

(6.5) Olieraffinaderiet

Råolie består, som tidligere nævnt, af et meget stort antal forskellige forbindelser hvoraf de fleste er carbonhydrider. Oliens sammensætning varierer i øvrigt meget forskellige steder i verden. Grupperer man de forskellige carbonhydrider efter kogepunkt, kan man få følgende billede af en typisk råolie:

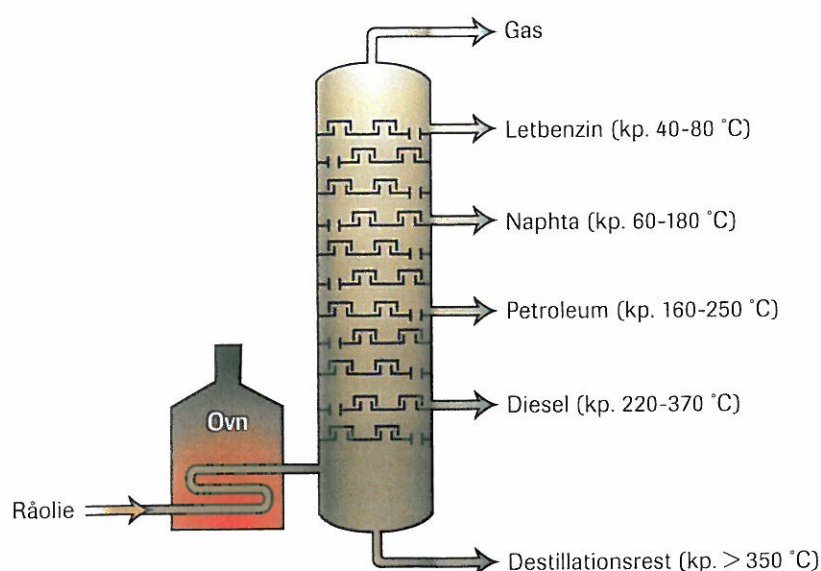
	antal C-atomer	Kogepunkts- område °C	Indhold (i volumen-%)
Letbenzin	4-6	<80	6
Naphta	6-10	60-180	17
Petroleum	10-16	160-250	11
Diesel	13-25	220-370	20
Rest	over 25	over 350	46

Råolien er ikke direkte anvendelig, men er råstoffet i produktionen af en lang række såkaldt *petrokemiske produkter*. Første trin i forarbejdningen af råolien finder sted på olieraffinaderierne. Her produceres blandt andet gas, benzin og fyringsolie samt en række råstoffer til den kemiske industri. I Danmark findes to olieraffinaderier, *Shell* i Fredericia og *Statoil* i Kalundborg. Tilsammen forarbejder de to raffinaderier knap 10 millioner ton råolie om året.

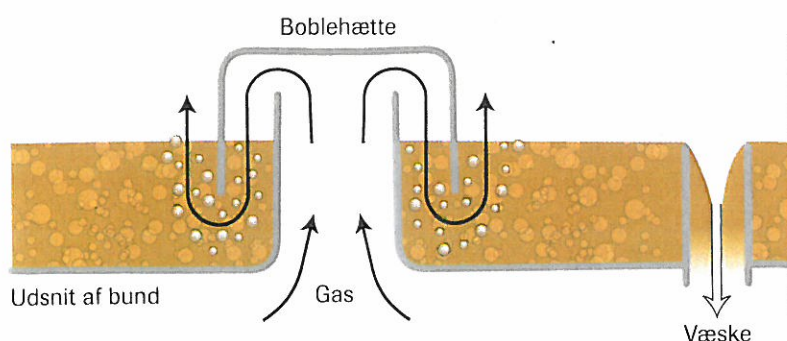
Den centrale proces på raffinaderiet er en *destillation*, hvor råolien adskilles i forskellige fraktioner nogenlunde svarende til dem der er nævnt i skemaet herover. Ved destillation adskiller man stoffer der har forskellige kogepunkter. Princippet er kort fortalt følgende: Når en væskeblanding opvarmes, vil de stoffer der har de laveste kogepunkter fordampe fra væsken før de højt kogende stoffer. Dampen over væsken vil derfor hovedsageligt bestå af stoffer med lave kogepunkter. Ved at afkøle dampen så den igen fortættes, får man en væske der indeholder flere lavtkogende og færre højt kogende stoffer end den oprindelige væskeblanding. Ved at gentage processen flere gange er det muligt at skille væsken i flere fraktioner med hvert sit kogepunktsområde.

På raffinaderierne foregår processen i et destillationstårn, der typisk er omkring 30 meter højt. Tårnet er inddelt i en række *bunde*, der er forbundne gennem såkaldte *faldrør*, jf. figuren på næste side. Temperaturen falder op gennem tårnet, således at de øverste bunde er koldest og de nederste er varmest. Råolien sendes først

igennem en ovn, hvor den opvarmes til omkring $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, og sendes derpå videre ind i bunden af tårnet. Her fordampes de stoffer i olien hvis kogepunkt er mindre end $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dampen stiger opad gennem destillationstårnet og afkøles gradvist. Efterhånden som dampen afkøles, fortættes den igen til væske. Nederst i tårnet, hvor der endnu er meget varmt, vil de dele af dampen der har de højeste kogepunkter fortættes efterhånden som temperaturen falder til under disse stoffers kogepunkter. I de øverste dele af tårnet fortættes de dele af dampen der har de laveste kogepunkter. Herved bliver råolien adskilt i en række fraktioner med forskellige kogepunktsområder og dermed forskellige sammensætninger af carbonhydrider.



Figuren viser princippet i opbygningen af et destillationstårn.



Som det fremgår af tabellen på forrige side, er der en ret stor mængde af olien tilbage i den højstkogende rest, undertiden omkring halvdelen af olien. Destillationsresten udnyttes som tung fyringsolie på kraftværker og som brændstof til skibsmotorer, men det er ønskeligt at kunne adskille den yderligere ved destillation, men det kræver meget høje

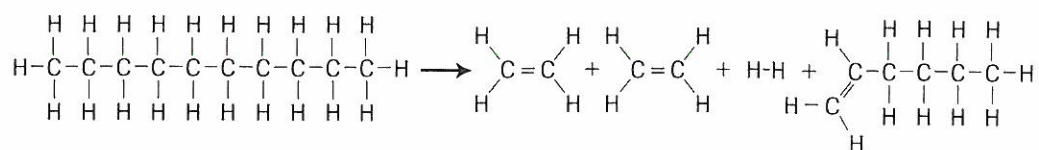


Statoils raffinaderi i
Kalundborg.

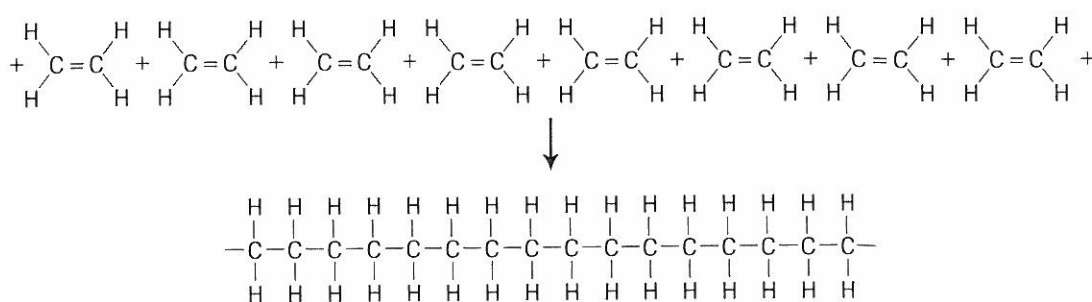
temperaturer. Imidlertid nytter det ikke at varme olien op til temperaturer over ca. 375 °C, da der så kan ske ukontrollerede kemiske reaktioner hvor olien ødelægges. Derfor vælger man ofte at foretage en destillation under lavt tryk. Ved en såkaldt *vacuumdestillation* udnytter man at væskers kogepunkter falder når trykket gøres mindre, og processen kan derfor gennemføres ved moderate temperaturer, hvor olieresten ikke omdannes kemisk.

Cracking

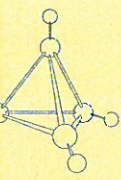
Efter vacuumdestillationen ender man med en rest af højt kogende carbonhydrider. Denne rest har i sig selv ikke mange anvendelser, og det er derfor ønskeligt at omdanne de langkædede carbonhydrider i vacuumdestillationsresten til forbindelser med færre carbonatomer pr. molekyle. Det foregår ved en proces der kaldes *cracking*. Ved crackingprocessen "klippes" de lange carbonhydridkæder over i mindre dele. Et eksempel på hvad cracking af decan, $C_{10}H_{22}$, kan give af produkter er vist i reaktionsskemaet herunder. Blandt produkterne er alkenen ethen.



Det ethen der dannes ved crackprocessen anvender raffinaderierne normalt selv som brændsel, fx til opvarmning i destillationsanlægge-
ne. Men ethen har mange andre anvendelser i den kemiske industri,
og langt størstedelen af ethenproduktionen anvendes til fremstilling af
plast. Når ethen opvarmes under tryk, starter en reaktion hvor ethen-
molekylerne bindes sammen i lange kæder, som kan bestå af flere
tusinde carbonatomer. Stoffet, der herved dannes, kaldes *polyethen*,
og det bruges blandt andet til fremstilling af bæreposer, ølkasser og
andre former for emballage. Sammenkoblingen af mange små mole-
kyler til få store kaldes i kemien for en *polymerisation*. Polymerisation
er grundlaget for fremstillingen af de mange forskellige typer af plast
som vi møder i hverdagen.

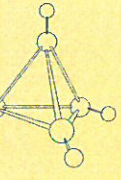


Emballage fremstillet af
polyethen.



OPGAVE 6.9

En anden almindelig type plast er *polypropen*, der fremstilles ved polymerisation af propen. Opskriv et reaktionsskema hvor du med udgangspunkt i mindst fire propenmolekyler viser polymerisationen til polypropen



OPGAVE 6.10

PVC er en forkortelse for plaststoffet *polyvinylchlorid*. Det fremstilles ved polymerisation af stoffet chlorethen, der også kaldes for vinylchlorid. Opskriv et reaktionsskema hvor du med udgangspunkt i mindst fire vinylchloridmolekyler viser polymerisationen til polyvinylchlorid.

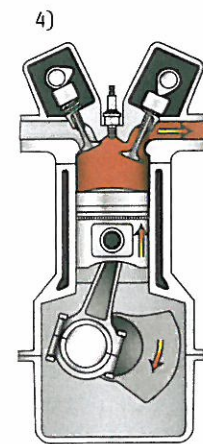
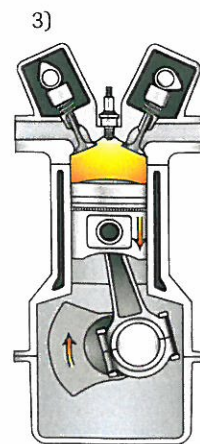
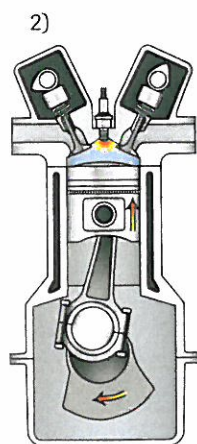
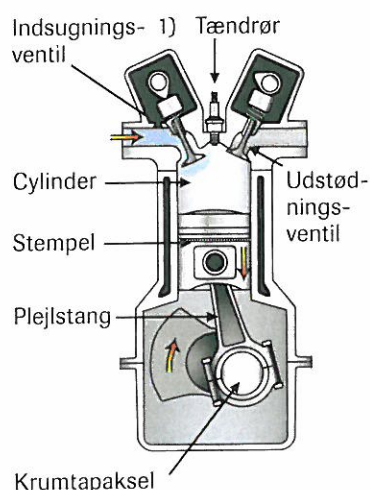
(6.6) Benzin – et højteknologisk produkt

Den råbenzin der fremstilles ved destillation af råolie – fraktionen der kaldes naphta – er ikke særlig velegnet til at fylde på en bil. Derfor underkastes råbenzinen en række processer, hvor nogle af stofferne i benzinen omdannes til andre stoffer, således at man opnår en benzinblanding der er velegnet til moderne benzinmotorer. Det drejer sig især om at forbedre benzinens *oktantal*, idet råbenzinen har et oktantal på omkring 60, mens de fleste benzinmotorer i dag kræver oktantal på 95.

Oktantal

For at forstå begrebet oktantal må vi først se på hvordan en benzinmotor virker. Motoren består af et antal cylindre (fx otte) med stempeler, der bevæger sig op og ned. Stemplernes bevægelse overføres gennem plejlstangen til krumtapakslen der herved roterer. Figuren på næste side viser arbejdsgangen i en firetaktsmotor: (1) En blanding af benzindamp og luft suges gennem en eller to ventiler ind i cylinderen. (2) Blandingen komprimeres ved at stemplet bevæger sig op. Når

stemplet når i top, antændes benzin-luftblandingen ved hjælp af en gnist fra tændrøret. (3) Varmen fra forbrændingen samt de gasformige reaktionsprodukter, CO_2 og vanddamp, får trykket til at stige i cylinderen. Herved presses stemplet nedad. (4) Endelig åbnes udstødningsventilen/-ventilerne, og forbrændingsprodukterne presses ud af cylinderen ved at stemplet igen bevæger sig opad.



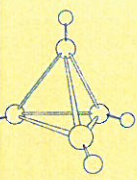
Arbejdsgangen i en firetaktsmotor:

- 1) indsugning
- 2) kompression
- 3) forbrænding
- 4) udstødning.

I motoren udnyttes brændstoffet bedst hvis benzin-luftblandingen antændes omtrent når stemplet er i toppositionen. Her er blandingen komprimeret mest muligt, og det giver den bedste forbrænding og dermed den bedste udnyttelse af brændstoffet. Imidlertid risikerer man at benzin-luftblandingen selvantænder ved sammenpresningen. Sker dette i utide bliver stemplet slået tilbage før det har nået topstillingen. Det opleves som en bankende lyd, og fænomenet kaldes derfor for *tændingsbankning*.

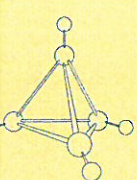
En benzins tilbøjelighed til at modstå tændingsbankning angives ved benzins oktantal. Jo højere oktantal desto mindre er risikoen for bankning. Moderne biler har et meget højt kompressionsforhold og kræver derfor benzin med et højt oktantal for at modstå tændingsbankning. Jo mere komprimeret benzin-luftblandingen er, desto større er nemlig risikoen for selvantændelse. I Danmark sælges i øjeblikket (2006) benzin med oktantal 92 og 95 (og i ganske ringe omfang også 98).

Oktantalskalaen blev indført allerede i 1929 og benyttes stort set uændret i dag. Udgangspunktet for skalaen er stofferne heptan, der tildeles oktantal 0, og 2,2,4-trimethylpentan, der tildeles oktantal 100. Ud fra disse to stoffer kan man fremstille blandinger med oktantal mellem 0 og 100. Eksempelvis har en blanding af 8 % heptan og 92 % 2,2,4-trimethylpentan et oktantal på 92.



OPGAVE 6.11

Opskriv strukturformlerne for heptan og 2,2,4-trimethylpentan. Er der tale om isomere forbindelser?



OPGAVE 6.12

Beregn oktantal for en blanding bestående af 16 L heptan og 184 L 2,2,4-trimethylpentan.

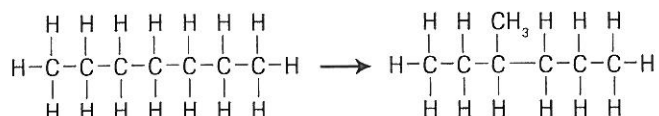
Oktantallet for en benzin bestemmes i en særlig forsøgsmotor. Motoren har en cylinder med variabelt kompressionsforhold, og deri måler man hvilket kompressionsforhold motoren begynder at banke ved. Oktantallet er så den volumenprocent 2,2,4-trimethylpentan i en 2,2,4-trimethylpentan/heptan-blanding der giver tændingsbankning ved samme kompressionsforhold som den undersøgte benzin. En 95 oktan benzin giver altså bankning i forsøgsmotoren ved samme kompression som en blanding bestående af 95 % 2,2,4-trimethylpentan og 5% heptan.

Stof	Oktantal	Stof	Oktantal
Uforgrenede alkaner		Aromatiske forbindelser	
Hexan	19	Benzen	99
Heptan	0	Methylbenzen	121
Octan	-19	1,3-Dimethylbenzen	145
Nonan	-17	1,3,5-Trimethylbenzen	171
Decan	-41		
Forgrenede alkaner		Oxygenatorer	
3-Methylhexan	56		
2,3-Dimethylpentan	87	Methanol	ca. 114
2,2,3-Trimethylpentan	113	Ethanol	ca. 111
2-Methylheptan	13	MTBE	ca. 118
2,3-Dimethylhexan	71		
2,2,4-Trimethylpentan	100		

I det følgende skal vi se på nogle af de processer der anvendes på raffinaderierne til at øge oktantal i benzin.

Isomerisering

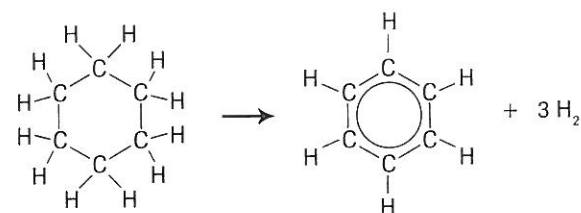
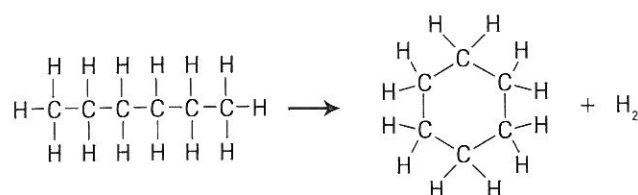
Ved denne proces omdannes uforgrenede alkaner til forgrenede alkaner. Fx kan heptan omdannes til 3-methylhexan:



Af tabellen ses at forgrenede alkaner har højere oktantal end de isomere uforgrenede alkaner, så isomeriseringen fører derfor til en forøgelse af oktantal for benzinen.

Reforming

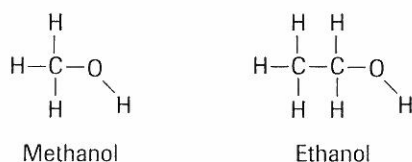
Ved denne proces omdannes alkaner til cycloalkaner, og cycloalkaner omdannes til aromatiske forbindelser. Nogle eksempler er vist herunder.



Additivering

Ved *additivering* tilsættes benzinen stoffer med høje oktantal. Ordet *additiv* betyder simpelt hen tilsætningsstof. Tidligere – indtil 1994 – var det tilladt at sætte blyforbindelser til benzinen. Blyet blev udledt

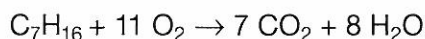
direkte i miljøet sammen med udstødningsgassen og gav derfor anledning til en mere og mere omfattende blyforurening. Bly er et temmelig giftigt tungmetal, og derfor tilsætter man det ikke længere. Al benzin der sælges fra danske tankstationer er blyfri. I dag anvender man såkaldte *oxygenatorer* som oktanforbedrende additiver. Det drejer sig i første omgang om alkoholerne methanol og ethanol. Formlerne for de to stoffer er vist herunder. Betegnelsen alkoholer bruges om organiske stoffer der indeholder OH-gruppen. Methanol kan tænkes dannet ved at ombytte et af hydrogenatomerne i methan med en OH-gruppe, og tilsvarende kan ethanol tænkes dannet ved at ombytte et H-atom i ethan med en OH-gruppe. Endelsen i navnene, *-ol*, angiver at der er tale om alkoholer.



I oktantalstabellen er der under oxygenatorer tillige nævnt stoffet MTBE, som er en forkortelse for stofnavnet methyltertbutylether, der har været meget anvendt som additiv siden udfasningen af blyforbindelser. Imidlertid har det vist sig at stoffet kan ødelægge grundvandet, og det er derfor næsten helt forsvundet fra benzinen i Danmark.

(6.7) Fossile brændstoffer og globale miljøforhold

Når olie og benzin afbrændes, sker der en kemisk reaktion mellem carbonhydriderne i brændstoffet og dioxygen. Hvis der er tilstrækkeligt dioxygen til stede ved forbrændingen, vil al carbon fra de organiske stoffer blive omdannet til carbondioxid, CO_2 . Hydrogen fra carbonhydriderne bliver samtidig omdannet til vand. Med heptan som eksempel kan vi opskrive et reaktionsskema for forbrændingsprocessen:



En forbrænding som denne kaldes en *fuldstændig forbrænding*. Hvis der ikke er tilstrækkeligt dioxygen til stede, vil forbrændingen forløbe ufuldstændigt. Herved omdannes en del af det organiske stofs carbon til carbonmonoxid, CO , eller evt. blot til frit carbon, der ses som sod. En lysende, sodende flamme er tegn på en ufuldstændig for-