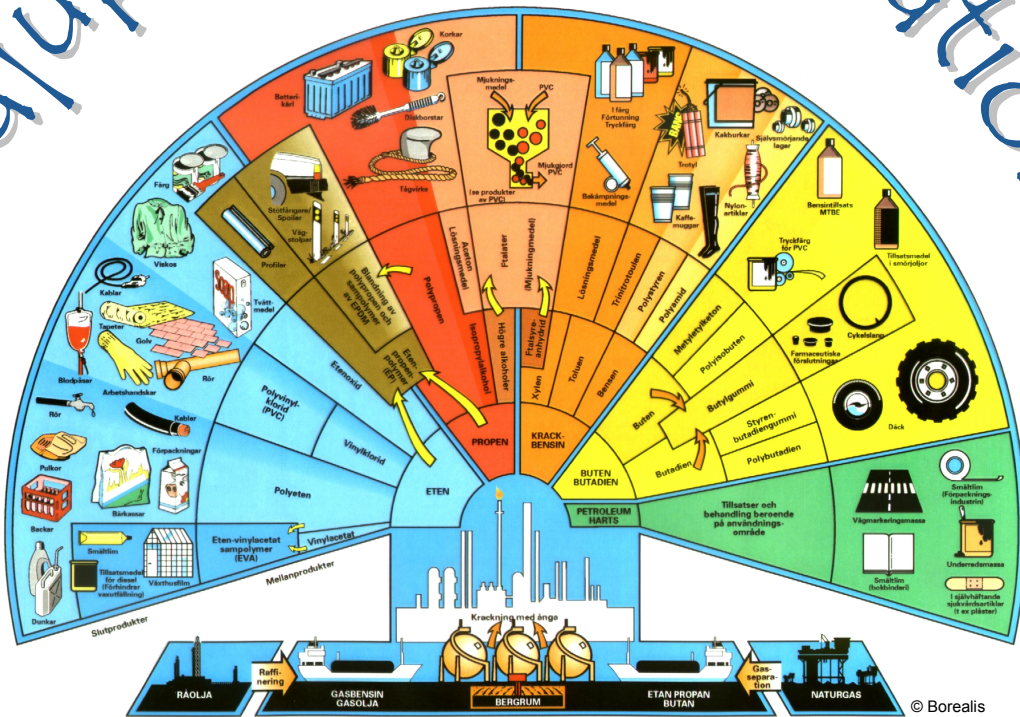


Fördjupning och laborationer



Från raff till rengöring



KEMILÄRARNAS
RESURSCENTRUM

Detta är fördjupningsdelen till materialet *Från raff till rengöring* som handlar om petrokemisk industri på Sveriges västkust. Fördjupningsdelen innehåller fördjupningstexter och laborationer och hör ihop med det basmaterial som våren 2000 skickades ut till samtliga grundskolor, gymnasieskolor och komvux i Sverige. Hela materialet (bas- och fördjupningsmaterial) samt sju stycken filmer finns på den CD-ROM som medföljer basmaterialet. Materialet finns även att ladda ner från KRC:s hemsida - www.krc.su.se.

Författare:	Magnus Gustafsson
Medförfattare:	Ebba Wahlström, Manfred Börner m fl.
Textgranskning:	Preem, Borealis, Hydro Polymers, Neste Oxo, Akzo Nobel, Björn Lünig (Stockholms universitet), Thomas Hjertberg (Om PVC, Chalmers), m fl.
Tack till:	Mats Hansson, Marianne Almström, m fl för viktiga synpunkter på materialet.
Projektet:	Från raff till rengöring är ett initiativ från Kemilärarnas Resurscentrum.
Omslagsbild:	Omslagsbilden "Borealis solfjäder" finns på CD:n och får användas i undervisningssyfte.

Innehåll fördjupningsdelen

Kemisk guide	129
---------------------------	------------

Industrifördjupning

<i>FÖRDJUPNING OM RAFFINADERIET</i>	<i>128</i>
<i>Råoljan genom raffinaderiet</i>	<i>128</i>
<i>Bensin.....</i>	<i>130</i>
<i>Flygbränsle</i>	<i>134</i>
<i>Dieselolja</i>	<i>135</i>
<i>Eldningsolja</i>	<i>138</i>
<i>Smörjolja.....</i>	<i>140</i>
<i>Reformering.....</i>	<i>143</i>
<i>Avsvavling</i>	<i>145</i>
<i>Krackning i raffinaderiet.....</i>	<i>146</i>
<i>FÖRDJUPNING OM KRACKNING</i>	<i>150</i>
<i>Gaslagring i bergrum - går det?</i>	<i>150</i>
<i>Labradorhundar letar efter läck</i>	<i>152</i>
<i>Reaktionsmekanismer vid etenkrackning.....</i>	<i>153</i>
<i>Svårt att kracka grenade kolväten.....</i>	<i>155</i>
<i>FÖRDJUPNING OM POLYETENTILLVERKNING.....</i>	<i>156</i>
<i>Historien om polyeten.....</i>	<i>156</i>
<i>Olika typer av polyeten.....</i>	<i>157</i>
<i>Reaktionsmekanismer vid polymerisation.....</i>	<i>160</i>
<i>FÖRDJUPNING OM PVC-TILLVERKNING.....</i>	<i>169</i>
<i>Mer om PVC</i>	<i>169</i>
<i>PVC och miljö.....</i>	<i>173</i>
<i>Eten vs vinylklorid - om hur en kloratom kan göra så stor skillnad.....</i>	<i>175</i>
<i>FÖRDJUPNING OM YTKEMI</i>	<i>173</i>
<i>Mer om etenoxidfabriken.....</i>	<i>173</i>
<i>Ytkemi.....</i>	<i>175</i>
<i>Tensider.....</i>	<i>178</i>
<i>FÖRDJUPNING OM PROCESSERNA HOS NESTE OXO</i>	<i>188</i>
<i>Att tillverka syntesgas - råvara för oxosyntesen.....</i>	<i>188</i>
<i>Oxosyntes</i>	<i>192</i>
<i>Aldolkondensation</i>	<i>195</i>
<i>FÖRDJUPNING OM ENHETSPROCESSER</i>	<i>193</i>
<i>Mer om destillation</i>	<i>193</i>
<i>Motströmsprincipen</i>	<i>197</i>

Laborationer.....	199
--------------------------	------------

<i>Trögflytande olja (öppen variant) (Hög/Gym)</i>	<i>201</i>
<i>Trögflytande olja (Hög/Gym).....</i>	<i>202</i>
<i>Koka ditt eget smörjfett (Hög/Gym)</i>	<i>205</i>
<i>Blanda bensin (Gym).....</i>	<i>208</i>
<i>Krackning av olja (Hög/Gym).....</i>	<i>210</i>
<i>Slit och dra (Hög/Gym)</i>	<i>212</i>
<i>Läckande plast (Hög/Gym)</i>	<i>214</i>
<i>Polymerisationsdrama (Hög/Gym).....</i>	<i>216</i>

forts. nästa sida

forts. Laborationer

<i>Mjukgörare i tuggummi (Hög/Gym)</i>	218
<i>Mjukgörare i PVC (Hög)</i>	220
<i>Mjukgörare i PVC (Gym)</i>	221
<i>Vilken plast innehåller klor? (Hög/Gym)</i>	223
<i>Vad bildas när PVC sönderdelas? (Hög/Gym)</i>	225
<i>Rör(l)iga droppar (Demonstration)</i>	227
<i>Gör din egen flytande tvål (Hög/Gym)</i>	228
<i>En dålig idé (Gym)</i>	230
<i>Molekylbygge i etylenaminfabriken (Gym)</i>	232
<i>Aldolkondensation (Gym)</i>	234
<i>Att tvätta med smutsiga tvättlösningar (Gym)</i>	235
Frågor och svar	237
Referenser	249

Kemisk guide

Nedanstående tabell kan användas som en vägvisare in i materialet. Texterna är här ordnade efter industriella processer eller kemiska begrepp som återkommer på flera ställen i materialet. Tabellen är lämplig att använda om man vill jämföra liknande processer i olika tillämpningar. För sidhänvisning, se innehållsförteckningarna till varje kapitel.

Kemisk process	Beskrivning	Hänvisning till rubriker i innehållsförteckningen
Aldol-kondensation	Två butanal reagerar med varandra och bildar en aldol.	- Neste Oxo / Oktanolanläggningen - Fördjupning om Neste Oxo / Aldol-kondensation
Alkylering	Tillverkning av svavel- och aromatfri bensin, genom addition av kortare kolväten	Preem raffinaderi / Alkylering
Avsvavling	Avsvavling av oljeprodukter	- Preem raffinaderi / Avsvavling - Fördjupning om raffinaderiet / Avsvavling
Destillation	Destillation förekommer i samtliga industrier. Här nedan ges referenser till olika texter där destillationen beskrivs mer ingående.	
	Ingående beskrivning av processerna i en destillationskolonn. Kokpunktskurva, mm.	Fördjupning om enhetsprocesser / Destillation
	Destillation av råolja vid normalt lufttryck.	Preem raffinaderi / Fraktionerad destillation
	Vakuumdestillation.	Preem raffinaderi / Vakuumdestillation
	Separation av den gasblandning som bildas vid krackning.	Krackning hos Borealis / Destillation och hydrering
	Destillation av etanolaminer.	Akzo Nobel / Etanolaminfabriken
	Destillation av etylenaminer.	Akzo Nobel / Etylenaminfabriken
Elektrolys	Klorgasframställning ur koksalt	Hydro Polymers / Klorgasfabriken
Etoxilering	Reaktion mellan etenoxid och t ex en fettalkohol. Flera etenoxidmolekyler binds till fettalkoholen, vilket resulterar i en tensid.	Akzo Nobel / Emulgolfabriken
Förestring	Ftalsyraanhydrid reagerar med oktanol och bildar DEHP - en mjukgörare för PVC.	Neste Oxo / Mjukgörar-anläggningen
Gaslagring	Olika tekniker att lagra gaser	Fördjupning om Borealis kracker / Gaslagring
Gastvätt	SO ₂ och CO ₂ tvättas bort med NaOH efter krackning.	Krackning hos Borealis / Tvättning och torkning
	Vattenånga tas bort med zeoliter	Krackning hos Borealis / Tvättning och torkning
	Etenoxid tas bort med vatten. Glykol bildas.	Akzo Nobel / Etenoxidfabriken
	Koldioxid tas bort med en kaliumkarbonatlösning.	Akzo Nobel / Etenoxidfabriken
	Sot och koldioxid tas bort med vatten. Sotet överförs till nafta medan koldioxiden avgasas ur vattnet.	Fördjupning om Neste Oxo / Sottvätt
	Sura gaser (CO ₂ , H ₂ S och COS) tas bort med en dietanolaminlösning.	Fördjupning om Neste Oxo / Rening av sura gaser
	Metallföroreningar tas bort med hjälp av aktivt kol och små mängder syre.	Fördjupning om Neste Oxo / Rening av metaller

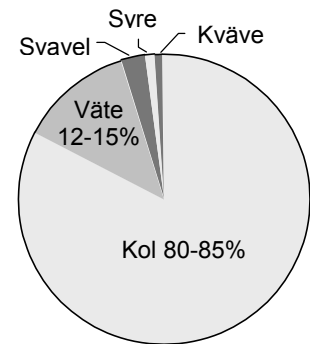
Kemisk process	Beskrivning	Hänvisning till rubriker i innehållsförteckningen
Hydrering	I materialet används genomgående ordet hydrering i betydelsen "reduktion med vätgas". Organiska kemister använder dock ordet hydrering för att beteckna tillsats av vatten. Reduktion med vätgas benämns av organkemister hydrogenering.	
	Katalytisk hydrering av trippelbindningar i gaserna från krackern.	▪ Krackning hos Borealis / Destillation och hydrering
	Hydrering av butanal till butanol	▪ Neste Oxo / Butanolanläggningen
	Hydrering i två steg till oktanol.	▪ Neste Oxo / Oktanolanläggningen
Isomerisering	Ogrenade kolväten blir grenade.	▪ Fördjupning om Preem raffinaderi / Reformering.
Klorering	Klorering av eten till vinylklorid i vätskefas.	▪ Hydro Polymers / Vinylkloridfabriken / HTC-reaktorn
	Klorering av eten till vinylklorid i gasfas.	▪ Hydro Polymers / Vinylkloridfabriken / specialklorering
	Oxiklorering. Process där syre, väteklorid och eten bildar dikloroetan.	▪ Hydro Polymers / Vinylkloridfabriken / Oxiklorering
Kondensation	Monoetanolamin bildar etylenaminer.	▪ Akzo Nobel / Etylenaminfabriken
Krackning	Katalytisk krackning av t ex eldningsolja för att få mer bensen	▪ Fördjupning om Preem raffinaderi / Krackning i raffinaderiet
	Termisk krackning av etan, propan, butan eller nafta för att få eten, propen, vätgas, mm.	▪ Krackning hos Borealis
	Reaktionsmekanismer vid termisk krackning.	▪ Fördjupning om krackning hos Borealis / Reaktionsmekanismer...
	Om svårigheten att kracka grenade kolväten.	▪ Fördjupning om krackning hos Borealis / Svårt att kracka...
	Krackning av dikloroetan till vinylklorid och väteklorid.	▪ Hydro Polymers / Vinylkloridfabriken / Värme klyver molekyler
Motströms-principen	Exempel på motströmsprincipen finns på många ställen i materialet. Den behandlas särskilt i fördjupningsdelen.	▪ Fördjupning om enhetsprocesser / Motströmsprincipen
	Gastvätt i flera steg.	▪ Fördjupning om Neste Oxo / Att tillverka syntesgas
	Uppvärmning av reaktanter med hjälp av heta produkter.	▪ Neste Oxo / Butanolanläggningen / Värmeväxling
Oljeprodukter	Bensin, flygbränsle, diesel, eldningsolja, smörjolja	▪ Fördjupning om Preem raffinaderi
Oxidation	Oxidation av eten till etenoxid.	▪ Akzo Nobel / Etenoxidfabriken
	Reaktionsmekanismer vid oxidation av eten.	▪ Fördjupning om Akzo Nobel / Förmodade...reaktioner...
	Olja förbränns med syreunderskott och vattenånga för att tillverka syntesgas (kolmonoxid och vätgas).	▪ Neste Oxo / Syntesgasanläggningen ▪ Fördjupning om Neste Oxo / Syntesgasreaktorn
	Oxidation av propanal och oktanal till propansyra respektive oktanol	▪ Neste Oxo / Syraanläggningen
Oxosyntes	Kolmonoxid och vätgas reagerar med eten eller propen och bildar propanal respektive butanal.	▪ Neste Oxo / Butanal- och propanalanläggningen ▪ Fördjupning om Neste Oxo / Oxosyntes
Plaster	Historien om polyeten	▪ Fördjupning om polyetentillverkning / Historien om...
	Olika typer av polyeten - om strukturer	▪ Fördjupning om polyetentillverkning / Olika typer av...
	Mer om PVC - om emulgeringar / suspensioner och om tillsatser i PVC.	▪ Fördjupning om PVC-tillverkning / Mer om PVC
	PVC och miljön - en sammanfattning av debatten	▪ Fördjupning om PVC-tillverkning / PVC och miljön

Kemisk process	Beskrivning	Hänvisning till rubriker i innehållsförteckningen
Polymerisation	Polymerisation av eten utan katalysator	▪ Polymerisation av eten / Högtrycks-anläggningen
	Polymerisation av eten med katalysator	▪ Polymerisation av eten / Lågtrycks-anläggningen ▪ Polymerisation av eten / Borstar-anläggningen
	Reaktionsmekanismer vid polymerisation av eten.	▪ Fördjupning om polyetentillverkning / Reaktionsmekanismer...
	Polymerisation av vinylklorid utan katalysator.	▪ Hydro Polymers / PVC-fabriken
	Olika initiatorer vid PVC-tillverkning. Olika stora etenkloriddroppar.	▪ Hydro Polymers / PVC-fabriken ▪ Fördjupning om PVC-tillverkning / Mer om PVC / Olika PVC-sorter
	En jämförelse av polymerisationen av två olika monomerer - eten och vinylklorid	▪ Fördjupning om PVC-tillverkning / Eten vs vinylklorid
Reformering	Ogrenade kolväten blir till grenade, omättade och/eller cykliska	▪ Fördjupning om Preem raffinaderi / Reformering
Torkteknik	Torkning av PVC-korn med olika teknik	▪ Hydro Polymers / PVC-fabriken
Värmeväxling	System av tre värmeväxlare som först värmer reaktionslösningen och sedan kyler den när reaktionerna kommit igång.	▪ Akzo Nobel / Emulgolfabriken
	Exempel på motströmsprincipen.	▪ Neste Oxo / Butanolanläggningen / Värmeväxling
Ytkemi	Om polaritet, olika blandningar och olika typer av tensider.	▪ Fördjupning om Ytkemi / Ytkemi ▪ Fördjupning om Ytkemi / Tensider

Råoljan genom raffinaderiet

1999 importerade Sverige 23 miljoner m³ råolja, vilket motsvarar ca 40 fyllda Globen i Stockholm. Den mesta oljan importerades från Norge.

Råolja innehåller tusentals olika föreningar, uppbyggda av ett fåtal atomslag: kol, väte, svavel, syre, kväve och små mängder metaller/salter/sand, enligt figuren till höger.



Figur 92 Viktsfördelning av atomslag i råolja

Källa: Encyclopedia Britannica

Oljan har bildats genom omvandling av organiskt material, främst alger, som legat inbäddade i jordskorpan utan lufttillträde. Under inverkan av anaeroba bakterier, högt tryck och hög temperatur har det organiska materialet omvandlats till olja. De oljor vi utvinner idag är mellan 100 och 450 miljoner år gamla.

Basoljor och raffinaderiprodukter

Råolja består av en blandning av olika typer av molekyler som ofta grupperas i tre klasser:

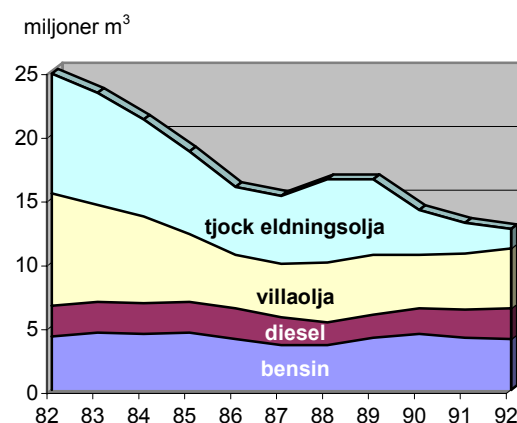
1. Paraffinbasolja - den del av oljan som innehåller ogrenade, mättade kolväten.
2. Naftenbasolja - den del av oljan som innehåller ringformade, mättade kolväten.
3. Aromatbasolja - den del av oljan som innehåller bensen och bensenliknande kolväten. Detta är den minsta gruppen.

Alla råoljor är olika blandningar av dessa klasser. Skillnaden mellan olika oljekällor är mycket stor, vilket märks redan på oljans utseende - en del råoljor är färglösa, andra helt svarta. Beroende på vad man vill använda oljan till bör man utgå från olika kvalitéer. Asfalt tillverkas tex ur naftenbasolja, främst från Venezuela, Mexiko, Ryssland, Indonesien och Rumänien.

I raffinaderiet delas råoljan upp i olika fraktioner. Beroende på vilken typ av råolja man utgått ifrån blir dessa fraktioner olika stora. I ett historiskt perspektiv har efterfrågan på olika fraktioner varierat mycket. Raffinaderierna måste ständigt anpassa sin produktion efter marknadens behov, för att bli av med samtliga fraktioner.

Tillgång och efterfrågan

Fram till oljekrisen på 70-talet byggdes många småhus i Sverige med oljebaserad uppvärmning. Sedan dess har Sveriges totala oljekonsumtion stadigt minskat, pga höjda priser och ökad miljömedvetenhet. Framför allt gäller minskningen olika typer av eldningsoljor, medan efterfrågan på bensin varit ungefär oförändrad. Samtidigt har råoljan från de nyare oljefyndigheterna visat sig bestå av större andel kolväten



Figur 93 Sveriges oljekonsumtion 1982 - 1992

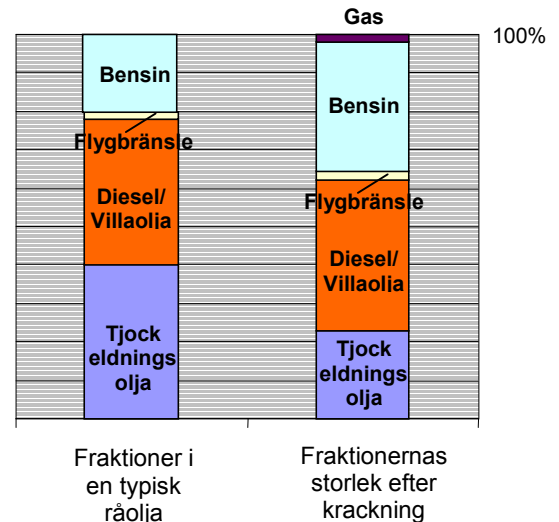
Källa: Om olja, informationsbroschyr från SPI, se ref.lista

med höga kokpunkter än tidigare. Denna omöjliga ekvation, med ökad tillgång och minskad efterfrågan på de tyngre kolvätefraktionerna, har tvingat världens raffinaderier att lägga om sin produktion. I en process som kallas krackning spjälkas de långa kolvätemolekylerna i eldningsoljan i mindre delar. På så sätt kan man minska mängden eldningsolja och öka mängden bensin.

Krackning förändrar fraktionerna

I krackugnen hettar man upp oljan så mycket att bindningar i kolvätekedjorna bryts²⁸. Av eldningsoljan får man då omättade gasformiga kolväten, bensin med högt oktantal (kracknafta) och dieselolja. Figur 95 visar de olika fraktionernas storlek i en typisk råolja och fraktionernas storlek efter krackning. Som framgår av figuren är det främst de tjocka eldningsoljorna man krackar, vilket resulterar i ökade mängder bensin, flygbränsle och gas.

Bara stora raffinaderianläggningar är lönsamma. I Sverige finns fem större anläggningar: Preems och Shells raffinaderier i Göteborg, Nynäs Petroleums raffinaderier i Göteborg och Nynäshamn, samt Scanraff i Lysekil.



Figur 95 Förhållandet mellan de olika fraktionerna i råolja före och efter krackning.

Källa: Om olja, informationsbroschyr från SPI, se ref.lista

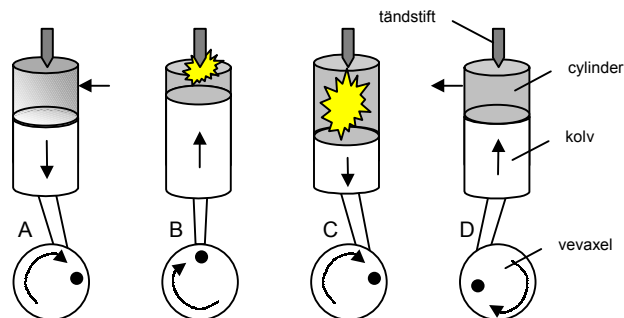
²⁸ Se fördjupningsdelen *Krackning i raffinaderiet*.

Bensin

Bilmotorer drivs med bensin eller diesel. Man kan numera använda andra bränslen som etanol eller ester av rapsolja, men fortfarande är bensin och diesel klart dominerande.

Bensinmotorn

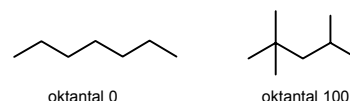
Bensin är drivmedel för motorer med tändstift. I motorn förångas bensinen och blandas med luft innan den sugas in i cylindern. När kolven sedan rör sig uppåt komprimeras bränsle/luftblandningen och tänds av en gnista från tändstiftet. Vid förbränningen bildas avgaser som har större volym än bränsle/luftblandningen och dessutom utvidgas av den intensiva hettan. Trycket i cylindern gör att kolven trycks utåt och bilen drivs framåt. När kolven rör sig upp igen trycks avgaserna ut genom avgasventilen. Sedan börjar cykeln om igen och kolven suger in ny bränsle/luftblandning genom bränsleventilen. Det duger dock inte med vilken bensin som helst. Dagens motorer ställer höga krav på bensinens kvalitet.



Figur 96 Explosionsmotorn²⁹. A) Kolven rör sig neråt och suger in bränsle/luftblandningen. B) Kolven har rört sig upp igen till sitt högsta läge. Gasblandningen är komprimerad. Då ger tändstiftet en gnista. C) Bränsle/luftblandningen exploderar. Kolven trycks nedåt och vrider vevaxeln. D) Kolven rör sig uppåt och trycker ut avgaserna ur cylindern.

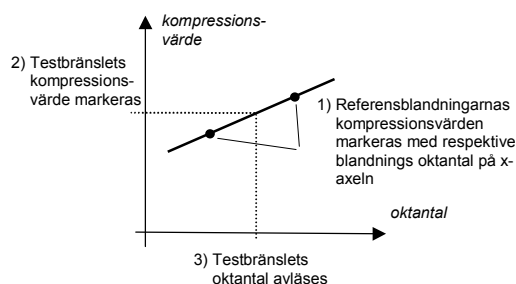
Oktantalet

Gnistan från tändstiftet utlöser reaktionen mellan bränslet och syret, varefter reaktionen sprider sig i hela cylindern. För att få hög motoreffekt krävs att reaktionen sprider sig med jämn hastighet i cylindern. Eftersom bränsle/luftblandningen komprimeras kraftigt i den heta motorn finns det risk att blandningen självantänder på flera platser i cylindern. Då uppstår mycket höga tryck i cylindern, vilket hörs som knackningsljud från motorn. Man måste därför ha ett bränsle som kan motstå självantändning väl, speciellt i moderna motorer med hög kompression.



Figur 97 Normalheptan och isooktan - referenser vid oktantalbestämning.

Ett mått på hur mycket en viss bensinkvalité kan komprimeras utan att ge knackningar är oktantalet. Man jämför då testbensinen med en referensblandning av isooktan och normalheptan. Isooktan står emot självantändning bra, till skillnad från normalheptan. Man har definierat oktantalet för normalheptan till 0 och för isooktan till 100. En blandning av 30% normalheptan och 70% isooktan ges oktantalet 70.



Figur 98 Oktantalbestämning med hjälp av kompressionsvärden för två referensblandningar.

²⁹ Se även animation av förloppet på http://www.msnbc.com/news/wld/graphics/fuelcell_dw.htm

Testet utförs genom att man kör en testmotor på det bränsle man ska oktantalbestämma. Gradvis ökar man kompressionen (mättet på hur mycket bränsle/luftblandningen trycks ihop) i cylindrarna tills motorn börjar knacka och man antecknar då kompressionsvärdet. Därefter körs samma testmotor med två referensblandningar, med kända oktantal och man antecknas deras kompressionsvärden. Man väljer referensblandningarna så att deras kompressionsvärden hamnar under respektive över testbränslets kompressionsvärde. Därefter avsätter man kompressionsvärdena mot oktantalerna i ett diagram och drar en linje mellan punkterna för standardbränslena. Sedan kan man avläsa testbränslets oktantal i diagrammet (Se Figur 98).

Sambandet mellan struktur och oktantal

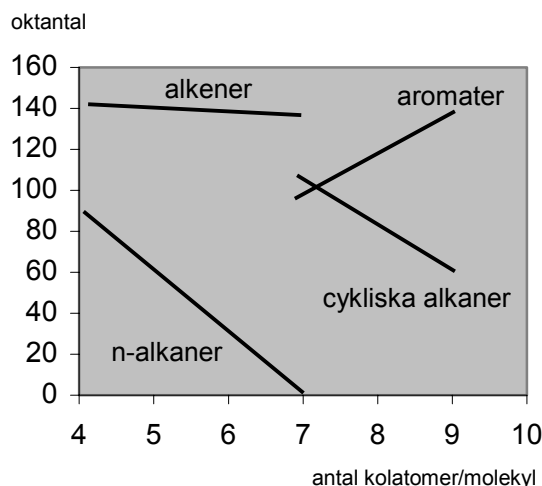
Olika typer av kolväten har olika oktantal. Figur 99 visar sambandet mellan antalet kolatomer i kolkedjan och oktantalet för några grupper av kolväten. Ju kortare kolkedjan är desto högre blir oktantalet, utom för aromater, där förhållandet är det omvända. Omättade kolväten (alkener) liksom grenade kolväten (ej i figuren) har högre oktantal än mättade och ogrenade kolväten (alkaner).

Förklaringen ligger i molekylernas struktur, vilket i sin tur påverkar deras förmåga att stabilisera fria radikaler. Vid hög temperatur och högt tryck, t ex i en cylinder, bryts bindningar mellan atomer. Om bindningen bryts "mitt itu" får varje molekyldel en oparad elektron var. Molekyler med oparade elektroner kallas radikaler.

Pga radikalernas reaktionsvillighet uppstår ojämn spridning av explosionen i cylindern - motorn knackar. Men alla radikaler är inte lika reaktiva. Omättade, grenade och aromatiska kolväten ger mindre reaktiva, stabilare radikaler och tål därför högre kompression i en bilmotor³⁰.

Faktorer som påverkar oktantalet

Det finns även andra faktorer som påverkar bränslets förmåga att motstå självantändning. I Tabell 24 ges några sådana exempel. Om luften är fuktig kyls gaserna i cylindern ner (det går åt värme då vatten förångas) vilket minskar risken att bensinen självantänder - oktantalet höjs. Om det finns mycket sot i cylindrarna



Figur 99 Oktantal i förhållande till antal kolatomer för några olika typer av kolväten. Ungefärliga värden.

Källa: Kemisk Teknologi - Teknisk Kemi, sid 353, se ref.lista

Om man ökar...	...oktantalet.
...den relativa luftfuktigheten...	...höjs...
...luftens temperatur...	...sänks...
...kylningen av motorn...	...höjs...
...mängden sot- och förbränningsrester i cylindrarna...	...sänks...

Tabell 24 Faktorer som påverkar oktantalet. Tabellen anger hur oktantalet förändras vid en ökning av några olika variabler.

Källa: Kemisk Teknologi - Teknisk Kemi, sid 340, se ref.lista

³⁰ Se även fördjupningsdelarna *Reformering* och *Krackning i raffinaderiet*.

blir motorn varm, vilket gör att bensinen självantänder lättare - oktantalet sänks, osv.

Ångtryck

För att starta en kall motor måste bensinen förångas tillräckligt lätt - annars får man inte en lagom bränsle/luftblandning. En viktig egenskap hos ett bränsle är dess ångtryck, som anger hur lätt bränslet förångas. När raffinaderierna blandar sina bensinsorter är ångtrycket en viktig parameter. Beroende på årstid tillverkar man bensinblandningar med skiftande ångtryck. På vintern får ångtrycket inte vara för lågt, medan det på sommaren inte får vara för högt, eftersom bensinen då avdunstar alldeles för lätt. Det senare är mycket viktigt ur miljösynpunkt, eftersom 0,6 % av bensinproduktionen avdunstar vid transporter och omlastningar. Med en årsproduktion på ca 5 miljoner m³ bensin, blir avdunstningsförlusterna ca 30 000 m³ - bara i Sverige. Det motsvarar ungefär volymen av 30 st 25-metersbassänger som avdunstar direkt upp i atmosfären!

Raffinaderierna vill gärna blanda i så mycket korta kolväten, t ex butan, som möjligt. Orsaken är att butan höjer oktantalet och att raffinaderierna annars får överskott av butan. Nackdelen är att bensinen då blir mer flyktig. Om bensinen istället innehåller för mycket långa kolkedjor förbränns den inte helt, utan rinner ner i vevhuset där den blandar sig med motorns smörjolja och försämrar dess smörjegenskaper. Man måste således blanda *lagom*³¹...

Om bensinen har för högt ångtryck kan det uppstå sk ånglås i bilarna. Då bildas gasbubblor i bensinledningen eller i bensinpumpen som hindrar den flytande bensinen att nå motorn. Faran för ånglås är störst under varma sommarkdagar i bilköer när motorn och bränslesystemet kyls dåligt. Enligt svensk standard på motorbensin (miljöklass 1) skall ångtrycket vara mellan 45 och 70 kPa under sommaren och mellan 65 och 95 kPa under vintern.

Bensintillsatser

För att bensinen ska få önskade egenskaper - rätt oktantal, ångtryck, aromathalt, osv - blandas olika fraktioner i raffinaderiet (se figur sid 48). Dessutom tillsätter man andra föreningar, sk additiv, som förhindrar isbildning, motverkar rost och rengör motordetaljer.

För att höja oktantalet, samt för att skydda motorn från slitage, tillsattes fram till 1995 tetraetylbly, som då totalförbjöds som bensintillsats. Blyförbudet infördes gradvis mellan 1970 och 1995 (se tabellen), eftersom förbudet ställde stora krav både på raffinaderier och motortillverkare. Blytillsatsernas dubbla funktion kunde dock inte ersättas av ett enda ämne.

År	Blyhalt (g/l)
1970	0,7
1973	0,4
1980	0,15 för regular
1981	0,15 även för premium
1986	blyad regular- bensin förbjuds
1995	blyförbud för all motorbensin

Tabell 25 Tillåtna maxhalter av bly i bensin i Sverige 1970-95

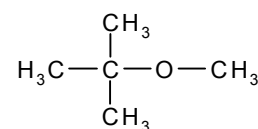
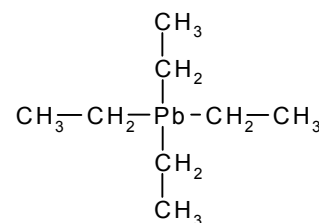
Tetraetylblyet stabiliserar de radikaler som bildas i bränsle/luftblandningen, och höjer därigenom bensinens oktantal. När blytillsatserna förbjöds förändrade raffinaderierna sin produktion så att andelen omättade eller grenade kolväten i bensinen ökade vilket också höjer oktantalet. Ett komplement som oktanhöjare är metyl-tertiär-butyl-eter

³¹ Se uppgiften *Blanda din egen bensin* i laborationsdelen

(MTBE). MTBE framställs ur isobuten och metanol, och fick en ökad betydelse när blyet förbjöds i bensinen.

För att skydda motorn från slitage ersattes blytillsatsen av kaliumsulfonatföreningar - ett slags tvålar som smörjer motorn. Samtidigt konstruerades nya motorer med härdat stål på utsatta ställen, som gjorde de smörjande tillsatserna överflödiga. Smörjtillsatserna är dessutom skadliga för de avgaskatalysatorer³² som också började monteras på bilarna.

Idag finns ingen bensin i Sverige som innehåller bly. Den "gamla" sortens bensin (regular 96 & 98) innehåller inget bly, men däremot oktanhöjande och smörjande tillsatser. Den gröna (sk. blyfria) bensinen innehåller oktanhöjande men inga smörjande tillsatser. Ordet "blyfri" är därför något missvisande för den svenska marknaden. Den borde istället kallas "smörjtillsatsfri". Många andra länder i Europa har dock fortfarande blytillsatser i regularbensinen.



Figur 100 Tetraetylbly (överst) och Metyl-tertiärbutyl-eter (MTBE) (underst)

Miljöklassning av bensin

Motorbensin påverkar miljön både genom avdunstning och sina förbränningsprodukter. För att driva på utvecklingen mot renare bränslen har riksdagen lagstiftat om miljöklassning av bl a bensin. Där anges maxgränser för halter av olika ämnen. Exempel på sådana specifikationer finns i nedanstående tabell. För att få konsumenterna att köpa så miljövänliga bränslen som möjligt sänkte man 1999 beskattningen på de renare bränslena.

Ämne / Egenskap	Mk 1 Fr o m 1999	Mk 2a Grön 95 / 98	Mk 2b Bensin 96 / 98	Mk 2c Alkylat- bensin	Mk 3 Säljs inte längre
Svavel, ppm max	50	100	300	5	-
Ångtryck, kPa sommar	45 - 70	45-70	45-70	50-65	-
vinter	65 - 95	65-95	65-95	50-65	-
Bensen, % max	1	3	3	0,1	5

Tabell 26 Utdrag ur specifikation av olika miljöklasser av bensin. Fullständig specifikation återfinns på http://www.spi.se/olje/krav_miljo_bensin.htm.

Frågor om bensin

Fördjupning om raffinaderiet

16. Skriv korta notiser med rubriken "Svensk regular 96 är lika grön som grön 95?" eller "Tetraetylbly - smörjande och oktanhöjande miljöbov".
17. Sammanfatta olika faktorer som påverkar bensinens oktantal. Redogör även för den kemiska förklaringen på molekylnivå så noga du kan.
18. Jämför oktantalet för bensin med cetantalet för diesel (se fördjupningsdelen *Dieselolja*). Beskriv likheter och skillnader.

³² Se fördjupningsdelen *Dieselolja*.

Flygbränsle

Flygsäkerheten ställer hårda krav på flygbränslets egenskaper. Idag tillverkas två olika typer av flygbränslen - flygbensin och flygfotogen. Flygbensinen (lägre kokpunkter, nära bensin) används av propellerflygplan medan flygfotogen (högre kokpunkter) används i gasturbinflygplan ("jetflygplan").

I takt med att propellerflygplanen ersatts av jetflygplan, har efterfrågan på flygfotogen ökat på bekostnad av flygbensin. Propellerflygplanens explosionsmotorer kräver bränslen med höga oktantal. Högt oktantal får man om man har korta, omättade och grenade kolvätekedjor, vilket även innebär att bränslet får låg kokpunkt. Låg kokpunkt är farligt för flygplan på hög höjd, där lufttrycket är lågt och bränslet därför kan koka i bränsleslangarna. För propellerflygplan, som flyger på låg höjd, är detta dock inget problem.

Idag tankas civila flygplan med fotogen i kokpunktsintervallet mellan bensin och diesel (150-245 °C). Raffinaderiet kan öka produktionen av flygbränsle, genom att tillföra sådana kolväten som annars skulle blandas som diesel, vilket även höjer kokpunkten för flygbränslet. Mängden diesel minskar således lika mycket som flygbränslet ökar samtidigt som dieseln kokpunkt höjs.

Viktiga egenskaper hos flygfotogen

Att flyga fulltankade plan på hög höjd, vid låga temperaturer och lufttryck, ställer höga krav på bränslets kvalité om man vill undvika livsfarliga bränslestopp. Här är några exempel på vad raffinaderierna måste tänka på:

- Pga den låga temperaturen får bränslet inte ha en hög stelningpunkt. Genom att öka andelen grenade alkaner kan stelningpunkten sänkas.
- Det lilla vatten som eventuellt finns i bränslet får inte frysa till is vid låga temperaturer. Därför tillsätter man frostskyddsmedel.
- Bränslet får inte sota för mycket när det brinner, både av miljöskäl och för att motorn blir varm av sotet. Hur mycket bränslet sotar beror på aromhalten. För att mäta bränslets sk rökpunkt, låter man en bestämd mängd bränsle brinna och mäter den maximala låghöjden innan den börjar sota.
- Svavelhalten måste vara låg för att det inte ska bildas sulfider i motorn. Därför avsvavlar man flygbränslet noga.
- Bränslet måste vara fritt från syre. Om luftens syre löser sig i bränslet kan det bildas peroxider som i sin tur kan ge polymerisation av bränslemolekyler. (Då blir det en plast av fotogenmolekylerna!) För att sänka syrehalten tillsätter man antioxidanter.
- Vid pumpning genom långa rör och slangar kan bränslet få en hög statisk laddning. För att minska risken för gnistbildning tillsätter man ämnen som ökar den elektriska ledningsförmågan.

Dieselolja

Dieselmotorn och dieseloljan har fått sina namn efter motorns uppfinnare - Rudolf Diesel. Dieselolja är en fraktion i raffinaderiet mellan flygbränsle och eldningsolja. Denna fraktion kan även användas för eldning i villapannor och kallas då eldningsolja 1 eller villaolja.

Dieselmotorn

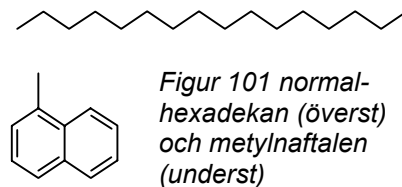
Dieselmotorn skiljer sig från bensinmotorn främst genom att den saknar tändstift. Bränslet sprutas, tillsammans med starkt komprimerad luft, in i cylindern och självantänder när kolven tryckt ihop blandningen tillräckligt mycket. Ytterligare bränsleblandning tillförs cylindern även efter antändningen, vilket kräver en mycket kraftig bränslepump (ca 700 atmosfärer). Tack vare bränsletillförseln blir trycket på kolven högt under en längre tid.

Eftersom bränslet i dieselmotorn ska självantända är kallstart ett problem. Detta har man löst genom att *förvärma* luft på elektrisk väg. I gamla dieslbilar fick man vänta en stund innan man kunde starta, men dagens dieslbilar värmer luften mycket snabbare.

Cetantal

I en dieselmotor är bränslets förmåga att självantända mycket viktig. Måttet för dieselbränslets tändvillighet är dess cetantal. Ju högre cetantal desto lättare antänds det och desto bättre fungerar det i dieselmotorn³⁴.

Precis som vid bestämning av oktantalet utgår man från referensblandningar av två olika ämnen. Vid cetantalsbestämning jämför man testbränslet med en blandning av normal-hexadekan (cetantal 100) och metyl-naftalen (cetantal 0).



Vax i dieseln

Dieselolja innehåller kolväten med relativt höga kokpunkter - dvs stora och långa molekyler. Vid kyla kan dessa kristallisera till vax som skapar problem i motorn. Genom att blanda i en större andel korta kolvätekedjor, t ex fotogen, kan man hålla molekylerna i lösning. På vintern ökar man därför fotogenhalten. Hur man blandar beror inte bara på årstiden, utan även på vem som ska använda dieseln. Norrlänningar får t ex en mer fotogenhaltig blandning än skåningar. Speciellt stor skillnad är det på vintern.

Viskositet

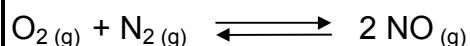
Viskositet är ett mått på hur trögt en vätska flyter. Vatten har låg viskositet medan sirap har hög viskositet. I en dieselmotor är viskositeten viktig eftersom dieseln måste kunna pumpas genom tunna rör och sprutas in i cylindrarna. Miljödiesel (Mk1), som är fotogenbaserad, har lägre viskositet än vanlig diesel. Låg viskositet innebär även låg smörjförmåga. Därför tillsätter man smörjningsförbättrande ämnen till miljöklass-diesel.

³⁴ Jmf med oktantalet - ett mått på motsatt egenskap. Se fördjupningsdelen *Bensin*.

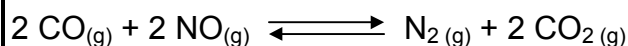
Avgaskrav för dieslbilar

Idag används avgaskatalysatorer på både bensinbilar och de flesta dieslbilar. En katalysator på en bensinbil fungerar på tre sätt. Dels minskas halten oförbrända **kolväten** och **kolmonoxid** genom oxidation med syre, vilket ger koldioxid och vatten. Dels katalyseras reduktionen av **kväveoxider** till kvävgas. Katalysatorn på en diesebil kan katalysera oxidationsreaktionerna, men har svårt att rena avgaserna från kväveoxider.

Vid all förbränning i luft bildas kväveoxider. I en motorcylinder utsätter man gasblandningen för mycket höga tryck och temperaturer. Nedanstående jämvikt är endoterm åt höger, vilket innebär att det bildas mer kväveoxid vid höga temperaturer.



I en bensindriven bil kan man med en katalysator minska kväveoxidhalterna i avgaserna. På katalysatorytan reagerar kväveoxid med något reduktionsmedel (t ex kolmonoxid, oförbrända kolväten eller vätgas) och bildar kvävgas och koldioxid (eller vatten om väte ingår i reaktionen). Ett exempel på en sådan reaktion är:



Dieselavgaser innehåller så mycket syre att nästan all kolmonoxid oxideras till koldioxid, och därför sker inte ovanstående reaktion i någon större utsträckning. Den stora syrehalten beror på den starkt komprimerade luft som sprutas in i en dieselmotor för att bränslet ska självantända. Den låga halten reduktionsmedel i dieselavgaser gör det svårt att rena dem från kväveoxider. Det pågår forskning för att lösa detta problem. Exempelvis finns försök med att tillföra små mängder bränsle eller ammoniak till avgaserna.

Ett annat problem med dieselavgaser är svavelhalten i dieseloljan och sothalten i avgaserna. På senare tid har man upptäckt att mikroskopiska sotpartiklar kan vara ohälsosamma, vilket förmodligen kommer leda till nya krav på avgasrening för dieslbilar. När det gäller svavelrening av dieselolja är Sverige världsledande - men problemet med svaveldioxid i dieselavgaser är stort i resten av världen.

Miljöklassning av diesel

Liksom för bensin, har samhällets och konsumenternas krav på dieselkvaliteten höjts gradvis.

Egenskap	Mk 1	Mk 2	Mk 3
Kokpunktsintervall, °C	180 - 300	180 - 300	180 - 360
Svavel (masshalt), max %	0,001	0,005	0,05
Aromater (volymhalt), max %	5	20	-
Tändvillighet (cetanindex), min	50	47	-

Tabell 29 Specifikation av olika miljöklasser av diesel

År	Tillåten svavelhalt
1977	0,5%
1980	0,3%
1987	0,2%
1990	Svavelskatt
1997	0,05%

Tabell 28 Gradvis skärpning av svavelhalt i dieselolja

Framför allt har man infört allt strängare krav på låga svavel- och aromathalter i dieseloljan. I Tabell 29 kan du se några av de krav man ställt på de olika miljöklasserna. Kraven på lägre svavelhalt har gradvis skärpts, på samma sätt som man gjort med kraven på blytillsatser i bensin, vilket framgår av Tabell 28. 1990 infördes en svavelskatt på sådan diesel som innehöll mer än 0,1% svavel. Mk 1-dieseln är fotogenbaserad, dvs innehåller större andel lågkokande kolväten än vanlig diesel. Det ger bättre förbränning och mindre sot.

Frågor om diesel**Fördjupning om raffinaderiet**

19. Jämför cetantalet för diesel med oktantalet för bensin (se fördjupningsdelen *Bensin*). Beskriv likheter och skillnader.

Eldningsolja

Eldningsoljor är petroleumprodukter som används som bränsle i fasta anläggningar för värme och/eller kraftproduktion. Sedan oljekrisen på 70-talet har konsumtionen av eldningsoljor minskat avsevärt. 1970 stod tjockolja för 50% av oljekonsumtionen, medan den 1989 endast utgjorde 15%. Oljan har i stor utsträckning ersatts av elenergi från våra kärnkraftverk.

I takt med att efterfrågan på eldningsolja har minskat, har behovet av krackning ökat. Vid krackningen spjälkas de längsta kolkedjorna till kortare kedjor, vilket gör att man får mer bensen och diesel ur eldningsoljan. Den eldningsolja som återstår efter krackningen är betydligt mer trögflytande, har högre densitet och är inte lika lätt att blanda med andra oljor som före krackningen. Det beror på att det under krackningen bildas sk asfaltener - mycket stora och svårlösliga molekyler.

Eftersom eldningsoljor innehåller svavel, måste de avsvavlas innan de förbränns. Tjocka eldningsoljor är dock för dyra att avsvavla, vilket innebär att det bara är mycket stora anläggningar, med egen avsvavling av rökgaser, som eldar tjock eldningsolja. Vissa eldningsoljor är dock naturligt svavelfria och behöver inte avsvavlas.

Olika typer av eldningsolja

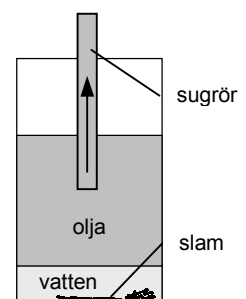
Man skiljer på två olika typer av eldningsolja:

- *Tunnolja* - samma fraktion som dieselolja. När den används som eldningsolja kallas den eldningsolja 1, villaolja eller gasolja.
- *Tjockolja*, är den fraktion som återstår efter vakuum-distillationen. Beroende på hur trögflytande tjockoljan är klassas den som eldningsolja 3,4 eller 5.

Egenskaper hos eldningsolja

När man ska bedöma kvaliteten på en eldningsolja är det vissa egenskaper som är extra viktiga:

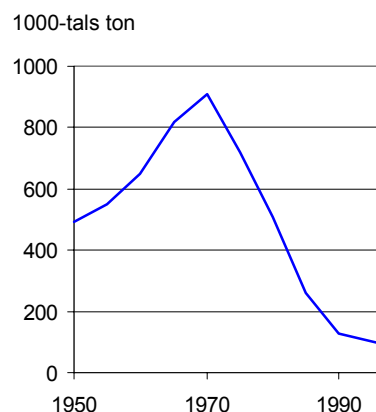
- *Densiteten* skiljer sig mycket mellan olika typer av eldningsolja. Villaolja har en densitet på ca 800 kg/m^3 , medan densiteten på eldningsolja 3 - 5 ligger runt 950 kg/m^3 . Det finns faktiskt eldningsoljor som är tyngre än vatten! Det kan medföra stora problem, eftersom man ofta skiljer bort vatten från oljan genom att suga oljan från toppen av en tank. Om eldningsoljan är tyngre än vattnet, kommer man istället få vatten i sugröret! Vattnet i en oljecistern är ofta kondensvatten.
- *Lägsta flytttemperatur* är den temperatur under vilken oljan inte är flytande. För tjockolja ligger värdet ofta över 0°C . Eldningsolja 5 har t ex lägsta flytttemperatur på $+30^\circ\text{C}$, vilket innebär att man måste värma oljan till över 30°C innan den ens börjar rinna! Detta beror på att de innehåller stor andel långa, ogrenade och mättade kolvätekedjor. Därför är det bara stora oljekraftverk som kan hantera och elda dessa tjocka eldningsoljor. Många villor har oljecisternen placerad utomhus, och därför är låg flytttemperatur extra viktig på vintern.
- *Svavelhalten* är relativt hög i tjockolja. Maximal tillåten halt i Sverige är 0,8 vikt%. Om svavelhalten är högre måste anläggningen ha egen rökgasrening.



Figur 103 Oljecistern i genomskärning. Oljan är (nästan alltid) lättare än vattnet.

Eldningsoljan och miljön

När man förbränner svavelhaltig olja bildas svaveldioxid. 2/3 av Sveriges svaveldioxidutsläpp kommer från förbränning av olja och kol för kraft- och värmeproduktion medan en knapp tredjedel kommer från industriprocesser (tex massa-industrin). Vägtransporter bidrar med några få procent. Sedan 70-talet har svaveldioxidutsläppen i Sverige minskat betydligt, men svaveldioxidnedfallet har inte minskat lika mycket, eftersom mycket svaveldioxid kommer till oss från andra länder. Figur 104 visar hur svavelutsläppen i Sverige har förändrats sedan 1950. Den positiva utvecklingen beror dels på minskad konsumtion av tjockolja, dels på avsvavling av oljeprodukter, samt utbyggd rening av rökgaser.



Figur 104 Svaveldioxidutsläpp i Sverige 1950 - 1997

Källa: Miljöfakta, Svensk energiförsörjning

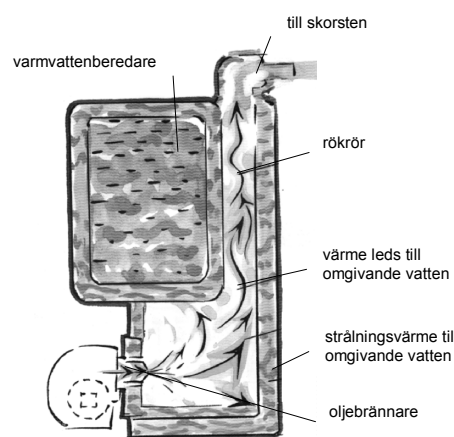
Att optimera förbränningen...

I en oljepanna sprutas olja och luft in genom ett munstycke och bildar en fin oljedimma i brännkammaren. Bränsle/luftblandningen antänds av en gnista från två elektrodspetsar vid munstyckets mynning.

För ekonomin och miljön är det viktigt att förbränningen blir så effektiv som möjligt, dvs att alla kolväten reagerar med syre och bildar koldioxid och vatten. För att klara detta måste man tillföra syre i överskott - annars blir rökgaserna sotiga.

Men luftöverskott är inte bara bra, eftersom luften kyler ner eldstaden och på så sätt försämrar förbränningen. Man måste därför hitta en optimal bränsle/luftblandning. Ett sätt att mäta effektiviteten är att mäta CO_2 -halten i rökgaserna - man strävar efter så hög halt som möjligt.

Ett annat sätt att mäta förbränningens effektivitet är att mäta mängden sot i rökgaserna. Genom att suga en bestämd mängd rökgaser genom ett filter av en bestämd storlek och sedan jämföra svärtningen av filtret kan man bestämma rökgasernas sotal, på en skala från 0-9. Ju mindre sot i rökgaserna desto bättre förbränning. Om man har mycket sot i pannan försämrar värmeöverföringen till vattnet, som värms upp av pannan och skickas ut i elementen. Man räknar med att 1 mm sotbeläggning ökar oljeförbrukningen 5% samtidigt som rökgas-temperaturen ökar med 50%. Inte undra på att man måste sota med jämna mellanrum!!!



Figur 106 Förbränning i en oljepanna.

Källa: Eldningsolja, Statoil 1992, utgåva 2

Frågor om eldningsolja

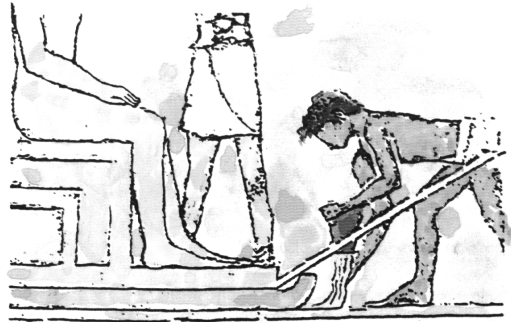
Fördjupning om raffinaderiet

20. Hur stor volym luft går det åt att förbränna 1 kg eldningsolja. Räkna med $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ och 25°C .

21. Hur stor blir den teoretiska CO_2 -halten i avgaserna vid ovanstående förbränning?

Smörjolja

Den äldsta kända beskrivningen av att människor använt smörjmedel kommer från en egyptisk gravutsmyckning från ca 2400 f.Kr. I naturen har smörjmedel funnits i miljontals år. T ex smörjs alla leder hos ryggradsdjur av ledvätska. På Statoils hemsida finns mer information om smörjmedel³⁵.



Figur 107 En egyptisk slav håller smörjmedel framför medarna på faraos tronsläde.

Källa: Smörjmedel, Statoil 1992, utgåva 2

Smörjmedlets funktion

Smörjmedlet i dagens maskiner har flera funktioner:

- Det *minskar friktionen* mellan de rörliga delarna, vilket leder till minskad energiförlust och mindre nötning.
- Den minskade friktionen gör att det inte bildas så mycket friktionsvärme. Dessutom *transporterar* smörjmedlet *bort värme* från de rörliga delarna.
- Det *transporterar bort slitagepartiklar* och andra föroreningar.
- Det *tätar* mellan de rörliga delarna så att det inre läckaget minskar. T ex tätar det mellan kolv och cylinder i en bilmotor så att explosionsgaserna inte tränger in i motorns vevhus, mm.

Om två metallytor ska röra sig mot varandra måste det finnas en vätska som skiljer metallytornas ojämnheter från varandra. Smörjmedlet fungerar som en sådan vätska, på olika sätt:

- *Hydrodynamisk smörjning* sker när två metallytor glider mot varandra utan att trycka särskilt hårt, t ex en axel som snurrar i ett lager. Smörjoljan fäster sig mot båda ytorna och bildar en vätskefilm mellan ytorna. Om man väljer en för tjock olja blir det trögt att snurra. Om man tar en för tunn olja hålls inte ytorna isär.
- *Elastohydrostatisk smörjning* sker när två metallytor rullar mot varandra, som i ett kullager. Då kan trycket vara så hårt att metallen blir lite deformerad (kulorna i kullagret blir tillplattade). Ju högre tryck en olja utsätts för desto trögare flyter oljan. I ett kullager kan trycket vara så högt som 1000 atmosfärer. Då blir oljan ungefär som en glasyta (0,0005 mm tjock). Blir trycket ännu större - och oljan inte klarar av att hålla metallytorna ifrån varandra - skrapar metallytorna mot varandra och skadas, man säger att kullagret skär.
- *Gränskiktssmörjning* sker genom tillsatser i smörjmedlet. Man kan tillsätta fosfor och svavel, som vid riktigt höga tryck bildar kemiska föreningar med metallen. Även mycket välslipade metallytor har mikroskopiska ojämnheter. Om topparna från två ytor krockar mot varandra blir trycket så högt att metallen reagerar med tillsatserna och lossnar från ytan. Man har fått en "kemisk polering".

Olika typer av smörjmedel

Man kan dela in smörjoljor efter råvaruslag i tre huvudtyper:

- *Mineraloljor*, som tillverkas med råolja som bas.

³⁵ <http://www.statoil.se/MAR/SVG01184.nsf/fs/lub-teknologi>

- *Syntetiska oljor*, som kan vara av två olika typer:
 - *PAO (poly-alfa-olefiner)*, som tillverkas genom addition av korta, omättade kolväten³⁶.
 - *Estrar*, som tillverkas av vegetabiliska fettsyror och alkoholer.
- *Vegetabiliska oljor*, som framställs genom att pressa oljerika frön, t ex raps, ryps, jordnötter, m fl.

Det tillverkas många smörjmedelsprodukter, t ex motorolja, tvåtaktsolja, växellådsolja, hydraulolja och smörjfett. Alla tillverkare av motorer och maskiner specificerar noga vilka egenskaper smörjmedlet ska ha för god smörjning av deras maskiner..

Att tillverka smörjmedel

Vid smörjmedelstillverkning utgår man från kolväten med kolkedjelängder på ca 30 - 40 kolatomer. Dessa behandlar man på olika sätt, t ex:

- *Hydrering*. Man låter vätgas reagera med omättade kolväten så att de blir mättade. Föreningar som innehåller syre, kväve och svavel avlägsnas samtidigt.
- *Bitumenavskiljning*. För att få bort de allra största molekylerna (bitumen), löser man smörjoljan i propan. Då kommer bitumenmolekylerna att bilda kristaller och sjunka till botten.
- *Avparaffinering*. För att få bort kolväten med hög stelningspunkt (dvs långa och ogrenade kolkedjor) kyler man oljan och filtrerar bort de kristaller som bildats. Annars riskerar man att oljan inte är tillräckligt lättflytande vid låga temperaturer.

Därefter tillsätter man olika ämnen som ger önskade egenskaper:

- *Rostskyddsmedel*, som motverkar rost på de motordelar som kommer i kontakt med oljan.
- *Tvättmedel*, som förhindrar att sot och slam bildar beläggningar inne i motorn.
- *Vidhäftningsmedel*, som ökar oljans förmåga att fästa på metallytan. Detta används t ex i sågkedjeolja.
- *Viskositetsförbättrare*, som gör att oljans viskositet ändras så lite som möjligt vid ökad temperatur (se nedan).

Viskositet - smörjmedlets viktigaste egenskap

Ett bra smörjmedel måste vara lagom trögflytande, både när den är kall och när den är varm. Vätskans förmåga att motstå flytning kallas *viskositet*. Alla vätskor får lägre viskositet (flyter lättare) vid högre temperaturer. Man kan mäta en motoroljas viskositet t ex genom att mäta hur lång tid det tar för en bestämd mängd olja att rinna genom ett smalt rör.³⁷

SAE-numret - viskositetsmått för motoroljor

Motoroljor ska smörja motorn vid så skiftande temperaturer som mellan -40 och 150 °C. En bra olja flyter inte alltför trögt när den är kall och förlorar inte så mycket viskositet vid uppvärmning.

Ett sätt att klassificera hur trögt oljor rinner vid olika temperaturer kallas SAE-systemet. SAE-värdet för alla motoroljor anges på förpackningen. Figur 109 visar ett

³⁶ Jämför med alkylatbensin.

³⁷ Se *Trögflytande olja* i laborationsdelen.

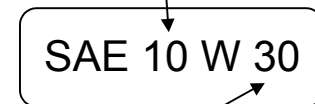
exempel på en sådan beteckning. Det första talet (framför "W" som i Winter) anger oljans egenskaper då den är kall, medan den uppvärmda oljans egenskaper anges av det andra talet.

När en motorolja är kall bör den *inte* vara trögflytande, eftersom den då inte går att pumpa och heller inte kan smörja motorns delar. Därför ska en bra motorolja ha ett så lågt tal som möjligt framför "W". När motoroljan är varm vill man att den ska vara så trögflytande som möjligt - annars rinner den och förlorar sin smörjförmåga. Därför ska en bra motorolja ha ett högt SAE-tal på slutet. En person som kör försiktigt med sin bil behöver dock inte ha lika hög viskositet som en tävlingsförare, vars motor blir varmare och kräver bättre smörjning.

De bästa (och dyraste) oljorna smörjer alltså bra både vid låga och höga temperaturer. Exempel på en bra olja är SAE 5W40, medan en sämre olja kan ha beteckningen SAE 15W30. I Norrland behöver man oftare ha 5W-olja medan man klarar sig med 10W- eller 15W-olja i Skåne.

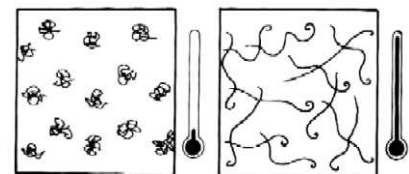
För att förbättra smörjoljans egenskaper tillsätter man viskositetsförbättrande ämnen. De består av långa polymerer (t ex polymetylmetakrylat³⁸) som vid låg temperatur ligger som hoprullade nystan men sträcker ut sig när temperaturen höjs. Ju varmare oljan blir, desto mer kan dessa molekyler haka i varandra, vilket ger ökad viskositet. Molekylerna är så långa (ca 2000 Å) att de är i samma storleksordning som t ex glappet mellan kolv och cylinder. Så stora molekyler spjälkas lätt till mindre delar. Det är en av orsakerna till att man regelbundet måste byta motorolja i motorn.

Man har delat in motoroljor i olika klasser, beroende på hur låga temperaturer de klarar. Ju högre siffra framför "W", desto trögare flyter de vid låga temperaturer.



Man mäter även viskositeten nära motorns arbetstemperatur, och klassificerar oljorna därefter. Ju högre tal desto trögare flyter oljan vid 100°C.

Figur 109 SAE-märkning av motoroljor.



Figur 110 Viskositetsförbättrande tillsatser i motoroljor. Vid låg temperatur påverkar de inte viskositeten nämnvärt, men när temperaturen stiger interagerar tillsatserna med varandra och höjer viskositeten.

Källa: SATIS 205

³⁸ Se Macrogallerian <http://www.psrc.usm.edu/macrog/pmma.htm>

Reformering

När man blandar bensen kan man inte använda lättnafta och nafta från den fraktionerade destillationen, eftersom dessa fraktioner har alldeles för lågt oktantal (ca 60). Oktantalet är ett mått på hur väl bensen motstår självantändning då den komprimeras i den heta motorn³⁹. För att höja oktantalet behandlar man lättnaftan och naftan med hjälp av katalysator så att molekylerna blir mer grenade, omättade och aromatiska.

Lättnaftan, som innehåller kolvätekedjor med mellan 3 och 6 kolatomer, leds genom en isomeriseringsanläggning, där molekylerna, med hjälp av en katalysator, blir mer grenade.

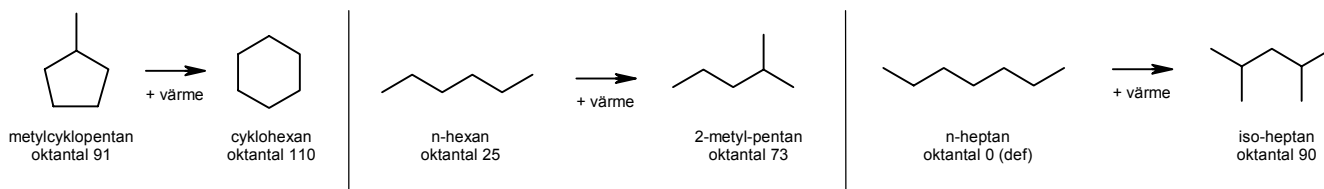
De längre kolvätekedjorna (mellan 6 och 10 kol långa) som finns i naftan kan, förutom att bli grenade, även bilda cykliska och aromatiska föreningar. Därför leds naftan genom en reformeringsanläggning. Där hettar man upp naftan i flera omgångar och låter den passera flera reaktorer som katalyserar olika typer av reaktioner.

De reaktioner som sker i anläggningarna kan indelas i fyra grupper. I isomeriseringsanläggningen katalyseras endast den första typen av reaktioner. I reformeringsanläggningen katalyseras samtliga nedanstående reaktioner.

1. *Isomerisering*. Ogrenade kolkedjor blir grenade. Femkolringar blir sexkolringar.
2. *Dehydrering/aromatisering*. Avspaltning av väte skapar omättade kolväten. Avspaltning av väte från cykliska kolväten skapar aromater.
3. *Dehydrocyklisering*. Ogrenade kolkedjor blir cykliska.
4. *Vätgaskrackning*. Långa, mättade kolvätekedjor klyvs till kortare kolkedjor.

Isomerisering

Isomerisering innebär en omgruppering av atomer i en molekyl så att molekylen blir mer grenad. Reaktionerna sker utan att väte frigörs eller upptas. För att få så hög aromathalt i bensen som möjligt är det bra med reaktioner som ger sexkolringar. Tex kan femkolringar omgrupperas till sexkolringar och i nästa steg dehydreras till aromater.



Figur 111 Exempel på isomerisering. Reaktionerna är endoterma, och innebär en omlagring av atomerna i en molekyl. Oktantalet ökar. Normalheptan har per definition oktantalet 0.

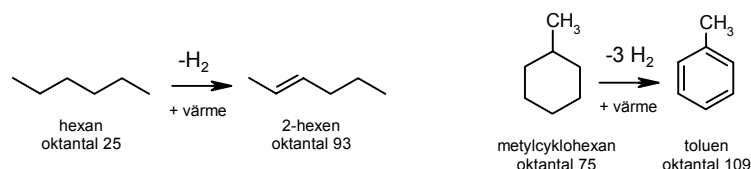
Lättnaftan som kommer till isomeriseringsanläggningen innehåller redan en viss andel grenade kolväten. För att slippa köra all lättnafta genom reaktorerna leder man först lättnaftan genom en molekylsikt som bara släpper igenom ogrenade kolväten

³⁹ Se fördjupningsdelen *Bensen*.

(deisopentanisering). Molekylsikten består av zeoliter - ett silikat vars struktur innehåller lagom stora hålrum för ogrenade kolvätemolekyler att passera. Lättnaftan kan även köras genom anläggningen *efter* isomeriseringen, och därigenom kan oreagerade kolväten återföras.

Dehydrering/aromatisering

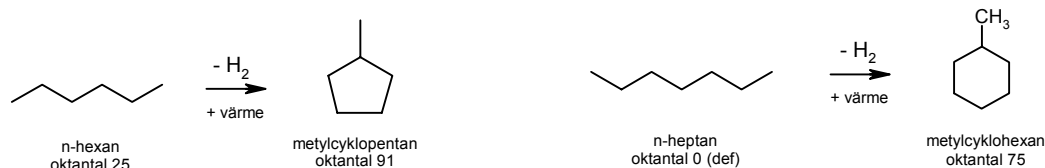
Dehydrering innebär att väte avspaltas från kolvätekedjorna, vilket gör dem mer omättade. Omättade och aromatiska kolväten har högre oktantal⁴⁰ än mättade kolväten. Exempel på reaktioner som sker är:



Figur 112 Exempel på reaktioner då väte avspaltas. Reaktionerna är endoterma och vätgas frigörs. Oktantalet ökar.

Dehydrocyklisering

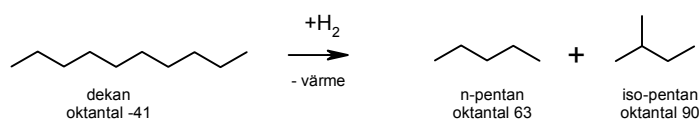
Att göra om raka kolvätekedjor till cykliska är svårt. Processen kallas dehydrocyklisering eftersom molekylerna avspaltar väte samtidigt som de blir cykliska. Det kan bildas både femkol- och sexkolringar, men dessa reaktioner är långsamma, vilket gör att merparten av de ogrenade kolvätekedjorna istället dehydreras eller isomeriseras. Exempel på dehydrocykliseringsreaktioner är:



Figur 114 Exempel på dehydrocykliseringsreaktioner. Reaktionerna är endoterma och väte avspaltas. Oktantalet höjs.

Vätgaskrackning

Vid hög temperatur och högt vätgastryck kan långa kolvätekedjor klyvas till kortare, vilket också ger höjt oktantal. Det beror på att korta kolvätekedjor har högre oktantal än långa. Dessutom avgår en del krackningsprodukter som gas så att koncentrationen av aromater (högt oktantal) blir högre. Exempel på reaktioner som sker är:



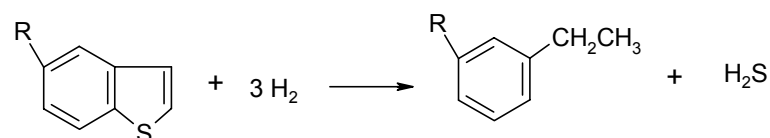
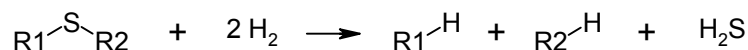
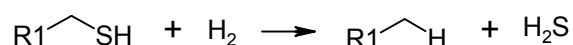
Figur 115 Exempel på vätgaskrackning. Reaktionerna är exoterma och kräver vätgastillförsel. Ger förluster eftersom de kortaste kolvätekedjorna blir gasformiga. Oktantalet ökar.

⁴⁰ Oktantalen hämtade från <http://www.pasteur.fr/infosci/FAQ/autos/gasoline-faq/part2>

Avsvavling

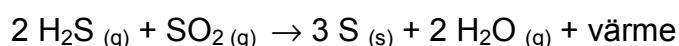
Det finns flera skäl att ta bort svavel ur bensin, diesel och andra oljeprodukter. Dels vill man att det bildas svaveldioxid vid förbränning, eftersom det leder till förorening av mark och vatten. Dels vill man av tekniska skäl inte ha svavel i t ex hydraul- och smörjolja, eftersom det då kan bildas metallsulfider i maskinerna.

Avsvavlingen går ut på att med hjälp av vätgas reducera svavlet i oljan till gasformig vätesulfid (H_2S). I olja finns flera typer av svavelföreningar, som är olika svåra att ta bort, eftersom reaktionerna med vätgas har olika reaktionshastighet. Här är exempel på typiska reaktioner vid avsvavling:



Man använder katalysator och hög temperatur. Vid för höga temperaturer får man dock problem med krackning, eftersom reaktionerna sker i vätgasatmosfär⁴¹.

Som framgår av ovanstående formler bildas hela tiden vätesulfid. Denna oxideras med svaveldioxid (Clausprocessen) till svavel enligt;



Vid reaktionen används monoetanolamin⁴² som katalysator. Varje år bildas tusentals ton svavel vid Sveriges raffinaderier. Svavlet används bl a till svavelsyratillverkning.

⁴¹ Se fördjupningsdelen om *Reforming*.

⁴² Se Akzo Nobel - Anläggningen; *Etanolaminfabriken*.

Krackning i raffinaderiet

- en lång blir flera korta

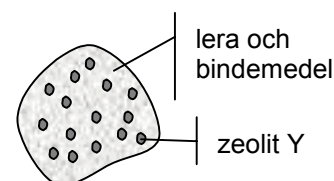
Förr var **termisk krackning** den enda metoden att klyva långa kolkedjor till kortare. Man upphetar t ex eldningsolja under tryck, så att kolkedjor klyvs. Oljan blir då mer lättflytande och man kan destillera av lättare kolvätefraktioner som bildas. Metoden togs i bruk efter 1910, då efterfrågan på motorbränslen började överstiga tillgången. Idag används metoden främst för att göra de allra tyngsta fraktionerna (smörjolja/bitumen) mer lättflytande.

På 1930-talet, i samband med andra världskriget, ökade efterfrågan på bra flygbränsle. Det tvingade raffinaderierna att utveckla sina metoder ännu mer. Man upptäckte då katalysatorer som påskyndar just de önskvärda krackningsreaktionerna. Metoden kallas **katalytisk krackning** och är idag det vanligaste sättet att kracka i ett raffinaderi. I Sverige finns katalytisk krackning på raffinaderiet i Lysekil.

Den modernaste formen av katalytisk krackning sker i sk. vätgaskrackningsanläggningar. Genom att kracka olja med flera olika katalysatorer och med vätgas närvarande kan man styra reaktionerna bättre än i en vanlig katalytisk kracker. I Sverige finns ännu ingen sådan anläggning.

Katalysatorn

Den katalysator som används är oftast en zeolit⁴³, ett silikat vars struktur innehåller hålrum. Zeoliten är inbakad i korn av lera och bindemedel. Kornen är ca 20-100 mikrometer i diameter. Molekylerna i oljan tränger in i zeolitkristallerna, där de klyvs och därefter kommer ut som kortare molekyler.



Figur 116 Katalysator vid krackning

Katalysatorn fungerar inte så bra om man ska klyva riktigt långa eller grenade kolkedjor, eftersom de inte kan tränga in i zeolitkristallernas hålrum. Därför belägger man även lerytan med katalyserande ämnen, så att de längsta molekylerna sönderdelas på ytan och de mindre molekylerna kan sedan tränga in i zeoliten och fortsätta krackas där.

Katalysatorn förlorar sin aktivitet efter några sekunders kontakt med oljan, eftersom det bildas koks som sätter sig på kornens yta. För att katalysatorkornen ska kunna återanvändas bränner man bort koksbeläggningen med syre.

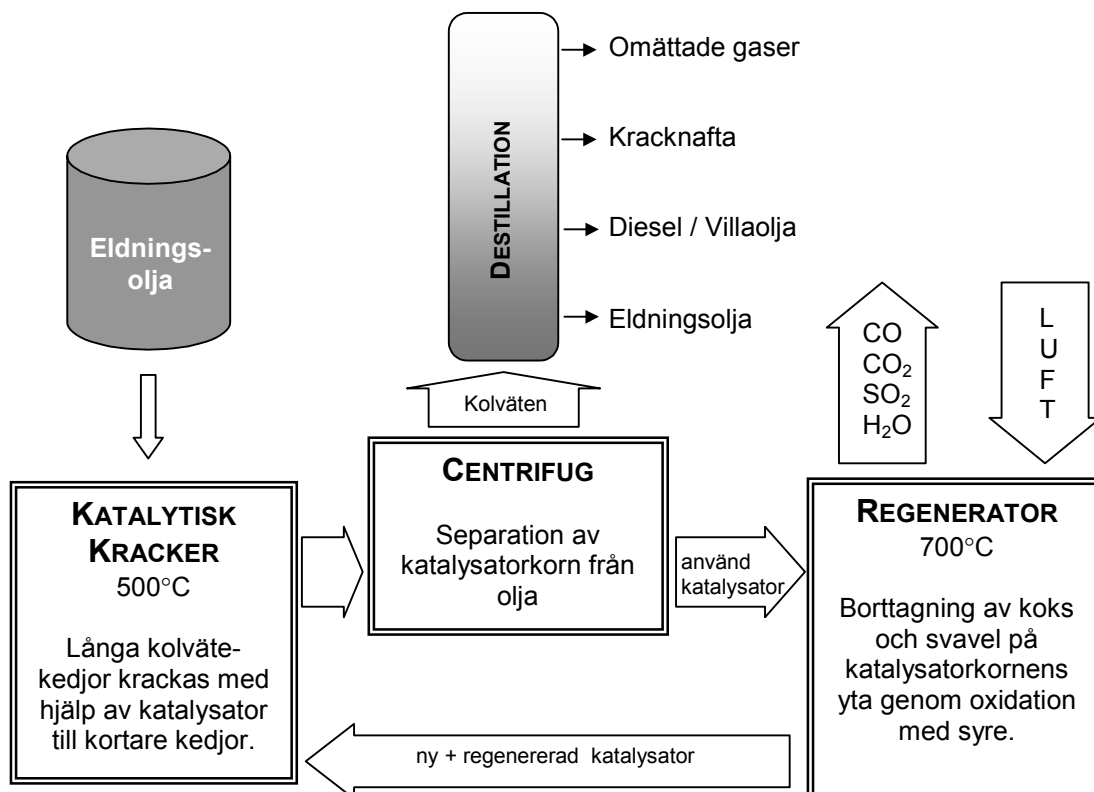
Krackerns uppbyggnad

Vid krackningen blandas eldningsolja med katalysatorkorn och hettas upp till drygt 500°C. Oljan passerar genom krackern på några sekunder och leds sedan till en centrifug, där katalysatorkornen separeras från oljeprodukterna. Kornen går till en regenerator, medan oljeprodukterna destilleras.

⁴³ Läs mer om zeoliter i kompendiet *Moderna Material*, som KRC givit ut.

Vid krackningen bildas omättade, gasformiga kolväten, kracknafta, diesel och eldningsolja som separeras genom destillation. Gaserna används som råvara för tillverkning av alkylatbensin. Kracknaftan är en viktig fraktion vid blandning av bensin eftersom den har högt oktantal. Diesel och eldningsolja blandas med sina respektive fraktioner. Kolväten som passerat krackern innehåller i regel molekyler som är mer grenade och omättade än andra fraktioner (se nedan).

I regeneratoren oxideras koks och svavel bort från katalysatorytan. Den renade katalysatorn går tillbaka till krackern och ny katalysator tillförs för att ersätta den mängd katalysator som förloras i processen.

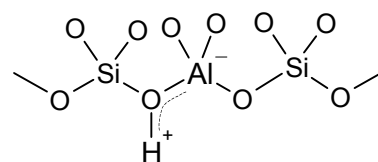


Figur 118 Schematisk figur av krackerns uppbyggnad. I krackern spjälkas kolvätemolekylerna med hjälp av en katalysator. I centrifugen skiljs katalysatorn från oljan. Krackningsprodukterna separeras i destillationstornet, medan biprodukter avlägsnas från katalysatorytan i regeneratoren. Därefter kan katalysatorn återanvändas.

Reaktionsmekanismer

Vid katalytisk krackning bildas karboniumjoner. Karboniumjoner är tillräckligt reaktiva för att leda till klyvning av en molekyl. Reaktionen kallas β -klyvning, eftersom det är den andra bindningen (β -bindningen) räknat från karboniumjonen som klyvs.

För att förstå katalysatorns funktion, måste man känna till dess kemiska uppbyggnad. Katalysatorzeoliten är uppbyggd av ett regelbundet skelett av kiseloxid där kiselatomer delvis är utbytt mot



Figur 119 Zeoliter är uppbyggda av kiseloxid, där vissa kiselatomer är utbytta mot aluminiumatomer, som blir negativt laddade. Skelettet kan då binda vätejoner.

aluminiumatomer. Pga aluminiumatomerna i strukturen blir zeoliten negativt laddad, vilket gör att den lätt kan binda vätejoner på sin yta (Figur 119). Zeoliten är därför sur.

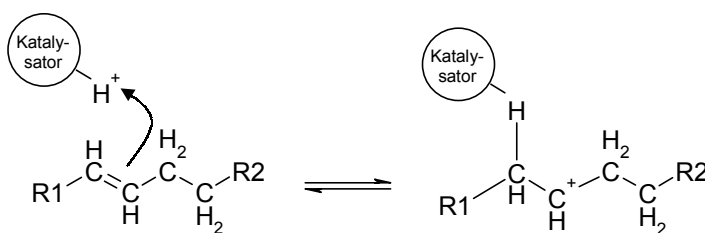
Vätejoner attraherar dubbelbindningar i en kolvätekedja, vilket utgör grunden för krackningsreaktionerna. Då det ena elektronparet i dubbelbindningen slår över mot zeolitens vätejon, uppstår en karboniumjon (positivt laddad kolatom) i kolvätekedjan (Figur 121).

Karboniumjoner är mycket instabila, eftersom de lätt utsätts för nukleofil attack.

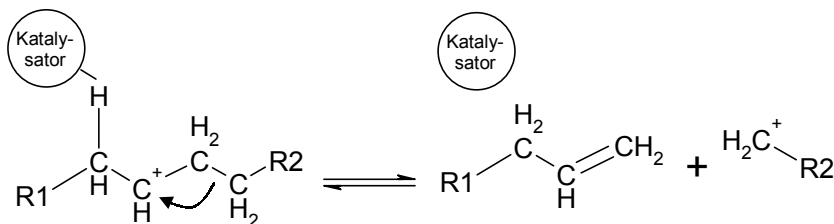
Mest sannolikt sker attacken från elektronparet i den andra bindningen (β -bindningen) räknat från karboniumkolet. Hela elektronparet slår över till jonen, vilket leder till att molekylen klyvs och en ny karboniumjon bildas (Figur 120). Samtidigt lossnar molekylen från katalysatorn och vätejonen binds till molekylen. β -klyvning är således beroende av mängden H^+ på zeoliten.

En instabil karboniumjon kan genom olika reaktioner öka sin stabilitet (Figur 122). Om ett väte flyttas bildas en sekundär karboniumjon, som i sin tur kan omlagras till en tertiär karboniumjon. Den tertiära karboniumjonen är stabilast. Den har större möjlighet att fördela den positiva laddningen till omgivande kolatomer. En stor del av karboniumjonerna förekommer därför i tertiär form.

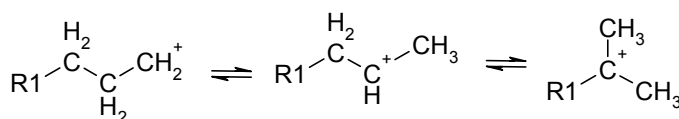
Karboniumjoner kan även reagera med andra molekyler. T ex kan en karboniumjon attackeras av omättade kolväten i krackern och förenas genom additionsreaktioner (Figur 123). Vid reaktionen bildas längre, omättade kolväten och en vätejon avspaltas. Här får man alltså tillbaka det väte som förbrukades på katalysatorns yta i Figur 120. Dessa omättade och grenade kolvätekedjor är orsaken till kracknaftans höga oktantal.



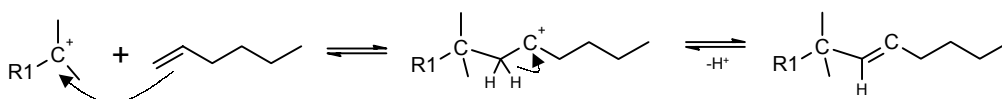
Figur 121 Dubbelbindningen i en kolvätekedja attraheras av en vätejon på katalysatorn. När kolvätekedjan binds till vätejonen bildas en karboniumjon.



Figur 120 β -klyvning. Elektronparet i β -bindningen slår över mot karboniumjonen. Molekylen klyvs och det bildas en ny karboniumjon. Vätejonen på katalysatorn följer med den andra, omättade kolväteföreningen.



Figur 122 Omlagring för ökad stabilitet. Exempel på primära, sekundära och tertiära karboniumjoner.



Figur 123 Dubbelbindningen i något omättat kolväte i krackern (t ex hexen) attackerar en karboniumjon. Den positiva laddningen flyttas, och i nästa steg bildas en ny dubbelbindning samtidigt som en vätejon avgår.

Vätgaskrackning

Vätgaskrackning är den modernaste typen av krackning. Man använder då två typer av katalysatorer - dels zeoliter (precis som vid katalytisk krackning) och dels en ädelmetallkatalysator (platina eller palladium). Ädelmetallkatalysatorn katalyserar hydrering av omättade kolväten. Detta är bra eftersom man då kan kracka kolväten med högt aromatinnehåll, vilket inte är möjligt vid katalytisk krackning.

Vätgaskrackning är en flexibel process som kan användas för att producera flera olika produkter, t ex bensin av god kvalitet, diesel med låg svavel- och aromathalt, eller flygfotogen. En vätgaskrackningsanläggning är mycket dyr att bygga, men är ur miljösynpunkt bättre än andra krackningsanläggningar och ger dessutom högre kvalitet på produkterna. I Sverige finns ännu inte någon sådan anläggning.

Frågor om krackning**Fördjupning om raffinaderiet**

22. Zeolitkornen som fungerar som katalysator vid krackningen har kanaler som är 0,4 - 0,7 nm i diameter. Jämför storleken på dessa kanaler med en typisk molekyl i eldningsolja, t ex $C_{24}H_{50}$?
23. *Extra utmaning!* Jämför den β -klyvning som sker vid krackning i ett raffinaderi med den β -klyvning som sker i krackern i Stenungsund? Vad ser du för likheter och skillnader? (Jmf med fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid krackning*).

Gaslagring i bergrum - går det?

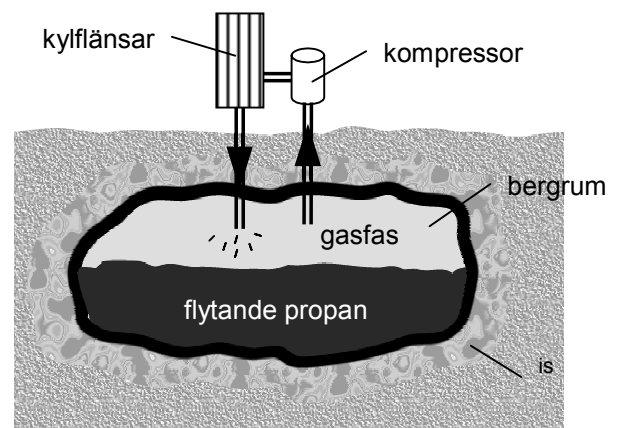
Hur ska man förvara miljontals kubikmeter gas? Hur stora tankar behöver man? Hur mycket behöver man kyla ner gasen för att den ska bli en vätska? Går det att förvara den kondenserade gasen i ett bergrum? Rinner det inte ner i grundvattnet?

Dessa frågor är viktiga att tänka igenom innan man bestämmer sig för hur man ska förvara stora mängder gas. Vid projekteringen gjorde den goda berggrunden under Stenungsund valet lätt. Genom att spränga stora grottor i berget slapp man bygga stora, fula tankar ovan mark.

Borealis använder bergrum för att förvara både råvaror till och produkter från krackern, t ex nafta, butan, propan och propen. Men olika ämnen kräver olika lagringssätt...

Propanlagring

I berget under Borealis kracker ligger världens största bergrum för förvaring av gas. Volymen är ca 500 000 m³ (jmf Globens volym, 600 000 m³) och ligger insprängt i berget, med "taket" 50 meter under havsytan. Propanet, som används som råvara i krackern, kyla tills det kondenserar vid -40°C och sprutas in i bergrummet. Pga kylan fryser grundvattnet till en skorpa av is flera meter runt bergrummet, vilket skapar effektiv tätning och god isolation.



Figur 124 Förvaring av flytande propan i bergrum.

Om man slutar kyla ner propanet kommer temperaturen stiga i bergrummet, och det flytande propanet börjar koka. Därför är det viktigt med kylningen - vilket sker efter samma princip som hemma i kylskåpet. Avdunstad propan pumpas upp till marknivå, där det komprimeras och kondenserar till vätska. Vid kondensationen avges värme från vätskan, som kyla bort ovan mark med kylflänsar. Sedan pumpas den avkylda och komprimerade vätskan ner i bergrummet, där den förångas, vilket gör att det blir mycket kallt (förångning kräver värme).

Kylningen är också viktig för att hålla gastrycket i bergrummet så lågt att inte propan tränger ut i isen. Trycket regleras med hjälp av temperaturen - ju lägre temperatur desto lägre gastryck.

Vad händer om en kompressor skulle gå sönder? Inte särskilt mycket - åtminstone inte särskilt snabbt. Tack vare den tjocka isen är bergrummet ordentligt isolerat, men naturligtvis värms propanet sakta upp, vilket gör att trycket i bergrummet ökar. Genom en säkerhetsventil kan man i så fall släppa ut lite propan ur bergrummet, så att tryck och temperatur sjunker.

Butanlagring

Det är inte lika lätt att lagra butan som propan. Det beror på att butan har en kokpunkt på 0°C, och därför får man inte ett isolerande isskikt runt bergrummet. Man skulle möjligen kunna sänka trycket i bergrummet så att kokpunkten sänks, men då riskerar man läckage *in* i bergrummet utifrån. Alternativt skulle man kunna kyla butanet under sin kokpunkt, men då måste man använda något annat kylmedium än butan, annars blir det inte kallare än 0°C...

Man löser problemet genom att blanda in ca 25% propan så att blandningen får en kokpunkt som ligger under vattnets fryspunkt. Då kan man använda samma teknik som vid propanlagring.

Etan- och etenlagring

Eftersom etan och eten har mycket låga kokpunkter krävs speciella arrangemang för att lagra dessa gaser. De lagras i flytande form vid -89°C respektive -104°C i specialbyggda tankar som är mycket välisolerade.

Naftalagring

Nafta kallar man den kolvätefraktion som utgör råvara för bensinproduktion. Eftersom temperaturen i berggrunden ligger över 0°C kommer hela tiden grundvatten att tränga in i ett sådant lager, rinna längs väggen och lägga sig i botten av bergrummet. Pga grundvatteninträngning är det ingen risk att naftan rinner ut i berggrunden. För att bergrummet inte ska fyllas av inträngande vatten pumpar man hela tiden upp vattnet till ett reningsverk.

Frågor om gaslagring**Fördjupning om krackning**

34. Hur skulle möjligheten att lagra nafta i bergrum påverkas om nafta hade varit tyngre än vatten?
35. På jorden lagrar vi t ex propan i flytande form vid -40°C och kväve vid -196°C. Tänk dig att några utomjordingar syntetiserar vatten, som de vill lagra i stora bergrum. Årsmedeltemperaturen på deras planet är 150°C och atmosfärstrycket jämförbart med jordens. Vid vilken temperatur skulle de lagra sitt dyrbara vatten?

Labradorhundar letar efter läck

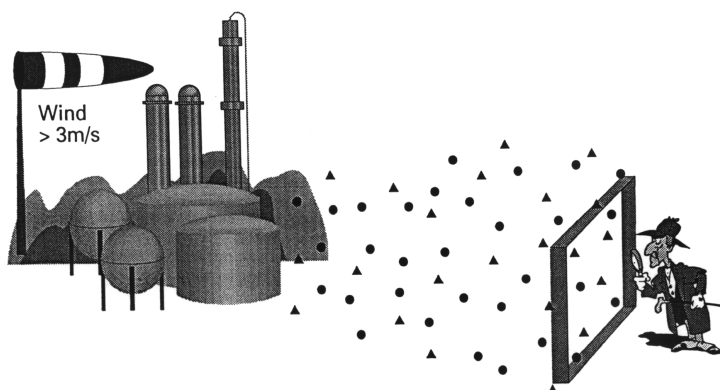
Vid många kemiska industrier sker processer vid höga tryck och temperaturer. Både för ekonomin och miljön är det viktigt att detektera och reparera eventuella läckor så fort som möjligt för att undvika utsläpp till omgivningen. Räknar man alla kopplingar, kranar och pumpar på Borealis kracker kommer man lätt upp till mer än 100 000 tänkbara läckställen.

På Borealis söker ett databassystem systematiskt efter läckage. Varje tänkbart läckställe, märkt med en streckkod, kontrolleras dessutom minst två gånger om året. Tack vare streckkoden är det enkelt att vid inspektionerna lagra mätdata och annan information om varje enskild kran eller koppling. Datorn kan sedan jämföra mätvärden från olika mätningar och larma om den upptäcker felaktigheter.

Som komplement till handburna mätinstrument använder man sedan 1990 labradorhundar som är tränade att känna igen lukten av fyra kolväten: eten, propen, hexen och buten. Hunden luktsinne är ett överlägset mätinstrument för att snabbt hitta även små läckage. När hunden hittat en läcka kontrolleras detta med hjälp av tvållösning - precis som när man söker efter hålet på ett punkterat cykeldäck. Sedan utförs mätningar med hjälp av en gasdetektor.

Ibland är det svårt att reparera ett läckage utan att stänga av hela anläggningen. Då är det viktigt att känna till *hur stort* läckaget är, samt vilken gas som läcker för att kunna bedöma hur snabbt man behöver åtgärda felet. Ju farligare, större och dyrbarare gasläckan är, desto snabbare måste den tätas. Varken mätinstrument eller hundar kan dock tala om *hur stort* ett utsläpp är.

Tekniker på Borealis har utvecklat en metod för att bestämma gasutsläpp kvantitativt. Deras "spårgasteknik" går ut på att man vid läckaget släpper ut en känd mängd av en annan gas. På ett visst avstånd från läckaget mäts sedan koncentrationerna av både den kända gasen och gasen som läcker ut från anläggningen. Om man utgår från att båda gaserna sprider sig lika snabbt, kan man uppskatta hur stort läckaget från anläggningen är. Fiffigt!



Figur 125 Att mäta storleken på ett gasläckage. En bestämd mängd spårgas (●) släpps ut på samma ställe i anläggningen som läckaget man vill mäta. En bit därifrån mäts halten av både spårgasen (●) och den gas man vill mäta (▲).

Källa: Borealis

Reaktionsmekanismer vid etenkrackning

Termisk krackning är en endoterm reaktion som sker utan katalysator. Krackningsreaktionerna initieras med hjälp av radikaler, dvs molekyler som har oparade elektroner. Sådana molekyler är mycket reaktiva.

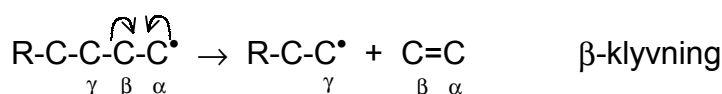
Radikalreaktioner brukar indelas i tre steg - initiering, propagering och terminering.

1. *Initiering* är de reaktioner då radikaler bildas. Det sker på två olika sätt:



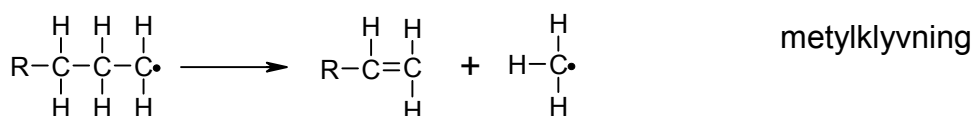
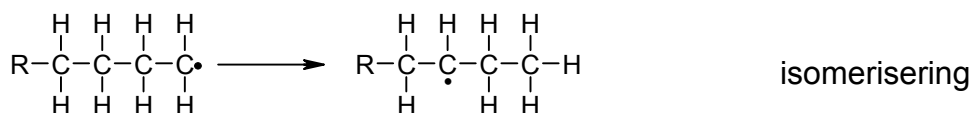
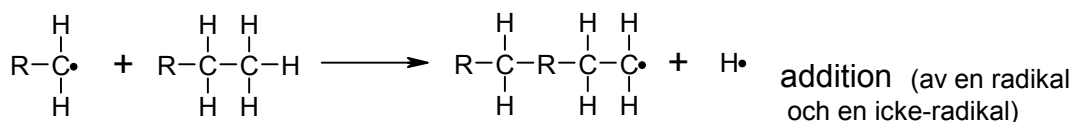
Vid kedjeklyvning och väteabstraktion spjälkas bindningar i molekylerna mitt itu, och varje del behåller var sin elektron, symboliserat av pricken. Väteabstraktion är en viktig reaktion vid höga temperaturer, men den är beroende av kolkedjelängden. Det är mindre sannolikt med väteabstraktion från korta kolkedjor än från långa, eftersom korta kolkedjor har svårt att fördela den extra laddningen från en oparad elektron.

2. *Propagering* kallas de reaktioner där radikaler ingår, t ex β -klyvning:



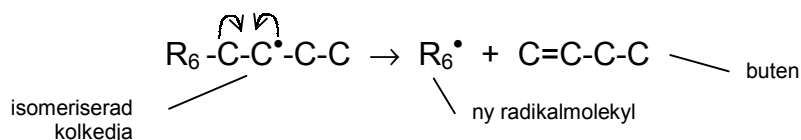
Vid β -klyvning "lossnar" de två yttersta kolatomerna på kolkedjan genom att den ena elektronen i bindningen mellan β - och γ -kolet går in och bildar en dubbelbindning med den fria elektronen på α -kolet. En fri elektron uppkommer istället på γ -kolet, så att en ny β -klyvning kan ske.

Det finns dock många andra propageringsreaktioner, varav inte alla är önskvärda, t ex:



Addition är uppenbarligen dålig, eftersom den skapar längre kolkedjor. Som framgår av *Tabell 6, sid 57* bildas en del brännolja vid krackningen, trots att man använder korta kolkedjor som råvara. Förklaringen till detta ligger just i de additionsreaktioner som förekommer vid kracknings-processen.

Isomerisering är heller inte önskvärd eftersom den ger längre kolväten än eten. Principen för β -klyvning är att den fria elektron som sitter på α -kolet tillsammans med en elektron på β -kolet och bildar en dubbelbindning vilket gör att molekylen klyvs efter β -kolet. Om den fria elektronen istället fördelas om i molekylen kommer klyvningen ske längre in i kedjan vilket skapar längre kolkedjor i produkterna, t ex propen och buten. Följande formel illustrerar en möjlig reaktion.



Vid metylklyvning avspjälkas metylradikaler som snabbt reagerar med t ex vätgas och bildar metan. I metan är förhållandet kol:vätgas 1:4, medan förhållandet i långa kolvätekedjor närmar sig 1:2. Det innebär att ju mer metan som bildas vid krackningen desto mer omättade blir de övriga krackningsprodukterna. En driftingenjör på en kracker är mest intresserad av att få eten, men man behöver även bränngas (metan/vätgas) att elda krackern med. Metylklyvning är därför önskvärd - i lagom mängd.

3. *Terminering* kallas de reaktioner där två radikaler reagerar med varandra och bilda stabila molekyler. Det kan ske på flera sätt, t ex



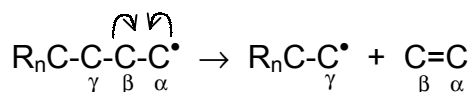
Naturligtvis är addition inte en önskvärd termineringsreaktion.

Svårt att kracka grenade kolväten...

När man krackar kolväten bildas alltid radikaler. Radikaler är molekyler som har en oparad elektron, vilket gör dem mycket reaktiva, eftersom elektroner alltid vill förekomma i par om två.

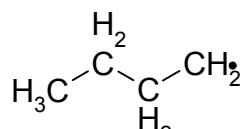
Alla radikaler är dock inte lika reaktiva. Det beror på hur lätt molekylens laddning fördelas. I princip kan man säga att korta, ogrenade kolkedjor har svårare att fördela laddningen än långa, grenade kolkedjor. Därför är radikaler av korta, ogrenade kolkedjor mer reaktiva, kortlivade och således mer sällsynta.

Vid krackning är β -klyvning en önskvärd reaktion eftersom det då bildas eten⁴⁴. För att β -klyvning ska ske krävs att molekylens oparade elektron på α -kolet, som i nedanstående formel. Vid krackning av normalbutan bildas en eten och en etanradikal.

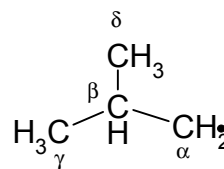


Figur 126 Beta-klyvning

Kan man få β -klyvning om kolkedjan är grenad? Vi jämför två lika långa kolkedjor - normalbutan och isobutan. Båda föreningarna är ritade som radikaler i Figur 127 och Figur 128, med den oparade elektronen på kolet längst till höger.



Figur 127 Radikal av normalbutan.



Figur 128 Radikal av isobutan.

β -klyvning kan dock inte ske i närheten av en förgrening i en molekyl. Det spelar ingen roll vilken elektron i Figur 128 (från β -, γ - eller δ -bindningen) som bildar dubbelbindning med den oparade elektronen på α -kolet. Det bildas alltid en metylradikal och propen.

I Tabell 30 kan man utläsa den stora skillnaden mellan att mata en krackningsugn med ogrenad, respektive grenad butan. Tabellen visar några av de produkter som bildas. Lägg märke till den stora mängd vätgas som bildas vid krackning av isobutan. Det tyder på att en större andel kol-väte-bindningar än kol-kol-bindningar bryts.

råvara→ ↓produkt	n-butan (mol%)	iso-butan (mol%)
vätgas	3	35
metan	34	14
eten	15	1
propen	34	14
iso-buten	0	35

Tabell 30 Produkter vid krackning av normalbutan och isobutan.

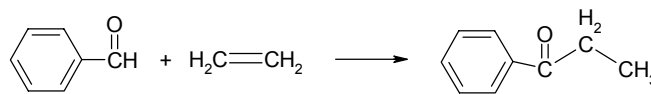
Källa: Kemisk Teknologi - Teknisk Kemi, sid. 366, se ref.lista

På längre, grenade kolväten sker β -klyvning på de raka delarna av kedjan, men inte i närheten av förgreningspunkten. Ju mer grenad råvara man krackar, desto mindre andel eten bildas.

⁴⁴ Se fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid etenkrackning*.

Historien om polyeten

Liksom så många andra vetenskapliga upptäckter, skedde den första polymerisationen av eten genom en ren olyckshändelse. 1930 undersökte den brittiske kemisten Eric Fawcett om man med hjälp av



Figur 129 Bensaldehyd reagerar med eten och bildar etyl-bensyl-keon.

höga temperaturer och högt tryck kunde framställa nya färgämnen, men lyckades inte. Istället övergick forskargruppen till gasreaktioner vid högt tryck och Reginald Gibson knöts till gruppen. Fredagen den 24 mars 1933 lät Gibson och Fawcett eten och bensaldehyd reagera vid högt tryck. De hoppades att de båda föreningarna skulle reagera och bilda en keon, enligt Figur 129.

De lämnade blandningen över helgen, men apparaturen läckte och de tvingades tillsätta extra eten. När de senare öppnade reaktionskärlet fann de ett vitt, vaxartat, fast ämne. Vid analys kom de fram till att ämnet bestod av dubbelt så många väteatomer som kolatomer i långa kedjor - inte alls den keon de hade förväntat sig... De hade tillverkat världens första polyeten!

Men försöket var inte lätt att upprepa. Ibland bildades det vita, vaxliknande ämnet men ibland exploderade blandningen och bildade bara svart sot. Därför lades arbetet åt sidan till 1935, då Fawcett och Gibson upptäckte att de kunde kontrollera reaktionstemperaturen genom att tillföra kall eten med en bestämd hastighet. Detta knep höll blandningen kyld och förhindrade explosion. De märkte också att de kunde kontrollera reaktionshastigheten och kedjornas längd genom att variera trycket.

En annan kemist, Michael Perrin, började undersöka varför reaktionen bara lyckades när apparaturen läckte. Han konstaterade att polymerisationen kräver små mängder syre, men att för mycket syre leder till så snabba reaktioner att blandningen exploderar. Därför måste syretillförseln regleras mycket noga. Kort därefter upptäcktes att bensaldehyd inte alls behövs för reaktionen.

1954 upptäckte den tyske kemisten Karl Ziegler att man med hjälp av en katalysator kan tillverka polyeten vid betydligt lägre tryck. Senare utvecklade italieneren Giulio Natta katalysatorn för polymerisation av andra monomerer. Tillsammans belönades de 1963 med Nobelpriset i kemi, och katalysatortypen bär fortfarande deras namn - Ziegler-Natta-katalysatorn.

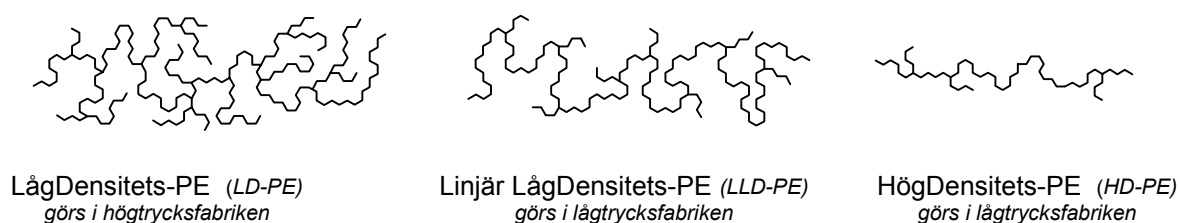
I slutet av 1930-talet började man producera polyeten industriellt. Den användes till en början som kabelisolering - först under senare delen av 1950-talet började man tillverka större mängder. Idag tillverkas 50 miljoner ton polyeten per år i världen. I Stenungsund tillverkas ca 0,5 miljoner ton. Polyeten finns överallt - i kabelisolering, rör, plastkassar, mjölkförpackningar, läskbackar, sjukvårdsmaterial, bildetaljer, leksaker och mycket mera.

Olika typer av polyeten

Det finns många olika sorters polyetenplast, med skiftande egenskaper. Dessa egenskaper beror i sin tur på molekylernas struktur. Polymererna kan vara långa eller korta, grenade eller ogrenade och ha långa eller korta sidogrenar. Dessutom påverkas plastens egenskaper av hur polymerernas längd är fördelad i materialet. Strukturen reglerar man genom att variera tryck, temperatur, råvara och katalysator vid tillverkningen. På Borealis använder man ca. 300 olika recept för att skapa polyetenplast för olika ändamål.

Molekylstruktur

Polymerernas struktur påverkar flera egenskaper hos plasten, t ex densitet, genomskinlighet och styvhet. Strukturen hos tre huvudtyper av polyeten visas i figuren:



Figur 130 Tre huvudtyper av polyeten. Till vänster - starkt förgrenad lågdensitetspolyeten utan någon egentlig huvudkedja. Till höger - högdensitetspolyeten med glesa sidogrenar från en huvudkedja. Mitten - linjär lågdensitetspolyeten - besläktad med HD-PE men med täta sidogrenar från huvudkedjan, vilket ger lägre densitet.

Det finns två principiellt olika processer för polymerisation av eten - högtrycksprocessen och lågtrycksprocessen. I högtrycksanläggningen sker polymerisationen slumpartat utan katalysator, vilket ger yviga polyetenkedjor utan någon egentlig huvudkedja. De många förgreningarna gör att polymererna inte kan packas så tätt intill varandra - man får **låg****densitets**polyeten (LD-PE).

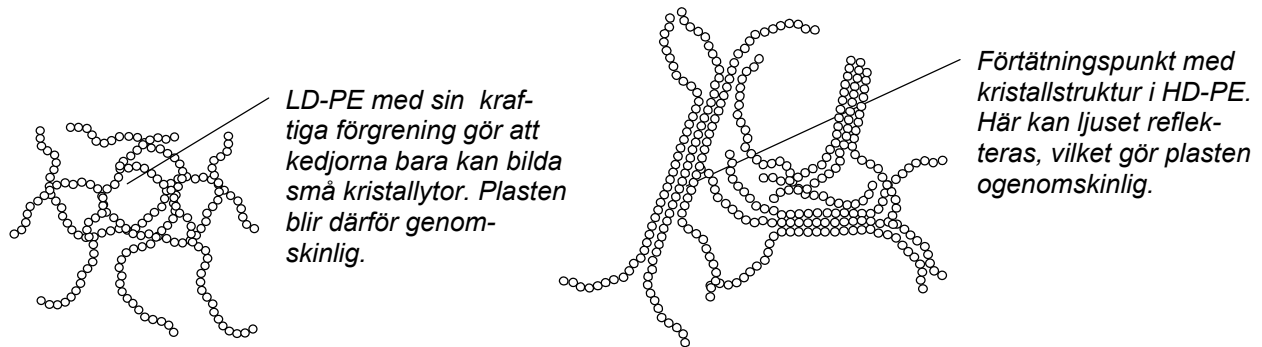
I lågtrycksanläggningen kopplas etenmolekylerna ihop på ett ordnat sätt, med hjälp av en katalysator. Sidogrenar med olika längd skapas genom att man blandar in andra gaser, t ex buten eller hexen. Genom att variera mängden tillsatsgaser kan man styra tätheten på förgreningarna. Eftersom grenarna är korta kan polymererna packas tätare - man får **hög****densitets**polyeten (HD-PE).

Om man tillför tillräckligt stora mängder tillsatsgaser, t ex buten, hexen eller okten, kommer sidogrenarna tätt. Resultatet blir en polymer med **låg densitet**, trots att den har en relativt rak huvudkedja. Denna typ av lågdensitetspolyeten kallas Linjär LågDensitetsPolyEten (LLD-PE).

Längden och tätheten på sidogrenarna påverkar även hur **genomskinlig** plasten blir. I ett genomskinligt material finns inga ytor som ljuset kan reflekteras mot. I polyetenplast kan polymererna bilda kristallina områden, där polymererna är tätt packade intill varandra (se Figur 131). Om dessa kristallina områden blir tillräckligt stora kan de reflektera ljus, vilket gör plasten mindre genomskinlig.

Ca 40% av polymerernas längd i lågdensitetspolyeten kan ordna sig i sådana ordnade strukturer. Eftersom lågdensitetspolyeten är starkt förgrenad blir kristallytorna dock så små att de inte reflekterar ljuset. Därför är LD-PE transparent.

I högdensitetspolyeten (HD-PE), med sina glesa och korta sidogrenar, kan polymererna packas relativt tätt. Där kan polymererna ordna sig i större områden, vilket skapar kristallitor som ljuset kan reflekteras mot. Ca 75% av polymerernas längd är ordande i sådana strukturer. Därför är HD-PE mindre transparent än LD-PE.



Figur 131 Symbolisk bild av två typer av polyeten - LD-PE till vänster och HD-PE till höger. Polymerens struktur avgör hur genomskinlig plasten blir. I figuren är endast huvudkedjan ritad, inte sidogrenarna. Varje cirkel symboliserar en monomer.

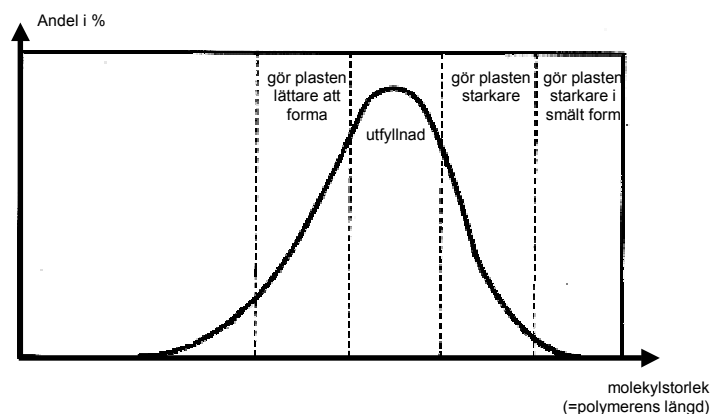
Graden av kristallinitet i plasten avgör även hur **styv** plasten blir. En styv plast innehåller mer kristallina polymerpartier än en mjuk plast. Därför används högdensitetspolyeten bl a till läskbackar, olika förpackningar (t ex flaskor), bensintankar och leksaker, medan lågdensitetspolyeten används till bl a plastfolie, plastpåsar, flaskor, kabelisolering, mm.

Molekylstorlek

Polymerernas *längd* är också viktig för plastens egenskaper. Långa molekyler gör plasten stark, medan de korta fungerar som "smörjmedel" mellan de längre polymererna. De medellånga molekylerna fungerar mest som utfyllnad.

Ett exempel på betydelsen av långa polymerer är användningen av linjär lågdensitetspolyeten i bärkassar av LD-PE. Man blandar in långa LLD-PE-polymerer i bärkassarna för att få dragstyrka i plasten. LLD-PE liknar HD-PE på det sättet att det finns en huvudkedja i polymererna som gör plasten stark. De många förgreningarna förhindrar dock den kristallisation som gör HD-PE styv.

Vid polyetentillverkning blir alla polymerer inte lika långa - molekyllängden varierar ungefär som i Figur 132. Däre-mot kan man reglera molekylernas genomsnittliga längd, dvs förskjuta kurvans topp till höger

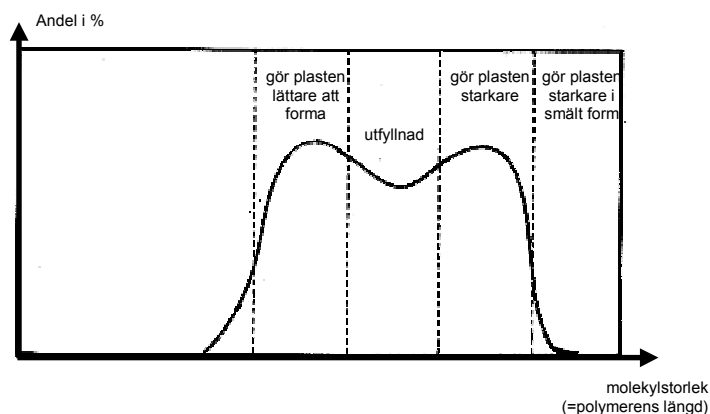


Figur 132 Molekylstorleksfördelning vid traditionell tillverkning. De önskade korta och långa polymererna utgör en liten del av den totala massan. Källa: Borealis

eller vänster, genom att variera temperatur och vätgashalt. Ju lägre temperatur och lägre halt vätgas man har i reaktorn, desto längre polymerer får man.

Man kan även påverka variationen i molekylstorlek, dvs kurvans bredd, genom att välja rätt katalysator. Om storleken varierar mycket säger man att plasten har bred molekylstorleksfördelning och tvärt om. Plast som har bred molekylstorleksfördelning är seg och används t ex till flaskor och folier. Plast som har smal molekylstorleksfördelning är styv och används t ex till backar och formsprutade produkter.

Den optimala molekylstorleksfördelningen ser dock inte ut som i Figur 132. Plasten får bäst egenskaper om den har hög andel korta och långa polymerer, och låg andel mellanstora polymerer (se Figur 133). Dessutom krävs att de långa och korta polymererna är blandade på molekylnivå. Vanlig polyeten innehåller alltid störst andel medellånga polymerer. I Borstارانläggningen hos Borealis tillverkas polyeten med en molekylstorleksfördelning med två toppar. Plasten blir därmed både stark och lätt att bearbeta. Borealis är världsledande på den typen av polyeten, sk bimodal polyeten. Av bimodal polyeten kan man t ex tillverka rör som tål högre tryck, kan ha större diameter, eller kräver mindre mängd plast än vanlig polyeten.



Figur 133 Molekylstorleksfördelning i polyeten som tillverkas i Borstارانläggningen. De önskade korta och långa polymererna utgör den största delen av den totala massan.
Källa: Borealis

Tvärbunden polyeten

Vanlig polyeten börjar rinna vid 110°C. Om man tvärbinder polymererna kan plasten tåla ca 250°C. Tvärbunden polyeten används mycket som kabelisolering, eftersom den inte smälter lika lätt vid kortslutning i kabeln. Man tvärbinder polymererna genom att tillsätta någon peroxid i plastsmältan precis före beläggningen av kabeln och sedan hetta upp plasten. Då reagerar peroxiden och binder ihop två olika polymerkedjor.

Frågor om polymerisation hos Borealis

Gym

43. Beskriv syrets roll vid polymerisationen av eten i högtrycksanläggningen.
44. Hur kan man skapa förgreningar i polymererna i LD-PE och HD-PE?
45. I högtrycksanläggningen låter man eten polymeriseras i 600 meter långa rör. Varför kan man inte lika gärna låta polymerisationen ske i en stor tank?
46. Jämför högtrycks- och lågtrycksanläggningen ur följande synpunkter: Hur startar man polymerisationen? I vilket aggregationstillstånd befinner sig etenet? Hur reglerar man polymerernas längd?
47. Vad är bimodal polyeten? Var tillverkas bimodal polyeten? Vilka egenskaper gör den unik?
48. Vilken egenskap hos plasten påverkar man mest genom att tvärbinda polymerkedjorna?

Reaktionsmekanismer vid polymerisation

Polyeten framställs av eten genom polymerisation. Vid polymerisationen "spricker" dubbelbindningen i en etenmolekyl upp och binder sig till en annan eten, vars dubbelbindning i sin tur också spricker upp och binder sig till nästa eten, osv. På så sätt bildas långa molekylkedjor - polymerer. Byggstenarna i molekylkedjan kallas monomerer och består av två kol och fyra väte, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Polymeren brukar skrivas $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, där n står för antalet monomerer i kedjorna, vilket varierar mellan några hundra upp till några hundra tusen.

Genom att kontrollera polymerisationsreaktionerna kan man tillverka olika typer av polyeten. Först initierar man reaktionen, sedan skapar man förgreningar i lagom mängd och till sist avbryts polymerisationen så att kedjorna inte blir för långa.

Polymerisationen av eten sker på två principiellt olika sätt i hög- och lågtrycksanläggningarna. I högtrycksanläggningen sker den med radikalreaktioner, vilket ger starkt grenade polymerer. I lågtrycksanläggningen använder man en katalysator, vilket ger raka polymerer med korta förgreningar. Även polymerernas sätt att växa skiljer sig i de olika processerna.

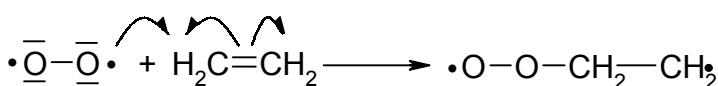
Högtrycksanläggningen - polymerisation med radikaler

I högtrycksanläggningen sker radikalreaktioner⁴⁵. Radikaler är molekyler med en ensam (oparad) elektron. Sådana molekyler är mycket reaktiva, eftersom elektroner alltid vill förekomma i par.

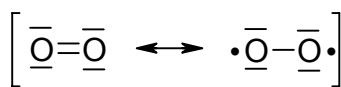
Konsten att starta polymerisationen (initiering)

Först måste man skapa radikaler som kan initiera polymerisationen. I högtrycksanläggningen blandar man in ytterst lite luft i reaktorn, mindre än ett kg per ton eten.

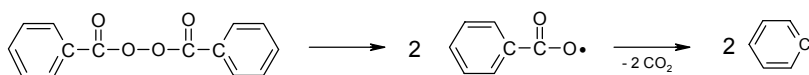
När syre reagerar med eten bilas etenperoxid, enligt Figur 134. En syremolekyl kan beskrivas som en dubbelradikal, dvs med en oparad elektron på varje syreatom (Figur 135). En sådan oparad elektron kan binda sig till en av elektronerna i dubbelbindningen i eten. Då bildas etenperoxid som har en oparad elektron i varje ände. Dessa elektroner ger upphov till nya additionsreaktioner med eten - polymerisation.



Figur 134 Syre reagerar med eten och bildar etenperoxid, också det en dubbelradikal.



Figur 135 Två modeller att beskriva syreatomen. Till höger visas syremolekylens tillstånd som dubbelradikal.



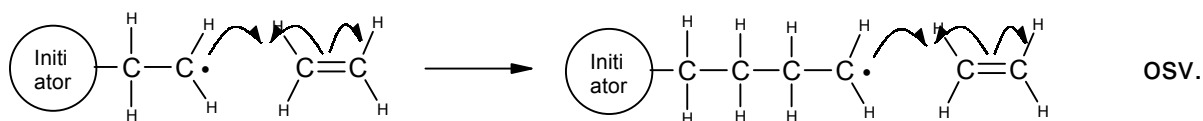
Figur 136 Bensoylperoxid spjälkas och bildar två radikaler. Därefter avgår två koldioxidmolekyler. Kvar blir två fenylradikaler. Pga aromatstrukturen är fenylradikaler relativt stabila.

⁴⁵ Bra animation av radikalpolymerisation finns på <http://www.psrc.usm.edu/macrog/radical.htm>.

När reaktionsgaserna kommer in i reaktorns 600 meter långa rör är de inte tillräckligt varma för att ovanstående reaktioner ska ske. Därför hettas gaserna upp med hjälp av hetvatten utanpå rören. Dessutom har man tillsatt peroxider från början, t ex bensoylperoxid. Figur 136 visar hur bensoylperoxid bildar radikaler som initierar polymerisationen. Då frigörs reaktionsvärme som kan initiera reaktionen i Figur 134.

Tillväxt med radikalreaktioner

När radikalerna bildats fortsätter polymerisationen hastigt, enligt Figur 137. Vid reaktionerna frigörs mycket värme, som måste kylas bort. Eftersom reaktionshastigheten ökar med temperaturen, kan dålig kylning leda till att reaktionerna skenar. Vid höga temperaturer kan också polymeren brytas ner och bilda koldioxid och vatten med syret i rören.

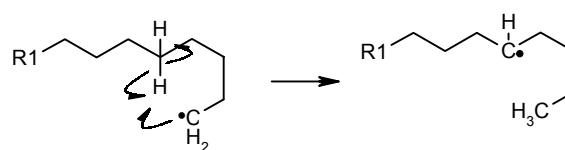


Figur 137 Polymertillväxt med radikalreaktioner i högtrycksanläggningen.

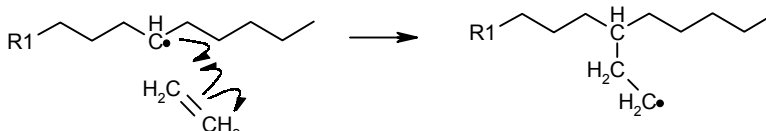
Att skapa förgreningar i högtrycksreaktorn

Polymerernas struktur spelar en stor roll för materialets egenskaper. Bl a påverkar polymerernas längd plastens styrka och mängden förgreningar dess densitet. Förgreningar i polymeren kan uppstå på flera olika sätt.

Eftersom kolatomerna i polyetenkedjan kan röra sig relativt fritt runt sina bindningar kan förgreningar uppstå spontant genom att radikalen i änden av polymeren överförs till en kolatom längre in i kedjan. Ofta säger man att molekylen "biter sig i svansen". Polymeren med radikalen i änden böjer sig bakåt och formar som en sexring, där vätet på det femte kolet bildar sjätte hörnet i hexagonen (Figur 138). Vid reaktionen överförs en väteatom till radikalen, och en ny radikal bildas *inne i* kedjan. Från denna kolatom kan en ny polymerisation starta, enligt Figur 139. Förgreningarna i LD-PE är därför i stor utsträckning fyra kolatomer långa. Radikalen kan även överföras till kolatomer i andra polymerer. Då bildas förgreningar av slumpvis längd.



Figur 138 Radikalöverföring. Radikalen i änden av molekylen överförs till en kolatom inne i kedjan, genom att en väteatom överförs till änden.



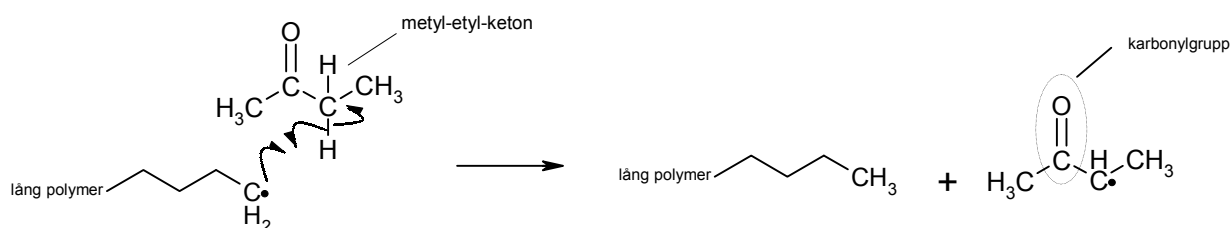
Figur 139 Polymerisationen fortsätter med utgångspunkt från radikalen inne i molekyllängden.

Man kan även skapa förgreningar genom att tillsätta någon annan monomer än eten, sk. comonomer. Man tillsätter framför allt butylakrylat⁴⁶ som gör plasten mer genomskinlig och gummiartad. Sådan plast används t ex vid kabeltillverkning.

⁴⁶ Se polyetentillverkning - Högtrycksanläggningen

Konsten av stoppa radikalreaktionerna

Om man inte avbryter polymerisationen fortsätter den tills allt eten har reagerat. Då får man *mycket långa* polymerer, vilket ger en oanvändbar plast med mycket hög smältpunkt. Man kan avbryta polymerisationen genom att tillsätta ämnen som kan avge väteatomer till radikalerna (väteöverföring). Ett sådant ämne är Metyl-Etyl-Keton (MEK). När molekylerna avger ett väte blir den själv en radikal som kan starta ny polymerisation. Man tillsätter några hundra kg MEK per ton eten, men bara en procent reagerar i reaktorn. Övriga 99% destilleras av efter passage genom reaktorn och återförs. Ändå kan man inte minska mängden MEK - det gäller att en MEK finns på exakt rätt plats vid rätt tidpunkt i ett virrvarr av polymerer för att överföra sitt väte till polymerens ände.



Figur 140 Väteöverföring till radikalen i änden på en lång polymerkedja. Metyl-etyl-keton kan släppa ett väte eftersom karbonylgruppen stabiliserar den radikal som bildas.

Lågtrycksanläggningen - polymerisation med katalysator

Med hjälp av en katalysator kan man i lågtrycksreaktorn polymerisera eten vid betydligt lägre tryck än i högtrycksreaktorn. På katalysatorns yta sker reaktionerna efter helt andra mekanismer, vilket ger polymerer med en annan struktur. Polymererna från lågtrycksanläggningen består av en huvudkedja med sidogrenar som bildas genom inblandning av comonomerer.

Att tillverka en katalysator är en svår och hemlig konst...

Den första katalysatorn för etenpolymerisation uppfanns på 50-talet av Karl Ziegler och utvecklades senare av Giulio Natta. Idag använder alla tillverkare av högdensitetspolyeten katalysatorer som bygger på Ziegler-Nattas upptäckter. Dessutom används flera andra typer av katalysatorer.

Plastens egenskaper styrs i mycket stor utsträckning av katalysatorns aktivitet, och därför satsar man hårt på forskning och utveckling. På Borealis tillverkar man egna katalysatorer, vilket naturligtvis omgärdas av stort hemlighetsmakeri. Det viktigaste hos en katalysator är **ytan**, eftersom det är där reaktionerna sker.

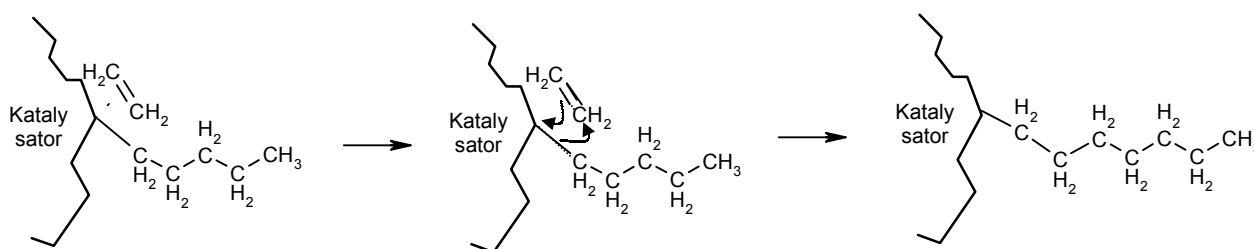
Vid tillverkningen utgår man från kiseldioxid - ett av jordens vanligaste mineral. Silikan mals till ett fint pulver, med partikelstorlek på mellan 20 och 45 μm . Dessa partiklar är porösa, vilket gör att hålrummen kan fyllas med andra föreningar. Genom en rad hemliga processer skapar man ett lager magnesiumdiklorid (MgCl_2) och titantetraklorid (TiCl_4) på silikakornen. Detta lager bör ha en så kantig yta som möjligt, eftersom bara magnesium- och titanatomer som sitter längst kanter och i hörn av en kristall kan katalysera polymerisationen. Polymererna växer utifrån dessa kristallkanter, vilket innebär att kristallytans utseende (kristallstorlek, täthet, mm) spelar stor roll för den färdiga plastens egenskaper.

Aktiviteten på katalysatorytan beror på de ingående atomernas förmåga att tillfälligt ta emot elektroner i tomma d-orbitaler ("elektronplatser"), vilket utnyttjas i alla katalysatorer av det här slaget⁴⁷. Borealis tillverkar flera olika typer av katalysatorer med olika egenskaper. En typ innehåller titan/aluminium/magnesium som elektronmottagare, en annan typ innehåller krom.

Reaktioner på katalysatorytan - kedjan växer inifrån!

Genom gasfasreaktorn cirkuleras eten utspätt med 50% kväve. I botten av reaktorn finns en bädd av polyeten och små mängder katalysatorpulver. De cirkulerande gaserna hindrar polyetenbädden från att packas ihop (fluidiserad bädd). Etenet reagerar på katalysatorkornens yta och bildar ny polyeten. Ungefär varannan minut töms delar av polyetenet ut i produkttankar. Ny eten tillförs vartefter det förbrukas.

Det behövs mycket små mängder katalysator - 1 kg katalysator räcker till ca 2,5 ton eten. Eftersom polymeren växer *på* katalysatorkornens yta, byggs kornen in i den färdiga plasten.



Figur 141 Polymerisation med katalysator. En påbörjad polymer är bunden till en atom på katalysatorns yta. När elektronerna i etenets dubbelbindning bildar ett komplex med samma katalysatoratom, blir bindningen till polymeren instabil, och slår över till etenmolekylen. Polymeren blir två kolatomer längre.

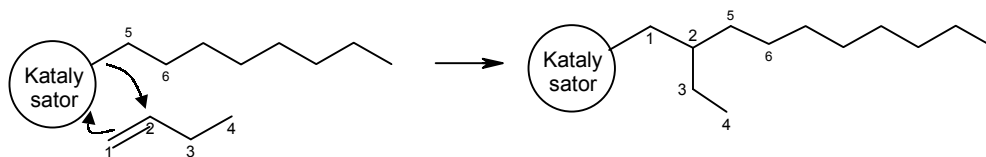
Reaktionerna på katalysatorkornen skiljer sig från de radikalreaktioner som sker i högtrycksanläggningen, eftersom polymeren i det här fallet växer *inifrån*. Den påbörjade polymeren sitter bunden till en atom på katalysatorns yta. Därefter bildas ett komplex mellan denna atom och en etenmolekyl, där dubbelbindningens ena elektronpar från etenet fyller en tom d-orbital hos katalysatorn. (Utan denna tomma d-orbital kan reaktionen inte katalyseras.) När komplexet bildas blir bindningen mellan katalysatorn och polymeren försvagad och slår över på den ena kolatomen i etenmolekylen, samtidigt som dubbelbindningen i etenmolekylen bildar en ny enkelbindning med katalysatorn. Därmed blir polymeren två kol längre, och reaktionen kan börja om på nytt.

Att skapa förgreningar i lågtrycksreaktorn

Katalytisk polymerisation ger ogrenade kolkedjor. Ett sådant material blir i de flesta fall för hårt och sprött, och man måste därför bygga in korta sidogrenar. Beroende på vilka egenskaper man eftersträvar hos plasten tillförs buten, hexen eller okten som comonomer (se Figur 142). Vid lågtryckspolymerisation blir därför sidogrenarna antingen två, fyra eller sex kolatomer långa. Genom att reglera mängden comonomerer kan man få olika många förgreningar på polymeren. Ju längre och tätare sidogrenar, desto lägre densitet får plasten. Med tillräckligt mycket comonomer kan man t o m tillverka polyeten i lågtrycksanläggningen med lika låg densitet som

⁴⁷ Se <http://www.psrc.usm.edu/macrog/ziegler.htm> för mer fakta om reaktioner på katalysatorytan.

LD-PE från högtrycks-anläggningen. Den kallas Linjär LågDensitetsPolyEten (LLD-PE), är mycket stark och används därför bl a i plastkassar⁴⁸.

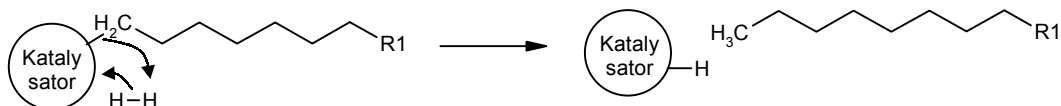


Figur 142 Buten byggs in i kolkedjan vilket skapar en sidogren med 2 kolatomer. Reaktionen sker enligt samma princip som i Figur 141.

Att stoppa polymerisationen på en katalysatoryta

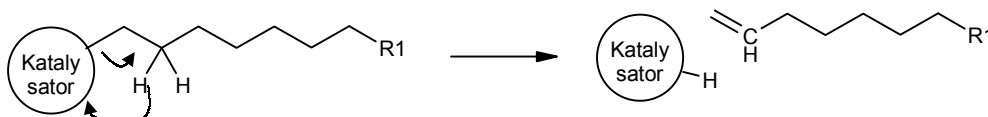
Moderna katalysatorer har hög aktivitet under en lång tid. Därför är det viktigt att avbryta polymerisationsreaktionerna innan kedjorna blir för långa och plasten för hård. Det finns olika sätt att avbryta polymerisationen:

- Med hjälp av vätgas kan man få polymererna att lossna från katalysatorytan. Väte binds på katalysatorn och polymeren får en mättad ände. Ju mer vätgas som tillförs till reaktorn desto kortare blir polymererna.



Figur 143 Terminering av polymerisationen med hjälp av vätgas.

- Genom att höja temperaturen kan man skapa väteöverföring från polymeren till katalysatorn. Ett väte från andra kolatomen (β -kolet) överförs till katalysatorn och det bildas en omättad ände i polymeren.



Figur 144 Terminering av polymerisationen genom väteöverföring från polymeren till katalysatorn. Denna process sker i högre utsträckning vid höga temperaturer. OBS! Endast vissa väteatomer uttridade.

Frågor om reaktionsmekanismer vid polymerisation

Fördjupning om polyeten

- Beskriv den grundläggande skillnaden mellan polymerisation i högtrycks- och lågtrycksanläggningen.
- Jämför hur polymererna växer i de olika processerna.
- Jämför hur förgreningarna uppkommer i de olika processerna.
- Varför kan man inte använda vätgas för att reglera polymerernas längd i båda processerna?

⁴⁸ Se även fördjupningsdelen *Olika typer av polyeten*

Mer om PVC

PVC används i många olika sammanhang - avloppsledningar, fönsterramar, kabelisolering, duschdraperier, skyddshandskar, kontokort, våtrumstapeter, matförpackningar mm. I Stenungsund tillverkas PVC som passar för olika applikationer. Här kan du läsa mer om hur PVC upptäcktes, om olika typer av PVC och om tillsatser som behövs i plasten.

Historien bakom upptäckten

1872 lyckades den tyske kemisten Eugen Baumann för första gången polymerisera vinylklorid, men plasten fick inget större genomslag eftersom den var för hård och styv. 1926 upptäckte den amerikanske kemisten Waldo Semon av en slump att PVC kunde göras mjuk. Han arbetade med att få omättade polymerer att fungera som lim mellan gummi och metall, och kokade därför PVC i ett organiskt lösningsmedel. Resultatet blev en mjuk och motståndskraftig plast - Semon hade upptäckt ett mjukmedel. Denna upptäckt lade grunden för PVC:s kommersiella framgångar.

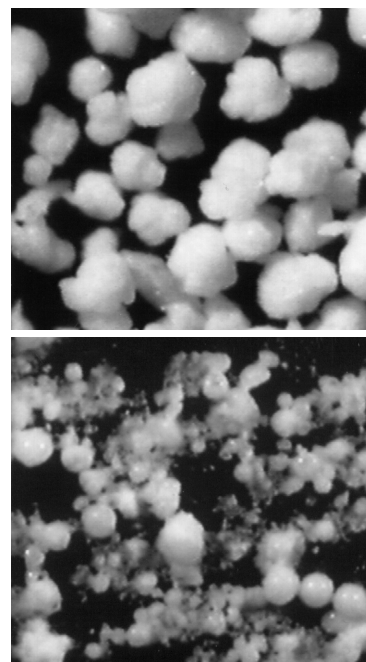
Olika PVC-sorter

PVC tillverkas av vinylklorid som polymeriseras till långa molekyllängder. När man tillverkar plastdetaljer av PVC är det viktigt att PVC-kornen har rätt storlek. Om man t.ex. ska belägga en våtrumstapet med ett tunt PVC-skikt måste kornen vara tillräckligt små för att smälta ut på ytan och inte skapa en knottrig eller repig plathinna.

Kornstorleken avgörs redan i reaktorerna. När man tillverkar suspensions-PVC tillförs vinylkloriden i vattnet och slås sönder till små kulor genom kraftig omrörning. Dessutom tillsätter man polyvinylalkohol - en vattenlöslig polymer som hindrar vinylkloriddropparna från att klumpa ihop sig.

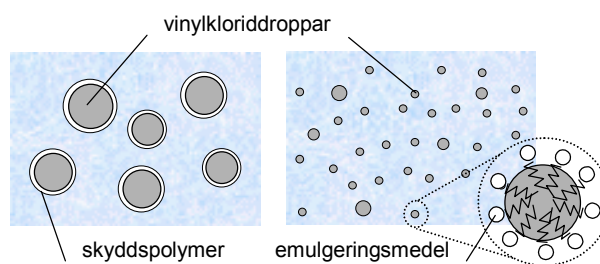
Kornen i emulsions-PVC (kallas även pasta-PVC) är nästan tusen gånger mindre än i suspensions-PVC. För att få tillräckligt små droppar räcker det inte med omrörning. Med hjälp av emulgeringsmedel skapar man en emulsion av vinylklorid i vatten.

Alla korn i emulsions-PVC:n blir naturligtvis inte lika stora, vilket är ett problem eftersom kunderna kräver en viss maximal kornstorlek. Därför måste man efter tillverkningen skilja bort de största kornen,



Figur 146 Mikroskopbilder (80 ggr förstoring) av suspensions-PVC (övert) och emulsions-PVC (underst).

Källa: Hydro Polymers



Figur 147 Schematisk bild på reaktorinnehållet vid tillverkning av suspensions-PVC (t.v.) och emulsions-PVC (t.h). När man tillverkar grovkornig PVC tillsätter man en skyddspolymer som lägger sig som ett skyddande hölje kring dropparna och hindrar dem från att klumpa ihop sig. Emulgeringsmedel används vid tillverkningen av finkornig PVC för att skapa små vinylkloriddroppar.

vilket görs med hjälp av en vindsikt⁴⁹. De största kornen mals i en kvarn innan de åter passerar genom vindsikten.

Tillsatser i PVC

När man tillverkar plastdetaljer använder man sällan polymererna i ren form. Egenskaper som mjukhet, färg, livslängd, pris, mm avgör vad man behöver tillsätta till polymeren. Några av de vanligaste tillsatserna i PVC framgår av tabellen.

Tillsats	Vikt %
Fyllmedel (t ex krita)	5 - 50
Mjukmedel	10 - 50
Färgpigment	0,1 - 2
Stabilisator	0,5 - 3

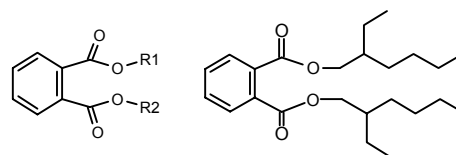
Tabell 31 Tillsatser i PVC-plast

Källa: PVC and the environment, Norsk Hydro

- **Fyllmedel** tillsätts för att dryga ut plasten med något billigare material, men behövs även för att ge en slitålig yta. Om man tillsätter för mycket fyllmedel blir dock polymererna så utspädda att de inte kan hålla ihop produkten. Billiga trädgårdsmöbler innehåller ofta mer fyllmedel än de dyrare, och går därför sönder snabbare.
- **Mjukmedel i PVC.** Mjukmedlen fungerar som smörjmedel mellan PVC-polymererna och gör att de kan glida mot varandra. Ett mjukmedel kan inte vara fast bundet till polymeren. Däremot måste det kunna bilda svagare, tillfälliga bindningar (t ex dipolbindningar) med polymererna⁵⁰. Dessa svaga bindningar är en av orsakerna till att mjukgörarna kan diffundera ut ur plasten, som då blir hård och spröd.

Det vanligaste mjukmedlet som används idag heter DEHP och tillverkas bl a av Neste Oxo i Stenungsund. DEHP tillhör en grupp ämnen som kallas ftalater (se Figur 149). Det tillverkas stora mängder DEHP i världen.

Vissa forskare befarar att ftalaterna är hormonstörande, eftersom stora doser har gett sådana effekter vid djurförsök. Det finns ännu inga bevis för detta hos människor. Försiktighetsprincipen gör dock att det är angeläget att hitta bra ersättare till DEHP.



Figur 149 Ftalater. Till vänster en allmän figur av en ftalsyraester där R1 och R2 kan vara olika alkoholer. Till höger DEHP (di-etyl-hexylftalat) där R1 och R2 är 2-etyl-hexanol.

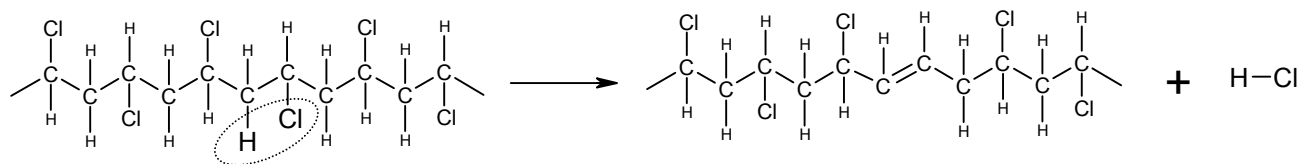
En ersättare till DEHP måste binda hårdare till PVC:n men även ha hög kokpunkt, för att minska läckaget ur plasten. Dessutom måste man tänka på att ersättaren ska kunna brytas ner i naturen *snabbare än det läcker ut* för att undvika att ämnet ackumuleras i naturen. Nedbrytningsprodukterna får inte heller vara giftiga.

Hittills har man inte hittat något ämne som kan ersätta ftalaterna i alla typer av PVC-produkter. Undersökningar har visat att 90% av läckaget av mjukgörare kommer från 10% av PVC-produkterna som underredsmassa på bilar, takfolier och mjukgjorda skosulor av PVC. Från inomhusapplikationer är läckaget mycket begränsat. Därför söker man ivrigast efter bättre mjukgörare till utomhusapplikationerna.

⁴⁹ Se introduktionsartikeln *Här har storleken betydelse*.

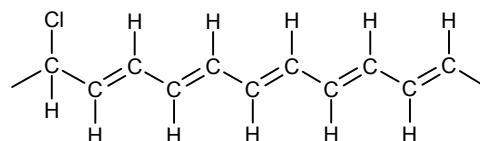
⁵⁰ Se fördjupningsdelen *Eten vs vinylklorid*.

- **Stabilisatorer i PVC.** Vid uppvärmning eller UV-bestrålning av PVC avspjälkas väteklorid och lämnar efter sig dubbelbindningar i polymeren. Den vätekloriden som frigörs fungerar som katalysator för ytterligare avspjälkning. Därför är det nödvändigt att tillsätta något ämne som snabbt tar hand om vätekloriden och bromsar upp avspjälkningen.



Figur 152 Väteklorid avspjälkas ur en PVC-polymer och lämnar efter sig en dubbelbindning.

Om dubbelbindningar uppstår så att varannan bindning är en dubbelbindning säger man att dubbelbindningarna är konjugerade. Konjugerade dubbelbindningar kan absorbera kortvågigt synligt ljus. Därför blir plasten missfärgad. Stabilisatorernas främsta uppgift är att reagera med avspjälkad väteklorid och därigenom förhindra ytterligare avspjälkning.



Figur 151 Konjugerade dubbelbindningar gör att polymeren absorberar synligt ljus - plasten gulnar.

Om det uppstår tillräckligt många dubbelbindningar i polymeren kan det bildas tvärbindingar *mellan* polymererna. Då blir plasten hård och spröd, vilket stabilisatorerna också motverkar.

Som stabilisator kan man använda olika organiska metallföreningar. De effektivaste stabilisatorerna innehåller kadmium, men används naturligtvis inte längre av miljöskäl. Däremot används bl a bly-, tenn- och zinkföreningar. Dessa metalljoner förhindrar spjälkning genom att binda sig till den frigjorda kloridjonen, samtidigt som vätejonen fångas upp av stabilisatorns negativa jon. Ca 2% av Sveriges blyanvändning går till PVC, men på sikt ska all blyanvändning avvecklas. Det pågår mycket forskning, där Sverige ligger i frontlinjen, för att hitta nya typer av stabilisatorer utan metallinnehåll. Organiska stabilisatorer ger inga metallutsläpp, men är mindre effektiva.

Kadmium -	} föreningar
Bly-	
Tenn-	
Barium/Zink-	
Kalcium/Zink-	
Organiska föreningar	

Tabell 32 Alternativa stabilisatorer ordnade efter fallande effektivitet.

Källa: Hydro polymers

PVC och miljön

Det finns ingen plast som skapat så mycket debatt som PVC. Några av orsakerna till detta är:

- Vid tillverkning av PVC behövs klorgas som i vissa fall tillverkas med hjälp av kvicksilveceller, t ex hos Hydro Polymers. En viss mängd kvicksilver sprids då till omgivningen.
- PVC innehåller mjukgörare, sk ftalater. De bryts ner långsamt, och vissa forskare anser att de kan ha hormonell inverkan.
- PVC innehåller klor, som vid felaktig avfallsförbränning kan bilda dioxiner.
- PVC innehåller stabiliserande tillsatser av tungmetaller.

Här ger vi en översikt över den aktuella debatten. Plast- och kemiindustrin deltar aktivt i debatten, bl a via PVC-forum⁵¹, där ytterligare material finns att hämta.

Kvicksilver

På Nordsjökonferensen 1990 beslutades att klorgastillverkning med kvicksilvermetoden skall vara avvecklad till 2010. Hydro Polymers i Stenungsund är beredda att genomföra denna avveckling tidigare än så, förutsatt att reglerna kring PVC:s framtid blir fastställda. Ny teknik för klorgasframställning kostar ungefär en halv miljard kr.

Klorgasframställningen står för drygt 10% av kvicksilverutsläppen i Sverige. Under åren har man minskat utsläppen genom bättre rening och kontroll. Klorgasfabriken i Stenungsund har tillstånd att släppa ut 120 kg/år, men släpper ut betydligt mindre - mindre än 20 kg/år.

Mjukgörare

Användningen av ftalater som mjukgörare i PVC för utomhusbruk bör, enligt en regeringsproposition⁵², vara avvecklad till 2001. Idag kommer de största läckagen av mjukgörare i PVC från utomhusapplikationer som t ex plastfolier för takbeläggning och från skosulor av PVC. Läckaget från PVC som används inomhus är betydligt långsammare. Flera plasttillverkare har dock redan slutat använda ftalater i t ex barnleksaker på konsumenters begäran.

En utredning har tillsatts för att bedöma ftalaternas skadlighet för människan. Resultatet ska redovisas senast 2001. Vissa forskare hävdar att ftalaterna har hormonstörande effekter. Å andra sidan tillverkas idag alla blodpåsar av PVC med ftalater som mjukgörare eftersom ftalaterna gör att blodet håller sig bättre. Man har ännu inte kunnat bevisa några skadliga effekter av ftalater på människor.

Dioxiner

Vid förbränning av klorhaltiga produkter vid för låg temperatur bildas alltid dioxiner, en grupp mycket giftiga ämnen. Kemikommittén skriver⁵³: "Matavfall från hushållen

⁵¹ <http://www.plast-kemi.se/pvc/index.htm>

⁵² "Användningen av dietylhexylftalat (DEHP) bör avvecklas på frivillig väg senast till år 2001.", Proposition 1997/97:145

⁵³ Kemikommitténs betänkande SOU 1997:84

och PVC är de avfallslag som innehåller störst mängder klor. Koksaltet i matavfallet och klor i PVC är de två viktigaste klorkällorna för nybildning av klorerade ämnen vid sopförbränning. I ett längre perspektiv bör därför inte matavfall, PVC eller andra material med högt klorinnehåll förbrännas."

PVC-industrierna svarar: "Naturvårdsverket säger i sin rapport till regeringen att förbränning av PVC med energiutvinning kan accepteras ur miljösynpunkt och att förutsättningarna är väl kända. Dessutom bidrar PVC till att höja bränslevärdet på avfallet."..."En minskning av PVC-halten kommer inte att förändra utsläppsmängden av dioxiner, anser Naturvårdsverket. PVC utgör 0,7 procent av de ca 1.700.000 ton avfall som årligen går till förbränningsanläggningar. " ⁵⁴

På Hydro Polymers har man en avancerad förbränningsugn med tillhörande gasrening vid förbränning av de klorhaltiga biprodukter som bildas vid tillverkningen av PVC. Deras utsläpp av dioxiner ligger därför betydligt under de utsläppsgränser som myndigheterna satt.

Stabilisatorer

Till en början handlade debatten om stabilisatorer mest om att tungmetaller inte skulle sprida sig till matvaror som förpackats i PVC. Därför finns sedan länge regler som förbjuder kadmium- och blystabilisatorer i matförpackningar, leksaker och sjukvårdsprodukter.

Fr o m 2005 blir det förbjudet att deponera organiskt avfall (t ex plast) på soptippar, eftersom man vill tvinga fram ett bättre resursutnyttjande. Gamla PVC-golv som innehåller kadmium kommer dock deponeras på speciella riskdeponier. Det finns ännu inga bevis för att stabilisatorer från styv PVC, som bryts ner oerhört långsamt, skulle läcka från sådana deponier. Däremot måste man betrakta både aska och rökgaser från förbränning av PVC som miljöfarligt avfall pga tungmetallerna.

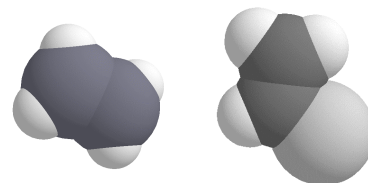
Läs mer om stabilisatorer och mjukgörare i fördjupningsavsnittet *Mer om PVC*.

⁵⁴ Plast- och kemibranschernas remissvar, hämtat från <http://www.plast-kemi.se/pvc/remiss3.htm>

Eten vs vinylklorid

- om hur en kloratom kan göra så stor skillnad...

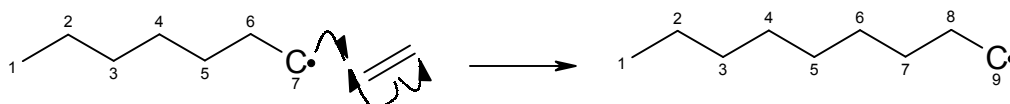
Dygnet runt sker polymerisationsreaktioner i Stenungsund där både eten hos Borealis och vinylklorid hos Hydro Polymers bildar långa polymerer. Det enda som skiljer dessa monomerer åt är att en väteatom i etenmolekylen bytts ut mot en kloratom i vinylkloridmolekylen. Denna, till synes lilla förändring, får mycket stora konsekvenser för polymerernas egenskaper. Här beskrivs varför...



Figur 153 Eten och vinylklorid - ingen större skillnad?

Lätt eller svår att polymerisera?

Både eten och vinylklorid polymeriseras genom radikalreaktioner⁵⁵. Vid sådana reaktioner angrips monomererna av radikaler. Monomererna binds till kedjan och bildar samtidigt en ny "radikalände" på polymeren, som blivit två kolatomer längre⁵⁶.



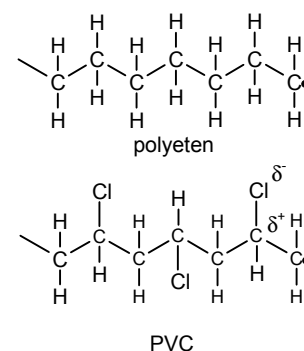
Figur 154 Exempel på polymerisation med radikaler. En polymer med en radikal i änden attackerar en etenmolekyl, som binds till polymeren och bildar en ny radikal.

Radikaler är molekyler där en eller flera atomer har en oparad elektron, vilket är ett instabilt tillstånd för en molekyl. Radikaler är därför mycket reaktiva och försöker hela tiden hitta en ny elektron till sin oparade elektron. Alla radikalmolekyler är inte lika instabila, eftersom olika molekyler kan fördela laddningen hos den oparade elektronen olika lätt.

PVC är mycket lättare att tillverka än polyeten. Kloratomens elektronegativitet gör varannan kolatom något positivt laddad. Därför kan den negativa laddningen från en oparad elektron lättare fördelas i PVC än i polyeten. En polyvinylkloridradikal är alltså stabilare än en polyetenradikal, vilket märks vid tillverkningen av plasterna. Polyetentillverkning kräver 2000 bars tryck och 200°C, medan polymerisation av vinylklorid sker vid ca 10 bar och 50°C.

Ännu lättare är det att polymerisera styren (fenyleten). I styren är en väteatom i eten utbytt mot en bensenring. Bensenringen brukar betraktas som en "elektrondragande" grupp. Därför stabiliseras radikalen ännu bättre än i PVC. Styren polymeriseras vid rumstemperatur.

En initiator är ett ämne som lätt sönderfaller och bildar radikaler. Dessa radikaler sätter igång (initierar) polymerisationen av monomererna. Valet av initiator beror på



Figur 155 Olika stabila radikaler. Överst änden av en polyetenkedja, vars radikal inte är lika stabil som en PVC-kedja (underst), där det elektronegativa kloratomen gör radikalen mer stabil.

⁵⁵ Se fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid polymerisation*.

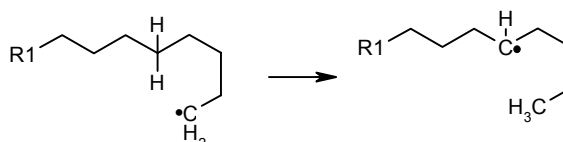
⁵⁶ Se även animationer av radikalreaktioner på <http://www.psrc.usm.edu/macrog/radical.htm>.

vilken monomer som skall polymeriseras. Man utgår från reaktionstemperaturen vid polymerisationen och väljer en initiator som sönderfaller lagom fort vid denna temperatur. Vid polyetentillverkning (200°C) måste man därför ha en initiator som är mer stabil än vid PVC-tillverkning (ca 50°C).

Rak eller grenad molekylkedja?

Hur kan det komma sig att lågdensitetspolyeten är en polymer med många förgreningar, medan PVC-polymerer nästan inte är grenade alls? Även detta har med kloratomen att göra!

En av förklaringarna till att polyeten har förgreningar är att polymeren kan vrida sig kring sina bindningar och "bita sig själv i svansen".⁵⁷ Kortfattat kan man säga att radikalen i änden av polymeren överförs till det femte kolet från änden räknat. Polymeren fortsätter att växa därifrån, medan de fyra yttersta kolatomerna bildar en förgrening i polymeren.



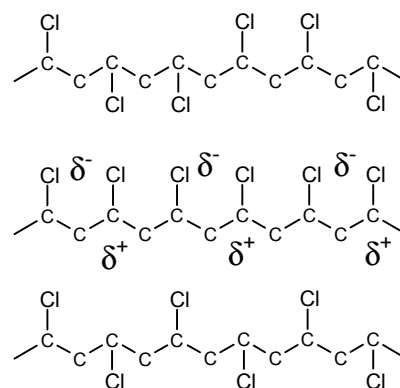
Figur 156 En polyetenkedja böjer sig bakåt och radikalen överförs till det femte kolet från änden räknat, varifrån polymeren fortsätter växa. De fyra yttersta kolatomerna bildar en förgrening på polymeren.

I en PVC-polymer sitter stora kloratomer på varannan kolatom. Kloratomernas storlek gör det mycket svårt för polymeren vrida sig kring sina bindningar och "bita sig i svansen" som polyeten. Därför blir PVC-polymeren nästan helt ogrenad.

Mjuk eller hård plast?

Kloratomerna är även en av orsakerna till att PVC är hårdare och styvare än polyeten.

På molekylnivå gör de stora kloratomerna det svårt för polymeren att vrida sig kring sina bindningar. Kloratomerna kommer helt enkelt i vägen för varandra. Dessutom gör kloratomernas elektro-negativitet att de blir något negativt laddade och därför repellerar varandra.



Figur 157 Kloratomernas placering i PVC. Överst slumpmässigt fördelade. Mitten - alla på samma sida, vilket skapar laddningsförskjutning. Underst - regelbunden omväxling. OBS! Vätena ej utritade.

Den viktigaste förklaringen till att PVC är styvare än polyeten hittar vi dock på en högre nivå. Det handlar om hur lätt polymerer kan bilda *kristallstrukturer* i plasten. Detta är en viktig egenskap för hållfastheten hos alla plaster. Här spelar kloratomer en viktig roll, eftersom deras bindningar till kolatomer är polära. De polära bindningarna innebär inte automatiskt att polymeren blir polär - kloratomernas placering i polymeren spelar stor roll. I 50% av PVC-polymeren sitter kloratomerna slumpvis placerade som översta figuren visar. I 30% av polymeren sitter de på samma sida, medan de sitter symmetriskt fördelade i 20% av polymeren.

⁵⁷ Detta beskrivs i fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid polymerisation*.

De delar av polymeren där kloratomerna sitter på *samma* sida är oerhört betydelsefulla. Där är laddningen något förskjuten (svagt negativt laddade kloratomer och svagt positivt laddade kloratomer). Dessa polära partier gör det möjligt för polymererna att kristallisera. Kristallerna bildar ett nätverk som låser polymererna i förhållande till varandra – plasten blir hård⁵⁸.

Kloratomens elektronegativitet är också viktig för att kunna göra PVC-plasten mjuk. Mjukgörarna behöver polära partier där de kan binda sig till polymererna. Polymererna i polyeten är helt opolära, vilket gör att de inte kristalliserar lika mycket. Polymererna har dessutom full vridbarhet kring sina bindningar. Därför är polyeten en mjukare plast än PVC.

Är polymeren stabil - eller faller den sönder?

Varken polyeten eller PVC är stabila plaster i sig själva. Men problemen är av olika karaktär. PVC avspjälkar väteklorid vid upphettning och solstrålning, medan polyeten angrips av luftens syre.

Under energikrisen på 70-talet började man isolera husen mer än tidigare, vilket kräver en fuktspärr i väggen i form av t ex en polyetenfolie. Vad man inte visste då var att syre kan oxidera polymererna även vid rumstemperatur, vilket visade sig när man 10 år senare började öppna väggarna - plasten hängde i trasor bakom gipsskivorna. Idag tillsätter man olika former av oxidationsskydd i polyetenet, vilket gör att många folier idag håller minst ett halvt sekel.

Syre är dock inget problem för PVC plast. Däremot kan väteklorid spjälkas av från polymererna vid upphettning, vilket lämnar dubbelbindningar kvar i polymeren. När det bildats 5-6 konjugerade dubbelbindningar i polymeren uppkommer färgförändringar i plasten – plasten ser gammal ut⁵⁹. På lång sikt blir plasten dessutom spröd. Avspjälkad väteklorid fungerar som katalysator för ytterligare avspjälkning. Därför tillsätter man stabilisatorer som binder sig till väteklorid och bromsar avspjälkningen.

Varför väljer man då PVC till produkter som kräver lång hållbarhet, t ex avloppsrör? Förklaringen är att avspjälkning av väteklorid inte sker vid rumstemperatur alls, medan viss oxidation av polyeten alltid sker - även vid låga temperaturer. En produkt av polyeten kräver därför mycket antioxidanter för att hålla länge, medan t ex ett avloppsrör av PVC som inte utsätts för höga temperaturer håller länge med endast små tillsatser av stabilisator.

Frågor om Eten vs vinylklorid

Fördjupning om PVC

59. Bygg modeller av en polyetenkedja och en PVC-kedja. Visa med modellen hur förgreningarna uppkommer i polyeten. Varför kan inte PVC-polymeren göra på samma sätt? Tänk på att din molekylmodell förmodligen inte är storleksmässigt skalenlig.
60. Beskriv med egna ord varför polyeten är mjuk medan PVC är hård.
61. Att olika monomerer polymeriseras olika lätt har med stabilisering av radikaler att göra. Rita strukturformler för eten, vinylklorid och styren och förklara.

⁵⁸ Se figur i fördjupningsdelen *Olika typer av polyeten*.

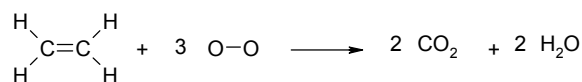
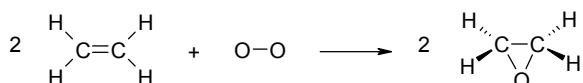
⁵⁹ Se fördjupningsdelen *Mer om PVC*.

Mer om etenoxidfabriken

Länge trodde man att det maximala utbyte man kunde få vid etenoxidtillverkning var 80%. Det byggde på en modell för hur reaktionerna på katalysatorytan går till, men den har visat sig vara otillräcklig. Idag finns det katalysatorer som ger så mycket som 87% utbyte. I följande avsnitt beskrivs modellen, så att du själv kan göra beräkningar av teoretiska utbyten. Men man förstår fortfarande inte exakt hur det går till... Dessutom kan du läsa lite om några speciella egenskaper hos etenoxid.

Förmodade (och tydligen inte helt korrekta) katalysatorreaktioner

Vid syntes av etenoxid från eten och syre finns två konkurrerande reaktioner, nämligen *ofullständig oxidation*, som leder till etenoxid ($\Delta H = -121$ kJ/mol eten) enligt den övre reaktionsformeln, eller *fullständig oxidation* till koldioxid och vatten, vilket frigör mer energi ($\Delta H = -1550$ kJ/mol eten) enligt den undre reaktionsformeln.



Figur 162 Ofullständig (överst) och fullständig (underst) oxidation av eten.

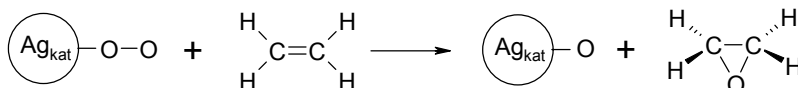
Den katalysator som används har en silveryta, på vilken reaktionerna sker. Man har länge trott sig veta vad som händer på katalysatorytan, men eftersom det idag finns katalysatorer som ger högre utbyte än de 80% som är teoretiskt möjligt enligt denna modell, inser man att modellen inte är helt korrekt.

Modellen säger att reaktionerna inleds med att en syremolekyl binds till katalysatorytan, enligt Figur 163.



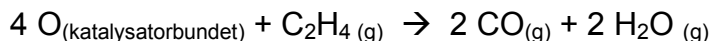
Figur 163 Syre binder sig till katalysatorns yta.

Därefter reagerar den ena syreatomen med en etenmolekyl och bildar etenoxid, medan det andra syret blir kvar på katalysatorytan (Figur 164).



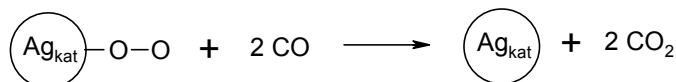
Figur 164 Eten reagerar med den ena syreatomen på katalysatorns yta.

Det syre som sitter kvar på ytan är för hårt bundet för att bilda någon etenoxid. Istället bildas kolmonoxid och vatten enligt Figur 165.



Figur 165 Katalysatorbundet syre reagerar med eten och bildar kolmonoxid och vatten.

Till sist oxideras de två kolmonoxidmolekylerna av syre och bildar koldioxid, enligt Figur 166.



Figur 166 Den kolmonoxid som bildas oxideras av det katalysatorbundna syret till koldioxid.

Därmed är katalysatorytan redo för nya reaktioner enligt ovan. Alla dessa reaktioner är, enligt modellen, nödvändiga -

även om de två sista reaktionerna inte är önskvärda eftersom de inte leder till etenoxidproduktion. Deras uppgift är istället att återställa katalysatorytan. En summaformel för hela reaktionen blir :



Om denna summaformel är korrekt blir det maximala teoretiska utbytet 80%. Eftersom man i verkligheten får högre utbyte än så tror man att två enkelbundna syreatomer möjligen kan rekombineras och bilda en syremolekyl på katalysatorytan. Då minskar koldioxidbildningen och därmed ökar utbytet.

Oönskade reaktioner

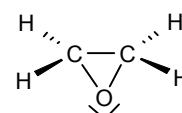
I etenoxidreaktorn sker även andra, oönskade reaktioner. Om kylningen av reaktorn blir dålig, pga lågt kylflöde eller för hög produktion, bildas mer kolmonoxid än annars. Av den anledningen övervakas hela tiden kolmonoxidhalten i de utgående gaserna. Om halten stiger minskar man syreintaget till reaktorn för att strypa reaktionerna och därigenom kunna sänka temperaturen i reaktorn. Därefter kan man tillföra mer syre igen.

Katalysatorns livslängd

När katalysatorn är ny i Akzos etenoxidreaktor, har man ett utbyte på 81-82%. Varefter tiden går sjunker utbytet, eftersom katalysatorns yta försämras. Hur långt man låter utbytet sjunka innan man byter katalysator beror på etenpriset. Om etenpriset är högt kan det löna sig att byta tidigt och tvärt om. Ofta byter man när utbytet ligger kring 75%.

Varför är etenoxid så reaktiv?

Etenoxidmolekylen har en elektronfördelning som gör den mycket reaktiv. Orsakerna är:



Figur 167
Strukturformel
för etenoxid

- **Geometrin.** I alla molekyler försöker elektronerna ständigt befinna sig så långt från varandra som möjligt. Av den orsaken är vinkeln mellan bindningarna i metan 109,5° (fyra bindningar i fyra riktningar), medan den är 120° i eten (en dubbelbindning, dvs totalt fyra bindningar i tre riktningar). I etenoxid är kolatomerna och syreatomen bundna till varandra med en vinkel på 60°! Det innebär att elektronerna i dessa bindningar kommer så tätt intill varandra att bindningarna gärna spricker upp.
- **Elektronegativiteten.** Bindningen kol-syre är polär och kolatomerna därför något positivt laddade. Kolatomen angrips då lätt av nukleofiler, t ex hydroxidjoner.

Ytkemi

- om svårigheten att blanda

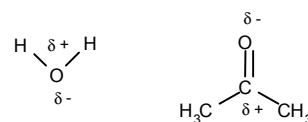
På Akzo Nobel i Stenungsund är man specialister på ytkemi. Deras produkter används t ex i tvätt- och rengöringsmedel, kosmetika, växtskyddsmedel och djurfoder eller inom industrin till flotation, asfalttillverkning, viskosframställning, mm. I många fall används tensider för att man ska kunna blanda ämnen som inte är naturligt blandbara.

Ämnens egenskaper avgör om de kan blandas

De flesta produkter du möter i din vardag är blandningar av olika ämnen, t ex mjölk, tandkräm, målarfärg, tvättmedel, bensin, saft, plaster, stål, mm. Ytkemi handlar om hur olika ämnen blandar sig med varandra, och hur man kan förändra ämnens egenskaper så att de blandar sig lättare med varandra.

Polariteten hos molekylerna är viktig när det gäller blandningar.

Polära ämnen består av molekyler där elektronerna är förskjutna i en viss riktning i molekylen, t ex vatten och aceton. Eftersom syreatomen har större elektronegativitet än väteatomerna kommer elektronerna oftare att befinna sig nära syret. Därför blir syreändan av vattenmolekylen negativt laddad (markerat δ^- i figuren), medan den andra änden blir positivt laddad (δ^+ i figuren). I aceton blir laddningsförskjutningen i molekylen inte lika stor, eftersom skillnaden i elektronegativitet mellan syre och kol inte är så stor som mellan syre och väte. Aceton är därför inte lika polärt som vatten.



Figur 168 Olika polära molekyler. Vatten (vänster) och aceton (höger)

I **opolära molekyler**, t ex kolvätekedjor, är elektronerna jämnt fördelade över molekylen. Man kan göra ena änden av en opolär molekyl polär genom att koppla på någon atomgrupp med stor elektronegativitet. Då får man en molekyl med en polär och en opolär del. Sådana molekyler kallas tensider.

Om man vill blanda två ämnen med varandra måste de vara ungefär lika polära. Därför kan man inte blanda bensin och vatten eller olja och vinäger - vätskorna separerar i två olika skikt. Med hjälp av tensider kan man dock göra stabila blandningar av annars "omöjliga" kombinationer.

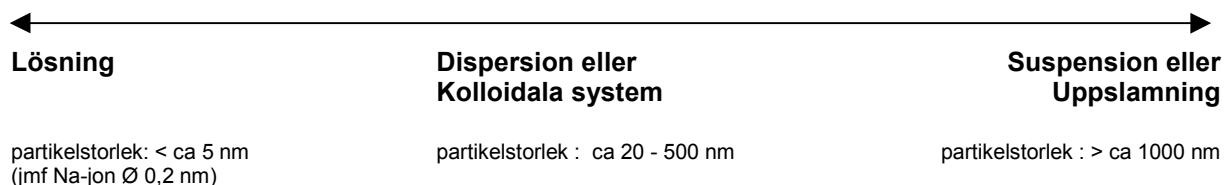
Blandningar av ämnen som löser sig i varandra

Om två (eller fler) ämnen har liknande polaritet kan de blandas med varandra till en **lösning**. En lösning är alltid en homogen blandning - dvs de blandade ämnena blandar sig på molekylnivå. Det finns både fasta, flytande och gasformiga lösningar.

Blandningar av ämnen som INTE löser sig i varandra

När en blandning av två ämnen inte bildar en lösning beror det antingen på polaritet eller på att minst ett av dem är svårlösligt. Sådana blandningar, suspensioner, bildar två olika faser och separerar förr eller senare. Exempel på detta är jord i vatten, där jorden sjunker till botten, eller bensin och vatten, där vätskorna skiktas sig.

Men det går att göra stabila blandningar av ämnen som inte löser sig i varandra. Som ett mellanting mellan lösningar och suspensioner finns *dispersioner* eller med ett annat uttryck *kolloidal system*. Figuren visar den glidande skalan mellan dessa ytterligheter.



Figur 169 Kolloidala system är ett mellanting mellan lösningar och suspensioner.

Man kan skapa en dispersion om det ena ämnet bildar tillräckligt små partiklar, droppar eller bubblor i det andra ämnet. Då undviker man att de slår ihop sig till större formationer (blandningen separerar). Ett exempel på detta är homogenisering av mjölk. Genom att slå sönder fett till mikroskopiska droppar får man inget gräddskikt överst i mjölkpaketet. Dessa mikroskopiska partiklar kallas kolloidala partiklar (eller ibland bara kolloider) och är mindre än cirka 500 nm. En blandning av två ämnen där det ena ämnet bildar kolloidala partiklar i det andra kallas för kolloidalt system.

Kolloidala system består av två faser där man skiljer mellan det ämne som bildar kolloid och det ämne som är dispergeringsmedlet. I din vardag hittar du många exempel på kolloidala system. Mjölk är fettdroppar i vatten, majonäs är vattendroppar i olja, vispgrädde är luftbubblor i mjölkfett, hudkräm är fettdroppar i vatten, osv. I Tabell 33 hittar du fler exempel på olika typer av kolloidala system - vad de heter och hur de är uppbyggda. Ofta använder man orden *kontinuerlig fas* för lösningsmedlet och *dispers fas* för ämnet som bildar kolloid. Ofta är det lätt att skilja mellan lösningar och kolloidala system. Lys med en ficklampa genom blandningen - om ljusstrålen syns innehåller den partiklar som är tillräckligt stora att sprida ljus - dvs kolloider. I en lösning är partiklarna så små att ljuset inte sprids.

Exempel	Dispers fas	Kontinuerlig fas	Namn
Dimma, moln, sprayfärg	flytande	gas	aerosol
Damm, luftburna bakterier	fast	gas	aerosol
Vispgrädde, badskum	gas	flytande	skum
Mjölk, majonäs, hudkräm, färg (kallas även latexfärg)	flytande	flytande	emulsion
Lerpartiklar i vatten, fällningar som inte sjunker	fast	flytande	sol
Kork, skumgummi, frigolit, marshmallows	gas	fast	fast skum
Smör, ost	flytande	fast	fast emulsion
Ogenomskinligt glas	fast	fast	fast sol

Tabell 33 Olika typer av kolloidala system.

Emulgeringsmedel - för ökad stabilitet

Den viktigaste egenskapen för kolloidala system är stabiliteten. Det är den kemiska strukturen på kolloidernas yta som kan hindra dem från att klumpas ihop. Den viktigaste faktorn är elektrostatiska krafter. Om partiklarnas yta är laddad kommer de att repellera varandra. Så fungerar t ex vattenbaserade färger, där bindemedlet bildar

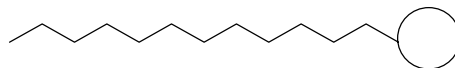
kolloider i vattnet. För att stabilisera denna emulsion tillsätter man emulgeringsmedel. Emulgeringsmedlet kan ha en positivt eller negativt laddad ände, som ger de mikroskopiska dropparna en laddning på ytan. Läs mer om emulgeringsmedel i fördjupningsdelen *Tensider - ämnen som gör det möjligt att blanda*.

Tensider

- ämnen som gör det möjligt att blanda

Tensider har använts i många tusen år. Fram till 1930-talet var alla tvättmedel tvål eller såpa, dvs natrium- respektive kaliumsalter av fettsyror. Sedan kom syntetiska produkter med olja som råvara som hade bättre vätnings- och rengörings-egenskaper. Tvättmedelsindustrin blev därmed en del av den petrokemiska industrin. Idag utgör syntetiska tensider ungefär 80 procent av tensidproduktionen.

Tensider är ytaktiva ämnen. De samlas på gränssytor mellan olika faser och förändrar ytans egenskaper⁶¹. Tensidmolekyler har en vattenlöslig och en fettlös del. Den fettlösliga delen är ofta en opolär kolvätekedja med mellan åtta och tjugo kolatomer. Den vattenlösliga delen är polär och kan vara negativt laddad (anjonisk), positivt laddad (katjonisk) eller oladdad (nonjonisk). Tensider namnges efter den polära gruppens laddning i vattenlösning.



Figur 170 Schematisk bild av en tensid. Den fettlösliga "svansen" är ofta 8 - 20 kolatomer lång. Det vattenlösliga "huvudet" kan vara uppbyggd på många olika sätt.

Tensider används i många olika sammanhang där man vill påverka ytkemiska egenskaper. Ofta behöver man en blandning av olika typer av tensider för att blandningen ska få de egenskaper man söker⁶². Några exempel på hur tensider används finns i följande tabell:

Tvättmedelsindustri	Flytande och pulverformiga tvätt- och rengöringsmedel, schampo mm
Kemisk-teknisk industri	Industrirengöringsmedel, avfettningsmedel, emulgatorer för växtskyddsmedel, korrosionsskyddsmedel
Textilindustri	Mjukgörare, antistatmedel, tillsatsmedel vid fibertillverkning (t ex för att fibrerna ska glida bättre genom maskinerna)
Byggnadsindustri	Vidhäftningsmedel för asfalt, skummedel vid skumisolering
Gruvindustri	Flotationshjälpmedel. Det är bara vissa mineral i den krossade malmen som är värdefulla. Man konstruerar en tensid som i ena änden binder sig till det värdefulla mineralet och i andra änden är fettlös. Om man bubblar luft genom en vattentank med malmkross i botten, kommer tensidernas fettlösliga delar att söka sig till luftbubblorna som då lyfter det värdefulla mineralet till vattenytan, där det kan skummas av. På så sätt kan man anrika det värdefulla mineralet. Tekniken kallas flotation.
Färg- och lackindustri	Vätning och dispergering av pigment och bindemedel
Livsmedelsindustri	Emulgatorer (majonnäs, såser, glass, mm)
Pappersindustri	För att öka uppsugningsförmågan hos mjukt papper, för att ta bort fettlösliga ämnen vid papperstillverkning.

Tabell 34 Exempel på användning av tensider

⁶¹ Se fördjupningsdelen *Ytkemi - om svårigheten att blanda*.

⁶² Se introduktionsartikeln *Konsten att göra rengöringsmedel*.

Tensider och miljön

Tensiders påverkan på miljön handlar främst om deras biologiska nedbrytbarhet och deras inverkan på vattenlevande djur och växter. Både nedbrytbarheten och skadligheten beror i sin tur på hur molekylerna är uppbyggda och på vilka produkter som bildas vid nedbrytningen. Tensider som bryts ner lätt innehåller ofta esterbindningar. Men tensiden får inte brytas ner så lätt att den faller sönder redan innan den används. Detta regleras ofta med hjälp av pH. Om tensiden är stabil i basisk miljö, förpackas den med någon bas, men när den kommer ut i avloppet, där det är neutralt, kan tensiden lätt brytas ner.

Eftersom tensider sänker vattnets ytspänning leder det till att växter får svårt att suga upp vatten i sina kapillärer. Hos tex fiskar försämrar tensiderna gälarnas funktion, genom att vända de opolära ändarna in i gälen, och de polära ändarna ut mot vattnet.

Generellt kan man säga att ogrenade kolkedjor bryts ner lättare än grenade kedjor. Likaså är det lättare att bryta ner en kort kolkedja än en lång. Katjontensider och tensider som innehåller aromatgrupper är svåra att bryta ner eftersom de är giftiga för bakterier. Katjontensider är dessutom giftiga för andra organismer, inklusive människan.

Anjoniska tensider

Förr tillverkade man tensider genom att koka djurfett tillsammans med pottaska. Då fick man tvål eller såpa, som kemiskt sett är natrium- respektive kaliumsalter av fettsyror. Idag används många olika typer av fetter som kokas med natrium- eller kaliumhydroxid. Dessa typer av tensider bildar dock svårslösliga salter med kalcium- och magnesiumjoner i hårt vatten - kalktvål.

En av de första syntetiska tensiderna var grenad alkylbensensulfonat. Den var inte biologiskt nedbrytbar (pga sin grenade kolkedja) vilket skapade löddrande avloppsvatten med fiskdöd som följd. Tensiden förbjöds och man ersatte den grenade kolkedjan med en rak, som är lättare att bryta ner. Alkylbensensulfonat är idag den allra vanligaste tensiden i tvättmedel. Den är dock omstridd pga att den innehåller en bensenring.

Moderna och miljövänliga tensider består av raka kolkedjor från fettalkoholer med sulfatgrupper och/eller eterbindningar som polära grupper. Exempel på sådana är fettalkoholsulfater, som finns i många fönstersputsmedel och fettalkoholetersulfater, som finns i många handdiskmedel (tex YES) och hårschampon. Dessa tensider bildar inga fällningar med kalcium- och magnesiumjoner.

Opolär	Polär
	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \quad \text{Na}^+ / \text{K}^+$
Fettsyratvål	
	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+$
Alkylbensensulfonat	
	$\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+ / \text{NH}_4^+$
Fettalkoholsulfat	
	$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+ / \text{NH}_4^+$
Fettalkoholetersulfat	

Tabell 5 Anjoniska tensider, R=12-18 kolatomer.

Källa: Praktisk tensidkemi, se ref.lista

Nonjoniska tensider

En av de första och mest använda nonjoniska tensiderna är alkylfenolpolyglykoletrar. De har mycket goda tvättegenskaper och användes mycket till fordonstvätt, tills man upptäckte att de var biologiskt svårnedbrytbara.

Idag tillverkas nonjoniska tensider hos Akzo Nobel i Stenungsund genom att man låter fettalkoholer och fettsyror reagera med etenoxid och bilda polyglykoletrar utan aromater. Polyglykoleterkedjorna har, pga av många syreatomer, förmågan att bilda vätebindningar med vattenmolekyler. Det behövs minst 5 - 10 etenoxidmolekyler i kedjan för att den ska bli tillräckligt polär att användas som tensid. Ju längre polyeterkedjan är desto mer polär blir tensiden.

Nonjontensiderna löddrar mycket mindre än anjontensider och bildar inga svårslösliga salter med kalcium- och magnesiumjoner. Därför används de i lågskummande tvättmedel, som emulgatorer och i industriella rengöringsmedel.

Utmärkande för nonjoniska tensider är att de faller ut vid höjd temperatur. Då bryts vätebindningar mellan polyglykoleterkedjan och vattnet och lösningen blir grumlig. Grumlingspunkten beror på kedjans längd och är högre ju längre polyeterkedjan är. Denna egenskap är ovanlig - de flesta ämnen löser sig bättre vid högre temperatur.

Nyligen har man börjat tillverka en ny sorts nonjoniska tensider på Akzo Nobel. De är uppbyggda av fettalkoholer och olika sockermolekyler och kallas alkylglykosider. Fördelen är att de är mycket lätt nedbrytbara.

Katjoniska tensider

Katjoniska tensider har speciella användningsområden. I katjontensider är den polära änden positivt laddad och dras därför till negativt laddade ytor. Katjontensider bildar svårslösliga salter med anjontensider - därför är det svårt att blanda anjon- och katjontensider i samma produkter.

Katjontensider används i hårbalsam, eftersom de positivt laddade ändarna dras till proteiner i hårstråna. Tensiderna sitter kvar i håret och minskar hårets tendens till statisk uppladdning. Andra användningsområden är sköljmedel för tyg och rengöringsmedel för plast.

Ett exempel på en katjontensid är dialkyl-dimetyl-ammoniumklorid som är en vanlig tensid i hårbalsam

Opolär	Polär
	Alkylfenolpolyglykoleter
	Fettalkoholpolyglykoleter
	Fettsyrapolyglykoleter
	Alkylglykosid

Tabell 6 Nonjoniska tensider, $n=5-10$, $R=12-18$ kolatomer

Källa: Praktisk tensidkemi, se ref.lista

Opolär	Polär
	Dialkyl-dimetyl-ammoniumklorid
	Di-förestad, kvartinerad DEA
	Tertiär aminoxid

Tabell 7 Katjoniska tensider, $R=12-18$ kolatomer

Källa: Praktisk tensidkemi, se ref.lista

och sköljmedel i USA. Ett annat exempel är diförestad och kvartinerad DEA⁶³. Denna tensid är mycket vanlig i sköljmedel. Tertiär aminoxid kan användas i handdiskmedel för att öka skumförmågan.

Amfolytiska tensider

En fjärde grupp tensider är amfolyter, dvs tensider som kan vara olika elektriskt laddade, beroende på pH. Den positiva laddningen kommer ofta från en kväveatom, medan karboxyl- eller sulfonatgrupper bidrar med negativ laddning. Vid låga pH uppträder de som katjontensider och vid höga pH som anjontensider.

Opolär	Polär
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Alkybetainer

Tabell 8 Amfolyt tensid

Källa: Praktisk tensidkemi, se ref.lista

De flesta amfolytiska tensider är lätt nedbrytbara och inte skadliga för växter och djur. De har en mild rengöringsverkan och används därför ofta i barnschampon och varje-dag-schampon. På Akzo Nobel tillverkas bl a alkybetainer som används i t ex handdiskmedel.

Hur tensider fungerar

De flesta kemiböcker beskriver hur tensidmolekyler verkar och hur de bildar miceller som håller fett svävande i vattenlösningen. Se även referenslistan under rubriken *Ytkemi*.

Frågor om Tensider - ämnen som gör det möjligt att blanda

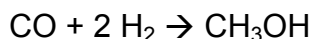
Fördjupning om Akzo

75. Sammanfatta de kemiska egenskaperna hos miljövänliga tensider.
76. Beskriv skillnaden mellan anjon-, nonjon-, katjon- och amfolytiska tensider.
77. Den amfolytiska tensiden i exemplet (alkylbetain) kan vara oladdad eller positivt laddad, beroende på pH i vattenlösningen. Skriv strukturformel för de två olika tillstånden och ange hur den ser ut i sur, neutral och basisk lösning.
78. Skriv en kort tidningsnotis som förklarar varför gruvindustrin är intresserad av specialdesignade tensider från Akzo.

⁶³ DEA tillverkas i etanolaminfabriken på Akzo Nobel. DEA kan sedan förestas med t ex stearinsyra. Exempel på kvartinerad finns i avsnittet om specialreaktorn i specialtensidfabriken på Akzo Nobel.

Att tillverka syntesgas - råvara för oxosyntesen

Ordet syntesgas kommer av att gasen används för syntes. Syntesgas består av en blandning av kolmonoxid och vätgas, där det inbördes mängdförhållandet beror på vilka reaktioner gasen ska användas till. Om man t ex vill tillverka metanol enligt reaktionsformeln



behövs det dubbelt så mycket vätgas som kolmonoxid. Hos Neste Oxo använder man syntesgasen till reaktionen

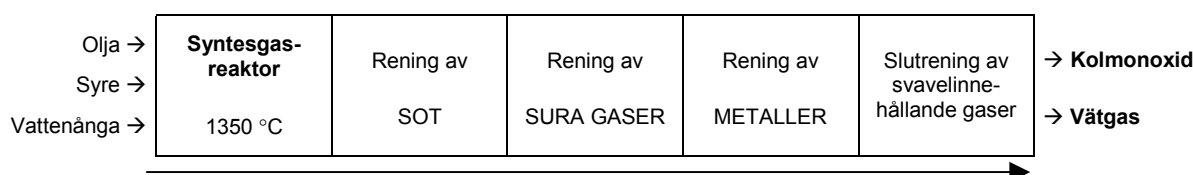


och därför eftersträvar man en blandning av lika mycket kolmonoxid som vätgas.

Man tillverkar syntesgas genom att förbränna olja med syreunderskott. Då bildas framför allt kolmonoxid och vätgas. För att reglera förhållandet mellan kolmonoxid och vätgas tillförs vatten. Om man tillför mer vatten får man en högre andel vätgas, samtidigt som kolmonoxidhalten minskar, enligt;



I syntesgasreaktorn bildas flera andra biprodukter förutom koldioxid. Den största delen av syntesgasanläggningen är därför till för att rena gaserna. Processen kan sammanfattas i följande figur:



Här följer en fördjupad beskrivning av dessa olika reningssteg.

Syntesgasreaktorn

Syntesgasreaktorn matas med olja (ofta eldningsolja), syre och vattenånga. Reaktorn är invändigt klädd med eldfast tegel där blandningen hettas upp till 1350 °C. Reaktionerna i en syntesgasreaktor påminner lite om vad som sker i krackern hos Borealis. Men det finns även viktiga skillnader, vilket framgår av Tabell 36.

Gasblandningen som kommer ut ur syntesgasreaktorn är en blandning av olika ämnen, vilket framgår av Tabell 35. Följande text beskriver hur syntesgasen renas från dessa föroreningar.

Ämne	mol%
Kolmonoxid	46
Vätgas	47
Koldioxid	3,5
Sot & metallfören.	2
H ₂ S & COS	1
Övrigt, t ex metan	0,5

Tabell 35 Innehåll i gasflödet från syntesgasreaktorn.

Källa: Neste Oxo

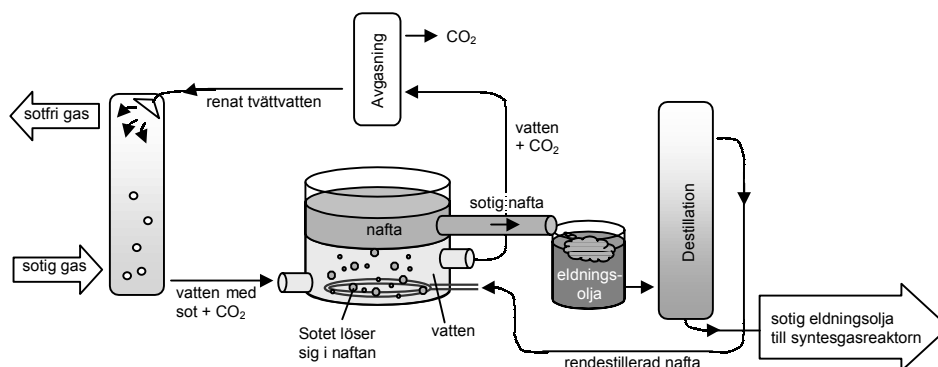
<i>Likheter</i> \ <i>Skillnader</i>	<i>Kracker</i>	<i>Syntesgasreaktor</i>
Långa kolkedjor blir korta	Det bildas omättade kolväten, t ex eten och propen. Metan och vätgas <i>renas bort</i> och används som bränsle för ugnarna.	Det bildas oxiderade produkter, CO och CO ₂ , samt vätgas som <i>finns kvar</i> i gasblandningen.
Man använder liknande råvaror	Vid krackning används ofta bensin eller mer lättflyktiga fraktioner. Syre får inte förekomma i en kracker.	Vid syntesgastillverkning använder man ofta tyngre fraktioner. Dessutom tillförs syrgas som kan bilda CO.
Man tillför vatten i reaktorn	Vattnets uppgift är att späda ut produkterna så att etenet inte polymeriseras.	Vattnets uppgift är att reglera balansen mellan H ₂ och CO. Ju mer vatten desto mer vätgas.
Man kyller snabbt ner gaserna efter reaktionen	I båda fallen gör man en snabbkylning av gaserna så att de inte ska börja reagera med varandra och bilda oönskade produkter.	

Tabell 36 Jämförelse mellan krackning och syntesgasframställning.

Sottvätten

Gaserna från syntesgasreaktorn tvättas i tre steg med vatten. Gaserna leds in i botten av ett torn, medan vattnet sprutas in uppifrån. På så sätt kommer det renaste vattnet att möta de mest sotfria gaserna och tvärt om, enligt motströmsprincipen⁶⁴.

I sottvätten överförs sotpartiklar i gaserna till vattnet. Trots att dessa sotpartiklar, som mest består av rent kol, bara utgör ca 2% av produkterna kan de inte bara läggas på hög. Med en produktion på ca 30 ton syntesgas per timme blir det 600 kg kol varje timme! Sotet i tvättvattnet kan dock bilda mer kolmonoxid om det överförs till den olja som matas in i syntesgasreaktorn.



Figur 171 Rening av sot ur syntesgaserna

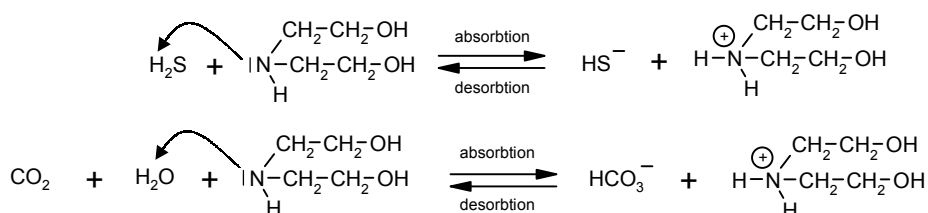
Det sotiga vattnet passerar en tank där nafta pumpas in och sprids genom ett hålförsett rör i botten av tanken. Naftadropparna, som inte är lösliga i vatten, har lägre densitet än vattnet och bubblar därför upp till ett naftaskikt ovanför vattnet. På vägen renas vattnet från sot, eftersom sotet hellre löser sig i naftan än i vattnet. Den sothaltiga naftan blandas därefter med eldningsolja. Innan oljan matas in i syntesgasreaktorn destilleras naftan bort och återanvänds i sotvattentvätten.

⁶⁴ Läs mer om motströmsprincipen i fördjupningsdelen *Enhetsprocesser*.

Det sotfria tvättvattnet behandlas också för att kunna recirkuleras. Bl a tar man bort koldioxid. I tvättornet är gastrycket högt, vilket gör att mycket koldioxid löser sig i vattnet. Efter tvättornet får vattnet passera en avgasare, med lågt tryck, där koldioxiden bubblar bort ur vattnet innan det återanvänds i tvättornet.

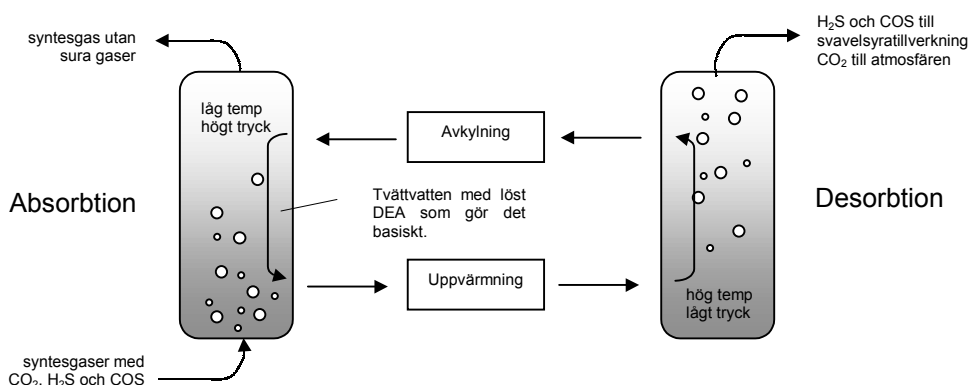
Rening av sura gaser

Därefter tvättas de sura gaserna koldioxid (CO₂), vätesulfid (H₂S) och karbonylsulfid (COS) bort. Vid reningen är framför allt tre faktorer viktiga - pH, temperatur och tryck. Genom att göra tvättlösningen basisk kan en större mängd sura gaser lösas i vattnet. Högt tryck och låg temperatur gör också att gaserna löser sig bättre. Aminer är basiska och därför lämpliga som absorptionsmedel för sura gaser. Hos Neste Oxo tillsätter man dietanolamin (DEA)⁶⁵ i tvättvattnet. De jämviktsreaktioner som sker är:



Figur 172 Jämvikten då dietanolamin (DEA) reagerar med vätesulfid (överst) och koldioxid (underst).

Den förorenade syntesgasen bubblas genom den kalla, basiska lösningen i en tank med högt tryck. Absorptionen ökas genom att tillämpa motströmsprincipen - gaserna leds in underifrån och lösningen uppifrån. DEA-lösningen leds ut ur tanken, värms upp och pumpas vidare till en annan tank, med lågt tryck, där gaserna frigörs och leds ut. Svavelinnehållande gaser omvandlas till elementärt svavel⁶⁶, medan koldioxiden (små mängder) släpps ut i atmosfären. DEA-lösningen kyls därefter och recirkuleras.



Figur 173 Rening av sura gaser (CO₂, H₂S och COS) ur syntesgaserna

Rening av metaller

All olja innehåller små mängder metallföreningar. I syntesgasreaktorn bildas gasformiga metallföreningar, t ex nickelkarbonyl (Ni(CO)₄) och järnkarbonyl (Fe(CO)₄).

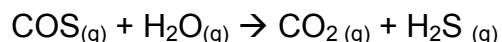
⁶⁵ DEA tillverkas i etanolaminfabriken hos Akzo Nobel.

⁶⁶ Se fördjupningsdelen *Avsvavling*.

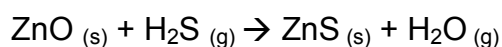
Gaserna får därför passera en bädd av aktivt kol, där metallkarbonylerna absorberas. Genom att tillföra *små mängder* syre kan man omvandla metallkarbonylföreningarna till fasta metalloxider och koldioxid. Man får absolut inte tillsätta för mycket syre - då bildas koldioxid och vatten av den dyrbara syntesgasen! Kolfiltret byts med jämna mellanrum.

Slutrening

Slutligen renas de sista svavelinnehållande gaserna bort. För att omvandla karbonylsulfider till divätesulfider leds gaserna förbi en katalysator där karbonylsulfid reagerar med vatten, enligt:



När gaserna sedan passerar en bädd av fast zinkoxid reagerar divätesulfid med zinkoxiden, enligt:



Zinksulfiden kan användas för zinktillverkning.

Gaserna från syntesgasreaktorn innehåller nu i stort sett kolmonoxid och vätgas. Det återstår små mängder koldioxid (som bildades då karbonylsulfiden reagerade med vattnet) samt lite metan. Halterna av föroreningar övervakas noggrant så att de inte överstiger vissa värden.

Frågor om syntesgastillverkning

Fördjupning om Neste

90. Den exoterma reaktionen, då kolmonoxid reagerar med vatten har en jämviktskonstant på ca 1 vid 1000°C. Hur påverkas jämvikten av
 - a) ökat tryck?
 - b) ökad temperatur?
91. Vid rening av gaserna från syntesgasreaktorn utnyttjas flera olika kemiska principer. Sammanfatta med egna ord principen bakom
 - a) sottvätten och hur man återför sotet till processen,
 - b) reningen av sura gaser och vad man gör med dessa gaser.

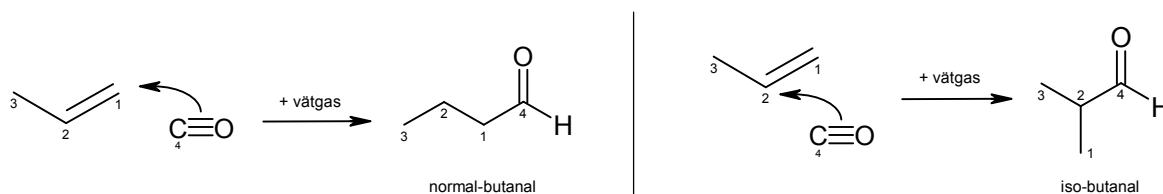
Oxosyntes

- att förlänga med en kolatom

Oxosyntes kallas de reaktioner mellan omättade kolväten, kolmonoxid och vätgas som ger aldehyder. Reaktionen innebär att kolkedjan blir en kolatom längre.

Reaktionsprincipen upptäcktes 1938 av O. Roelen vid tyska Ruhrchemie. Han använde en kobolt-thorium-katalysator, högt tryck och hög temperatur när han lyckades framställa propanal ur eten, kolmonoxid och vätgas. Snart utvecklades metoden för industriell framställning av alkoholer med en kedjelängd på upp till fjorton kolatomer.

Oxosyntes kan genomföras med både grenade och ogrenade omättade kolväten. Man får alltid - utom när man använder eten som råvara - blandningar av isomera aldehyder, t ex n-butanal och iso-butanal. Det beror på att kolmonoxiden kan reagera med antingen den ena *eller* den andra kolatomen som ingår i dubbelbindningen. Figur 174 visar hur butanal-isomererna uppkommer.



Figur 174 Olika produkter vid oxosyntes av propen. Den vänstra reaktionen är den dominerande. Pilarna visar vilket kol som reagerar med kolmonoxiden men visar inte reaktionsmekanismer. Siffrorna i figuren är till hjälp för att se var den fjärde kolatomen hamnar i produkten.

Oxosyntesreaktorn

Vid oxosyntesen reagerar tre gaser med varandra och bildar en större molekyl med hjälp av ett rodiumkomplex som katalysator. Katalysatorn är löst i den butanal som bildas. I botten av reaktorn pumpas syntesgasen in genom ett ringformat rör med många hål (se Figur 175). Flytande propen, från Borealis kracker, matas in och förångas genast i den varma reaktionslösningen. Med hjälp av en turbinliknande omrörare skapas den intensiva kontakten mellan syntesgasen, det omättade kolvätaet och katalysatorn som behövs för reaktionen.

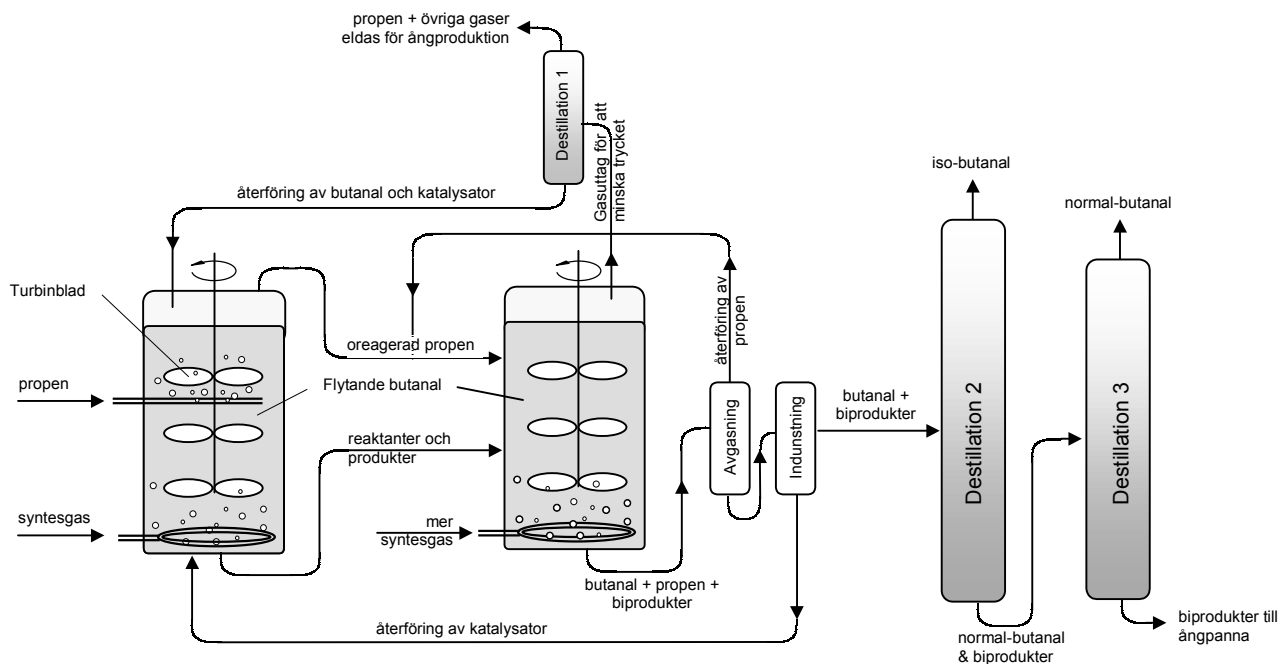
När eten används som råvara bildas propanal⁶⁷. Med propan bildas n-butanal och iso-butanal. Ca 90% av reaktionerna vid butanaltillverkning leder till normal-butanal eftersom den yttersta kolatomen är mest lättillgänglig, samt att katalysatorn gynnar denna reaktion.

Den råvara som är mest avgörande för reaktionshastigheten, och som dessutom är dyrast, är propen. Ju högre koncentration propen, desto snabbare går reaktionen. Genom att låta reaktionerna ske i två reaktorer efter varandra ger man molekylerna en "andra chans" att reagera, och därmed ökar utbytet. Reaktionerna är exoterma

⁶⁷ Se Oxosyntes hos Neste Oxo - Anläggningen.

och därför behöver reaktorerna kylas. Värmen används senare till att värma upp t ex destillationskolonnerna.

I den andra reaktorn tillsätter man mer syntesgas, som är den billigare råvaran. Syntesgasen och propengasen innehåller små mängder föroreningar (t ex propan, metan, koldioxid och kvävgas), som gör att trycket i reaktorerna hela tiden stiger, eftersom de inte förbrukas. Därför måste man ta bort gas från toppen av den andra reaktorn. Med denna gas följer små mängder butanal och katalysator, som först destilleras från gaserna (destillation 1) och återförs. Gaserna eldas i ångpannorna.



Figur 175 Schematisk bild över tillverkningen av butanal, genom oxosyntes.

Separation av produkterna

Reaktionsblandningen från den andra reaktorn behandlas sedan för återvinning av propen och katalysator. I en avgasare sänker man trycket så att lösta gaser frigörs ur vätskan. Dessa gaser består till stor del av propen, som leds tillbaka till reaktorerna. För att återvinna katalysatorn indunstar man reaktionslösningen, så att butanal och biprodukter förångas. Katalysatorn tas ut i botten av indunstaren.

Efter indunstningen innehåller lösningen en blandning av normal-butanal, iso-butanal och div. biprodukter. Biprodukter bildas t ex genom att två butanalmolekyler bildar en aldol med åtta kolatomer (samma reaktion som sker i oktanolanläggningen). Dessutom sker andra reaktioner som ger molekyler med tolv eller sexton kolatomer. Eftersom biprodukterna har längre kolkedjor och därmed högre kokpunkter är det lätt att skilja butanalen från biprodukterna. Däremot ligger kokpunkterna för normal- och iso-butanal mycket nära varandra. Neste Oxos två största destillationstorn används för denna separation.

Iso-butanal tas ut i toppen av destillationstorn 2, medan normal-butanal och tyngre föreningar leds vidare till nästa kolonn. Från destillation 3 får man normal-butanal i toppen medan biprodukterna som tas ut i botten eldas i ångpannorna.

Frågor om oxosyntesen**Fördjupning om Neste**

92. I texten nämns att det bildas biprodukter som är 8, 12 och 16 kol långa. Hur kommer det sig att de är multipler av fyra? Vilka biprodukter kan man vänta sig när man tillverkar propanal?

Aldolkondensation

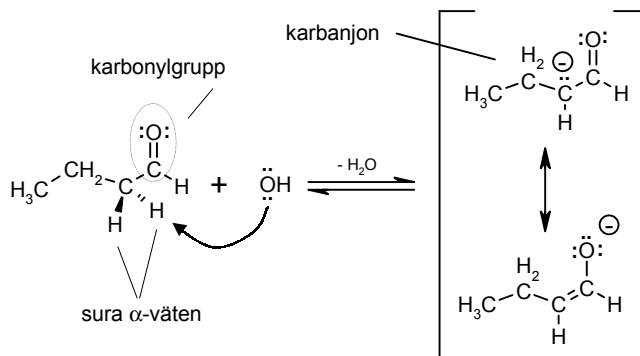
- att koppla ihop två aldehyder

Något förenklat kan man sammanfatta Neste Oxo's produktion i tre steg. Först tillverkas syntesgas (kolmonoxid och vätgas), därefter låter man dessa gaser reagera med propen (eller ibland eten) och bilda aldehyder. Den tredje viktiga reaktionen som sker hos Neste Oxo är aldolkondensation, där två butanalmolekyler bildar en molekyl med åtta kolatomer.

Reaktionsmekanismer

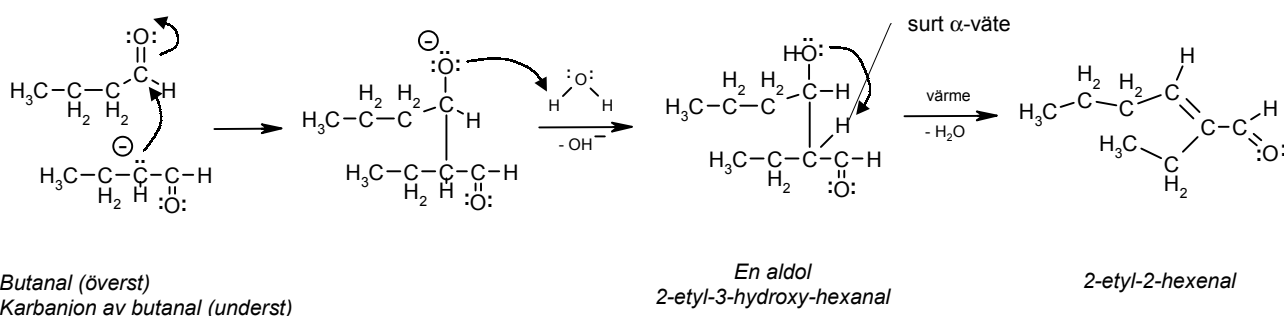
Aldolkondensation kallas de reaktioner där antingen aldehyder eller ketoner reagerar med varandra och bildar en molekyl som innehåller en **aldehyd**-grupp och en **alkohol**-grupp. Vid reaktionen frigörs en vattenmolekyl.

I det första steget i reaktionen bildas en karbanjon. Syrets elektronegativitet i karbonylgruppen, gör att elektronerna förskjuts något mot syret. Detta gör i sin tur att väten på kolatomen i karbonylgruppen binds svagare och därmed avspjälkas lättare. Eftersom avspjälkade vätejoner sänker pH, kallas dessa väten för sura α -väten. Jämvikten i Figur 176 förskjuts till höger i basisk lösning.



Figur 176 Butanal bildar en karbanjon i basisk lösning. Karbanjonen stabiliseras genom resonansstrukturen i figuren.

En karbanjon kan lätt reagera med en butanalmolekyl och bilda en aldol (aldolkondensation). Reaktionsmekanismerna visas i de två första reaktionsstegen i Figur 177.

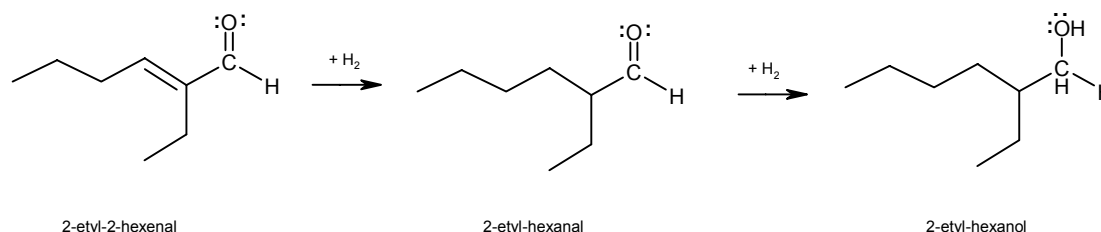


Figur 177 Reaktionsmekanismer vid aldolkondensation.

Det fria elektronparet i en karbanjon attackerar karbonylkolet i en butanal. Vid attacken bildas en molekyl där karbonylsyret är negativt laddat, eftersom elektronparet i dubbelbindningen skjuts över på syreatomen. Det negativt laddade syret attackerar därefter en vattenmolekyl, bildar en alkoholgrupp och frigör samtidigt en hydroxidjon. Lagg märke till att den hydroxidjon som bildade vatten i Figur 176

återfås i den andra reaktionen i Figur 177, dvs det har hittills inte skett någon nettoförbrukning av hydroxidjoner eller bildats något nytt vatten.

Den aldol som bildas avspjälkar vatten vid uppvärmning, genom reaktion mellan OH-gruppen och ett surt α -väte. Kvar blir en omättad aldehyd. I Neste Oxos anläggningar låter man 2-etyl-2-hexenal reagera med vätgas. Beroende på hur långt man driver hydreringsreaktionerna, kan man få antingen en mättad aldehyd eller en alkohol, enligt:



Figur 178 Hydrering i två steg av 2-etyl-2-hexenal till 2-etyl-hexenal och sist reduktion till 2-etyl-hexanol.

Aldehyden används för tillverkning av 2-etyl-hexansyra i syraanläggningen, medan alkoholen används för tillverkning av mjukmedel i mjukgöraranläggningen.

Oktanolanläggningen

I Figur 179 kan du följa flödet genom oktanolanläggningen. Man kan dela in anläggningen i fyra delar; aldolkondensation (1), separation av vatten från reaktionsprodukterna (2), hydrering till alkohol (3) och destillation och försiktig hydrering (4). Dessa delar markeras med fyra pilar i flödesschemat.

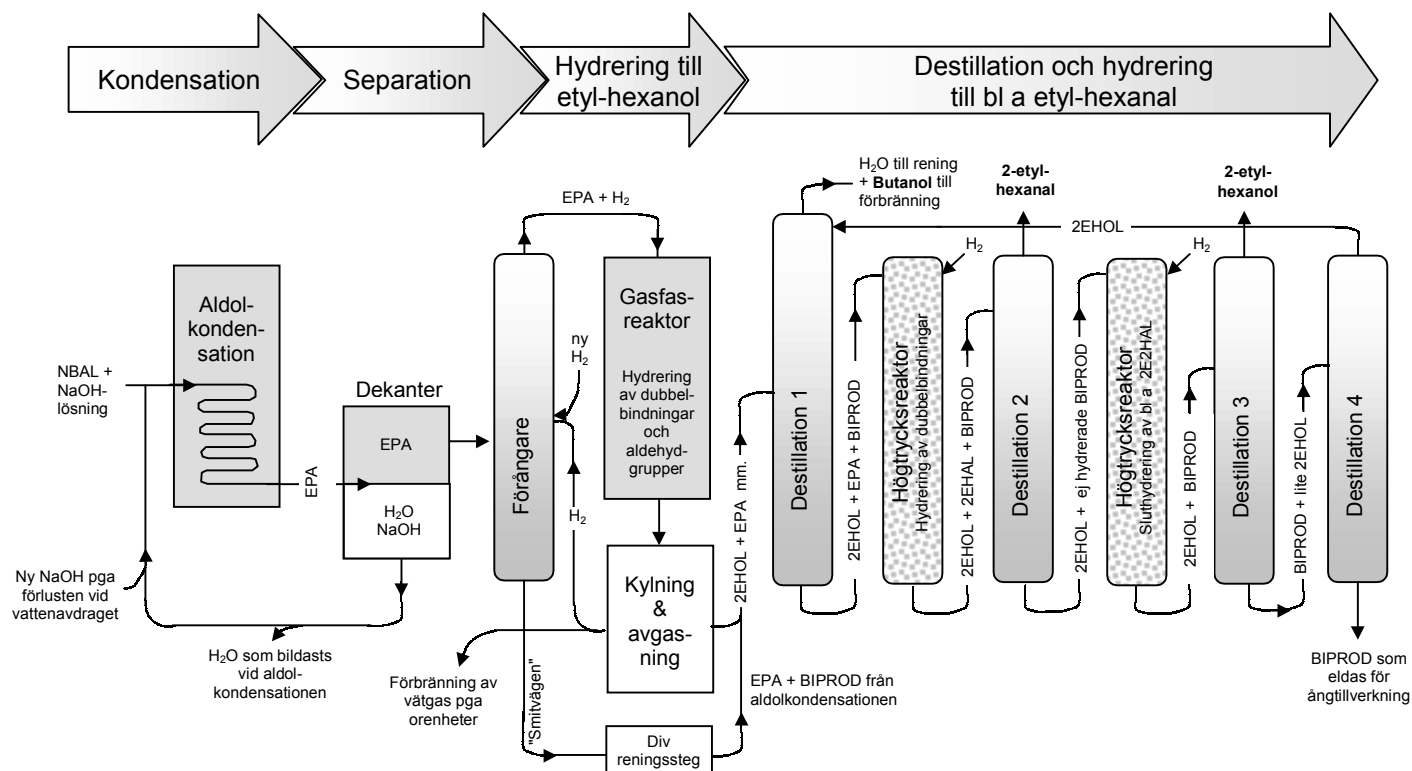
Aldolkondensationsreaktorn

Råvaran till oktanolanläggningen är normal-butanal. Den blandas med en svag natriumhydroxidlösning, där hydroxidjonerna fungerar som katalysator (se Figur 176). Blandningen passerar genom långa rör i en reaktor, där reaktionerna startar omedelbart och avger värme, vilket kyls bort med vatten utanför rören. Vid reaktionen bildas först en aldol (2-etyl-3-hydroxy-hexenal). I nästa steg avspjälkas en vattenmolekyl, så att det bildas en omättad aldehyd (se tredje reaktionssteget i Figur 177). 2-etyl-2-hexenal är inte lösligt i vatten, vilket gör det lätt att separera produkterna från det vatten som hela tiden bildas.

De butanalmolekyler som inte reagerat följer med produkterna ut. De kommer senare ut som butanol i destillation 1.

Separation

Efter reaktorn leds blandningen till en dekanter - ett kärl där vätskan ges tid att separera. 2-etyl-2-hexenal är lättare än vatten och lägger sig i ett skikt ovanpå detta. Från toppen av dekantern leds 2-etyl-2-hexenal vidare till en förångare. Det basiska vattnet leds tillbaka till reaktorn. Eftersom det bildas vatten vid aldolkondensationen måste motsvarande vattenmängd tas bort ur systemet. Dessutom tillförs ny natriumhydroxid för att ersätta förlusterna vid vattenavdraget.



Figur 179 Flödesschema för oktanolanläggningen. För att spara utrymme används förkortningar för de ämnen som bildas. Förkortningarna framgår av Tabell 37.

Molekyl	Förkortning	Strukturformel	Molekyl	Förkortning
normal-butanal	NBAL	<chem>CCCC=O</chem>	natriumhydroxid	NaOH
2-etyl-2-hexenal (Etyl-Propyl-Akrolein)	EPA	<chem>CCCCC(=O)C=CC</chem>	vatten	H ₂ O
2-etyl-hexanal	2EHAL	<chem>CCCCC(=O)CC</chem>	vätgas	H ₂
2-etyl-hexanol	2EHOL	<chem>CCCCC(O)CC</chem>	Biprodukter (mest 12 och 16 kol långa molkyler)	BIPROD

Tabell 37 Förkortningar i flödesschemat

Hydrering till etyl-hexanol i gasfasreaktorn

2-etyl-2-hexenal innehåller både en dubbelbindning och en aldehydgrupp. Båda dessa hydreras i gasfasreaktorn med vätgas i överskott. Gaserna värms med hjälp av värme från andra delar av anläggningen via en värmeväxlare. Gasfasreaktorn består av långa rör fyllda med kopparkatalysator, där reaktionerna sker på kopparytan och avger reaktionsvärme till kylvattnet utanför rören.

Ut ur reaktorn kommer mestadels vätgas och 2-etyl-hexanol, men även oreagerad 2-etyl-2-hexenal, 2-etyl-hexenal samt några andra biprodukter. I reaktorn har även den normal-butanal som inte reagerade vid aldolkondensationen hydrerats till butanol. Blandningen kyles och leds därefter till en avgasare, där man sänker trycket så att vätgasen lämnar vätskan.

Vätgasen som avskiljs förs tillbaka till förångaren, och ny vätgas tillförs i samma mängd som den förbrukas. Eftersom vätgasen innehåller små mängder kolmonoxid som inte reagerar i reaktorn, måste man hela tiden ta bort lite vätgas som bränns i en fackla. På det sättet undviker man att kolmonoxidhalten ökar i vätgassystemet.

Smitväg för aldehydproduktion

För att tillverka en mättad aldehyd av 2-etyl-2-hexenal behöver man **en** vätemolekyl. Om ytterligare en vätemolekyl reagerar får man istället en alkohol. I gasfasreaktorn hydreras både dubbelbindningen och aldehydgruppen. Därför har man hos Neste Oxo konstruerat en "smitväg" förbi gasfashydreringen så att man kan tillverka valfri mängd 2-etyl-hexanal.

I botten av förångaren tar man ut flytande 2-etyl-2-hexenal som innehåller diverse biprodukter. Efter ett antal reningssteg leds 2-etyl-2-hexenal till destillationskolonn 1 och följer sedan med produktströmmen. På detta sätt leds råvaran till aldehydproduktionen förbi gasfasreaktorn, och hydreras istället med mildare metoder i högtrycksreaktorn. "Smitvägen" återkommer i beskrivningen nedan.

Destillation, hydrering och sluthydrering

Efter hydreringen i gasfasreaktorn och den efterföljande avgasningen innehåller lösningen mest 2-etyl-hexanol men även biprodukter som måste avlägsnas. Separationen sker i fyra destillationskolonner, med mellanliggande hydreringsreaktorer.

Alla produkter i oktanolanläggningen har höga kokpunkter, men destillationen sker vid undertryck så att kokpunkterna sänks. Till destillation 1 kommer både produkter från gasfasreaktorn och från "smitvägen". Här avskiljs det vatten som följt med från dekantern, samt den butanol som bildats som biprodukt. Vattnet renas i Neste Oxo's reningsverk, medan butanol-len eldas i ångpannorna.

Efter destillationen följer ett hydreringssteg i en högtrycksreaktor, där huvudsakligen dubbelbindningar mellan kolatomer hydreras. Reaktorn är fylld med katalysator. Där reagerar vätgas med 2-etyl-2-hexenal - både oreagerad från gasfasreaktorn och den som kom "smitvägen" för produktion av 2-etyl-hexanal. Man får en blandning av aldehyd och alkohol, där aldehyden har lägst kokpunkt. Tack vare skillnaden i kokpunkt kan man separera bort 2-etyl-hexanal i toppen av destillationskolonn 2, medan resten går vidare till nästa reaktor.

Vid sluthydreringen tillförs väte till de sista resterna av ännu oreagerad 2-etyl-2-hexenal, samt de aldehyder som ännu inte blivit alkoholer. Reaktorn innehåller en nickelkatalysator där reaktionerna sker under högt tryck. Vätskan rinner ner genom reaktorn på alla de små katalysatorkornen som omges av vätgas. Ny vätgas tillförs i samma takt som den förbrukas.

Till slut kan man destillera bort den färdiga 2-etyl-hexanolen i destillationskolonn 3, och lagra den. Destillationskolonn 4 är till för att ta tillvara den 2-etyl-hexanol som följde med biprodukterna i botten av kolonn 3 och återföra det i systemet.

Frågor om aldolkondensationen

Fördjupning om Neste

93. Vad är vitsen med den sk. "smitvägen"?

Fördjupning om destillation

I kemisk industri behöver man ofta separera ämnen i olika blandningar - t ex ta bort föroreningar eller separera produkter och biprodukter från en reaktor. Men går det att separera blandningar så att man får helt rena produkter? Och vad menar man med "helt ren"?

Nästan rent är inte riktigt rent...

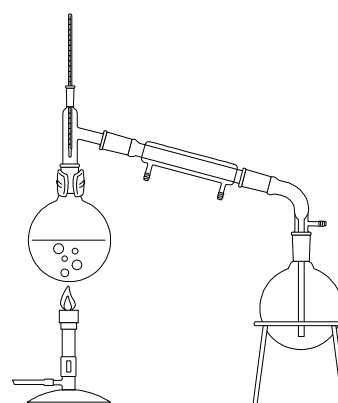
För ungefär 50 år sedan började United States Bureau of Standards sälja kemiska ämnen i kvaliteten "nio nior" - dvs med renheten 99,999999 %. Det kan tyckas vara väldigt rent, men eftersom Avogadros tal är $6,023 \times 10^{23}$, kan en mol av denna kvalitet innehålla ca 10^{14} främmande molekyler!!!

Destillation är en av de separationsmetoder som används i den petrokemiska industrin. T ex destillerar man råolja för att samla ämnen med olika kokpunktsintervall på raffinaderiet eller skiljer mellan olika isomerer av butanal hos Neste Oxo.

Separation genom destillation

När man ska separera ämnen i en blandning måste man utgå från komponenternas egenskaper. Blandningar där endast det ena ämnet är flyktigt är lätta att separera. När man t ex framställer socker ur sockerbetor finns 100% av sockret i sockerlösningen kvar när allt vatten har dunstat bort. Om man ska separera två flyktiga vätskor måste man utnyttja deras *skillnader* i flyktighet, dvs hur lätt de övergår i gasfas.

Med hjälp destillationsapparaten i Figur 186 kan man delvis separera två vätskor, t ex etanol och butanol. Etanol har lägst kokpunkt, dvs högt ångtryck. Därför kommer ångorna från en etanol/butanolblandning alltid att ha högre halt etanol än vätskeblandningen. Däremot kan man aldrig undvika att ångorna innehåller en viss andel av ämnet med den högre kokpunkten.



Figur 186
Destillationsapparat

Kokpunktsdiagram

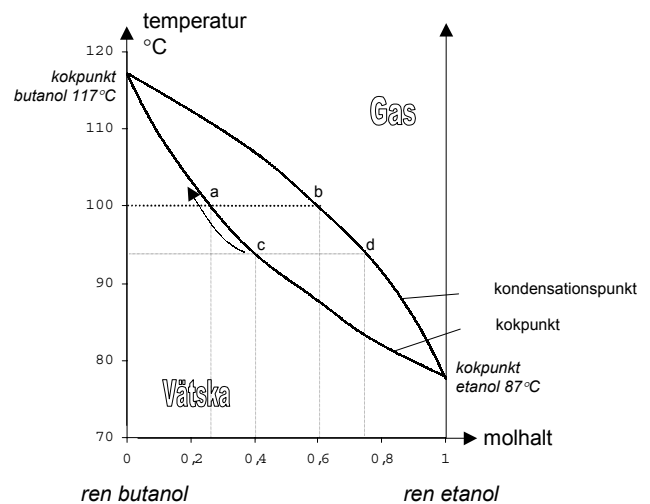
Inom petrokemin måste man ofta rena ämnen med mycket liknande egenskaper, t ex eten/etan, vinylklorid/dikloroetan eller bensen/toluen. Vi ska titta närmre på vad som händer när man destillerar en blandning av etanol/butanol. Går det att separera en sådan blandning till 100% renhet?

I ett kokpunktsdiagram visas jämvikten mellan vätska/gas för olika blandningar, i det här fallet etanol/butanol (Figur 187). X-axeln anger blandningens sammansättning som molhalten för etanol. På vänstra y-axeln är kokpunkten för butanol markerad och på högra y-axeln kokpunkten för etanol. Dessa punkter binds samman av två linjer - den undre visar kokpunkten för vätskan och den övre visar den temperatur då gasen kondenserar. Vid en viss temperatur, säg 100°C, står en vätska med molhalten

etanol=0,27 (punkt a) i jämvikt med en ånga med molhalten 0,60 (punkt b). De två kurvorna har tillkommit genom att bestämma vätskans och ångans molhalter vid olika temperaturer.

I ett kokpunktsdiagram kan kokpunkten för olika blandningar avläsas. T ex avläser man kokpunkten för en blandning av 40 mol% etanol och 60 mol% butanol (molhalt 0,4) i punkten c, dvs ca 94°C. När en sådan blandning kokar kommer den ånga som först bildas ha en molhalt som avläses i punkten d, dvs 0,75.

Om denna blandning får fortsätta koka i en destillationsapparat som i Figur 186, kommer molhalten etanol i vätskan stadigt att sjunka, eftersom mer etanol än butanol förångas. Samtidigt som molhalten etanol sjunker kommer kokpunkten stiga, vilket markeras med en pil i diagrammet. Molhalten etanol i ångorna sjunker också kontinuerligt. Om man låter *all* vätska förångas och därefter kondenserar ångan har man fått tillbaka sin ursprungsblandning. Därför måste man avbryta destillationen *innan* all vätska förångats. Hur tidigt man avbryter beror på hur mycket större molhalt man önskar i destillatet. För att öka renheten ytterligare måste man använda destillatet och destillera det igen, och igen, och igen...



Figur 187 Kokpunktsdiagram för en blandning av etanol och butanol.

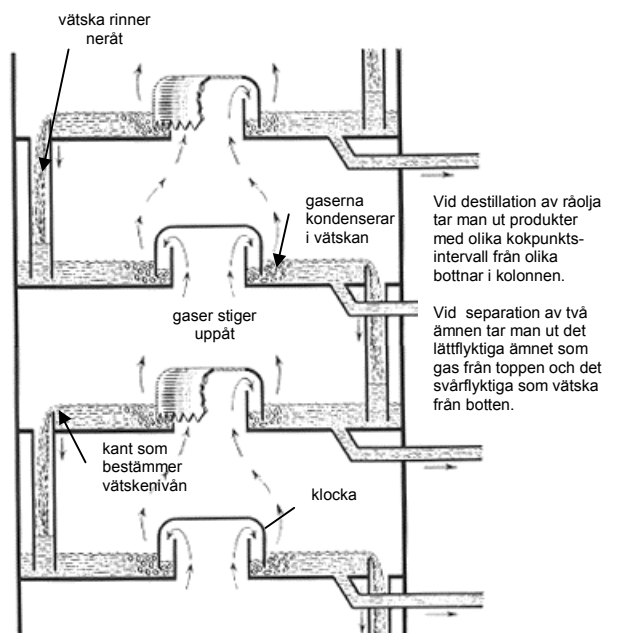
Källa: Landolt/Börnstein, Technik, 4. Teil, Band b, Wärmetechnik, s. 66

Effektiv separation kräver många omkokningar...

I industriell skala går det naturligtvis inte att använda en sådan destillationsutrustning som i Figur 186. Destillationen måste kunna ske kontinuerligt och inte behöva avbrytas om och om igen.

Lösningen på problemet är att låta destillatet koka *flera* gånger på *olika* ställen. På så sätt blir ångorna renare och renare för varje kokning. Tekniken kallas fraktionerad destillation och en sådan anläggning kan vara utformad på olika sätt. En vanlig konstruktion är klockbottenkolonn (Figur 188).

En klockbottenkolonn är ett ihåligt torn avdelat i flera nivåer - bottnar. På bottnarna kondenserar vätska till en höjd, som bestäms av bräddavloppet ("kanten"). Varje botten har flera rörförsedda hål med ett lock, sk. klocka, över varje rör. Dessa klockor tvingar gaser som kommer underifrån att bubbla genom vätskan på varje botten och kondensera.



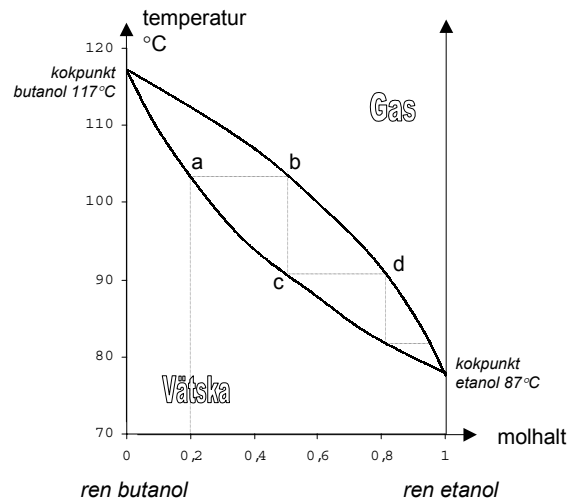
Figur 188 Principskiss av klockbottenkolonn. I verkligheten har varje botten många klockor.

I klockbottenkolonnen värms vätskan på varje botten av de heta gaser som kommer underifrån och kondenserar i vätskan. Hela tiden rinner vätska över kanten neråt i kolonnen, medan gaser stiger uppåt. De stigande ångorna möter en vätska på botten ovanför med lägre kokpunkt. På varje botten står vätskan i jämvikt med ånga. Ju fler bottenar desto bättre separation uppnår man.

Kokpunktsdiagram...igen!

Till skillnad från exemplet med destillationsapparaten är kokpunkten på varje botten i en klockbottenkolonn stabil, eftersom man hela tiden fyller på med ny blandning i kolonnen.

I ett kokpunktsdiagram kan man följa vad som händer med molhalten när vätskan på en botten kokar och ångan stiger uppåt i kolonnen. Antag att vi har en mycket stor volym av en vätska med molhalten 0,2 (a) som vi vill rena. När vätskan kokar får ångan molhalten 0,5 (b). Ångan stiger upp till nästa botten där den kondenserar. Den kondenserade vätskan har fortfarande molhalten 0,5 (c) eftersom *all* ånga tvingas att kondensera. På nästa botten kokar vätskan på nytt, vilket ger en ånga med molhalten 0,8 (d), osv. Ju fler bottenar man har i kolonnen, desto fler omkokningar utsätts vätskan för och desto renare blir den fraktion man tar ut ur tornet.



Figur 189 Upprepad kokning / kondensation ger ökad renhet.

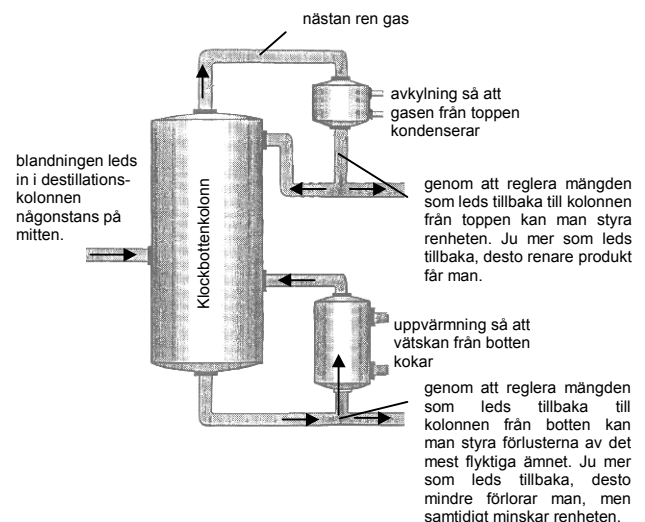
Källa: Landolt/Börnstein, Technik, 4. Teil, Band b, Wärmetechnik, s. 66

Ovanstående resonemang är idealiserat, men visar principen för en kolonn. Genom att reglera tillflödet till och utflödet från kolonnen uppnår man jämvikt i kolonnen, där kokpunkten blir konstant på varje botten.

Ofta krävs många bottenar för att uppnå den renhetsgrad man eftersträvar. I raffinaderiet behövs t ex 70 bottenar för att separera de första fraktionerna gas, lättnafta, nafta, fotogen och gasolja. Ju fler bottenar desto högre torn. De högsta destillationstornen används för att separera ämnen vars kokpunkter ligger mycket nära varandra, t ex normal-butanol och iso-butanol hos Neste Oxo.

Optimal renhet - bara på det ena flödet

Ju fler bottenar det finns i en kolonn, desto bättre kan man separera en blandning. För att reglera renheten från en destillationskolonn använder man återloppskokning. Man kan dock bara få optimal renhet på det ena ämnet i blandningen.



Figur 190 Återloppskokning vid destillation. Genom att reglera hur mycket av topp- och bottenflödet som leds tillbaka till kolonnen styr man renhet och förluster. De två små cylindrarna till höger symboliserar värmeväxlare.

Låt säga att man vill ha maximal renhet på det flyktigaste ämnet. I toppen av kolonnen kyler man gaserna till vätska. Genom att låta en viss del av vätskan gå tillbaka till kolonnen får den koka några gånger till. Då blir toppflödet ännu renare. Ju mer som återförs från toppen, desto renare blir det flyktiga ämnet.

Bottenflödet från kolonnen kan värmas upp och återföras till kolonnen. På så sätt kan man reglera hur mycket av det lättflyktiga ämnet som följer med bottenflödet. Ju mer av bottenflödet som återförs till kolonnen, desto mindre blir förlusterna av det lättflyktiga ämnet. Problemet är att man samtidigt tillför svårflyktiga ämnen till kolonnen, vilket gör att halten svårflyktiga ämnen ökar i toppflödet. Om man vill ha optimal renhet i toppflödet måste man därför acceptera vissa förluster av det lättflyktiga ämnet i bottenflödet (eller tvärt om).

Kravet på renhet påverkar även kapaciteten på en destillationskolonn. Ju mer man återför till kolonnen, desto mindre kan man mata in i kolonnen av ursprungsblandningen.

Frågor om destillation

Enhetsprocesser

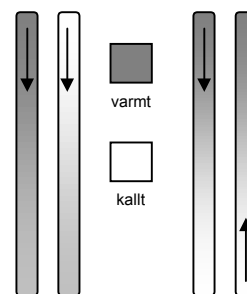
94. a) Vilken molhalt har en vätskeblandning av etanol/butanol som kokar vid 90°C och vilken molhalt har ångan?
b) En upphettad gasblandning av etanol/butanol hålls instängd i en ballong. Den tillåts sakta svalna. Vid 100°C bildas de från vätskedropparna i ballongen. Vilken molhalt har gasen respektive dropparna vid denna temperatur?
95. Antag att du har en sådan destillationsutrustning som visas i Figur 186, och att du startar med en blandning av 30% etanol och 70% butanol. Din målsättning är destillera fram så mycket etanol som möjligt med så hög renhet som möjligt.
a) Vid vilken temperatur kommer ursprungsblandningen att koka?
b) Kommer temperaturen i vätskan att stiga eller sjunka när en del vätska har avdunstat?
c) Vid vilken temperatur bör man avbryta destillationen för att undvika att de kondenserade ångorna ska ha lägre etanolhalt än ursprungsblandningen? Destillatet kan sedan användas för att destillera ytterligare en gång.
96. Du får en etanol/butanolblandning med okänd molhalt av din lärare. Hur kan du använda kokpunktsdiagrammet för att bestämma molhalten?
97. Kan man separera två ämnen till 100% renhet genom destillation?

Motströmsprincipen

Hur ska man göra för att överföra så mycket värme som möjligt från ett rör med rinnande varmt vatten till ett rör där det rinner kallt vatten? Ska man låta vattnet i rören flöda åt samma håll eller motsatt håll?

Värme kan bara överföras så länge det finns en *temperaturdifferens*. Om man låter vattnet flöda åt **samma** håll i båda rören, kommer temperaturen förr eller senare att bli lika - dvs någonstans mellan ursprungstemperaturerna. Hur snabbt det går beror på flödet, kontaktytan, temperaturskillnaden från början, osv.

Om man låter vattnet flöda åt **olika** håll får man en temperaturskillnad längs hela rörens längd, vilket gör att mer värmeenergi kan överföras. Principen att låta två flöden mötas i motström kallas motströmsprincipen, och är viktig i många sammanhang, t ex värmeväxlare, tvättorn eller blodflödet i pingvinernas fötter.



Figur 191
Värmeöverföring
medströms (t.v.) och
motströms (t.h.).

Praktiska tillämpningar

Vatten som rinner genom två rör intill varandra är ett exempel på en primitiv värmeväxlare. Värmeväxlare är alltid byggda efter motströmsprincipen. Man kan låta två flöden passera på var sin sida om en plåtvägg, eller låta ena flödet passera genom många rör med ett annat flöde i motström utanför. I pingvinernas ben ligger artärerna och venerna tätt intill varandra så att värmen från det utåtgående blodet hinner överföras så mycket som möjligt till det kalla blod som kommer tillbaka från fötterna. Naturen "upptäckte" alltså motströmsprincipen för flera miljoner år sedan...

Uppdelad motströmsprincip...

Motströmsprincipen kan även tillämpas vid överföring av värme eller materia som sker i flera steg. Om man t ex ska kyla ner ett flöde av mycket heta produkter i flera steg börjar man med att kyla med något som redan är ganska varmt, för att sedan kyla med allt kallare motflöden i andra värmeväxlare⁶⁸. En något förorenad tvättvätska från en process kan användas för att tvätta något smutsigare i någon annan del av fabriken.

Motströmsprincipen är viktig när man ska tvätta något⁶⁹, t ex när man tvättar bort CO₂ ur gaserna från krackern i Stenungsund. Då låter man gasen strömma in i tvättornet underifrån medan tvättvattnet sprejas in uppifrån. Gas med högst koldioxidhalt möter då det mest förorenade tvättvattnet i botten av tornet. Tack vare gasernas höga koldioxidhalt tas ändå ytterligare koldioxid upp i vattnet. På vägen upp blir gaserna renare och renare från koldioxid, och möter renare tvättlösning.

⁶⁸ Se Oxosyntes hos Neste Oxo - Butanolanläggningen.

⁶⁹ Se laborationen Att tvätta med smutsiga tvättlösningar.



Laborationer

De flesta industriella processer är omöjliga att utföra i ett vanlig lab. Det beror på att processerna kräver höga tryck och temperaturer, eller att kemikalierna som behövs är hälsofarliga. Därför kan man i skolan inte göra några av de produkter som tillverkas i Stenungsund.

Flertalet av laborationerna handlar därför om att undersöka olika produkter som tillverkas i Stenungsund, t ex polyeten och PVC. I andra laborationer är det snarare en process eller princip som belyses, t ex motströmsprincipen.

Vid varje laborationsanvisning finns en kortfattad riskbedömning. Det åligger läraren att diskutera eventuella risker med sina elever innan laborationen kan genomföras.

Laborationerna har följande rubriker:

<i>Trögflytande olja (öppen variant) (Hög/Gym)</i>	201
<i>Trögflytande olja (Hög/Gym)</i>	202
<i>Koka ditt eget smörjfett (Hög/Gym)</i>	205
<i>Blanda bensin (Gym)</i>	208
<i>Krackning av olja (Hög/Gym)</i>	210
<i>Slit och dra (Hög/Gym)</i>	212
<i>Läckande plast (Hög/Gym)</i>	214
<i>Polymerisationsdrama (Hög/Gym)</i>	216
<i>Mjukgörare i tuggummi (Hög/Gym)</i>	218
<i>Mjukgörare i PVC (Hög)</i>	220
<i>Mjukgörare i PVC (Gym)</i>	221
<i>Vilken plast innehåller klor? (Hög/Gym)</i>	223
<i>Vad bildas när PVC sönderdelas? (Hög/Gym)</i>	225
<i>Rör(l)iga droppar (Demonstration)</i>	227
<i>Gör din egen flytande tvål (Hög/Gym)</i>	228
<i>En dålig idé (Gym)</i>	230
<i>Molekylbygge i etylenaminfabriken (Gym)</i>	232
<i>Aldolkondensation (Gym)</i>	234
<i>Att tvätta med smutsiga tvättlösningar (Gym)</i>	235





Trögflytande olja...

(öppen variant)

Ta reda på vilken olja som är bäst till en bil som ska köras i Sverige både på sommaren och på vintern.

Material

- tre motoroljor med olika SAE-nummer, t ex 5W40, 10W30 och 15W40
- engångspipetter av plast
- provrör
- små stålkulor
- tidtagarur
- ev. glasskiva eller plastad skiva
- värmeplatta
- måttband
- ev. magnet

En bra motorolja ska vara lagom trögflytande både när den är kall och när den är varm. Om den är för trögflytande när den är kall eller för rinnande när den är varm kan motorn förstöras eftersom oljan inte smörjer tillräckligt väl. De bästa oljorna rinner lätt när de är kalla, och blir inte för rinnande när man värmer dem. Men sådana oljor är dyra...

Fundera ut någon eller några metoder att ta reda på hur trögt oljan rinner vid olika temperaturer. Lämpliga temperaturer är 0, 40 och 100 °C.

Diskutera därefter vad märkningen på motoroljeflaskorna har för betydelse.



Trögflytande olja...

Ta reda på vilken olja som är bäst till en bil som ska köras i Sverige både på sommaren och på vintern.

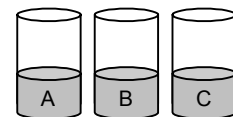
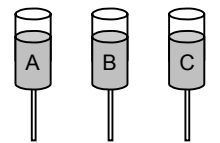
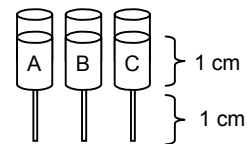
Material

- tre motoroljor med olika SAE-nummer, t ex 5W40, 10W30 och 15W40
- engångspipetter
- provrör
- små stålkulor
- tidtagarur
- ev. glasskiva eller plastad skiva
- värmeplatta
- måttband
- ev. magnet

En bra motorolja ska vara lagom trögflytande både när den är kall och när den är varm. Om den är för trögflytande när den är kall eller för rinnande när den är varm kan motorn förstöras eftersom oljan inte smörjer tillräckligt väl. De bästa oljorna rinner lätt när de är kalla, och blir inte för rinnande när man värmer dem. Men sådana oljor är dyra...

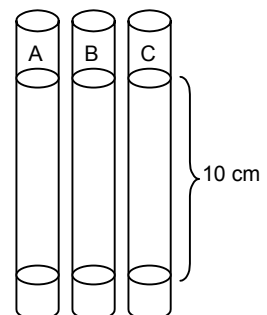
Metod 1:

1. Kyl ner olika sorters motorolja i ett isbad.
2. Klipp av toppen och pipen på tre engångspipetter tejpa upp bredvid varandra, som figuren visar.
3. Gör en markering lika högt upp på alla pipetter, ca 1-2 cm från botten.
4. Fyll pipetterna upp till strecket med den kylda oljan. Håll för botten med fingrarna.
5. Ordna någon uppsamling av oljan under pipetterna.
6. Starta tidtagaruret och ta bort fingrarna. Mät t ex hur lång tid det tar för oljorna att rinna ner i behållarna.
7. Värm sedan oljorna till 40 och 100 °C och upprepa försöket vid varje temperatur.



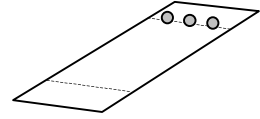
Metod 2:

1. Kyl ner olika sorters motorolja i ett isbad.
2. Markera två nivåer, ca 10 cm från varandra, på tre provrör.
3. Fyll provrören med kall olja och mät falltiden för en stålkula från streck till streck. Plocka upp kulan med en magnet.
4. Värm oljorna till 40 och 100 °C och upprepa försöket vid varje temperatur.





- Metod 3:
1. Kyl ner olika sorters motorolja i ett isbad.
 2. Lägg en lika stor droppe av varje sort i en rät linje på en kall glasskiva eller plastad skiva.
 3. Luta skivan och ta tid när dropparna rinner ner för skivan.
 4. Värm sedan oljorna och skivan och upprepa försöket.



- Frågor:
1. Vilken metod fungerade bäst?
 2. Blev det någon gång svårt att mäta? Hur kan man förbättra metoden?
 3. Rita ett diagram för någon av metoderna som visar "rinntiden" vid olika temperaturer.
 4. En bra olja ska både rinna lätt när den är kall och inte alltför lätt när den är varm. Vilken av dina testoljor verkar bäst?



Lärarkommentar: Trögflytande olja...

Riskbedömning : Måttligt riskfylld laboration –

- Laborationen innebär arbete med motoroljor i mycket liten skala. Oljan är i princip brandfarlig. Ett tänkbart riskmoment är att eleverna felaktigt värmer oljan med låga. Den varma motoroljan har ett visst ångtryck vid den högre temperaturen, och ångorna kan vara ohälsosamma.
- För att eliminera riskerna ska oljan värmas i vattenbad på elektrisk platta för att förhindra överhettning och brand.. Vidare bör oljan värmas i kärl med propp, om möjligt i dragskåp. Skyddsglasögon är obligatoriskt vid *alla* laborationer, även denna.
- Avfallshantering: Oljorna samlas i kärl med organiska lösningsmedel.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Det finns olika sätt att mäta vätskors viskositet. I industrin testar man bl a genom att låta vätskan rinna genom ett långt smalt glaströr, eller låta en cylinder rotera i ett tråg med testvätska och mäta vätskans motstånd mot rotationen.

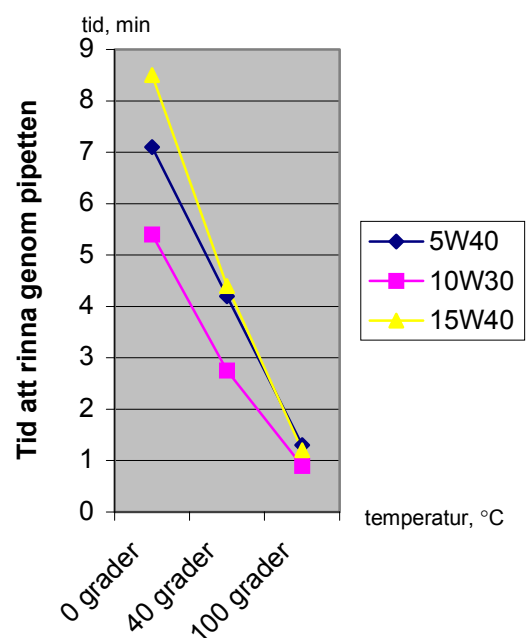
Viskositetslaborationen passar bra som öppen uppgift. Det är inte givet från början vilken metod som ger de bästa resultaten, och man kan lätt diskutera felkällor och hur metoderna skulle kunna förbättras.

Vi har testat våra förslag och funnit att metod 1 ger de tydligaste resultaten. Ett problem är dock att det kan ta lång tid (>7 min) när oljorna är kalla. Då kan man istället föreslå att räkna antalet droppar under en viss tid. Metoden med stålkulan i provröret är svår när oljorna är 100 °C, eftersom oljan skvätter och kulan faller så fort att man inte hinner ta tid. Uppmana dina elever att fundera ut andra metoder.

Vid undersökningen bör man använda motoroljor av olika kvalitet. För en noggrann beskrivning av SAE-märkningen på motoroljor hänvisar vi till fördjupningsdelen *Smörjmedel*. Lågkvalitetsolja har t ex märkningen 10W30 medan en högkvalitetsolja är märkt 5W40. Ju lägre nummer framför "W" desto lägre viskositet har oljan vid låga temperaturer. Ju högre nummer efter "W" desto högre viskositet har oljan vid motors arbets temperatur. Ett exempel på diagram från våra egna experiment finns till höger.

Viskositet är en viktig egenskap hos många andra vätskor. Jämför t ex ny glycerol med gammal glycerol som fått stå framme och dra åt sig fukt från luften. I allmänhet gäller att stora molekyler ger hög viskositet. Men även vätebindningar ger dessa egenskaper hos en vätska (t ex glycerol).

Test med pipett





Koka ditt eget smörjfett

Tillverka smörjfett av motorolja och stearinsyra.

Material

- | | | |
|---|---------------------------|---------------|
| ▪ Motorolja | ▪ vatten | ▪ skedar |
| ▪ Stearinsyra | ▪ graderade plastpipetter | ▪ värmeplatta |
| ▪ Natriumhydroxid (10 mol/dm ³) | ▪ bägare | ▪ termometer |
| OBS! Koncentrationen | ▪ våg | |

Smörjfett används då man behöver ett smörjmedel som inte får rinna. I Nol utanför Göteborg finns Sveriges enda tillverkare av smörjfett. Tillverkningen sker på ungefär samma sätt som i denna laboration.

1. Väg upp 0,5 g stearinsyra i en liten bägare (100 ml).
Tillsätt lite olja med en pipett (ca 2 cm³).
2. Värm oljan och stearinsyran till ca 80 - 90 °C. Stearinsyran smälter vid ca 70 °C.
VARNING! Låt **inte** oljan bli varmare än 100 °C.
3. Tillsätt 0,5 cm³ NaOH-lösning och rör om noga. Lägg märke till den omedelbara reaktionen!
4. Tillsätt ca 9 cm³ olja och koka upp under omrörning.
5. Kyl därefter bägaren i ett vattenbad och rör hela tiden. Lägg märke till hur smörjfettet stelnar relativt snabbt.

Frågor

1. Varför löser sig stearinsyra i olja men inte i vatten?
2. Vad skulle hänt om oljan och den smälta stearinsyran varit varmare än 100 °C när du tillsatte natriumhydroxidlösningen? Kan olja vara varmare än 100 °C?
3. Vad bildas vid reaktionen mellan stearinsyra och natriumhydroxid? Varför är stearinsyran inte längre lös i oljan när man tillsatt natriumhydroxid?
4. Rita hur du tror att molekylerna från stearinsyran ordnar sig med oljan i smörjfettet.



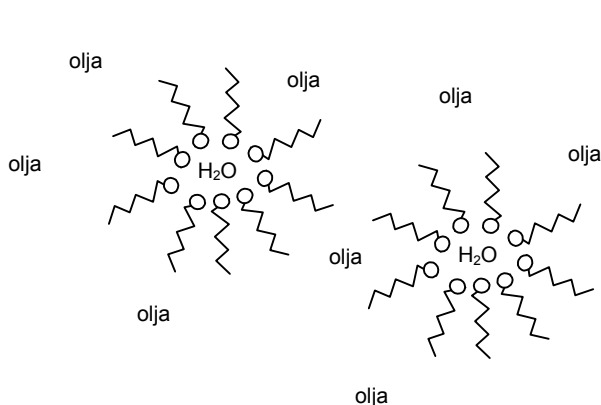
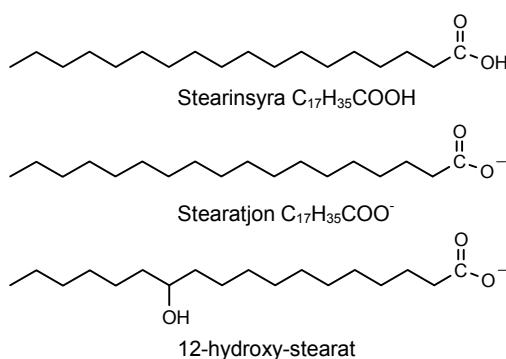
Lärarkommentar: Koka ditt eget smörjfett

Riskbedömning : Riskfylld laboration –

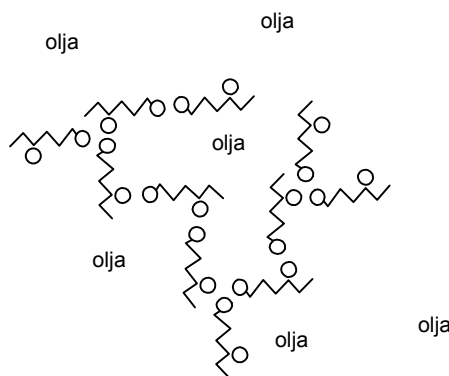
- Laborationen innebär arbete med motoroljor i mycket liten skala. Oljan är i princip brandfarlig. Ett tänkbart riskmoment är att eleverna felaktigt värmer oljan med låga. Den varma motoroljan har ett visst ångtryck vid den högre temperaturen, och ångorna kan vara ohälsosamma. Det största riskmomentet är tillsats av mycket konc. natriumhydroxidlösning till het olja. Då finns risk för häftig kokning om oljan värmts för mycket.
- För att eliminera riskerna ska oljan värmas under omrörning och noggrann kontroll av temperaturen. Låga ska inte användas. I kokande vattenbad uppnår oljan inte vattnets kokpunkt och detta kan provas i första hand. Kokning av oljeblandningen ska ske i dragskåp. Tillsatsen av natriumhydroxidlösning skall göras av läraren. Skyddsglasögon är obligatoriskt vid *alla* laborationer, även denna.
- Avfall: smörjfett och oljerester förs till kärl med organiska lösningsmedel.

För att öka oljans viskositet så att det blir ett smörjfett används tensider - man tillverkar en tvål. Vid vanlig tvålkokning utgår man från ett fett (glycerol bundet till tre fettsyror med esterbindningar) och bryter esterbindningarna med NaOH. I den här laborationen utgår man istället från en fettsyra som neutraliseras med en bas. Då bildas natriumstearat och vatten. Strukturformeln för stearinsyra är:

Stearatjonen har, liksom alla tensider, en opolär "svans" och ett polärt "huvud". Man kan tänka sig det färdiga smörjfettet som en micellstruktur där tvål-molekylerna binder det lilla vatten som finns, medan de löser sina "svansar" i oljan. Vid industriell tillverkning använder man sig av 12-hydroxy-stearat, vilket ger ett bättre fett, eftersom man då kan tänka sig en nätstruktur, snarare än micellbildning.



Figur 1 Tänkbar struktur med stearatjoner



Figur 2 Tänkbar struktur med 12-hydroxy-stearatjoner

Vi föreslår att man använder graderade engångspipetter av plast vid laborationen (svårt att diska bort olja från gla). Vi använde storlekarna 1 och 3 cm³.



Smörjfettet blir dåligt om det innehåller för mycket vatten. Därför är NaOH-lösningen så koncentrerad (10 mol/cm^3). Därför bör du som lärare själv tillsätta lösningen.

Var noga med att eleverna inte värmer oljan för mycket, eftersom det då finns stor risk för stötkokning vid tillsats av NaOH-lösningen. Diskutera detta med eleverna **före försöket**. Den snabba och mycket tydliga reaktionen när stearatet fälls kan leda till bra diskussioner om lika-löser-lika-principen.



Blanda bensin

Blanda fraktionerna i raffinaderiet till bensin med låg aromathalt, högt oktantal och lågt pris.

Vid tillverkning av bensin i ett raffinaderi blandar man flera olika fraktioner med olika egenskaper. Det gäller att blanda rätt så att alla fraktioner går åt, att bensinen får de egenskaper som krävs och att priset blir så lågt som möjligt. Testa om du klarar det!

I tabellen ser du raffinaderiets olika fraktioner och några av de egenskaper som är viktiga att kontrollera hos bensinblandningen.

Använd dessa råvaror för att blanda din bensin

	Pris kr/kubikmeter	Densitet kg/kubikmeter	Oktantal	Ångtryck kPa	Aromathalt %
Butan	1400	578	98	450	0
Isomerat	1500	670	85	75	0
Kracknafta	1400	730	90	55	20
Reformat	2000	805	100	30	65
MTBE	2600	744	110	60	0
Gränsvärde i färdigblandad bensin		720 - 755 kg/m ³	>95	65 - 95 kPa	max 42 %

Gör ett kalkylblad som beräknar pris, aromathalt och oktantal för en valfri blandning av dessa fraktioner. Blandningens värden beräknas som viktade medelvärden av de ingående fraktionerna värden. T ex beräknas oktantalet för en blandning av 20% butan, 40% isomerat och 40% kracknafta enligt: $0,2 \cdot 98 + 0,4 \cdot 85 + 0,4 \cdot 90 \approx 90$. Ett färdigt kalkylblad, där gränsvärdena för bensinen är inlagda, kan se ut så här:

	Blandning					
Butan	10%		Pris	1919	kr/kubikmeter	Gränsvärden
Isomerat	15%		Oktantal	98	oktan	>95
Kracknafta	23%		Aromathalt	18	%	max 42
Reformat	20%					
MTBE	32%					
Totalt	100%					

I dessa tre rutor skriver man in formler för hur värdet skall beräknas, grundat på de procentsatser som står här

Vem kan blanda den billigaste bensinen med den lägsta aromathalten och högsta oktantalet?



Lärarkommentar: Blanda bensin

Denna övning kräver att eleverna först känner till begrepp som oktantal, ångtryck, densitet och aromatiska kolväten. Här finns uppslag för viktiga miljödiskussioner, eftersom det finns många motstridiga faktorer som påverkar hur raffinaderiet blandar sin bensin. T ex höjer butan oktantalet, vilket är bra, men det höjer samtidigt ångtrycket, vilket inte är bra. MTBE är dyrare än reformat som i sin tur är dyrare än isomerat, och deras oktantal sjunker i samma ordning. Läs mer i *Raffinaderiet - Anläggningen* eller fördjupningsdelen *Bensin*.

Övningen är tänkt att öka förståelsen för hur raffinaderierna blandar en färdig produkt. Ju fler parametrar man tar hänsyn till desto mer komplicerat blir det. Övningen kan med fördel användas för att träna elever att använda kalkylblad. Man kan t ex utöka övningen genom att låta eleverna lägga in kommentarer som förklarar olika begrepp eller ange om blandningen ligger inom gränsvärdena, mm.

Ett färdigt kalkylblad (Excel) finns på CD-ROM-skivan. I detta kalkylblad finns även kortfattade beskrivningar av egenskaper hos de olika fraktioner som används vid blandningen.



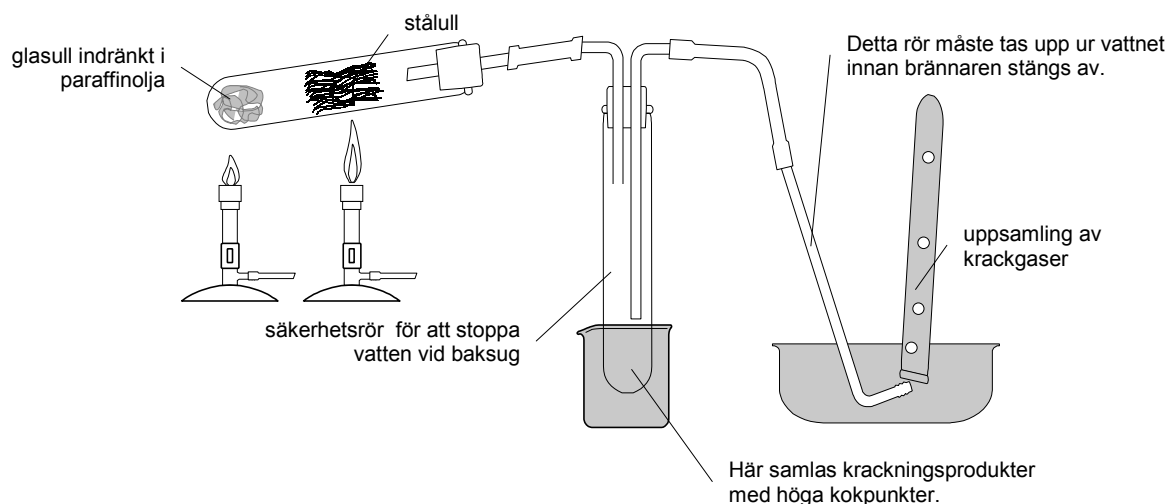
Krackning av olja

Kracka paraffinolja och undersök vilka gaser som bildas.

Material

- Glas enligt figur
- Två brännare
- Glasull
- Stålull / Aluminiumoxid
- Paraffinolja
- KMnO_4 -lösning (mycket svag - en mycket liten kristall i 10 cm³ vatten)

1. Bygg upp apparaturen enligt figuren i ett dragskåp.
2. Dränk in en tuss glasull med paraffinolja. Placera längst ner i röret.
3. Placera en tuss stålull i mitten av röret. Stäng provröret med en kork enligt figuren.
4. Värm kraftigt mitt på provröret så att stålullen börjar glöda. Fortsätt värma.



5. Värm försiktigt på paraffinoljan så att den börjar koka.
6. Undersök om det är luft eller brännbara gaser som bubblar ut ur uppsamlingsröret, med hjälp av en tändsticka.
7. När det kommer brännbara gaser samlas gaserna upp i det vattenfyllda provröret. Proppa igen röret under vattnet när det är fullt. (Fyll ev. ytterligare provrör.)
8. Ta upp glaströret ur vattnet. Stäng av brännarna.
9. Testa med svag kaliumpermanganatlösning om gaserna är omättade.



Lärarkommentar: Krackning av olja

Riskbedömning : Riskfylld laboration -

- Laborationen innebär upphettning av paraffinolja och test av brännbara gaser. Paraffinoljan kan anses ofarlig ur hälsosynpunkt. Upphettning av provrör med brännare innebär alltid viss risk för brännskador. De gaser som bildas testas med mycket utspädd kaliumpermanganatlösning, som inte kan innebära någon risk. Då gas samlas över vatten finns alltid risk för baksug. Om eleverna själva gör kopplingar med glaströr finns viss risk för skärskador.
- Eleverna ska ges instruktioner för hur glaströr förs genom korkar eller proppar, alternativt ska färdig koppling finnas eller göras av läraren. Säkerhetsflaskan mellan provrör och uppsamlingsrör är absolut nödvändig. Koppling av denna ska ske enligt instruktion och kontrolleras av lärare innan upphettningen startas. Provröret som upphetas ska vara fäst i stativ och inte behöva hanteras under upphettningen. De provrör som används för gasuppsamling ska tillslutas under vatten och inte öppnas i närheten av låga. Glasrör under vatten ska tas upp innan brännaren stängs av för att man ska undvika baksug. Skyddsglasögon är obligatoriskt vid *alla* laborationer, även denna.
- Avfall: Rester av paraffinolja samlas i kärl för organiska lösningsmedel. Övriga rester sköljs ut i avlopp.

Använd långa, stora och värmetåliga provrör vid krackningen. Ett långt rör behövs för att kunna hålla olika temperaturer på stålullen resp. oljan. Används korta rör riskerar man att elda på stativklämman. Var medveten om att röret inte alltid blir rent efter diskning.

Man kan använda både stålull, aluminiumoxid och (enligt en instruktion vi sett) pimpsten för att katalysera krackningen. Det är viktigt att skapa heta ytor på vilka oljegaserna kan krackas. Vi rekommenderar dock stålull, eftersom aluminiumoxiden har en tendens att rinna ner i oljan.

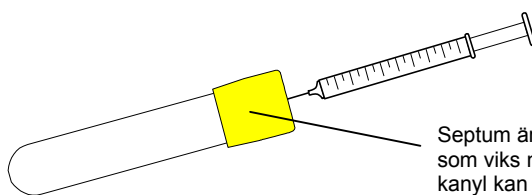
Den första gasen som bubblar ut ur glaströret är luft. Testa med en tändsticka att det kommer brännbara gaser. En droppe diskmedel i vattnet gör att gaserna hålls kvar i skummet så att man lättare kan testa gaserna.

Det är oerhört viktigt att ha ett säkerhetskärl mellan krackröret och uppsamlingen. Vid baksug kan det komma in vatten i det heta krackningsröret riskerar man att röret exploderar. För att få minsta möjliga mängd luft i systemet är det bättre att använda ett provrör som säkerhetsrör än en E-kolv. Men risken för baksug ändå in i krackröret är mindre ju större säkerhetskärl man använder.

Krackningsgaser är alltid omättade eftersom förhållandet väte:kol är nära 2:1 i långa alkaner. Att gaserna är omättade konstateras med hjälp av kaliumpermanganat. Vi har använt en mycket svag lösning - en mycket liten kristall löstes i 10 cm³ vatten.

Testet kan utföras på olika sätt. Det går bra att tillföra lite lösning till ett provrör och skaka om.

Om gasen ska sparas kan man tillsluta röret med ett septum. Då kan man dra ut gas i en spruta. Sedan drar man in lite KMnO₄-lösning och skakar om sprutan. Resultatet kan avläsas redan i sprutan. Sprutor, kanyler och septum finns att köpa hos t ex KEBO.



Septum är en gummiplugg med krage som viks ner runt provröret. Med en kanyl kan man tillföra/ta ut från provröret. Ett septum kan användas många gånger.



Slit och dra

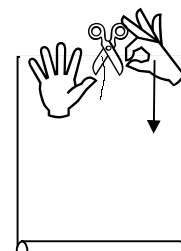
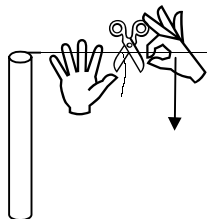
Undersök egenskaper hos plastfolie. Kan du räkna ut åt vilket håll polymererna är riktade?

Material

- Plastfolie
- ev. plastpåsar
- Sax
- Tuschpenna

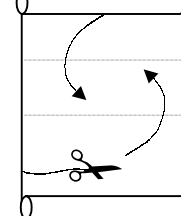
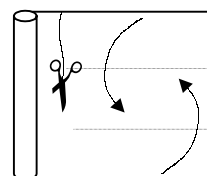
A. Riv sönder en platsfoile!

Kan man, genom att riva en plastfolie, veta något om hur molekylerna i folien är riktade? Testa att riva plastfolie både på längden och på tvären. Klipp först ett hack och dra både snabbt och långsamt. Titta noga på den rivna kanterna. Kan du dra några slutsatser om polymermolekylernas huvudriktning?

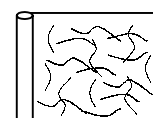
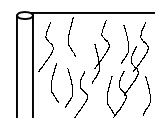
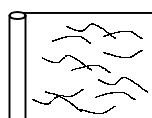


B. Dra i en plastfolie!

Man kan upptäcka mycket genom att dra i en plastfolie. Vik ihop folien 3-4 gånger så att fingrarna inte gör hål i folien. Dra både på längden och på tvären. Märker du någon skillnad? Kan du dra några slutsatser om polymermolekylernas huvudriktning? Kommer du till samma slutsats i försök A & B?



C. Sammanfatta dina resultat! Stämmer någon eller några av bilderna med dina slutsatser? Ligger sanningen någonstans mitt emellan? Hur kan en stor del av molekylerna i folien ha fått en viss riktnig?



OBS! Polymerernas längd är kraftigt överdriven.

D. Tänk dig att du ska tillverka plastpåsar till en matvaruaffär. Vilken riktning bör polymermolekylerna ha i påsen? Ska de vara riktade på längden eller på tvären? Motivera. Rita en påse och polymerernas riktning i plasten. Gör ett experiment som bevisar dina hypoteser.

E. Rita med en tuschpenna en ruta på 1x1 cm på en plastfolie eller plastpåse. Dra i plasten och gör rutan så stor som möjligt. Studera vad som händer i plasten när du drar.



Lärarkommentar: Slit och dra

Riskbedömning : Icke riskfylld laboration -

- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

KRC har testat två olika plastfolier - Gladpack och KF:s blåvita plastfolie. Folierna har något skilda egenskaper, vilket kan vara intressanta att jämföra. Vi redovisar våra synpunkter för varje delmoment. Att polymerermolekylerna inte är helt slumpmässigt riktade beror på att folien har sträckts ut vid tillverkningen. Då riktas en del av molekylerna i sträckningens riktning. Samma sak sker vid papperstillverkning, då en del av fibrerna blir riktade när massan dras ut på viran.

- A. Gladpack går att få en helt rak rivkant på längden om man drar fort. Det går däremot inte med KF:s folie. Det tyder på att det finns en större andel molekyler i KF:s folie som är riktade på tvären. Den slutsatsen bekräftas i försök B.
- B. KF:s folie går att dra mycket långt på tvären. Det tyder på att det finns fler polymermolekyler i folien som är riktade på tvären, och därmed gör folien stark. Gladpack går inte att dra ut på tvären i lika stor utsträckning.

För båda folierna gäller att det är svårare att sträcka folien på längden än på tvären. Polymerermolekylerna kan man inte sträcka ut, dessutom glider de inte lätt mot varandra i längsled. Däremot är det lätt att dra isär plasten på bredden. Då drar man isär polymerermolekylerna från varandra, vilket gör att plasten blir tunnare. En del polymerer riktas om i den nya dragriktningen.

- C. Det är viktigt att eleverna formulerar egna hypoteser. Vad har de för argument? Det är bara utifrån en god hypotes man kan utföra och tolka experiment D.
- D. Det är inte alltid man ser skillnad med **rivtester** på en matvarukasse. Möjligen känns det lite trögare att riva påsen på tvären. Däremot är dragtester mycket tydliga. Påsarna är tillverkade av plastfolie där polymererna är riktade i påsens längdriktning. Därför töjs inte påsarna när de fylls med varor. Om man drar i en bit av påsen på tvären töjs den lätt ut.
- E. Prassliga, något mjölkvita LD-påsar (t ex ICA-handlarnas 5 liters fryspåsar) är lämpliga eftersom man tydligt ser var det uppstår bristningar i plasten. Förhoppningsvis märker eleverna att det är lättare att dra ut plasten i ena riktningen - därför blir kvadraten ofta en rektangel. En idé kan vara att mäta rektangels sidor och ange hur stor ytan blivit. Störst yta vinner!

Man kan även studera bristningar i materialet genom att placera folien mellan två polarisationsfilter som är vridna 90° mot varandra. I bristningarna har polymererna fått nya riktningar som polariserar ljuset annorlunda än i övriga materialet.



Läckande plast

Är plast gastät? Är det någon skillnad på vanliga plastpåsar och fryspåsar? Testa själv!

Många tror att plast är gastät. Men det är inte sant. Gastätheten beror på hur tjock plasten är, vilken polymer plasten är gjord av, hur folien tillverkats mm.

Om man ska förvara mat är det viktigt att plasten inte släpper igenom några gaser, eftersom syre kan förstöra maten. När man testar gastäthet är det bra att använda en gas som är lätt att analysera. Därför är koldioxid lämplig.

Hitta på en metod att testa vilken plastpåse / plastfolie som är tätast. Skriv och rita hur ni tänkt genomföra testen. Visa för läraren innan ni börjar laborera och diskutera riskerna med experimentet.



Lärarkommentar: Läckande plast

Material

- Plastpåsar/plastfolie av polyeten
- Kalkvatten
- Koldioxid
- Tratt och filterpapper
- ev. små glasburkar
- Stor E-kolv med vid hals och kork

Riskbedömning : Måttligt riskfylld laboration --

- Kalkvatten är visserligen basiskt, men kan svårligen ge olycksrisker i denna laboration. Skyddsglasögon är obligatoriskt vid *alla* laborationer, även denna.
- Avfall: Plast till sopor, kemikalierna kan spolas ut i vask.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Denna laboration lämpar sig mycket väl som öppen laboration, där eleverna själva får planera och genomföra experimentet. Beroende på elevernas förkunskaper kan ledtrådar och genomgångar behövas, t ex om kalkvatten som reagens på koldioxid.

När vi själva testat har vi använt små mängder kalkvatten, ca 10 ml. Vid test av plastpåsar har vi hållt kalkvattnet i ena hörnet av plastpåsen, slagit en knut och klippt bort överflödigt plast. Plastfolien testade vi genom att hälla kalkvatten i små glasburkar (< 10 ml) och täcka öppningen med folie.

Plastpåsar eller glasburkar placerades sedan i en stor E-kolv med vid hals, fylld med koldioxid. Inom en halvtimme kunde resultaten avläsas. För att jämföra grumligheten måste man hälla upp kalkvattnet i klara bägare. Dessutom bör man uppmuntra eleverna att ha en referens i undersökningen, t ex tät glasburk med kalkvatten. Då ser man lättare hur mycket lösningarna grumlats.

Man kan jämföra olika plastmaterial t ex plastpåsar med fryspåsar (fryspåsar har tjockare plast) eller plastfolie/plastpåsar av olika fabrikat. Enligt vår undersökning är t ex KF:s plastfolie tätare än Melittas Gladpack - trots att den senare är dyrare. Pingvins fryspåsar visade sig vara tätare än ICA-handlarnas fryspåsar, osv. Konsumentundersökning på kemilektionen således!

Koldioxiden kan antingen tas från tub eller tas från en läskflaska på följande sätt: Fyll en stor hink med vatten. Vänd läskflaskan uppochnar och öppna kapsylen *under vattnet*. Den koldioxid som då frigörs stannar kvar i flaskan och tränger ut läsk. Koldioxiden kan sedan hällas över till E-kolven.



Polymerisationsdrama

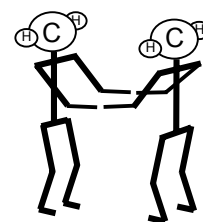
Använd dramatisering för att lära dina elever om polymerisation.

Lärarkommentar:

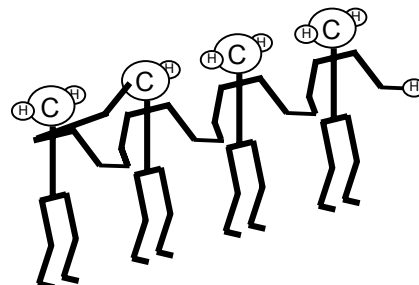
Många lärare använder säkert redan sina elever för att demonstrera vad polymerisation handlar om. Vi tror dock att dramatisering kan levandegöra även mer komplicerade förlopp. Här följer några förslag på processer som kan illustreras genom drama. De senare förslagen kräver att man läst fördjupningsdelarna *Reaktionsmekanismer vid polymerisation* samt *Eten vs vinylklorid*. Utifrån dessa texter kan lärare eller elever själva utforma dramatiseringar.

Förutsättningar:

- En kolatom symboliseras av elevens huvud.
- Varje kolatom har fyra valenselektroner - två öron och två armar. Vanligtvis sitter väten bundna till öronen.
- En kolatom vill alltid bilda en elektronparbindning med någon annan atom. Elektronparbindning symboliseras av att man håller en annan persons hand (eller att väte binder till kolet vid öronen). Två elektroner från var sin atom bildar tillsammans den bindning som håller ihop atomerna.
- Molekyler som har oparade elektroner kallas radikaler. Sådana molekyler är mycket reaktiva. Radikaler symboliseras med en vilt flaxande arm som griper efter allt den kan komma åt.
- Kolatomer i änden av en molekyl binder till tre väteatomer (om molekylen inte är omättad). Personer som står i änden av en kedja har en ledig arm, men behöver ändå inte vara en radikal. Genom att knyta handen kan man symbolisera bindning till en väteatom, som i Figur 2.
- Dubbelbindningar symboliseras av att eleverna håller varandra med båda händerna som i Figur 1. För att skapa dubbelbindningar i en kedja måste man använda sig av öronen som bindningar, som i Figur 2.



Figur 1 Eten med sin dubbelbindning.



Figur 2 En butenmolekyl.

Dramatiseringen kan läggas på olika svårighetsnivå, beroende på elevernas kunskaper. Ovanstående förutsättningar bör t ex delges elever som har förutsättning att förstå symboliken, medan yngre elever behöver enklare förklaringar. Här följer ett antal förslag på hur man kan dramatisera polymerisation på ett enkelt sätt, men även illustrera mer abstrakta begrepp.

1. *Polymerisation på okomplicerad nivå.* Para ihop eleverna två och två som etenmolekyler. Med hjälp av högt tryck och hög temperatur [Träng ihop eleverna och be dem skaka] kan någon dubbelbindning gå upp så att det bildas radikaler [Något par släpper ena paret händer och börjar vifta med dem.]. Radikalerna startar polymerisationen. [Låt de fria händerna ta tag i någon hand i en annan



etenmolekyl, vars bindning då spricker och bildar en ny radikal.] Till slut har hela gruppen bildat en eller flera långa kedjor. (OBS! Polymerisation kan i verkligheten inte ske utan initiator.)

2. *Polymerisation i högtrycksreaktorn.* Flera detaljer i dramatisering 1 är inte kemiskt korrekta. Man kan t ex inte polymerisera eten utan initiator. En vanligt förekommande initiator är bensoylperoxid¹. Peroxiden kan illustreras med två elever som håller fingerkrok - vilket symboliserar den enkelbindning som håller ihop syreatomerna i peroxiden. Det behövs inte mycket värme för att peroxiden ska bilda två fria radikaler som initierar polymerisationen. [Eleverna börjar vibrera och delar på sig med en viftande arm var. Den andra armen stoppas i fickan². De tar tag i etenmolekyler runt omkring sig och polymerisationen fortlöper enligt dramatisering 1.]

Illustrationen kan utökas genom att tillsätta några syremolekyler - förbundna genom armkrok - som vid kraftigare upphettning bildar radikaler [viftar med armarna] och initierar ytterligare polymerisation.

Man bör även beskriva miljön i vilken molekylerna befinner sig: 2000 bars tryck, 600 meter långa rör, gasflöde ca 10 m/s, starkt exoterma reaktioner, 80% av etenet passerar oreagerade genom reaktorn.

3. *Polymerisation i lågtrycksreaktorn.* I lågtrycksreaktorn sker polymerisationen efter helt andra principer. Med hjälp av en katalysator kan polymerisationen ske vid lägre tryck och temperatur på katalysatorns yta¹. Någon elev kan vara den aktiva atom på katalysatorytan som gör polymerisationen möjlig. Eventuellt kan man ge eleverna i uppdrag att utforma dramatiseringen efter genomläsning av fördjupningstexten.
4. *Förgreningar i högtrycksreaktorn.* En viktig process som skapar förgreningar i högtrycksreaktorn är "backbiting". Då överförs radikalen i änden av polymeren till det femte kolet i kedjan. Polymerisationen fortsätter sedan därifrån¹.

Backbiting förekommer vid etenpolymerisation men inte vid vinylkloridpolymerisation. En intressant jämförelse kan här göras mellan eten och vinylklorid. Man kan diskutera de stora och elektronegativa kloratomer som sitter på varannan kolatom [varannan elevs ena öra]. Dessa förhindrar polymeren från att böja sig³.

5. *Förgreningar i lågtrycksreaktorn.* Vid katalytisk polymerisation uppkommer förgreningar endast genom tillsats av andra monomerer¹. Detta kan illustreras genom att i kedjan lägga till en butenmolekyl (Figur 2). Dramatiseringen liknar i övrigt polymerisationen i lågtrycksreaktorn (dramatisering 3).

¹ Se fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid polymerisation*.

² Strukturformel för initiators, se fördjupningsdelen *Reaktionsmekanismer vid polymerisation*.

³ Se fördjupningsdelen *Eten vs vinylklorid*.



Mjukgörare i tuggummi

Kan man göra ett hårdtuggat tuggummi mjukt igen?

Material

- Tuggummi
- Ren mjölkchoklad

Ett tuggummi är bara mjukt i början - ju längre man tuggar desto mer försvinner smaken och desto hårdare blir det.

Ett tuggummi innehåller gummibas, socker, glukossirap, smakämne mm. Vilket/vilka ämnen tror du blir kvar i munnen efter en tids tuggande? Hur stor del av tuggummit finns kvar? Hitta på ett sätt att testa!

Går det att göra ett hårdtuggat tuggummi mjukt igen? Prova själv genom att först tugga "färdigt" ett tuggummi och sedan äta en bit choklad samtidigt. Då förstår du vad en mjukgörare har för funktion i PVC-plasten!



Lärarkommentar: Mjukgörare i tuggummi

Riskbedömning - Icke riskfylld laboration -

- Ingen förtäring på lab - alltså ska denna laboration utföras i lektsrum e dyl .
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Andelen vattenlösliga ämnen i ett tuggummi kan undersökas genom vägning av ett otuggat och vägning av ett torkat, tuggat tuggummi. Ett tuggummi består vanligen av ca 20% gummibas, 60% socker, 18% glukossirap, 1% smakämne och 1% övrigt.

I KRC:s informationsbrev 5 kan man läsa mer om tuggummitillverkning. Här följer korta utdrag ur texten, som lämplig bakgrund till försöket.

"Ca 20% av ett tuggummi är gummibasen. Gummibasen är i sig en blandning av många ingredienser och recepten är industriernas tillverkningshemlighet. Det som gör tuggandet angenämt är numera syntetiska elastomerer."

"En elastomer är en polymer som är tvärbunden på ett fåtal ställen, ungefär som ett mycket glest fisknät. De långa hoprullade strängarna mellan tvärpunkterna kan glida mot varandra, men också sträckas tills tvärbindingen förhindrar ytterligare sträckning. Den naturliga formen är 'ett trassligt fisknät' och till den formen återgår polymeren om den lämnas ifred. Gummit är elastiskt. Elastomeren är mycket viktig i gummibasen, men det totala innehållet är kanske högst 10%. Gummibasen innehåller också produkter ur kåda (kolofonium). Kådan innehåller komplicerade syror som kan förestas med t ex glycerol och metanol. De binder ihop och mjukar upp elastomerblandningen. Detta är den största ingrediensen i basen - ca 40%."

"Det behövs en mjukgörare i gummibasen. Här kan man använda fett och vaxer, kakaosmör, stearinsyra och glycerolmonostearat. Mjukgörarna kan utgöra ca 20%."

"Om du har stoppat en chokladbit i munnen samtidigt med ett tuggummi vet du att tuggummit flyter sönder. Det utgör faktiskt en enkel och smakfull laboration på vad en mjukgörare gör för polymerer! "Feta" molekyler från chokladen verkar som mjukgörare för tuggummipolymeren, dvs tränger in mellan polymerkedjorna och får dem att röra sig lättare i förhållande till varandra."

Från den danska tuggummitillverkaren Dandy i Vejle kan man beställa en "Skolemappe" som innehåller alla ingredienser för att göra tuggummi själv. Satsen räcker gott och väl till en hel klass - om man delar upp ingredienserna kan de säkert räcka till två klasser. Kontakta Torben Sanders Consultant, HR, på Dandy A/S. e-post: tsn@dandygroup.com, fax: 0045 72 15 15 01.



Mjukgörare i PVC

Jämför olika lösningsmedels förmåga att lösa ut mjukmedel ur PVC-plast. Hur mycket mjukgörare finns i plasten?

Material

- | | | |
|--|---------------------------------|--|
| ▪ lösningsmedel - t ex metanol, etanol, propanol, cyklohexan butanol och lacknafta | ▪ mjuk PVC
▪ sax
▪ bågare | ▪ pipetter
▪ ev. stativ med hållare |
|--|---------------------------------|--|

PVC är en mycket hård plast. Ändå kan man tillverka mjuka produkter av PVC. Det beror på att man tillsätter mjukgörare i plasten, som lägger sig mellan polymerkedjorna så att de kan glida mot varandra. Mjukmedlets molekyler är mindre än polymerens molekyler och kan flytta sig i plasten. Mjukgörare vid ytan kan avdunsta. Därför luktar ofta ny plast och det är också anledningen till varför t ex trädgårdslangar och duschdraperier av PVC blir hårda med tiden.

Några exempel på saker som är tillverkade av PVC är skyddshandskar av "vinyl" och duschdraperier. Eftersom dessa produkter är mjuka förstår man att de innehåller mycket mjukmedel.

Din uppgift är

- att ta reda på vilket lösningsmedel som fortast löser ut mjukgöraren. Är det polära eller opolära lösningsmedel som fungerar bäst?
- att lösa ut mjukmedlet med det bästa lösningsmedlet och beräkna hur stor del av plasten som består av mjukgörare.



Mjukgörare i PVC

Jämför olika lösningsmedels förmåga att lösa ut mjukmedel ur PVC-plast. Hur mycket mjukgörare finns det i plasten?

Material

- | | | |
|--|------------|--------------------------|
| ▪ lösningsmedel - t ex vatten, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, glykol, glycerol, lacknafta | ▪ mjuk PVC | ▪ pipetter |
| | ▪ sax | ▪ ev. stativ med hållare |
| | ▪ bågare | |

PVC är en mycket hård plast. Ändå kan man tillverka mjuka produkter av PVC. Det beror på att man tillsätter mjukgörare i plasten, som lägger sig mellan polymerkedjorna så att de kan glida mot varandra. Mjukmedlets molekyler är mindre än polymerens molekyler och kan flytta sig i plasten. Vid ytan kan de avdunsta, och lämnar därmed plats för mjukmedel inne i produkten att röra sig mot ytan. Därför luktar ofta ny plast och det är också anledningen till varför t ex trädgårdslangar och duschdraperier blir hårda med tiden.

Mjukgöraren i PVC är ett ofta debatterat ämne, eftersom den anses kunna ha hormonstörande effekter. Reglerna för användningen förväntas bli skärpta. Det är svårt att blanda in en mjukgörare i den färdiga plastprodukten, men det är lättare att lösa ut den.

1. Din första uppgift är att bestämma mjukgörarens *karaktär*. Är den huvudsakligen polär eller opolär? Undersök hur bra olika lösningsmedel löser ut mjukgöraren. När mjukgöraren försvinner blir en mjukgjord PVC "prasslig". Ett bra lösningsmedel bör ge märkbar (men inte fullständig) effekt efter ca 15-20 minuter. *Designa en undersökning och diskutera mjukgörarens karaktär.*
2. Din andra uppgift är att ta reda på *hur mycket* mjukgörare (masshalten) som finns i en labhandske. Givetvis väljer du det lösningsmedel som fungerade bäst i det första försöket. Här måste lösningsmedlet få verka mycket längre. Mjukgöraren i detta fall är enligt tillverkaren ett ämne med molmassan 446 g/mol. Fundera över hur tätt mjukgörarmolekylerna ligger bland polymerkedjorna för att handsken ska bli mjuk. *Hur många monomerenheter (C_2H_3Cl) har handsken per mjukgörarmolekyl?*
Försök föreställa dig hur det ser ut bland polymersträngarna - mjukgörarmolekylens längd motsvarar ungefär en 14 kolatomer långkedja. (Rita!)



Lärarkommentar: Mjukgörare i PVC

Riskbedömning : Måttligt riskfylld laboration -

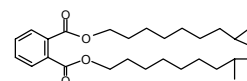
- Laborationen innebär visst hanterande av organiska lösningsmedel, mest alkoholer. Metanolångor är ohälsosamma och brännbara.
- De små risker som finns elimineras om laborationen utförs i dragskåp eller i väl tillslutna burkar. Inga lågor ska finnas i närheten.
- Avfall: PVC-bitar till sopor, lösningsmedelsrester till kärl med organiska lösningsmedel
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Bra källor till PVC med mjukgörare är duschdraperier och skyddshandskar (vinylhandske - inte latex).

Laborationen är lämplig som öppen uppgift och kan genomföras på olika sätt. T ex kan man klippa små bitar av plasten och lägg i olika bägare med lösningsmedel. Kreativa elever kanske hänger upp en handske i ett stativ och håller lite lösningsmedel i varje finger. Låt inte eleverna ta för mycket lösningsmedel - då kan det rinna mellan fingrarna när eleverna klämmer på handsken för att avgöra resultatet. Alla metoder är tillåtna!

Aceton bör undvikas eftersom det löser upp och tränger igenom plasten. Likaså är T-röd inte lämplig eftersom den är uppblandad med ketoner, vilket gör det svårt att bestämma polariteten.

De tyngre alkoholerna ger märkbar effekt redan efter 5 minuter. Låt försöket stå ytterligare en stund, eftersom det tar tid för mjukgöraren att vandra genom materialet. Enligt en tillverkare innehåller en normal skyddshandske ca 45% PVC, 50% mjukmedel och 2% stabilisator. Pudret i handsken är majsstärkelse. Vid egna försök har vi lyckats extrahera så att vikten minskat ca 30%. I vinylhandsken Evercare® består mjukgöraren av di-isodecyl-ftalat.



Figur 3 Di- isodecyl-ftalat

Uppgift två i gymnasielabben leder till följande beräkningar: 100 g handske innehåller alltså $[50 \text{ g}] / [446 \text{ g/mol}] \approx 0,11 \text{ mol}$ mjukgörare och $[45 \text{ g}] / [62,5 \text{ g/mol}] \approx 0,72 \text{ mol}$ monomerenhet. Det innebär att det går $[0,72 \text{ mol}] / [0,11 \text{ mol}] \approx 6,5$ monomerenheter per mjukgörarmolekyl. Mjukgörarna ligger alltså oerhört tätt i polymeren - med denna kvot måste de ligga svans vid svans. 6,5 monomerenheter motsvarar 13 kolatomer i rad - mjukgörarmolekylen har en längd motsvarande 14 kolatomer i rad.



Vilken plast innehåller klor?

Du har fått tre plastbitar, varav en innehåller PVC. Ta reda på vilken/vilka av dina tre plastprover som innehåller PVC

Material

- Olika sorters plast
- tjock koppartråd i en kork
- brännare

1. Värm koppartråden i en brännarlåga tills lågan inte längre visar gul eller grön färg.
2. Tryck den varma tråden i ditt plastprov så att plasten fastnar.
3. För tråden nära lågan igen. Om det finns klor i plasten bildas kopparklorid som färgar lågan grön. Lågfärgen är alltså ett reagens på klor.

**Lärarkommentar: Vilken plast innehåller klor?**

Riskbedömning : Måttligt riskfylld laboration -

- Eftersom koppartråden skall glödgas vid försöket finns det risk för brännskador om den hanteras oförsiktigt. Vid förbränning av PVC bildas väteklorid som kan ge frätskador vid inandning. Eftersom man förbränner ytterst små mängder plast är risken för detta mycket liten.
- För att undvika brännskador bör koppartråden fästas i en kork. Laborationen skall utföras i dragskåp.
- Avfall: Plastbitar slängs i soporna.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Låt eleverna testa några olika plastmaterial. Vanliga produkter som ofta är tillverkade av PVC är kontokort, kabelisolering, leksaker, vinylhandskar, duschdraperier, fönsterbågar, mm. Jämför gärna vinylhandske och latexhandske.

Denna laboration är lämplig att göra i samband med laborationen på nästa sida - *Vad bildas när PVC sönderdelas?*



Vad bildas när PVC sönderdelas?

Ta reda på vad som bildas när PVC sönderdelas.

Material

- PVC-plast
- silvernitratlösning
- provrör med kork
- indikatorpapper
- brännare

1. Värm en liten bit av plasten i ett provrör tills den börjar sönderdelas eller brinna. Använd provrörshållare och arbeta i dragskåp.
2. Undersök de gaser som bildas med ett fuktat indikatorpapper. Vilken slutsats drar du av indikatorpapprets eventuella färgomslag?
3. Stäng röret och låt det svalna. Tillsätt några cm^3 vatten. Om det är grumligt kan du filtrera för att få en klar lösning. Tillsätt ett par droppar silvernitratlösning. Vad händer? Vilken slutsats drar du av resultatet?
4. Genom de två försöken kan du nu avgöra vilken gas som bildas då PVC sönderfaller. Vilken gas är det?



Lärarkommentar: Vad bildas när PVC sönderdelas?

Riskbedömning : Måttligt riskfylld laboration –

- Vid förbränning av PVC bildas väteklorid som kan ge frätskador vid inandning. Eftersom man förbränner små mängder plast är risken för detta liten. Om provröret är varmt då man tillför silvernitrat finns det risk för stötkokning.
- Laborationen skall utföras i dragskåp. Provröret måste först svalna innan man tillför silvernitratlösning.
- Avfall: Plastbitar slängs i soporna. Silvernitratlösningen samlas i tungmetallavfallet.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Hur PVC sönderfaller och hur man motverkar detta i PVC-produkter beskrivs närmre i fördjupningsdelarna *Mer om PVC* och *Eten vs vinylklorid*.



Rör(l)iga droppar

Lärarkommentar:

Demonstration med olja, vatten och tensider - det rör på sig!

Material

- vatten
- matolja
- ev. karamellfärg
- diskmedel
- kristallisationsskål / bägare

Riskbedömning : Icke riskfylld laboration -

- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Experimentet lämpar sig mycket väl som demonstration på OH-projektor. Den rörelse som uppstår på ytan då de små oljedropparna söker kontakt med varandra är mycket fascinerande.

Fyll en kristallisationsskål till hälften med vatten. Färga gärna vattnet med lite BTB så blir det vackrare att se på. Häll i matolja så att vattenytan täcks till ungefär hälften. Rör om med en glasstav så att det bildas små droppar. Iaktta hur oljedropparna slår ihop sig.

Tillsätt några droppar utspädd diskmedel (ca 10%). Droppa gärna mitt på oljecirklarna och iaktta vad som händer när diskmedelslösningen får kontakt med vattnet. Lägg speciellt märke till interferensmönstret som uppstår när man droppar diskmedelslösning mitt på en stor oljedroppe. Oljan blir då tunnare från mitten och utåt.

Rör försiktigt om i skålen utan att skapa något skum. Nu tar det längre tid för dropparna att klumpa ihop sig. Tillför ytterligare diskmedel och rör om. Till slut bildas en stabil emulsion där oljan bildar mycket små droppar på vätskeytan. Alternativt kan man ha två olika skålar - med och utan diskmedel - där man rör om i oljan och jämför vad som händer i respektive skål.

Diskutera med eleverna vad som händer i skålen. Om man vill upprepa försöket måste kristallisationsskålen vara helt ren från tensider.



Gör din egen flytande tvål

Gör en flytande tvål av en av världens mest använda tensid.

Material

- | | | |
|--|------------------------------|----------------------|
| ▪ Natriumdodecylsulfat
(=Natriumlaurylsulfat) | ▪ NaCl | ▪ ev. doftande oljor |
| ▪ vatten | ▪ bägare | |
| | ▪ omrörning / magnetomrörare | |

Många flytande tvålar innehåller tensiden natriumdodecylsulfat. Den är löslig i vatten. Tillför man lite salt så tjocknar tvålen - ett billigt sätt att göra flytande tvål. Testa själv!

1. Lös 5 g natriumdodecylsulfat i 10 cm³ vatten. OBS! Det krävs mycket omrörning.
2. Tillsätt ytterst lite NaCl (< 1 g) tills tvållösningen tjocknar. Späd med vatten om den blir för tjock.
3. Eventuellt kan man tillsätta någon doftande olja.
4. Testa din tvål! Går det att tvätta bort t ex matolja på händerna?

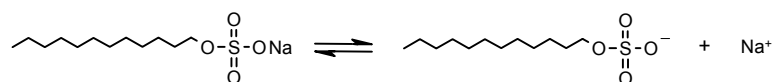


Lärarkommentar: Flytande tvål

Riskbedömning : Icke riskfylld laboration –

- Avfall: Kemikalierester spolas ut i avloppet.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Laborationen är mycket enkel. Dock blir man lätt förvånad över hur salttillsatsen kan få tvålen att tjockna så fort. Orsaken är att följande jämvikt förskjuts åt vänster vid tillsats av salt:



När koncentrationen natriumjoner ökar faller tensiden ut som ett opolärt salt. Då uppstår en blandning av fettlösliga partiklar omgivna av tensider och vatten. Denna teknik används vid framställning av vanlig tvål, när man tvättar bort luten och saltar ut tensiderna.



En dålig idé

Klino Kluring - en påhittig företagare i Tvättlinda - har fått en ny affärsidé. Han tänker marknadsföra ett nytt kombinerat tvätt- och sköljmedel. Då slipper folk slabba med olika medel i olika fack i tvättmaskinen. Han ringer därför till dig, eftersom du är bra på kemi, och frågar om det är möjligt. Vad svarar du?

Material

- flytande tvättmedel
- vatten
- provrör
- sköljmedel

Hitta på olika sätt att undersöka om Klino Klurings idé är möjlig. Ta reda på vilken typ av tensider som finns i tvättmedel och sköljmedel. Vad kan hända om man blandar dessa tensider?

Skriv ett svar med experimentella resultat som bevisar din ståndpunkt.



Lärarkommentar: En dålig idé

Riskbedömning : Icke riskfylld laboration –

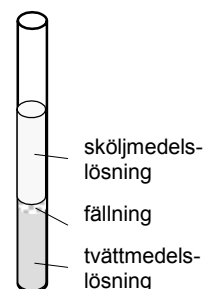
- Avfall: Kemikalierester spolas ut i avloppet.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Laborationen lämpar sig bäst för **gymnasiet**, eftersom den förutsätter förståelse för anjon- och katjontensider, samt resonemang om hydrofil och hydrofob. Rubriken ger eleverna en vink om att de bör leta efter bevis för att en blandning av tvätt- och sköljmedel inte fungerar för ändamålet. Denna öppna laboration kräver olika mycket lärarinstruktion beroende på elevernas förkunskaper.

Eventuellt kan eleverna börja med att läsa innehållsförteckningen på flaskorna. Dessa förteckningar ger ofta inte upplysningar om vilka föreningar som ingår, men det räcker gott att veta att tvättmedel innehåller anjontensider medan sköljmedel innehåller katjontensider.

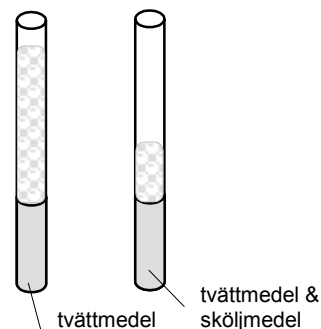
Det finns flera orsaker till att en sådan blandning inte är lämplig:

- Anjontensider och katjontensider bildar opolära fällningar med varandra. Det kan man se om man t ex blandar konc. tvättmedel och sköljmedel. Det går också bra att göra vattenlösningar (ca 20-50%) som man tillför till ett provrör i två skikt. Studera gränsskiktet noga. Eftersom tensiderna bildar fällningar försvinner tvätteffekten.



Ett sätt att se den ytspänningssänkande effekten hos ett tvättmedel är genom att undersöka dess skumförmåga. Testa t ex att skaka ett provrör med tvättmedelslösning och ett annat provrör som innehåller en blandning av tvättmedel och sköljmedel. Blandningen löddrar sämre.

- Sköljmedel tillsätts i sista sköljvattnet eftersom man vill att katjontensiderna ska *sitta kvar* i kläderna efter tvätten. Om man blandar dem med tvättmedlet kommer de att tvättas bort. Katjontensiderna binder sig till negativt laddade grupper i textild fibrerna vilket gör att kläderna inte blir lika statiskt laddade. Det anses onödigt att tillsätta sköljmedel till bomull. Sköljmedlet är gjort för att minska statisk laddning, vilket inte uppkommer i bomullstyger. Många tycker dock att bomull blir mjukare med sköljmedel. De opolära svansarna ger tyget en mjukare känsla.

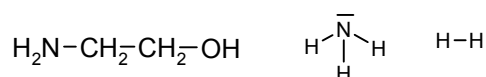




Molekylbygge i etylenaminfabriken

Många komplexa molekyler byggs upp genom syntes av mindre molekyler. Kan du hitta de små enheterna i molekylerna som tillverkas i etylenaminfabriken?

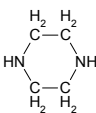
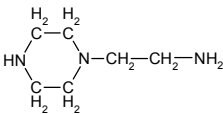
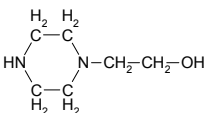
I reaktorn på etylenaminfabriken sker en mängd olika reaktioner. In i reaktorn leds monoetanolamin (MEA), vätgas och ammoniak som med hjälp av en nickelkatalysator bildar många olika föreningar. Målet med processen är att få så mycket etylendiamin (EDA) som möjligt.



Figur 4 Råvaror till etylenaminfabriken - monoetanolamin (MEA), ammoniak och vätgas.

I följande tabell ser du strukturformler för några av de molekyler som bildas i reaktorn. **Din uppgift är att studera de olika produkterna från etylenaminfabriken och föreslå hur dessa föreningar syntetiserats i reaktorn av ursprungssämnena ovan. Kan du hitta MEA i alla molekyler?**

I reaktorn reagerar monoetanolamin, ammoniak och vätgas. Reaktionerna kan ibland gå i flera steg. En amin som bildats kan reagera vidare och bilda andra aminer. Kom ihåg att det ibland avspaltas en vattenmolekyl eller en ammoniak vid reaktionen. Man kan tänka sig flera olika syntesvägar. Hitta så många olika som möjligt.

Namn	Strukturformel
EDA EtylenDiAmin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
AEEA Amino-Etyl-Etanol-Amin	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
DETA Di-Etylen-Tri-Amin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
PIP Piperazin	
AEP Amino-Etyl-Piperazin	
HEP Hydroxy-Etyl-Piperazin	



Lärarkommentar: Molekylbygge i etylenaminfabriken

Denna uppgift kan hjälpa elever på gymnasiet att förstå komplexiteten av de kemiska reaktioner som sker industriellt. I etylenaminfabriken sker de exemplifierade reaktionerna samtidigt i samma reaktor, plus en hel del andra reaktioner som ger oönskade biprodukter. Genom att eleverna får leta efter "monoetanolamin-delar" i dessa molekyler och samtidigt fundera över vad som avspaltats vid reaktionen tränas de att förstå bl a kondensationsreaktioner.

I tabellen nedan finns exempel på syntesvägar som förekommer i etylenaminfabriken.

Namn	Möjliga syntesvägar
EDA	MEA + NH ₃ - H ₂ O
AEEA	MEA + MEA - H ₂ O eller EDA + MEA - NH ₃
DETA	MEA + MEA + NH ₃ - 2 H ₂ O eller EDA + MEA - H ₂ O eller AEEA + NH ₃ - H ₂ O
PIP	MEA + MEA - 2 H ₂ O eller AEEA - H ₂ O eller DETA - NH ₃
AEP	PIP + MEA - H ₂ O eller HEP - NH ₃ - H ₂ O
HEP	PIP + MEA - NH ₃



Aldolkondensation

På Neste Oxo tillverkar man oktanal genom aldolkondensation av butanal. Denna reaktion är svår att utföra på lab, men det finns andra aldolkondensationsreaktioner som går bra...

I KRC:s kompendium *Kemi B - laborationsförslag med kommentarer och tips* finns en beskrivning av aldolkondensation av kanelaldehyd eller bensaldehyd med aceton. Vi hänvisar till detta kompendium för laborationsbeskrivning. Reaktionsmekanismerna beskrivs i fördjupningsdelen *Aldolkondensation - att koppla ihop två aldehyder*.



Att tvätta med smutsiga tvättlösningar

I industrin behöver man ofta tvätta sina flöden av reaktanter och produkter. Om man har flera flöden som är olika mycket nedsmutsade uppkommer frågan: Vilket flöde ska jag tvätta med först - det smutsigaste eller det renaste? Ta reda på svaret i denna laboration.

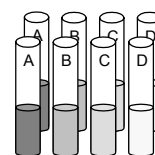
Material

- | | | |
|--------------|----------|---------------|
| ▪ cyklohexan | ▪ T-röd | ▪ små provrör |
| ▪ jod | ▪ vatten | ▪ pipetter |

Detta försök går ut på att förstå motströmsprincipen genom att simulera tvättning med olika rena flöden i en industri. Motströmsprincipen är viktig vid bl a tvättning och värmeväxling. Laborationen består av två delar: först skapar man tvättlösningar med olika renhet och sedan genomförs reningen både medströms och motströms.

Skapa tvättlösningar och produktlösning

Tvättningen sker förslagsvis i fyra steg. Därför behöver du göra fyra lösningar med olika renhet. För att kunna tvätta både medströms och motströms görs två uppsättningar lösning.



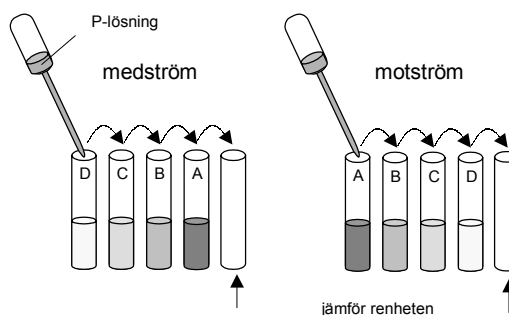
1. Mät upp 6 cm³ cyklohexan och tillsätt 1 liten jodkristall. Låt kristallen lösa sig.
 2. Överför 1,5 cm³ till två olika provrör. Märk dessa med A.
 3. Späd den ursprungliga lösningen med 3 cm³ cyklohexan.
 4. Överför 1,5 cm³ till två olika provrör. Märk dessa med B.
 5. Späd den ursprungliga lösningen med 3 cm³ cyklohexan.
 6. Överför 1,5 cm³ till två olika provrör. Märk dessa med C. Samla återstående jodlösning som lösningsmedelsrest.
 7. Tillför 1,5 cm³ ren cyklohexan till två provrör. Märk dessa D.
- Rör A-D symboliserar tvättflöden med olika smutsighetsgrad.

Därefter görs den lösning som ska symbolisera produktflödet som ska renas från biprodukt (i det här fallet jod). Lös 1 st jodkristall i 4 cm³ T-röd. Späd med 2 cm³ vatten. Märk provröret P som i produktflöde.



Tvätta medströms och motströms

När lösningarna är klara kan undersökningen börja. Skaka 3 cm³ P-lösning tillsammans med den första tvättlösningen. Då går jod i P-lösningen över till tvättlösningen. Låt vätskorna separera och överför sedan P-lösningen till nästa rör och skaka, osv. Upprepa försöket med tvättlösningarna i omvänd ordning. Vilken P-lösning blir renast?





Lärarkommentar: Att tvätta med smutsiga tvättlösningar

Riskbedömning : Icke riskfylld laboration –

- Jod är mycket irriterande på ögon, hud och slemhinnor.
- Hantera endast jodkristaller med pincett eller spatel.
- Avfall: Användningen av lösningsmedel bör minimeras. Arbeta därför i halvmikroskala. Samla upp lösningsmedelsrester.
- Om en laboration bedöms vara icke riskfylld eller måttligt riskfylld behöver riskbedömningen inte dokumenteras.

Idén till denna laboration grundar sig bl a på sottvätten i syntesgasanläggningen hos Neste Oxo. Där tvättas sotpartiklar i reaktionsgaserna först bort med vatten enligt motströmsprincipen. Gaserna leds in underifrån och vattnet sprutas in uppifrån. Därmed möter de smutsigaste gaserna i botten av tornet det smutsigaste tvättvattnet.

Vattnet från tvättornet renas därefter med nafta. Sotpartiklarna är opolära och löser sig därför hellre i naftan än i vattnet. I detta experiment löser sig jod hellre i cyklohexan än i vatten/etanol.

Exempel på tillämpningar av motströmsprincipen återkommer i hela materialet. Några exempel finns i den kemiska guiden.

Rubrikerna "medströms" och "motströms" är förmodligen inte självklara för elever. Det krävs säkert en beskrivning ungefär som ovan för att förstå sammanhanget. De smutsigaste produkterna möter det smutsigaste tvättvattnet, osv. Se också fördjupningsdelen *Enhetsprocesser - motströmsprincipen*.

Problemet med detta modellförsök är att tvättningen inte sker i ett flöde, utan är uppdelat i flera steg. Därför blir begreppen medströms och motströms inte helt tydliga.

Frågor och svar

Här finner du alla elevfrågor med korta kommentarer som antyder vilka svar vi tänkt oss. Svaren är inte fullständiga. Använd gärna indexförteckningen för att hitta ytterligare information.

Frågor om Stenungsundsindustrierna

Hög

1. Ge fyra exempel på hur eten används i fabrikena i Stenungsund.
Eten polymeriseras hos Borealis till polyeten. Eten kloreras hos Hydro och bildar vinylklorid som sedan polymeriseras till PVC. Eten oxideras hos Akzo till etenoxid. Eten reagerar med kolmonoxid och vätgas hos Neste och bildar propanal.
2. Hitta exempel i klassrummet eller i ditt hem på produkter som helt eller delvis har sitt ursprung i Stenungsund.
Produkter av polyeten (t ex plastpåsar, flaskor, läskbackar) och PVC (t ex golvmattor, kreditkort, kabelisolering, fönsterkarmar), tensider (i rengöringsmedel, schampo, balsam, mm), mjukgörare i PVC, produkter från Neste (i färger och lim). Se även Petrokemin i vår vardag och inledningsavsnittet om de fyra företagen.

Frågor om raffinaderiet

Hög

3. Använd figuren på nästa sida och redogör med egna ord för de olika processer som sker i ett raffinaderi och vad de är bra för.
Utgå från tabellen där problemen och deras lösningar i raffinaderiet presenteras.
4. Vad är orsaken till att man destillerar de mest trögflytande oljefraktionerna vid lägre tryck?
Annars skulle man behöva värma dem så mycket att molekylerna skulle gå sönder. Genom att sänka trycket sänker man kokpunkterna.
5. I texten finns orden "knackning" och "krackning". Förklara dessa ord.
Knackning = det missljud som uppstår i en bensinmotor om bensinen antänds för lätt, vilket har med oktantalet att göra. Krackning = spjälkning av kolväten genom upphettning.
6. Kan man använda naftan från destillationen som bränsle i en bil? Motivera.
Nej, det går inte. Naftan har alldeles för lågt oktantal. Genom reformering höjs oktantalet. Dessutom tillsätts oktanhöjande ämnen, t ex MTBE. Av miljöskäl måste naftan dessutom avsvavlas. Raffinaderiet använder många olika fraktioner när de blandar sin bensin.
7. På bensinmacken kan man köpa alkylatbensin i flaskor. Vad ska man använda den till? Varför är den mindre hälsofarlig än vanlig bensin?
Alkylatbensin är syntetiskt framställd bensin - fri från svavel- och aromatföreningar. Den ger mindre farliga avgaser och används därför t ex till trädgårdsredskap och motorsågar.
8. Om du har en bägare med sommar-diesel och en bägare med vinterdiesel - vilken kommer avdunsta snabbast? Motivera.
Vinterdieseln är utspädd med fotogen (kortare kolkedjor), som håller de största molekylerna i lösning. På så sätt förhindrar man att det bildas vaxkristaller i bränslet. Därför har vinterdiesel en lägre kokpunkt och kommer alltså avdunsta snabbast.

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 huvudpersonerna på de olika bottarna.
Genom att rita bilder visar man ofta hur man tänker. Uppgiften kan säkert leda till diskussioner om vilka molekyler som finns i gaserna som går uppåt respektive vätskan som rinner neråt, mm. Förhoppningsvis framgår i elevernas bilder att det på alla nivåer finns blandningar av molekyler, men att blandningarna blir mer och mer homogena med avseende på kokpunkt.

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?

Frågan är ställd för att ge anledning till diskussion om ångbildningsvärme. När gaser från en undre botten kondenserar i vätskan på en övre botten, frigörs kondensationsvärme. Denna värme gör att vätskan på den övre bottnen kokar, vilket kräver ångbildningsvärme. Det krävs dock mindre värme att förångas den nya vätskeblandningen, eftersom gaserna nu innehåller högre andel lågkokande kolväten med lägre ångbildningsentalpi.

11. Varför är det viktigt att kolväteblandningen tvingas att koka och kondensera många gånger i tornet?

När en kolväteblandning kokar är det inte bara kolväten med låg kokpunkt som bildar gasfas. Gasfasen innehåller en blandning av kolväten med olika kokpunkter men HALTEN lågkokande är högre i gasfasen än vätskefasen. Ju fler omkokningar - desto bättre separation. Se även Enhetsprocesser - destillation.

12. Skriv en kort tidningsartikel om alkylatbensin med rubriken: Konstgjord bensin räddar hälsan.

Se texten om alkylatbensin.

13. Förklara sambandet mellan oktantal, knackningar, reformering och molekylstruktur.

När bensinångorna komprimeras i cylindern kan de lätt självantända. Ogrenade och mättade kolväten självantänder lättare än grenade, mättade eller aromatiska kolväten. När bensinen självantänder i en motor exploderar luft/bränsleblandningen innan tändstiftet ger sin gnista, dvs innan kolven nått sitt övre vändläge i cylindern. Explosionen, som låter som ett litet hammarslag (knackning), bromsar därför motorn och kan i värsta fall skada dem. Bensinens motståndskraft mot självantändning anges med oktantalet. Vid reformering förändrar man strukturen hos kolvätemolekylerna så att det bildas fler omättade, grenade och aromatiska föreningar. Sådana molekyler motstår självantändning bättre, dvs bensinen får ett högre oktantal. Se även fördjupningsdelen om bensin/oktantal och reformering.

14. Vilken diesel avdunstar lättast - sommar- eller vinterdiesel? Är det farligare för hälsan att tanka en dieseldriven bil på vintern än på sommaren?

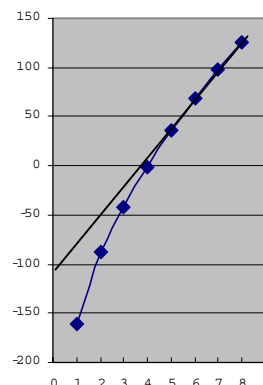
Vinterdieseln avdunstar snabbast eftersom den har lägre kokpunkt. Av detta skulle man kunna dra slutsatsen att det är farligare att tanka bilen på vintern - men eftersom temperaturen då är lägre utomhus borde det inte spela någon roll.

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

I diagrammet till höger visas sambandet mellan kolkedjelängd och kokpunkt för de åtta första alkanerna. Om sambandet varit linjärt borde metan ha en kokpunkt på ca -80°C. Frågan kan leda till diskussioner om sambandet mellan en molekyls area och dess möjlighet att bilda van der Waalsbindningar. I början av alkanserien ökar arean procentuellt mycket mer än i slutet. För att eleverna ska förstå kan man jämföra med ett antal kuber som läggs i en rad efter varandra. Låt eleverna beräkna den procentuella ökningen av arean för varje ny kub som läggs till. Den procentuella ökningen blir mindre för varje ny kub. Därför är det knappt någon skillnad i kokpunkt mellan de tyngsta kolvätena.



Frågor om bensin*Fördjupning om raffinaderiet*

16. Skriv korta notiser med rubriken "Svensk regular 96 är lika grön som grön 95" eller "Tetraetylbly - smörjande och oktanhöjande miljöbov".
Underlag finns i texten.
17. Sammanfatta olika faktorer som påverkar bensinens oktantal. Redogör även för den kemiska förklaringen på molekylnivå så noga du kan.
Se texten.
18. Jämför oktantalet för bensin med cetantalet för diesel (se fördjupningen om diesel). Beskriv likheter och skillnader.
Oktantalet mäter bensinens förmåga att motstå självantändning. Cetantalet mäter dieselns förmåga att självantända. Motsatta egenskaper således. Man mäter värdet på ett liknande sätt - med en blandning av två referensbränslen. Skillnaden mellan oktantal och cetantal har stark koppling till skillnader i motorns konstruktion - med eller utan tändstift.

Frågor om diesel*Fördjupning om raffinaderiet*

19. Jämför cetantalet för diesel med oktantalet för bensin (se fördjupningen om bensin). Beskriv likheter och skillnader.
Se samma fråga under Frågor om bensin.

Frågor om eldningsolja*Fördjupning om raffinaderiet*

20. Hur stor volym luft går det åt att förbränna 1 kg eldningsolja. Räkna med $C_{17}H_{36}$ och $25^{\circ}C$.
- $$\begin{array}{ccccccc} C_{17}H_{36} & + & 26 O_2 & \rightarrow & 17 CO_2 & + & 18 H_2O. \\ 240 \text{ g/mol} & & & & & & \\ 4,2 \text{ mol} & & 4,2 \text{ mol} \cdot 26 = 109,2 \text{ mol} & & & & \\ & & 109,2 \text{ mol} \cdot \text{ca } 25 \text{ dm}^3/\text{mol} = 2,73 \text{ m}^3 & & & & \\ & & 2,73 \text{ m}^3 \text{ syre motsvarar } 13 \text{ m}^3 \text{ luft} & & & & \end{array}$$
21. Hur stor blir den teoretiska CO_2 -halten i avgaserna vid ovanstående förbränning?
Vid förbränningen bildas $17 \cdot 4,2 \text{ mol} = 71,4 \text{ mol } CO_2$ och $18 \cdot 4,2 \text{ mol} = 75,6 \text{ mol } H_2O$ vattenånga. Dessutom fanns det fyra gånger så mycket kväve som syre i reaktionsgaserna. Detta kväve finns kvar i avgaserna, dvs $4 \cdot 109,2 \text{ mol} = 436,8 \text{ mol } N_2$. (Här bortser vi från att det även bildas små mängder NO_x vid reaktionen.) CO_2 -halten blir således $71,4 / (71,4 + 75,6 + 436,8) \approx 12\%$. (OBS! Man kan även räkna på volym istället för substansmängd eftersom volymen av 1 mol gas är oberoende av gasens identitet.)

Frågor om krackning*Fördjupning om raffinaderiet*

22. Zeolitkornen som fungerar som katalysator vid krackningen har kanaler som är 0,4 - 0,7 nm i diameter. Jämför storleken på dessa kanaler med en typisk molekyl i eldningsolja, t ex $C_{24}H_{50}$?
En $C_{24}H_{50}$ är ca 3,7 nm lång. (Använd gärna något kemiritprogram på datorn eller utgå från den kovalenta atomradien för kol, 0,077 nm, och multiplicera.) För en ogrenad kolvätemolekyl är diametern av storleksordningen 0,2 - 0,3 nm (bindningsavståndet C-H är 0,108 nm). Ogrenade kolväten har således möjlighet att tränga in i zeoliternas hålrum för att krackas. Man kan även jämföra kolvätemolekylens storlek med hela zeolitkornet som har en diameter på 20 - 100 μm . I förhållande till katalysatorkornens minsta storlek är molekylerna $20 \cdot 10^{-6} / 3,7 \cdot 10^{-9} \approx 5 \cdot 10^3$, dvs 5 000 ggr mindre.
23. **Extra utmaning!** Jämför den β -klyvning som sker vid krackning i ett raffinaderi med den β -klyvning som sker i krackern i Stenungsund? Vad ser du för likheter och skillnader? (Jmf med fördjupningsdelen Reaktionsmekanismer vid krackning).

Egentligen är det ju bara namnet som är lika.

I raffinaderiet krackar man med en sur katalysator som donerar protoner till dubbelbindningar, och därigenom skapar karboniumjoner i kolvätekedjan. Kedjan klyvs i bindningen på β -kolet och resulterar i ett omättat kolväte och en ny karboniumjon. Karboniumjonen reagerar i sin tur med något omättat kolväte och bildar en grenad kolkedja.

I krackern i Stenungsund krackar man olika råvaror, t ex nafta. Reaktionerna sker termiskt utan katalysator. Vid dessa temperaturer är den tillgängliga energin högre än bindningsenergin för C-C och C-H. Därför klyvs bindningarna slumpmässigt och bildar radikaler. Det är önskvärt att det uppstår radikaler i änden av en molekyl, eftersom β -klyvning då leder till att det bildas eten. Vid β -klyvningen bildar den fria elektronen en dubbelbindning med en elektron på β -kolet. Resultatet blir ett omättat kolväte och en ny radikal.

Frågor om krackning hos Borealis

Hög

24. Varför bildas det alltid korta, omättade föreningar när man sönderdelar en längre kolkedja? Rita och förklara.

Jämför antalet väte per kolatom i metan, propan, hexan och dekan. Ju längre kolkedjorna är, desto närmre 2 kommer förhållandet väte/kol att vara. När man sönderdelar en lång kolkedja bildas därför gärna molekyler som innehåller två väten på varje kol, t ex eten.

25. Ge några egna förslag på produkter som kan bildas då man krackar ex.vis butan. Använd gärna en molekylmodell.

T ex vätgas, metan, eten, propen. Se även fördjupningen om Krackning - Krackning av grenade kolväten

26. Varför tillför man vattenånga till gaserna som leds in i krackugnen?

För att späda ut de produkter som bildas så att de inte börjar reagera med varandra och polymeriseras.

27. Varför vill man bryta kol-kol-bindningar när man krackar nafta, medan man hellre vill bryta kol-vätebindningar vid krackning av etan?

I naftakrackern vill man bryta kol-kol-bindningar för att producera korta etenmolekyler. I en etankracker vill man bryta kol-väte-bindningar för att göra molekylen omättad.

Frågor om krackning hos Borealis

Gym

28. Vilken råvara skulle du välja vid krackningen för att få så mycket eten som möjligt? Eller så mycket C_3 och C_4 som möjligt?

Utgå från tabellen i texten. Diskutera vad som bildas då t ex butan spjälkas av metan. Borde det inte då bildas lika mycket 3-kolföreningar som metan? Man kan tänka sig ytterligare metan-avspjälkning under förutsättning att det finns vätgas närvarande. Se även fördjupningsdelen om krackning - Reaktionsmekanismer vid krackning och Svårt att kracka grenade kolväten.

29. Varför tillförs vatten vid krackningen? Hur tas det bort?

Vattenånga tillförs före krackugnen för att späda ut kolvätegaserna och därigenom förhindra polymerisation av krackningsprodukterna. Vid avkylningen efter krackningen kondenseras vattnet och de tyngre kolvätena tack vare det höga trycket (kompressorn). Kolväten och vatten bildar två vätskefaser och är därför lätta att separera.

30. Beskriv med egna ord

- vad krackningen går ut på,
 - hur krackningen går till,
 - vilka bireaktioner som sker och hur man motverkar dem.
- Svaret framgår av texten.

31. Vad är krackbensin, hur bildas det och vad används det till?

Krackbensin består dels av sådana kolväten som aldrig blev krackade (vid krackning av nafta) och av sådana längre kolvätekedjor som bildas genom polymerisation i krackugnen. Krackbensin är en viktig blandningsfraktion i ett raffinaderi för att höja bensinens oktantal. Krackbensin är ofta mer grenad än vanlig råbensin, eftersom radikalerna omlagras vilket ger dem ökad stabilitet (se fördjupningen om krackning i raffinaderiet).

32. Varför är det viktigt att katalysatorerna vid hydreringen endast hydrerar trippelbindningar och inte dubbelbindningar?

Om hydreringen ledde till att de nyligen bildade etenmolekylerna blev etan skulle man förlora hela vitsen med krackningen.

33. Varför kyla man ner gaserna till under -100°C efter hydreringen? Hur gör man för att kyla så kraftigt?

För att man ska kunna destillera bort metan och vätgas från C_2 - och C_3 -produkterna måste blandningen först kylas ner till vätskefas. Man kyla med flytande eten, eftersom dess kokpunkt (-103°C) är lämplig för denna blandning (som har en högre kokpunkt än -103°C).

Frågor om gaslagring

Fördjupning om krackning

34. Hur skulle möjligheten att lagra nafta i bergrum påverkas om nafta hade varit tyngre än vatten?

Tack vare det inträngande vattnet, som rinner nerför bergrummets väggar och bildar en naftatät botten kan nafta lagras i bergrum. Om nafta varit tyngre än vatten hade all nafta runnit ut ur berget. Då hade man varit tvungen att bygga ett tätskikt som stoppade naftan.

35. På jorden lagrar vi t ex propan i flytande form vid -40°C och kväve vid -196°C . Tänk dig att några utomjordingar syntetiserar vatten, som de vill lagra i stora bergrum. Årsmiddeltemperaturen på deras planet är 150°C och atmosfärstrycket jämförbart med jordens. Vid vilken temperatur skulle de lagra sitt dyrbara vatten?

Frågan är ställd för att försöka belysa sambandet mellan kokpunkt och lagringstemperatur. Om man håller vatten i ett bergrum som är 150°C varmt, skulle vattnet börja koka. Genom att konstruera en liknande anläggning som vid propanbergrummet i Stenungsund, skulle man kunna komprimera och kyla ner det förångade vattnet och leda tillbaka till bergrummet. Till slut skulle vattnet kyla ner bergrummet till 100°C . Viktiga förutsättningar är förstås att vattnet inte läcker ut ur bergrummet och att bergrummet är hyfsat isolerat mot omgivningen. Annars blir det väldigt dyrt! Viktiga diskussioner torde kunna uppstå...

Frågor om polymerisation hos Borealis

Hög

36. Varför är eten en så bra molekyl att göra polymerer av? Ge exempel på någon annan molekyl som också borde gå att polymerisera.

Dubbelbindningen är en förutsättning för additionspolymerisation. Andra möjliga monomerer kan vara propen, buten, styren (fenyleten), vinylklorid (kloroeten).

37. Jämför högtrycks- och lågtrycksanläggningen. Vilka likheter och skillnader ser du?

Se sammanfattningen i avsnittet om lågtrycksanläggningen i gymnasiedelen.

38. Den polyeten som tillverkas i Borstارانläggningen har unika egenskaper. Vad är så speciellt med plasten?

Den molekylära blandningen mellan långa och korta polymerer ger plasten överlägsna egenskaper. Dessa egenskaper går inte att uppnå om man skulle blanda korn med långa polymerer med korn med korta polymerer. Blandningen måste ske på molekylnivå.

Frågor om polymerisation hos Borealis

Gym

39. Beskriv syrets roll vid polymerisationen av eten i högtrycksanläggningen.

Syret måste finnas med för att kunna initiera polymerisationen. Det reagerar med eten och bildar etenperoxid, men reaktionen kräver ganska hög temperatur. Därför måste man tillsätta andra peroxider som lätt faller sönder till radikaler, initierar polymerisationen, varvid temperaturen höjs så att syret kan börja reagera. Man får dock inte tillsätta för mycket syre - då riskerar man explosiva förlopp!

40. Hur kan man skapa förgreningar i polymererna i LD-PE och HD-PE?

I högtrycksanläggningen sker polymerisationen med hjälp av radikalreaktioner på ett mycket slumpartat sätt. Därför uppstår förgreningar spontant (se även fördjupningsdelen om Olika sorters polyeten). Man tillsätter dock ibland butylakrylat som comonomer, vilket skapar ytterligare korta förgreningar och ger LD-PE-plasten viktiga egenskaper. I lågtrycksanläggningen sker polymerisationen med hjälp av katalysator. Då bildas nästan inga förgreningar alls. Därför måste man tillsätta olika comonomerer, t ex buten, hexen och okten, som ger förgreningar som är, två, fyra respektive sex kol långa.

41. I högtrycksanläggningen låter man eten polymeriseras i 600 meter långa rör. Varför kan man inte lika gärna låta polymerisationen ske i en stor tank?

För att kunna kyla reaktionerna effektivt. Om man inte kan kyla reaktionerna tillräckligt väl finns det risk att polymererna bryts ner. Eventuellt kan man låta eleverna jämföra ytan på ett 600 meter långt rör med de dimensioner som anges i texten (insidan) och jämföra med ytan hos en kub med samma volym. Ytan är ca 20 ggr större. Dessutom är det lättare att reglera flödet i rör än i en stor tank. Flödet i rören är så stort att endast 20% av etenet hinner polymeriseras.

42. Jämför högtrycks- och lågtrycksanläggningen ur följande synpunkter: Hur startar man polymerisationen? I vilket aggregationstillstånd befinner sig etenet? Hur reglerar man polymerernas längd?

Högtrycksanläggningen: Polymerisationen startas m h a initiatorer (bensoylperoxid). Även syret spelar en viktig roll. Etenet befinner sig över den kritiska temperaturen, dvs. i ett tillstånd mellan vätska och gas. Metyletylketon tillsätts för att avbryta polymerisationen.

Lågtrycksanläggningen: Polymerisationen sker m h a katalysator och startar när gaserna fått tillräckligt hög temperatur. Reaktionerna sker i gasfas. Polymerernas längd regleras m h a vätgas. Läs mer i fördjupningsdelen om reaktionsmekanismer vid polymerisation.

Frågor om olika typer av polyeten

Fördjupning om polyeten

43. Beskriv sambandet mellan polymerernas struktur och plastens densitet.

Ju mindre grenade polymererna är desto lättare kan de packas tätt. Den polyeten som tillverkas i lågtrycksanläggningen har få sidogrenar och därför hög densitet, i motsats till den plast som tillverkas i högtrycksanläggningen. LLD-PE tillverkas också i lågtrycksanläggningen, men där tillför man så mycket comonomer att den får många sidogrenar och därmed låg densitet.

44. Beskriv sambandet mellan polymerernas struktur och plastens genomsynlighet.

Förklaringen återfinns i texten. Få förgreningar → hög kristallinitet → många ytor där ljuset kan reflekteras → inte genomsynlig.

45. Beskriv sambandet mellan polymerernas struktur och plastens styvhet.

Förklaringen återfinns i texten. Få förgreningar → hög kristallinitet → stor styvhet.

46. Beskriv sambandet mellan polymerernas struktur och plastens styrka.

Förklaringen återfinns i texten. Långa polymerer ger hög styrka. Korta polymerer fungerar som smörjning mellan de långa polymererna och gör plasten lätt att forma.

47. Vad är bimodal polyeten? Var tillverkas bimodal polyeten? Vilka egenskaper gör den unik?

Bimodal = två toppar i molekyllstorleksfördelningskurvan = stor andel korta och långa polymerer men låg andel mellanlånga. Tillverkas i Borstارانläggningen. Det unika är att den både är stark och lätt att forma. För detta krävs att de korta och långa molekylerna är blandade på molekylnivå.

48. Vilken egenskap hos plasten påverkar man mest genom att tvärbinda polymerkedjorna?

Smältpunkten. Viktigt för t ex kabelisolering. Se även artikeln "Kabelplast med operationsrenhet".

Frågor om reaktionsmekanismer vid polymerisation

Fördjupning om polyeten

49. Beskriv den grundläggande skillnaden mellan polymerisation i högtrycks- och lågtrycksanläggningen.

Högtrycksanläggningen: polymerisation med radikalreaktioner. Se även <http://www.psrc.usm.edu/macrog/radical.htm>.

Lågtrycksanläggningen: polymerisation med katalysator. Se även animation av förloppen på <http://www.psrc.usm.edu/macrog/ziegler.htm>.

50. Jämför hur polymererna växer i de olika processerna.

Tillväxt i änden i högtrycksprocessen och tillväxt "inifrån" i lågtrycksprocessen. Se texten.

51. Jämför hur förgreningarna uppkommer i de olika processerna.

I högtrycksprocessen spelar "backbiting" en viktig roll. Då överförs radikalen till det femte kolet i kedjan och fortsätter växa därifrån. Man kan även tänka sig radikalöverföring till andra kedjor, vilket då kan ske till vilket kol som helst i kedjan. Till viss del används även comonomerer för att skapa förgreningar.

I lågtrycksprocessen är det endast comonomerer som kan ge förgreningar.

52. Varför kan man inte använda vätgas för att reglera polymerernas längd i båda processerna?

I lågtrycksanläggningen används vätgas för att avsluta polymerisationen. Om man tillförde vätgas i högtrycksanläggningen skulle radikalerna lätt mättas av väten, och man skulle inte få någon ytterligare polymerisation. Vitsen med MEK är att den bildar en ny radikal och därigenom initierar ny polymerisation samtidigt som den stoppar tillväxten på en annan polymer.

Frågor om PVC-tillverkning hos Hydro

Hög

53. Använd molekyllmodeller för följande uppgifter. Utgå från de råvaror som behövs för att tillverka PVC: två Cl_2 och två eten.

a) Visa vad som händer i vinylkloridfabriken (reaktionen sker i två steg). Vilka ämnen bildas? Vad bör man göra med biprodukterna?

b) Visa vad som händer i PVC-fabriken. Sätt gärna ihop era vinylkloridmolekyler med vinylkloridmolekyler som andra grupper har tillverkat.

Se texten. För hugade elever kan man tänka sig en fördjupning där man tar hand om den bildade vätekloriden från vinylkloridfabriken. Se oxiklorering i gymnasiedelen.

54. Beskriv hur man gör för att tillverka olika stora PVC-korn.

Se texten. Den viktigaste skillnaden är att man tillsätter emulgeringsmedel vid tillverkning av emulsions-PVC (små korn).

55. Förklara med egna ord vad som kan menas med rubrikens uttryck "här byggs byggstenarna om". Vilka byggstenar? Vadå "byggs om"?

Frågan är ställd för att elever ska reflektera över hur PVC-tillverkningen hänger ihop med övrig verksamhet i Stenungsund. Etenet från krackern byggs här om till en annan monomer - vinylklorid.

Frågor om PVC-tillverkning hos Hydro

Gym

56. Varför är man så noga med att ta hand om kloratomerna?

Det bildas många klorerade biprodukter i processen. Vid felaktig förbränning av dessa biprodukter kan det bildas dioxiner, som är giftiga. Mängden klorerade biprodukter hålls därför så små som möjligt.

57. Beskriv hur en kloratom, som sitter på en dikloroetanmolekyl, "ska göra" för att passera krackugnen en, två eller fler än två gånger. Finns det någon gräns för hur många gånger samma kloratom kan åka runt mellan krackugnen, HTC-reaktorn och oxikloreringen innan den går vidare till PVC-fabriken?

En gång: Kloratomen blir inte avspjälkad från dikloroetanmolekylen utan sitter kvar på molekylen, som efter spjälkningen blivit vinylklorid.

Två gånger: Kloratomen blir avspjälkad som väteklorid i krackugnen och hamnar i oxikloreringen. Där reagerar den med eten, syre och en annan väteklorid och bildar dikloroetan. Kloratomen hamnar ånyo i krackugnen, men blir denna gång inte avspjälkad utan sitter kvar på vinylkloridmolekylen.

Fler än två gånger: upprepade avspjälkningar i krackugnen. Nej det finns inte någon övre gräns, mer än att den statistiska sannolikheten för en enskild kloratom att inte avspjälkas minskar för varje varv.

58. Varför väljer man olika initiatorer när man tillverkar suspensions- och emulsions-PVC?

Suspensions-PVC: Dropparna är så stora att initiatorn måste vara lös i vinylklorid, annars får man inte någon polymerisation inne i dropparna.

Emulsions-PVC: Initiatorn är vattenlös. Kontaktytan mot vattnet är stor pga att dropparna är så små.

Frågor om Eten vs vinylklorid

Fördjupning om PVC

59. Bygg modeller av en polyetenkedja och en PVC-kedja. Visa med modellen hur förgreningarna uppkommer i polyeten. Varför kan inte PVC-polymeren göra på

samma sätt? Tänk på att din molekylmodell förmodligen inte är storleksmässigt skalbar.

Förklaringen återfinns i texten. I polyeten bildas förgreningar genom att radikalen överförs till det femte kolet från änden räknat. I PVC gör kloratomerna att polymeren inte kan vrida sig kring sina bindningar.

60. Beskriv med egna ord varför polyeten är mjuk medan PVC är hård.

Förklaringen återfinns i texten. Polyeten är helt opolär och därför inte lika kristallin som PVC. Graden av kristallinitet är bl a avgörande för styvheten.

61. Att olika monomerer polymeriseras olika lätt har med stabilisering av radikaler att göra. Rita strukturformler för eten, vinylklorid och styren och förklara.

Förklaringen återfinns i texten. Eten är svårast och styren är lättast att polymerisera.

Frågor om produktionen hos Akzo

Hög

62. Etenoxid är en mycket viktig kemikalie hos Akzo. Använd molekylmodeller och illustrera reaktionsformeln $5 \text{ eten} + 5 \text{ syre} \rightarrow 4 \text{ etenoxid} + 2 \text{ koldioxid} + 2 \text{ vatten}$.

OBS! Med kalottmodeller går det inte att bygga etenoxid, eftersom bindningsvinkeln C-C-O är för liten (60°). Det kan förhoppningsvis leda till diskussioner om orsaken till att etenoxid är så reaktiv.

63. Etenoxid används i Akzos fabriker för att tillverka olika ämnen. Para ihop orden i kolumnerna på rätt sätt. Testa sedan att utföra reaktionen med molekylmodeller.

Råvara	Reagerar med	Då bildas
Eten	etanolamin	tensider i emulgolfabriken.
Etenoxid	ammoniak	etenoxid i etenoxidfabriken.
Etanolamin	fettlösliga ämnen	etylenaminer i etylenaminfabriken.
Etenoxid	syre	etanolaminer i etanolaminfabriken.

Facit

<i>Eten reagerar med syre. Då bildas etenoxid i etenoxidfabriken.</i>
<i>Etenoxid reagerar med ammoniak. Då bildas etanolaminer i etanolaminfabriken.</i>
<i>Etanolamin reagerar med etanolamin. Då bildas etylenaminer i etylenaminfabriken.</i>
<i>Etenoxid reagerar med fettlösliga ämnen. Då bildas nonjoniska tensider i emulgolfabriken.</i>

64. Tensider finns nästan överallt och används för att rengöra eller skapa bra blandningar (emulsioner). Med stor sannolikhet har du tensider från Stenungsund någonstans i ditt hem. I vilka sammanhang kommer du i kontakt med tensider från det du kliver ur sängen tills du går och lägger dig?

Låt eleverna fundera. Glöm inte emulgeringsmedel i maten, vattenlösliga färger, mm. Tensid = ytspänningssänkande ämnen. Se även fördjupningen Tensider - ämnen som gör det möjligt att blanda.

Frågor om produktionen hos Akzo

Gym

65. Vilka andra industrier i Stenungsund är Akzo beroende av för sin produktion?

Borealis kracker för eten och AGA för syre.

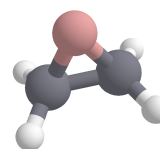
66. Vilka av Akzos anläggningar i Stenungsund är beroende av etenoxiden från etenoxidfabriken?

Etanolaminfabriken och emulgolfabriken.

67. Etenoxidfabriken: Varför är det svårt och farligt att tillverka etenoxid av eten och syre?

Det är frågan om en partiell oxidation där produkten, etenoxid, är mycket instabil och det frigörs 13 ggr mer värme om oxidationen får bli fullständig. Läs mer om varför etenoxid är så reaktivt i fördjupningsdelen Mer om etenoxidfabriken.

68. Etenoxidfabriken: Etenoxid är en mycket reaktiv molekyl. Din uppgift är att reda ut varför.



- a) Använd elektronfördelningen och bindningsvinklarna i molekylen. Hur påverkar detta reaktiviteten?
b) Jämför elektonegativiteten hos atomerna i molekylen. Hur påverkar detta reaktiviteten?

Förklaringarna finns i fördjupningsdelen om etenoxidfabriken.

69. Etenoxidfabriken: Varför löser sig etenoxid bättre än koldioxid i vatten? När utnyttjas detta faktum i etenoxidfabriken?

Jämför polariteten. När man ska skilja etenoxiden från övriga gaser från etenoxidreaktorn tvättas gaserna med vatten.

70. Etenoxidfabriken: Beskriv med egna ord principen bakom koldioxidreningen. Varför har man olika tryck och temperatur? Vad händer i lösningen? Varför reagerar inte kvävet och etenet i tryckbehållarna?

Högt tryck förskjuter jämviktsläget åt den sida som har minst volym. Ju lägre temperatur desto bättre löser sig gaser i vätskan. Koldioxiden reagerar med vattnet och bildar kolsyra. Kolsyran och kaliumkarbonatet i lösningen bildar kaliumvätekarbonat. Med högt tryck på koldioxiden och låg temperatur förskjuts jämviktsläget åt höger.

71. Etanolaminfabriken: Efter reaktorn i etanolaminfabriken destilleras överskottet av ammoniak bort. Är det möjligt att destillera bort **endast** ammoniak. (Kokpunkter för de ingående ämnena i blandningen är: ammoniak -33°C , etenoxid $13,5^{\circ}\text{C}$, MEA 171°C , DEA $>270^{\circ}\text{C}$)

Frågan är ställd för att elever ska reflektera över renhet vid destillation. Eftersom skillnaderna i kokpunkt mellan ammoniak och etanolaminerna är så stor, kan man säga att det nästan bara finns ammoniak i toppfraktionen. Det finns säkert små mängder oreagerad etenoxid i toppfraktionen, men halten är låg pga etenoxidens stora reaktivitet.

72. Etylenaminfabriken: Använd molekylmodeller och bygg de molekyler som visas i exemplet i texten. Reaktionerna är sk. kondensationsreaktioner, då vatten frigörs vid reaktionen. Visa detta med molekylmodellerna.

Se reaktionsformel i texten.

73. Etylenaminfabriken: Etylenaminfabriken har en av Stenungsunds mest omfattande destillationsanläggningar. Varför?

Därför att det bildas så många olika, värdefulla föreningar med kokpunkter mycket nära varandra.

74. Emulgolfabriken: Etoxylering kallas den process där man kopplar flera etenoxidmolekyler till ena änden av en fettlöslig molekyl. Då blir änden mer vattenlös. Varför blir molekylanden mer vattenlös? Kan man reglera graden av vattenlöslighet?

Det är syreatomerna i etenoxidkedjan som kan skapa vätebindningar med vatten och därigenom göra molekylen mer vattenlös. Det finns två sätt att styra graden av vattenlöslighet. Ju längre etenoxidkedjan är, desto mer vattenlös blir änden. Om man istället kopplar på propenoxid kommer syregrupperna glesare i kedjan, och därmed blir vattenlösligheten lägre.

Frågor om Tensider - ämnen som gör det möjligt att blanda

Fördjupning om Akzo

75. Sammanfatta de kemiska egenskaperna hos miljövänliga tensider.

Ogrenade kolvätekedjor i den opolära delen, inga aromatiska grupper. Då bryts de lättare ner. Nedbrytbarheten beror även av ingående bindningstyper, tex är esterbindningar bra för nedbrytbarheten. Katjontensider är generellt inte lätt nedbrytbara eftersom de är giftiga för bakterier.

76. Beskriv skillnaden mellan anjon-, nonjon-, katjon- och amfolyttensider.

Den polära ändens laddning avgör tensidens namn. Anjon = negativt laddad, katjon = positivt laddad, nonjon = oladdad, amfolyt = olika laddning beroende på pH.

77. Amfolyttensiden i exemplet (alkylbetain) kan vara oladdad eller positivt laddad, beroende på pH i vattenlösningen. Skriv strukturformel för de två olika tillstånden och ange hur den ser ut i sur, neutral och basisk lösning.
Karboxylgruppen blir protonerad i sur lösning och då blir tensiden positivt laddad. I basisk och neutral miljö förekommer den i oladdad form.
78. Skriv en kort tidningsnotis som förklarar varför gruvindustrin är intresserad av specialdesignade tensider från Akzo.
Se förklaring i texten om flotation - en viktig process inom gruvindustrin.

Frågor om produktionen hos Neste Oxo

Hög

79. Företagen i Stenungsund är beroende av varandra. Vilka företag är Neste Oxo beroende av för sin verksamhet?
Neste Oxo får bränngas till bl a syntesgasanläggningen och eten och propen till oxosyntesen från Borealis kracker. Den vätgas som tillverkas i syntesgasanläggningen räcker inte till för hela produktionen. Därför behöver man även köpa vätgas, som tillverkas i Borealis kracker och i klogasfabriken hos Hydro. Syre till syntesgasproduktionen och syraanläggningen köps från AGA. Ibland använder man dock luft istället för syre i syraanläggningen.
80. Två viktiga processer hos Neste Oxo är tillverkningen av syntesgas och den sk. oxosyntesen. Beskriv med egna ord vad dessa reaktioner går ut på. Använd gärna molekylmodeller för att beskriva.
Se texten. Syntesgas = bränna olja med syreunderskott i närvaro av vatten. Då bildas kolmonoxid och vätgas. Oxosyntes = kolmonoxid och vätgas reagerar med eten eller propen. Då bildas propanal respektive butanal, dvs molekylerna blir en kolatom längre.
81. Aldehyder är utmärkta byggklossar i kemiskt molekylbygge, eftersom de gärna reagerar med andra molekyler. Ge exempel på vad Neste Oxo använder sina aldehyder till.
Se texten. Hydrering = aldehyder blir alkoholer. Oxidation = aldehyder blir syror. Aldolkondensation = två aldehyder bildar en större alkohol.

Frågor om produktionen hos Neste Oxo

Gym

82. Hos Neste Oxo sker tre huvudsakliga reaktioner: syntesgasproduktion, oxosyntes och aldolkondensation. Förklara med egna ord vad dessa reaktioner går ut på.
Syntesgasproduktion: tillverkning av syntesgas = blandning av kolmonoxid och vätgas som behövs för oxosyntesen. Oxosyntes = reaktion mellan omättade kolväten och syntesgas. Då bildas aldehyder. Aldehyder är reaktionsvilliga molekyler som antingen hydreras till alkoholer, oxideras till syror eller används för aldolkondensation. Aldolkondensation = reaktion mellan två aldehyder som bildar en längre aldehyd. På Neste Oxo tillverkas 2-etyl-hexanal som antingen hydreras till alkohol eller oxideras till syra.
83. Syntesgasanläggningen: Vilka gaser ingår i den gasblandning som kallas syntesgas? Vilka gaser är biprodukter? Hur regleras mängdförhållandet mellan gaserna i syntesgasen? Vad används syntesgasen till hos Neste Oxo?
Kolmonoxid och vätgas. Koldioxid är en oundviklig biprodukt, eftersom det bildas då man ökar vätgasmängden genom tillsats av vattenånga. Hos Neste Oxo eftersträvar man att få 50% kolmonoxid och 50% vätgas. Används för oxosyntes - produktion av aldehyder från eten och propen. Exempel på annan användning av syntesgas återfinns i fördjupningsdelen Att tillverka syntesgas.
84. Oxosyntes: Varför behövs det lika mycket vätgas som kolmonoxid vid oxosyntesen? Använd molekylmodeller och visa hur reaktionen går till.
Till en mol eten behövs en mol kolmonoxid och en mol vätgas för att bilda en mol propanal.
85. Oxosyntes: Visa med molekylmodeller varför det blir två olika föreningar när syntesgas reagerar med propen, men bara en förening när syntesgas reagerar med eten.
Se figur i texten.

86. Butanolanläggningen: I butanolanläggningen hydrerar man först aldehyderna till alkoholer med en ineffektiv metod och i nästa steg med en effektiv metod. Varför gör man så?

Frågan är ställd för att eleverna ska reflektera över de problem som industrin ställs inför. Den ena metoden är så effektiv att det skapar avkylningsproblem. Den andra metoden är inte lika effektiv, men lämpar sig bra att börja hydrera med, eftersom det är lätt att kyla denna typ av reaktor.

87. Butanolanläggningen: I butanolanläggningen separeras normal-butanal och iso-butanal, som har följande egenskaper:

Egenskap	normal-butanal	iso-butanal
Kokpunkt vid normalt lufttryck	75,7 °C	64,0 °C
Smältpunkt	-99 °C	-66 °C
Densitet	817 g/dm ³	790 g/dm ³
Molmassa	72,10 g/mol	72,10 g/mol

- a) Var anrikas normalbutanol respektive isobutanol i destillationstornet? I toppen eller botten?

- b) Hitta på ett skäl till att dessa två ämnen, vars molekylmassa är densamma, kan få så olika densitet.

- c) Rita strukturformler för molekylerna och diskutera varför ämnena skiljer sig i kokpunkt.

a) I botten av tornet, där normal-butanalen kommer ut, är temperaturen strax under 75,5°C, eftersom fraktionen inte är helt ren. I toppen, där iso-butanalen kommer ut, är temperaturen strax över 64 °C eftersom den fraktionen inte heller är helt ren.

b) Iso-butanalmolekylerna kan, pga sina förgreningar, inte packas lika tätt som normal-butanalmolekylerna.

c) Iso-butanal har inte lika stor area som normal-butanal. Van der Waalsbindningarnas styrka är proportionell mot arean. Att arean är mindre hos grenade molekyler kan illustreras genom att jämföra klotomerna med kuber. Lägg fyra kuber på rad eller med förgreningar och räkna antalet synliga sidor.

88. Syraanläggningen: Diskutera för- och nackdelar med att använda luft istället för syrgas vid oxidationen.

Resonemanget återfinns i texten.

89. Syraanläggningen: Hur kommer det sig att de flesta biprodukterna i syraanläggningen har lägre kokpunkter än produkterna.

Eftersom produkterna är syror med många inbördes vätebindningar är kokpunkterna för dessa höga. En vanlig bireaktion är oxidation av ett kol i änden av oktanolmolekylen. Då bildas koldioxid och heptanol. Vid upprepade oxidationer fås ännu kortare kolväten. Biprodukterna får därför lägre kokpunkter.

Frågor om syntesgastillverkning

Fördjupning om Neste

90. Den exoterma reaktionen, då kolmonoxid reagerar med vatten har en jämviktskonstant på ca 1 vid 1000°C. Hur påverkas jämvikten av

- a) ökat tryck? b) ökad temperatur?

a) jämvikten påverkas inte av tryckförändringar vid denna temperatur, eftersom mängden gas inte förändras (vatten är i gasfas). b) jämviktsläget förskjuts till vänster eftersom den är exoterm åt höger.

91. Vid rening av gaserna från syntesgasreaktorn utnyttjas flera olika kemiska principer. Sammanfatta med egna ord principen bakom

- a) sottvatten och hur man återför sotet till processen,

- b) reningen av sura gaser och vad man gör med dessa gaser.

a) Sotet i gaserna tvättas ur med vatten. Genom vattnet bubblas nafta, i vilket sotet löser sig. Den sotiga naftan blandas med den olja som används i syntesgasreaktorn. Därefter destilleras naftan bort och återanvänds. Princip: Lika löser lika.

b) De sura gaserna (CO_2 , H_2S och COS) absorberas vid låg temp och högt tryck i en basisk lösning. I en annan tank desorberas gaserna vid hög temp och lågt tryck. De svavelinnehållande gaserna oxideras till SO_2 och används för svavelsyratillverkning. Princip: gasers löslighet i vätskor.

Frågor om oxosyntesen

Fördjupning om Neste

92. I texten nämns att det bildas biprodukter som är 8, 12 och 16 kol långa. Hur kommer det sig att de är multipler av fyra? Vilka biprodukter kan man vänta sig när man tillverkar propanal?

Butanal är en reaktiv molekyl, och vid aldolkondensationen bildas nya, längre aldehyder som också är reaktiva. Hela tiden sker reaktioner mellan molekyler som är fyra kol långa. Vid tillverkning av propanal får man biprodukter som är 6, 9 och 12 kol långa.

Frågor om aldolkondensationen

Fördjupning om Neste

93. Vad är vitsen med den sk. "smitvägen"?

Att kunna tillverka aldehyd och alkohol i samma anläggning. Genom att leda en del av strömmen förbi den kraftiga hydreringen kan man få både och.

Frågor om destillation

Enhetsprocesser

94. a) Vilken molhalt har den vätskeblandning av etanol/butanol som kokar vid 90°C och vilken molhalt har ångan?

b) En upphettad gasblandning av etanol/butanol hålls instängd i en ballong. Den tillåts sakta svalna. Vid 100°C bildas de första vätskedropparna i ballongen. Vilken molhalt har gasen respektive dropparna vid denna temperatur?

a) Vätskans molhalt är 0,55, medan ångans är 0,85.

b) Gasens molhalt ca 0,60 och vätskedropparnas molhalt ca 0,27.

95. Antag att du har en sådan destillationsutrustning som visas i figur 186 sid 193, och att du startar med en blandning av 30% etanol och 70% butanol. Din målsättning är destillera fram så mycket etanol som möjligt med så hög renhet som möjligt.

a) Vid vilken temperatur kommer ursprungsblandningen att koka?

b) Kommer temperaturen i vätskan att stiga eller sjunka när en del vätska har avdunstat?

c) Vid vilken temperatur bör man avbryta destillationen för att undvika att de kondenserade ångorna ska ha lägre etanolhalt än ursprungsblandningen? Destillatet kan sedan användas för att destillera ytterligare en gång.

a) Kokpunkten för vätskeblandningen med molhalten 0,3 är ca 97°C .

b) Eftersom ångorna har högre molhalt etanol, dvs det förångas mer etanol än butanol, kommer molhalten etanol i vätskan att sjunka. Därför kommer kokpunkten att stiga med tiden.

c) Ursprungsblandningen har molhalten 0,3. I början har ångorna molhalter över 0,3. Ju längre tiden går desto lägre molhalt har både vätska och gaser. Till slut får även ångorna molhalten 0,3. Det sker vid en temperatur på knappt 110°C , då vätskans molhalt är ca 0,1. Då är det lämpligt att avbryta destillationen och istället använda destillatet för förnyad destillation.

96. Du får en etanol/butanolblandning med okänd molhalt av din lärare. Hur kan du använda kokpunktsdiagrammet för att bestämma molhalten?

Mät blandningens kokpunkt och avläs molhalten i diagrammet.

97. Kan man separera två ämnen till 100% renhet genom destillation?

Nej. Även med tusentals bottnar kommer finns det små mängder orenhet kvar.

Referenser

Industriell kemi

- *Kemisk Teknologi Teknisk Kemi*, Börje Gevert, Sven Järås, KTH Tryck och kopiering (Kan beställas via Rolf Bäckman 08/790 82 50).
En bok för ingenjörer som täcker de flesta områden inom den kemiska industrin. Mycket tekniskt inriktad.
- *Teknisk kemi - läsebok*, Yngve Sundström, Ingenjör- och sjöbefälsskolan vid CTH, 1997. (Kan beställas på fax 031/772 57 05).
En bok skriven för ingenjörsutbildningen på CTH. Trevligt skriven text utan tekniska fördjupningar. Läsverd även för icke-ingenjörer.
- *Stenungsund*, Mats Hallvarsson, Tom Selander, Askild & Kärnekull Förlag AB, 1974. ISBN 91 7008 360 6.
En bok som beskriver bakgrunden till lokaliseringen av petrokemikomplexet i Stenungsund.

Stenungsundsföretagen

- *Borealis*, tel 0303/860 00. <http://www.borealisgroup.com>
Inte mycket att titta på för den som vill lära sig kemi.
- *Hydro*, 0303/875 00. <http://www.hydro.com/>
Här finns ganska bra beskrivningar av vad man gör på Hydro - klicka på Produktion. Under rubriken Miljö finns industrins inlägg i debatten om PVC.
- *Akzo Nobel Surface Chemistry*, 0303/850 00.
<http://www.surf.akzonobel.se/w/prou/pro10.htm>
Här kan elever få en uppfattning om de många områden där ytkemiska produkter används. Titta under rubriken Applications på Akzos hemsida.
- *Neste Oxo*, 0303/72 86 00. <http://www.neste.se>
Under rubriken Kemi återfinns Neste Oxo AB. Inte mycket att ha för elever.
- *Molekylverksta'n*, 0303/680 31.
<http://www.stenungsund.se/molekylverkstan/Index.htm>
Den som har vägarna förbi Stenungsund bör besöka Molekylverksta'n, som finansieras av företagen i Stenungsund. De har experimentverkstad för skolklasser och driver fortbildning för lärare.

Olja och oljeprodukter

- *Raffinaderiverksamhet*, <http://www.spi.se/OmOlja/>
En mycket givande sajt som beskriver de olika processerna i ett raffinaderi. Texten är skriven på flera nivåer. Mycket lämplig för elever! Går även att beställa i tryckt form.
- *Svenska Petroleuminstitutet*, tel 08/667 09 25, fax 08/667 09 54,
<http://www.spi.se/>
Branschorganisation för oljebolagen i Sverige. Ett och annat guldgruva för elever att hitta på hemsidan. Fr o m sommaren 2000 finns även det skolmaterial som man kan beställa på hemsidan.
- *Film om oljeraffinering*, "Experimentet: 1. Råolja - fraktionerad destillation",
UtbildningsRadion, AV-nummer: 98717tv 1-9.
6 minuter lång film om fraktionerad destillation. Kan beställas från UR eller lånas från AV-centralen. Kan lånas från någon AV-central <http://www.ur.se/kundservice/avc.html> eller beställas från UR på 020-58 58 58.

Ytkemi

- *Response - the Magazine of Akzo Nobel Surface Chemistry*
Akzos gratistidning om sina produkter - med många läsvärda artiklar och ytkemi. Du kan läsa den och beställa den på <http://www.responseonline.com/>.
- *Praktisk tensidkemi*, Börje Nyström, Bifyke förlag, 1996, ISBN 91-89022-01-7
En mycket omfattande bok i tre avdelningar. Ytaktiva fenomen - en ingående teoretisk genomgång av ytkemi. Tensidförteckning - strukturformler på vanliga anjon-, nonjon-, katjon- och amfolyta tensider. Praktisk tensidkemi - beskrivning av innehållet i schampoo, balsam, maskindiskmedel, tvättmedel, mm.

Polymerer

- *Macrogallerian*. <http://www.psrc.usm.edu/macrog>
Den bästa (?) internetsajten om polymerer! Innehållet är uppdelat i fem avdelningar: hur polymerer används, olika sorters polymerer, polymerers egenskaper, tillverkning av polymerer och analys av polymerer. Om man har Shockwave installerat kan man se flera rörliga illustrationer på ex.vis polymerisation. Mycket lämplig för elever!
- *Plattform, PIR, Plastbranschens Informationsråd, Drottningg. 68, Box 105, 101 22 Stockholm*, <http://www.plast-kemi.se>
Plattform är ett material som skickades till svenska skolor i april 1996. Det innehåller uppgifter och lärarhandledning om plast - tillverkning, användning och sophantering. Kan fortfarande beställas.
- *Film om plast, "Experimentet - plaster och polymerisation". UtbildningsRadion, AV-nummer: 00629tv2*
En film på ca 10 min som beskriver krackning och polymerisation på elementär nivå. Inte alltför spännande, men ändå instruktiv. Kan lånas från någon AV-central <http://www.ur.se/kundservice/avc.html> eller beställas från UR på 020-58 58 58.
- *"I kemins värld - 17. Polymerer och plast", UtbildningsRadion, AV-nummer: 92354tv17*
En film på ca 30 min som beskriver raffinering, krackning och polymerisation på gymnasienivå. Många intressanta exempel på hur polymerer används. Kan lånas från någon AV-central <http://www.ur.se/kundservice/avc.html> eller beställas från UR på 020-58 58 58.

Allmänt

- *Kemin i samhället*, Andersson, Sonesson, Vannerberg, Liber, 1999, ISBN 91-47-01382-6.
Mycket läsvärd bok, även lämplig för duktiga elever. Kapitel som berör detta material är; Polymerer, Bilens kemi, Tvätt och tvättmedel, Skönhetens kemi.

Weblänkar om petrokemi...

...finns på KRC:s hemsida - www.krc.su.se.