

Raffinaderiet

- processerna steg för steg

I översiktsdelen beskrivs de uppgifter som kemiingenjörerna på ett raffinaderi ska lösa. Här beskrivs processerna mer ingående. Den schematiska bilden över raffinaderiet på föregående sida ger en överblick. Bilden är förenklad, men ger mer upplysningar än skolans kemiböcker.

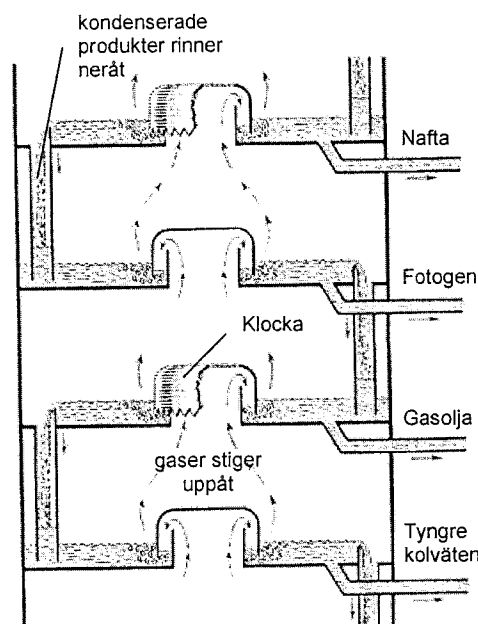
Fraktionerad destillation - en första uppdelning

De tusentals ämnen som finns i råoljan behöver separeras för att bli användbara. Den separationsmetod som används kallas fraktionerad destillation, och finns beskriven i många kemiböcker.

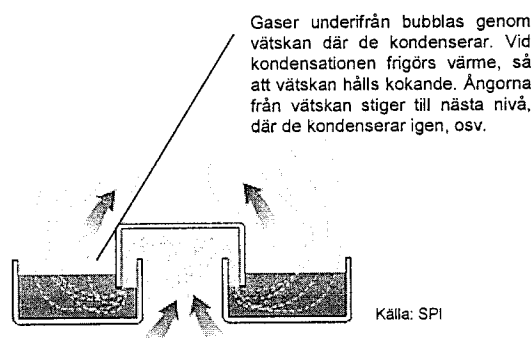
Vid destillation utnyttjar man att molekyler i olika ämnen attraheras olika starkt till varandra. Detta märks på ämnets kokpunkt. De ämnen vars molekyler håller ihop med små krafter kokar vid låga temperaturer och tvärt om. Om man kokar en blandning av vätskor med olika kokpunkt, får ångorna en högre koncentration av det lättflyktiga ämnet än vätskeblandningen. Om ångan får kondensera någon annanstans och sedan kokas igen kan man på så sätt gradvis öka ångornas koncentration av det lättflyktiga ämnet.

I raffinaderiet värms råoljan först av utgående gaser från destillationstornet. Därefter hettas oljan upp till ca 400°C, och övergår till stor del i gasform. Oljegaserna leds in nära botten av ett stort torn - en destillationskolonn. Det finns många olika typer av kolonner - en vanlig typ kallas klockbottenkolonn.

En klockbottenkolonn är ett högt torn, avdelat i många nivåer - bottnar. Bottnarna består av en plåt med flera hål i. Runt varje hål sitter ett rör med en lock över sig, en "klocka". Varma gaser tvingas underifrån att bubbla genom vätskan på varje botten och kondensera i vätskan. Vid kondensation frigörs värme så att vätskan på varje botten hålls kokande. Hela tiden rinner vätska neråt i tornet, samtidigt som gaser stiger uppåt. För varje kondensation och omkokning ökar koncentrationen av lågkokande ämnen i ångorna. Det krävs många bottnar för att uppnå önskad renhet. Den fraktionerade destillationen i Figur 8 består av ca 70 bottnar.



Figur 9 Principbild av en klockbottenkolonn. I verkligheten finns många klockor på varje botten, och många bottnar mellan varje uttag av produkt.



Figur 10 Detalj av klockbotten

På detta sätt delas oljan upp i *fraktioner* med olika kokpunkt. Kolväten med hög kokpunkt hamnar långt ner i tornet, medan kolväten med låg kokpunkt hamnar långt upp efter att ha kondenserat och kokat igen ett sjuttiofem gånger. I toppen kommer de ämnen ut som har så låg kokpunkt att de inte kondenserar i det varma destillationstornet.

I tabellen anges ungefärliga kolkedjelängder och kokpunkter för de fraktioner som tas ut ur destillationstornet. Från botten av kolonnen får man en seg blandning av kolvätekedjor som är längre än 24 kolatomer och har kokpunkter över 380 °C. För att separera dessa molekyler skulle man behöva höja temperaturen i kolonnen, men eftersom ökad temperatur skulle få de längsta kolkedjorna att spjälkas på ett okontrollerat sätt är detta inte lämpligt...

Fraktion	Längd	Kokpunkt
Raffineringsgas	1 - 2	<40 °C
Lättnafta	3 - 6	40 - 70 °C
Nafta	6 - 10	70 - 150 °C
Fotogen	10 - 13	175 - 250 °C
Gasolja	14 - 23	250 - 380 °C
Återstodsolja	24 -	380 °C -

Tabell 4 Fraktioner från den fraktionerade destillationen. Längd avser antalet kolatomer i kolvätekedjan.

Vakuumdestillation - för att separera de längsta kolkedjorna

Visste du att vatten kokar redan vid 77 °C på Mount Everest? Alla vätskors kokpunkter påverkas av trycket mot vätskans yta. Vattnets kokpunkt sjunker ungefär 1°C per 300 m stigning genom atmosfären.

För att separera kolväten med långa kolkedjor, och samtidigt undvika klyvning av kolkedjorna, destillerar man bottenfraktionen igen, men nu med sänkt tryck i destillationstornet, vilket sänker kokpunkten. Trycket vid sådan vakuumdestillation brukar vara 6-12% av normalt lufttryck. Då får man följande fraktioner; diesololja, eldningsolja, smörjolja och bitumen. Bitumen kallas den fasta återstod som blir kvar då man destillerat bort alla lättare kolväten ur råoljan. Den består av en blandning av mycket långa och stora kolvätemolekyler och används för att tillverka t ex takpapp och asfalt för vägbeläggning.

Krackning - för att göra kortare kolvätekedjor

Sedan slutet av 70-talet har förbrukningen av eldningsolja minskat kraftigt i Sverige¹³. Däremot har förbrukningen av bensin varit i stort sett oförändrad. Eftersom råoljan innehåller en stor andel långa kolvätekedjor (eldningsolja) har man mer och mer börjat spjälka sönder dessa till kortare kolvätekedjor (kracknafta). Spjälkningen sker genom att hetta upp oljan kraftigt tillsammans med en katalysator. Processen kallas krackning och beskrivs noga i fördjupningsdelen *Krackning i raffinaderiet*.

Krackning kräver stor kontroll eftersom man vill spjälka kolkedjorna *lagom* mycket. Om man värmer för mycket blir kedjorna för korta och tvärt om. Även tryck och uppehållstid i krackugnen har betydelse. Vid krackningen bildas många olika produkter med olika långa kolkedjor, t ex eten, buten, kracknafta och diesel. Många molekyler omformas vid krackningen och blir mer grenade. Eftersom grenade kolväten har högre oktantal är kracknafta en bra fraktion att använda då man blandar bensin. En del korta och omättade kolväten som bildas vid krackningen, t ex buten, används för att tillverka alkylatbensin.

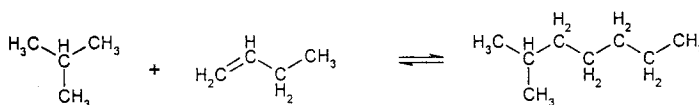
¹³ Se fördjupningsdelen *Råoljan genom raffinaderiet*.

Alkylering - för att skapa "ren" bensin

Många människor arbetar med maskiner, vars avgaser kommer ut mycket nära mun och näsa. Vid tex skogsarbete eller gräsklippning är det viktigt att använda en bensin som ger så lite hälsofarliga avgaser som möjligt.

Ett problem med vanlig bensin är att den innehåller aromater (omättade, cykliska föreningar), tex bensen. Bensen är cancerframkallande, vilket gör att den som arbetar nära sin bensinmotor bör använda en helt aromatfri bensin. Å andra sidan höjer bensen oktantalet, vilket är viktigt för att motorn inte ska knacka.

Helt aromatfri bensin kan man bara få på konstgjord väg, genom alkylering. Bensinen kallas *alkylatbensin* och tillverkas genom att koppla ihop ett grenat, mättat kolväte med ett omättat kolväte. Tex kan isobutan reagera med buten och bilda isooktan (2-metylheptan). På så sätt kan raffinaderierna tillverka bensin av gaserna från destillationen och krackningen.



Figur 11 Exempel på alkyleringsreaktion. Isobutan reagerar med buten och bildar isooktan.

Vissa raffinaderier har ingen alkyleringsanläggning utan tar hand om gaserna från krackningen på ett annat sätt. Man låter omättade gaser från krackern (propen/buten) polymeriseras och bilda omättade kolväten med en molekyelstorlek på 6-12 kolatomer (blandningen av produkter kallas polymerat). Polymerisering ger inte lika mycket bensin som alkylering. Alkyleringen får ju hälften av sina råvaror (butan) från den fraktionerade destillationen.

Vissa raffinaderier har ingen alkyleringsanläggning utan tar hand om gaserna från krackningen på ett annat sätt. Man låter omättade gaser från krackern (propen/buten) polymeriseras och bilda omättade kolväten med en molekyelstorlek på 6-12 kolatomer (blandningen av produkter kallas polymerat). Polymerisering ger inte lika mycket bensin som alkylering. Alkyleringen får ju hälften av sina råvaror (butan) från den fraktionerade destillationen.

Reformering - för att höja bensinens oktantal

Lättnaftan och naftan från destillationen innehåller alltför mycket ogrenade och mättade kolvätekedjor. Det gör att den lätt självantänder när den pressas ihop i motorns heta cylindrar - motorn "knackar"¹⁴.

Oktantalet är ett mått på hur mycket en viss bensinblandning kan komprimeras utan att självantända. Ju högre oktantal, desto större tryck klarar den. För att höja oktantalet (dvs. minska benägenheten att självantända) låter man lättnaftan passera en **isomeriseringsanläggning**. Molekylerna i lättnaftan (mellan 3 och 6 kol långa) blir vid isomeriseringen mer grenade. De längre kolvätekedjorna i naftan (mellan 6 och 10 kol långa) kan, förutom att bli grenade, även bilda cykliska och aromatiska föreningar, vilket kraftigt höjer oktantalet. Därför låter man naftan gå igenom en dyrare och mer komplicerad anläggning - **reformeringsanläggningen**. Processerna beskrivs närmre i fördjupningsdelen *Reformering*.

Avsvavling - inte bara för miljön

De flesta råoljor innehåller svavelföreningar. Det finns flera skäl att ta bort dessa svavelföreningar ur motorbränslen och eldningsolja. Dels bildas svaveldioxid vid förbränning, vilket leder till sura rökgaser och försurning av naturen. Dels kan svavelhaltig olja bilda metallsulfider i maskinerna.

¹⁴ Se fördjupningsdelen *Bensin*.

Processen att ta bort svavel ur petroleumprodukter kallas **avsvavling**. Då sker olika reaktioner, som till slut ger vätesulfid (H_2S). Vätessulfiden får sedan reagera med svaveldioxid och bilda svavel och vatten. I fördjupningsdelen *Avsvavling* finns reaktionerna närmre beskrivna.

Blandning - för att få rätt egenskaper

Innan oljeprodukterna når konsumenten måste man blanda raffinaderiets många flöden av kolväteblandningar på ett bra sätt. Blandningen görs så att produkterna får rätt egenskaper - rätt oktantal, rätt kokpunkt, tillräckligt låg svavel- och aromathalt, mm. Ur raffinaderiets synvinkel är det dessutom viktigt att alla flöden används, så att inte något "blir över". En grov indelning av slutprodukterna från raffinaderiet finns i tabellen.

Olika konsumenter behöver ofta olika egenskaper på *samma* produkter. Tex kräver norrländska bussbolag på vintern en dieselolja med mindre andel långa kolvätekedjor än vad skåningar kräver. Annars finns det risk att dieseln stelnar i de norrländska dieseltankarna. Bensin kan på vintern innehålla en större andel kolväten med korta kolkedjor än på sommaren, eftersom den inte dunstar lika lätt på vintern¹⁵.

Man har diskuterat att höja bensinens kokpunkt. Det skulle ge miljövinster genom minskad avdunstning. Eftersom de kortaste kolvätena har lägst kokpunkt är det framför allt halten butan i bensinen som behöver sänkas. Problemet är att man då behöver reformera bensinen ännu mer, eftersom butan höjer oktantalet. Att blanda bensin är därför ständigt en kompromiss mellan egenskaper, pris och miljökrav.

I fördjupningsdelen kan du läsa mer om olika råoljetyper och egenskaper hos olika petroleumprodukter (bensin, fotogen, diesel, eldningsolja och smörjolja). Där finns även beskrivningar av reformering, avsvavling och krackning.

Slutprodukter	Kolkedjelängd
Raffineringsgas	1 - 2
Gasol	3 - 4
Bensin	4 - 10
Flygbränsle	10 - 14
Diesel / Villaolja	13 - 23
Eldningsolja	24 - 30
Smörjolja	31 - 40
Bitumen	41 -

Tabell 5 Produkter från raffinaderiet.
Kolkedjelängd avser det ungefärliga antalet kolatomer i de molekyler som ingår i blandningen. Jämför gärna med Tabell 4, som visar fraktioner från den fraktionerade destillationen.

¹⁵ Läs mer om hur man blandar i fördjupningsdelen om bensin och diesel.

Frågor om raffinaderiet

Gym

9. Rita en tecknad serie om ett antal molekyler i råolja (t ex fyra och arton kolatomer långa) och deras väg genom ett destillationstorn. Använd ord som kondensera, förånga, klockbotten, fraktion och beskriv så noga du kan vilka andra molekyler som omger "dina molekyler" på de olika bottnarna.
10. I ett destillationstorn kokar vätskan på alla bottnar i tornet. Ändå behöver man inte tillföra någon ytterligare värme utöver de 400°C varma gaserna i botten av tornet. Hur hänger det ihop?
11. Varför är det viktigt att kolväteblandningen tvingas att koka och kondensera många gånger i tornet?
12. Skriv en kort tidningsartikel om alkylatbensin med rubriken: Konstgjord bensin räddar hälsan.
13. Förklara sambandet mellan oktantal, knackningar, reformering och molekylstruktur.
14. Vilken diesel avdunstar lättast - sommar- eller vinterdiesel? Är det farligare för hälsan att tanka en dieseldriven bil på vintern än på sommaren?
15. I tabellen till höger ser du kokpunkten för de åtta första alkanerna.
 - a) Rita ett diagram som visar hur kokpunkten beror av kolkedjelängden.
 - b) Vilken bindningstyp bryts vid kokning och bildas vid kondensation?
 - c) Diskutera varför sambandet i diagrammet inte är linjärt.

Antal kol	Kokpunkt °C
1	-161
2	-88
3	-42
4	-1
5	36
6	69
7	98
8	126