ist



Aus dem Vergleich der molaren Standardbildungsenthalpien der *n*-Alkane (vgl. Tabelle oben) entnimmt man, dass pro CH_2 -Gruppe ein Inkrement von $-20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ addiert wird.

Vergleicht man nun die beobachteten Standardbildungsenthalpien von Cycloalkanen mit dem aus dem CH_2 -Vielfachen errechneten Wert, beobachtet man nur beim Cyclohexan Übereinstimmung. In allen anderen Fällen ist die beobachtete Standardbildungsenthalpie der Cycloalkane C_nH_{2n} größer als der durch $n \times (-20.6)$ errechnete Wert. Die Differenz wird als Spannungsenthalpie bezeichnet.

[kJ mol ⁻¹]						
$\Delta_f H^\circ$ (Gas)	53.6	28.4	-76.4	-123.4	-118.1	-124.4
$n \times (-20.6)$	-61.8	-82.4	-103.0	-123.6	-144.2	-164.8
Spannungsenthalpie	115.4	110.8	26.6	0.2	26.1	40.4

Übung A9-2. Bei n-Alkanen sinkt die Standardbildungsenthalpie von Glied zu Glied der homologen Reihe um $\Delta\Delta_f H^\circ = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., Tab. 3-7, 4. Aufl., Tab. 3-8)

Verwenden Sie dieses Inkrement, um den Wert der spannungsfreien Bildungsenthalpie von Cyclononan $(\text{CH}_2)_9$, Cyclododecan $(\text{CH}_2)_{12}$ und Cyclohexadecan $(\text{CH}_2)_{16}$ zu berechnen, und vergleichen Sie mit den experimentell gefundenen Werten.

$$\Delta_f H^\circ (\text{Cyclononan})_g = -132.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{Cyclododecan})_g = -230.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{Cyclohexadecan})_g = -321.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$