

XIMICZNA INŻENIERIA TA PROMISLWOVA EKOLOGIA

PROEKOLOGICZNE KIERUNKI RESTRUKTURYZACJI TECHNOLOGII (PROECOLOGY IN REFINING TECHNOLOGY RESTRUCTURIZATION)

Jan SURYGALA

Inst. Chem. Techn. Nafty i Węglu Politechn. Wrocl.,
Wroclaw, Polska

Комплексна програма реструктуризації нафтопереробної галузі Польщі була розроблена з метою зведення до мінімуму негативного впливу переробки нафтової сировини на довкілля. До головних нововведень належать комплексний гідрокрекінг для високосірчистих дистилатів, гідродесульфуризація вакуумзалишкової сировини, нова платформінгова установка з протитечійною регенерацією, установка для процесу ізомеризації нафтової фракції C₅-C₆, гідроочистка нафтової сировини, а також розробка проекту установки для утилізації відпрацьованої сировини.

Complex restructurization program for Polish Petroleum Industry has been elaborated in order to minimize its negative environmental impact. The main investments include: hydrocracking complex to process high sulfur distillates, vacuum residue hydrodesulfurization and fuel oil HDS units, new platforming CCR unit, new C₅-C₆ and naphtha isomerization, gas oil hydrotreating plant, used-oil utilization unit.

1. Zapotrzebowanie, zasoby, zużycie ropy naftowej

W roku 1997 popyt na ropę naftową na świecie (całkowicie zrównoważony podażą) wzrósł o około 2,5 % w porównaniu z 1996 r. osiągając wartość 3.85 mld ton [1] (tab. 1). Wielkość zużycia ropy zależy od stopnia rozwoju gospodarczego. W krajach OECD zamieszkałych przez mniej niż 25 % ludności świata zużywa się około 57 % wydobywanej w świecie ropy naftowej. Duże ilości tego surowca zużywają szybko rozwijające się kraje azjatyckie, mniej Chiny i kraje Europy Środkowej i Wschodniej.

Dynamika wzrostu zużycia ropy naftowej w krajach OECD w ciągu ostatnich lat kształtowała się na poziomie 1,7 % rocznie, podczas gdy w pozostałych krajach wzrost ten był dwukrotnie wyższy (3,6 %). Największą dynamikę wzrostu zużycia ropy wykazują Chiny (11,2 %) i inne kraje azjatyckie (5,8 %).

Przewiduje się, że w roku 2010 popyt na ropę naftową na świecie wyniesie 4,5÷4,65 mld ton [2-4], czyli będzie o ok. 1,55 mld ton większy niż w 1993 r. (17,7 % tej ilości zaspokoi potrzeby USA, 8,9 % - Europy Zachodniej, 5,4 % - krajów obszaru Pacyfiku; 13,2 % - Chin, 9,2 % - Środkowego Wschodu, 7,7 % - Afryki, 9,0 % - Ameryki Środkowej i Południowej oraz 27,9 % - Azji).

Zdaniem niektórych specjalistów po 2010 r. nastąpi dalszy wzrost zapotrzebowania na ropę naftową, a zdaniem innych – zmniejszenie tego popytu [2, 3, 6, 7].

Światowe zapotrzebowanie na ropę naftową w latach 1996 i 1997 [1, 5]

Rejon	Zapotrzebowanie, mln ton		Udział w zapotrzebowaniu światowym (1997 r.), %
	1996 r.	1997 r.	
Kraje OECD, w tym:	2.152	2.188	56,8
Ameryka Północna	1.060	1.086	28,2
Europa	742	757	19,6
Azja i obszar Pacyfiku	350	345	9,0
Pozostałe kraje, w tym:	1.608	1.666	43,2
WNP	225	230	6,0
Europa Wschodnia i Centralna	73	68	1,8
Chiny	188	209	5,4
Inne kraje azjatyckie	449	475	12,3
Ameryka Łacińska	334	345	8,9
Środkowy Wschód	219	219	5,7
Afryka	120	120	3,1
Świat ogółem	3.760	3.854	100,0

Większość złóż ropy naftowej znajduje się w 330 obszarach (polach-gigantach), których zasoby wynoszą po ok. 70 mln ton, a tylko ok. 30 % zasobów występuje w pozostałych 10 tys. obszarów. Na początku 1998 r. udokumentowane zasoby ropy naftowej na świecie wynosiły 146 mld ton [8], przy czym 2/3 tej ilości przypadało na kraje Środkowego Wschodu (tab. 2). Potentatami w dziedzinie zasobów ropy naftowej są: Arabia Saudyjska (25,4 % zasobów światowych), Irak (11 %), Kuwejt, Iran i Zjednoczone Emiraty Arabskie (po ok. 9 %). Najbardziej zasobny w ropę naftową kraj europejski, Norwegia, dysponuje jedynie ok. 1 % zasobów światowych.

Tablica 2

Udokumentowane zasoby ropy naftowej w/g stanu na dzień 1.01.1998 [8]

Rejon świata/kraju	Zasoby	
	mln ton	% zasobów
Azja i Pacyfik, w tym:	6.049	4,14
Chiny	3.434	2,35
Europa Zachodnia, w tym:	2.594	1,78
Norwegia	1.491	1,02
Europa Wschodnia, w tym:	8.457	5,80
Rosja	6.950	4,76
Środkowy Wschód, w tym:	96.966	66,40
Arabia Saudyjska	37.063	25,40
Irak	16.098	11,03
Kuwejt	13.451	9,22
Iran	13.308	9,12
ZEA	13.194	9,05
Afryka, w tym:	10.026	6,87
Libia	4.221	2,89
Nigeria	2.405	1,65
Ameryka Północna, w tym:	9.566	6,55
Meksyk	5.724	3,92
USA	3.150	2,16
Ameryka Łacińska, w tym:	12.342	8,46
Wenezuela	10.255	7,03
Świat, w tym:	146.000	100,00
OPEC	114.070	78,18

Nie ma jednak zgodności co do wielkości zasobów ropy naftowej. Jedni autorzy [6, 9, 10] wymieniają liczbę 120 mld ton jako zasoby udokumentowane, inni [3,11] – 158 mld ton.

Wielkość zasobów jeszcze nie odkrytych ocenia się na 25-54 mld ton, a geologicznych na 250÷270 mld ton [6,11].

Ocenia się, że w roku 1997 wydobyto na świecie 3.65 mld ton ropy naftowej oraz 146 mln ton kondensatu gazowego [1]. Na kraje OPEC przypada 41% tego wydobycia, na kraje nie należące do OPEC - 33,2% a na wysoko rozwinięte kraje OECD - tylko 25,6% (tab.3). Według źródeł [1,5], wydobycie ropy (łącznie z kondensatem gazowym) wzrosło w 1997 r. o 3,0% w porównaniu z 1996 r. Był to już czternasty z rzędu rok wzrostu produkcji ropy naftowej. Największą dynamikę wzrostu wydobycia wykazały kraje OPEC - 5,2%, najmniejszą kraje OECD-1,0%, a pozostałe kraje - 2,1%, przy czym obserwowany w Ameryce Łacińskiej wzrost wydobycia był podobny jak w krajach OPEC.

Tablica 3

Wydobycie ropy naftowej w świecie w latach 1996 i 1997 [1, 5]

Rejon	Wydobycie, mln ton		Udział w wydobyciu światowym (1997 r.), %
	1996	1997	
Kraje OECD, w tym:	966	976	25,6
Ameryka Północna	580	585	15,4
Europa	350	355	9,3
Azja i obszar Pacyfiku	36	36	0,9
Inne kraje, w tym:	1.233	1.259	33,2
WNP	366	376	9,9
Europa Wschodnia i Centralna	16	10	0,3
Chiny	162	167	4,4
Inne kraje azjatyckie	110	110	2,9
Ameryka Łacińska	339	356	9,4
Środkowy Wschód	99	99	2,6
Afryka	141	141	3,7
Kraje OPEC	1.489	1.567	41,2
Całkowite dostawy	3.688	3.802	100,0

Różnica w bilansie wydobycia ropy naftowej (tab. 3) i zużycia (tab. 1) zamykana jest tzw. zyskiem przetwórczym (suma mas produktów finalnych większa od masy ropy wprowadzonej do przeróbki) wynoszącym w 1997 r. w skali światowej 84 mln ton (po uwzględnieniu zapasów magazynowych ocenianych na 32 mln ton).

Największymi producentami ropy naftowej są: Arabia Saudyjska (roczne wydobycie 413 mln ton [8]), USA (340 mln ton rocznie) Rosja (308 mln ton rocznie) oraz Norwegia, Iran, Meksyk, Wenezuela i Chiny (po ok. 150 mln ton rocznie).

Po porównaniu wielkości zasobów i rocznego wydobycia ropy przypuszcza się, że zasoby tego surowca wyczerpią się po upływie 43 lat (po upływie 10 lat w wypadku Europy Zachodniej i 80 lat w wypadku krajów OPEC). Wyliczenia te mają charakter orientacyjny, gdyż wydobycie systematycznie rośnie (ocenia się, że w 2010 r. wyniesie ono 4,5÷4,6 mld ton), a ponadto występują kontrowersje w ocenie wielkości zasobów i dynamiki nowych odkryć [6-11]. Zdaniem niektórych

ekspertów tempo odkrywania nowych zasobów jest szybsze niż tempo wyczerpywania się złóż i dlatego wielkość zasobów wzrosła w ostatnim dwudziestolecu o 50 % [12]. Zdaniem innych ekspertów w ostatnim dziesięcioleciu nie odkryto złóż, których zasoby przewyższałyby wydobycie w tym okresie i w związku z tym zasoby kurczą się [6, 9, 10].

Poza tym warto zwrócić uwagę na to, że dzięki nowoczesnej technice badań geologicznych istnieje możliwość dokładnego określania wielkości zasobów, wykrywania małych złóż, zwiększania dostępności złóż przez wiercenia poziome oraz stosowania wtórnych metod wydobywczych co prowadzi do zwiększenia stopnia szczypania złóż (wynosi on obecnie ok. 35% [13]). Można więc sądzić, że wyczerpanie zasobów ropy naftowej nastąpi znacznie później niż się teraz przypuszcza.

2. Przetwarzanie ropy naftowej

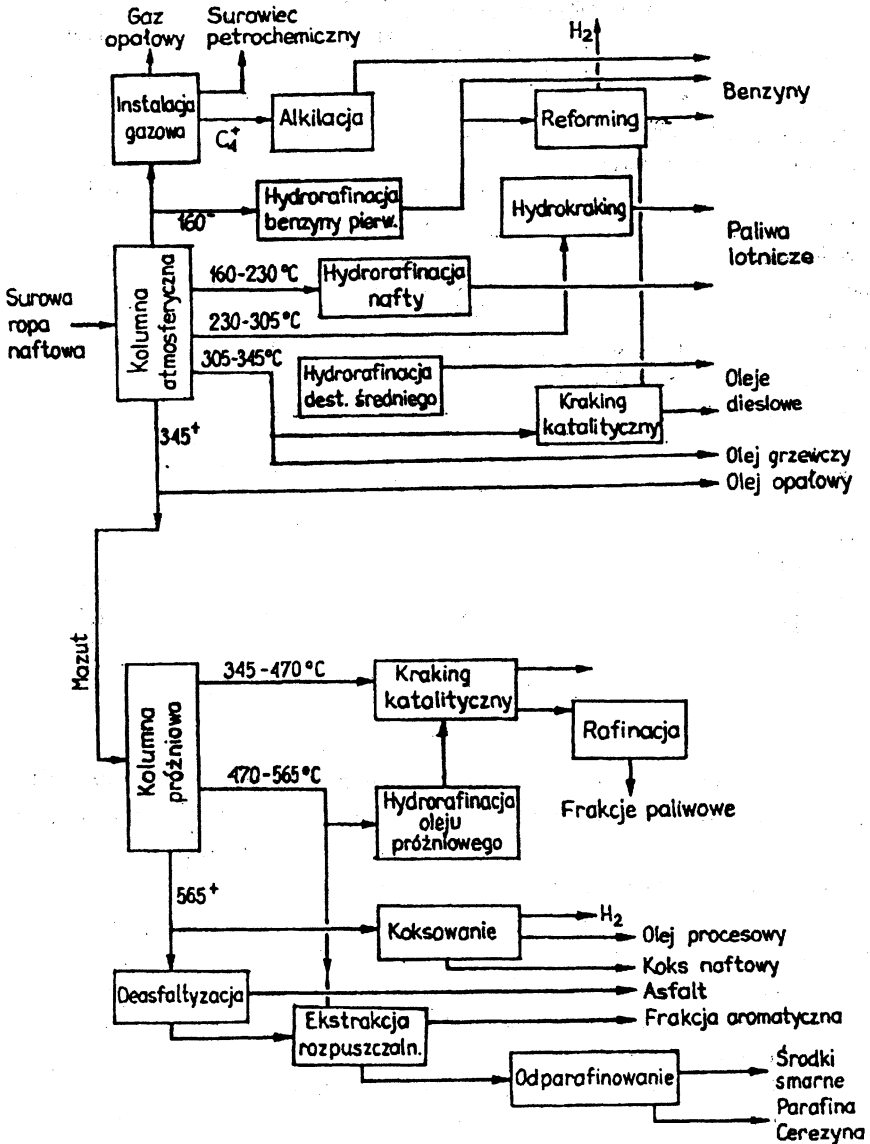
Pozyskanie produktów handlowych wymaga realizacji ciągu procesów technologicznych obejmującego:

- procesy przeróbki zachowawczej;
 - destylacja atmosferyczna,
 - destylacja próżniowa,
- procesy konwersji produktów pierwotnych;
 - krawing termiczny,
 - krawing katalityczny,
 - hydrokrawing,
- procesy ulepszania produktów;
 - reforming katalityczny,
 - izomeryzacja,
 - alkilacja,
 - polimeryzacja,
- procesy oczyszczania produktów;
 - hydrorafinacja,
 - rafinacja rozpuszczalnikowa,
 - rafinacja chemiczna,
 - rafinacja adsorpcyjna,
- komponowanie produktów.

Schemat blokowy przeróbki ropy naftowej podano na rys. 1. Opisy poszczególnych procesów można znaleźć w odpowiedniej literaturze przedmiotu [14-16].

Zainstalowana moc przerobowa instalacji do realizacji poszczególnych rodzajów procesów wg stanu na dzień 1.01.1999 przedstawiona została w tab. 4 [17].

Z zestawionych w tablicy 4 danych wynika, że około 40% produktów rafineryjnych poddawanych jest procesowi łagodnej hydrorafinacji, prawie 20% krawingowi katalitycznemu, 16% procesom reformingu, ponad 11% hydrorafinacji głębokiej i około 11% procesom termicznym. Hydrokrawingowi poddawano w roku 1998 około 220 mln ton produktów co stanowiło ponad 5,5% produktów, około 5% produktów poddawano procesom alkilacji, izomeryzacji i polimeryzacji.



Rys. 1 Ogólny schemat przerobu ropy naftowej.

Najbardziej dynamiczny wzrost mocy przetwórczej obserwuje się w ciągu ostatnich pięciu lat dla procesów hydrokrakingu (31%) łagodnej hydrowerfinacji (23%), reformingu i krakingu katalitycznego, po około 19%, oraz procesów alkilacji i izomeryzacji o ponad 16%. Znaczący wzrost (13,6%) nastąpił również w przypadku procesów termicznych (tab.4). Zmniejszyła się natomiast produkcja asfaltów co ma oczywisty związek z pogłębianiem przeróbki ropy naftowej.

Moc przetwórcza rafinerii świata

Rodzaj procesu	Świat		Przyrost, %
	1.01.1994	1.01.1999	
Liczba rafinerii	706	755	6,9
Moc przerobowa [mln m ³ /rok]	4.246	4.661	9,8
Procesy przetwórcze [mln m ³ /rok]			
Dest. prózn.	1.403,4	1.527,8	8,8
Koksowanie	379,2	211,7	
Procesy termiczne		219,2	13,6
Kraking kat.	656,3	775,8	18,2
Reforming kat.	541,9	646,7	19,3
Hydrokraking kat. (>50% red. Mcz)	170,1	223,6	31,4
Hydrorafin. głęboka (<10% red. Mcz)	493,7	463,5	-6,1
Hydroraf. łagodna (bez red. Mcz)	1.331,4	1.639	23,1
Alkilacja	100,4	105,1	16,5
Polimeryzacja		11,8	
Prod. aromatów	113,4	62,3	25,7
Izomeryzacja		80,3	
Prod. śr. smarowych	48,9	50,2	2,6
Etery i Alkohole		14,2	6,8*
Koks [mln t/rok]	36,3	51,7	42,4
Siarka [mln t/rok]		17,9	73,8*
Asfalt	118,9	112,0	-5,8

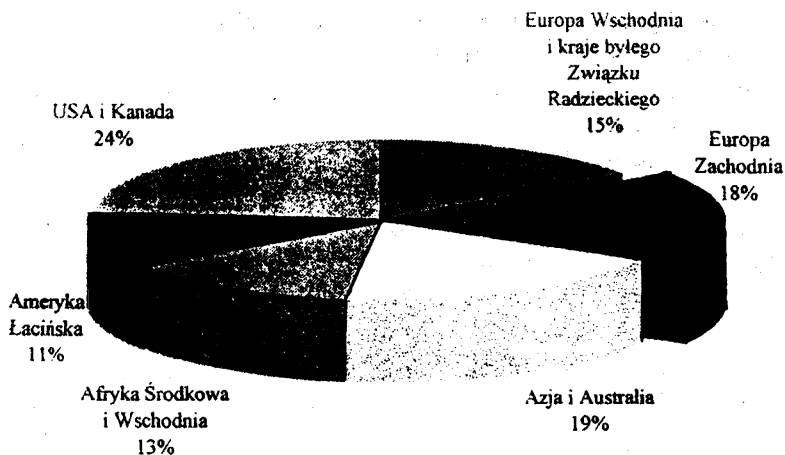
* 1998/1996

Wzrost krotności cyrkulacji ropy naftowej przez urządzenia rafinerii, dynamiczny rozwój procesów katalitycznej konwersji produktów ciężkich, oraz poszerzenie zakresu stosowania procesów katalitycznego oczyszczania produktów świadczą o proekologicznym rozwoju technologii rafineryjnych.

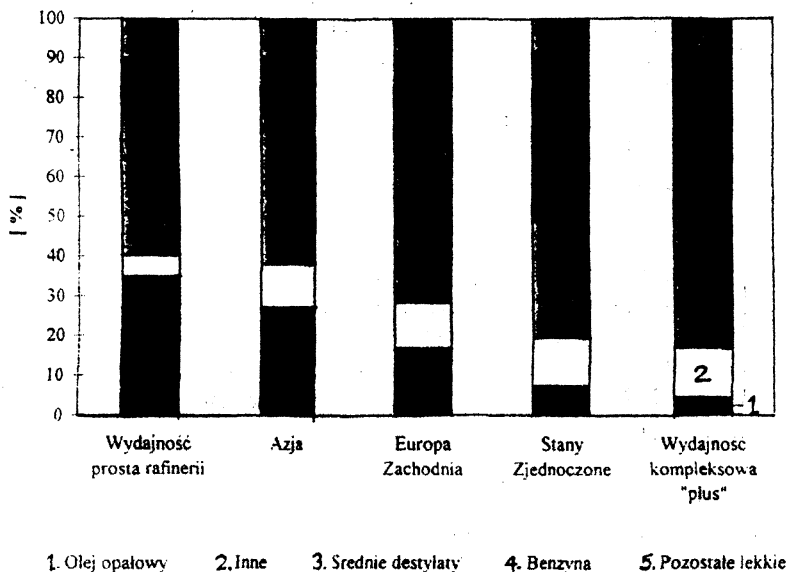
W poszczególnych rejonach świata zainstalowana jest odpowiednia moc przerobowa rafinerii (rys.2), przy czym stopień nowoczesności technologii zależy w prosty sposób od stopnia rozwoju gospodarczego społeczności danego regionu oraz jej wrażliwości ekologicznej. Pracujące aktualnie rafinerie mogą być z uwagi na stosowane technologie podzielone na rodzaje: [18]

- topiny; destylacja atmosferyczna, destylacja próżniowa
- hydroskimming; destylacja atmosferyczna, HDS wsadu na reforming, reforming
- conversin; destylacja atmosferyczna i próżniowa, hydrokraking, hydrorafinacja, reforming, alkilacja
- deep conversion; jak conversion + kraking katalityczny + koksowanie.

W zależności od rejonu świata i rodzajów zainstalowanych technologii proporcja poszczególnych produktów będzie różna (rys. 3). Średnie wydajności paliw lekkich z rafinerii amerykańskich przekraczają 80 %, podczas gdy z rafinerii azjatyckich wynoszą niewiele ponad 60 % [19].



Rys.2. Dystrybucja światowej mocy przerobowej rafinerii.



Rys.3. Proporcje produktów w różnych typach rafinerii.

3. Produkty naftowe

Z ropy naftowej uzyskuje się cały szereg niezbędnych do życia produktów które ze względów użytkowych dzielone są na klasy, grupy i rodzaje (tab. 5). W obrębie klas występują grupy skupiające określone rodzaje produktów o podobnych właściwościach lub/i przeznaczeniu. Każdy rodzaj produktu naftowego posiada normę jakości określającą właściwości decydujące o jego przydatności użytkowej.

Podstawowe grupy asortymentowe produktów naftowych są następujące: [20]

- benzyny, wszystkie asortymenty,
- destylaty średnie; paliwa do silników z zapłonem samoczynnym i paliwa lotnicze,
- oleje opałowe; lekkie, ciężkie, paliwa żeglugowe,
- pozostałe asortymenty; asfalty, środki smarowe, woski naftowe, oleje specjalne, koks naftowy, paliwo na potrzeby własne rafinerii.

W tabelicy 6 podano proporcje zużycia poszczególnych grup asortymentów produktów naftowych w latach 1987 i 1997 w świecie oraz w USA.

Tabela 5

Klasyfikacja produktów naftowych

Klasa	Grupa	Nazwa
021	0212 0213 0216 0217	Paliwa
		Paliwa do silników z zapłonem iskrowym
		Paliwa do silników z zapłonem samoczynnym
		Oleje opałowe
		Paliwa do silników lotniczych
022	0221 0222 0223 0234 0226	Oleje smarowe
		Oleje silnikowe
		Oleje przemysłowe
		Oleje turbinowe
		Oleje do sprężarek
023	0231 0232 0234	Smary plastyczne
		Smary ogólnego przeznaczenia
		Smary przemysłowe
		Smary o specjalnym przeznaczeniu
024	0241 0242 0242 0246 0247 0248	Przetwory do użytku przemysłowego i domowego
		Rozpuszczalniki
		Woski naftowe
		Asfalty naftowe
		Przetwory naftowe do oświetlenia
		Oleje o różnym przeznaczeniu
		Inne przetwory naftowe

Z zestawionych danych wyróżnia się duże ponad 40 %-owe zużycie benzyn w USA a (produkty o najwyższym stopniu uszlachetnienia) a kilkakrotnie mniejsze od średniej zużycia olejów opałowych (najmniejszy stopień uszlachetnienia). Produkcja środków smarowych stanowi średnio 1,0-1,5 % przetwarzanej, asfaltów 2-3 %, koksu 1,0-1,5 %.

Tabela 6

Zużycie przetworów naftowych

Grupy asortymentowe	Świat, %		USA, %
	1987	1997	1997
Benzyny	28,3	28,4	42,3
Destylaty średnie	34,2	36,4	31,4
Oleje opałowe	20,2	17,2	5,0
Inne asortymenty	17,3	18,2	21,3
Łącznie, %	100,0	100,0	100,0

4. Wymagania jakościowe dla produktów naftowych

Względy ekologiczne nakładają na produkty naftowe szereg ograniczeń, a dotyczy to w pierwszym rzędzie produktów używanych masowo to jest benzyn i olejów napędowych. W tablicy 7 podano wymagania standardu jakości benzyn w UE i USA [18, 20-22].

W paliwach lotniczych limitowana jest zawartość węglowodorów aromatycznych (do 22 % obj.) oraz zawartość węglowodorów olefinowych.

Dla olejów opałowych są ograniczenia zawartości siarki a dla olejów smarowych zawartość WWA oceniana wydajnością (do 3 %) ekstraktu dwumetylosulfotlenkowego [23] i pewnych rodzajów dodatków uszlachetniających.

Tablica 7

Wymagania jakości benzyn

Parametry	Unia Europejska		USA
	Rok 2000	Rok 2005	Benzyna CBG
Siarka, ppm (max)	150	50	30
Aromaty, % obj. (max)	42	35	22
Olefiny, % obj. (max)	18	10	4
Benzen, % obj. (max)	1	1	0,8
Olów, g/dm ³ (max)	0,005	0,005	0,0000
Tlen, % mas. (max)	2,7	2,7	2,0*
Prężność par, bar	NN	NN	0,48
Temp. destylacji, (max)			
T50, °C	NN	NN	104
T90, °C	NN	NN	166

* - minimum, NN – nie normuje się.

Tablica 8

Wymagania jakościowe dla olejów napędowych w UE

Parametry	Rok 2000	Rok 2005
Siarka, ppm (max)	350	50
WWA, % mas. (max)	11	11
Liczba cetanowa (min)	51	51
Gęstość w 15°C, g/dm ³ (max)	0,845	0,845

5. Komponenty paliw

Paliwami o największej liczbie komponentów są benzyny silnikowe, a wynika to z faktu ciągłego wzrostu ich zużycia, wzrostu wymagań eksploatacyjnych i zaostrzenia wymogów środowiskowych. Komponentami podstawowymi są produkty uzyskiwane w procesach krakingu i reformingu a w mniejszych ilościach także uzyskiwane w innych procesach uszlachetniania produktów pierwotnych jak hydrokraking, alkilacja i izomeryzacja. Nowe zaostrzone wymagania środowiskowe zmieniają proporcje komponentów oraz powodują wprowadzanie nowych składników. Istnieje dążność do zmniejszania udziału w benzynie komponentów zawierających duże ilości węglowodorów aromatycznych, olefinowych lub benzenu a zwiększania udziału komponentów zawierających węglowodory parafinowe rozgałęzione i związki zawierające w cząsteczce tlen (alkohole, etery). Operacje takie nazywane są reformulowaniem paliw. W tablicy 9 podano przykładowy skład 2 benzyn konwencjonalnych i benzyny reformulowanej [24].

Porównanie składu benzyn komponowanych w USA i Europie Zachodniej oraz niskoaromatycznej benzyny reformułowanej [24]

Komponent	Skład, % obj.		
	Europa Zachodn.	USA konwencj.	USA Reformułowana
Butany	5,7	5,5	3,5
Reformat	46,9	40,3	24,6
Krakat	27,1	33,0	28,1
Etery	1,8	3,4	10,8
Alkilat	4,1	9,4	16,5
Polimeryzat	1,8	1,0	1,4
Izomeryzat	5,0	5,5	11,6
Hydrokrakat	7,6	1,6	3,5
Łącznie	100,0	100,0	100,0

W reformułowanej benzynie amerykańskiej jest więcej związków tlenowych, alkilatu, izomeryzatu i hydrokrakatu a mniej butanów, reformatu i krakatu niż w benzynach konwencjonalnych.

Podstawowymi komponentami olejów napędowych są frakcje paliwowe uzyskane w destylacji pierwotnej ropy naftowej a także w mniejszych ilościach pozyskiwane w procesach krakingu i hydrokrakingu cięższych frakcji olejowych.

Reformułowanie olejów napędowych, stymulowane odpowiednimi aktami legislacyjnymi obejmuje działania w kierunku obniżenia temperatury wrzenia, zawartości siarki, zawartości węglowodorów aromatycznych w tym WWA a podwyższenie liczby cetanowej. Jednym ze sposobów realizacji reformułowania olejów napędowych jest wprowadzanie komponentów tlenowych np. estrów metylowych kwasów tłuszczowych [25, 26].

Paliwa lotnicze produkowane są z frakcji 150-250 °C uzyskiwanej z destylacji atmosferycznej ropy naftowej.

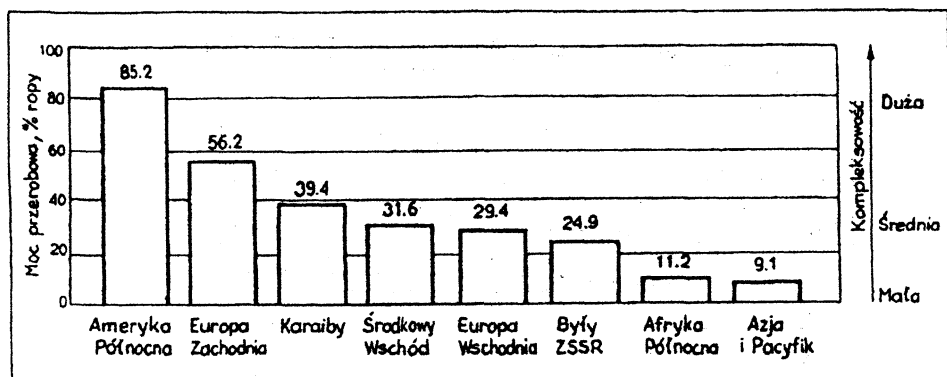
6. Pozyskiwanie komponentów

Komponenty paliw pozyskiwane są w rafineriach o różnym stopniu nowoczesności, stąd ilość i jakość poszczególnych asortymentów produktów jest różna. Dla rafinerii byłego ZSRR i Afryki przyjmuje się niski stopień kompleksowości. Produkty z rafinerii tych regionów są stosunkowo mniej uszlachetnione od produktów wytworzonych w rafineriach Europy Zachodniej czy USA duże uzyski olejów opałowych, małe benzyny (rys. 3).

Miarą stopnia kompleksowości rafinerii (deep conversion) jest zainstalowana moc przerobowa procesów destrukcyjnych i uszlachetniających do których zalicza się:

- procesy koksowania,
- fluidalny kraking katalityczny,
- hydrokraking,
- reforming,
- izomeryzacja.

W rafineriach amerykańskich, moc przerobowa tych pięciu procesów przekracza 85 % mocy przerobowej rafinerii, na Bliskim Wschodzie wynosi około 32% a w krajach azjatyckich kształtuje się na poziomie 9-10 % (rys. 4) [27].



Rys.4. Procesy konwersji w różnych rejonach świata.

Rozwój podstawowych procesów przetwórczych decydujących o jakości paliw na przestrzeni ostatnich 10 lat dla rafinerii amerykańskich, Unii Europejskiej i rejonu Azji i Pacyfiku podano na rys. 5 [28]. Przedstawione dane wykazują zwiększoną dynamikę wzrostu w latach 1992-1994 dla amerykańskiego przemysłu rafineryjnego, w latach 1993-1995 w przypadku Unii Europejskiej i 1994-1996 w przypadku rejonu Azji i Pacyfiku. Wyjściowe do tego wzrostu moce przetwórcze były dla tych regionów zdecydowanie różne (rys. 5).

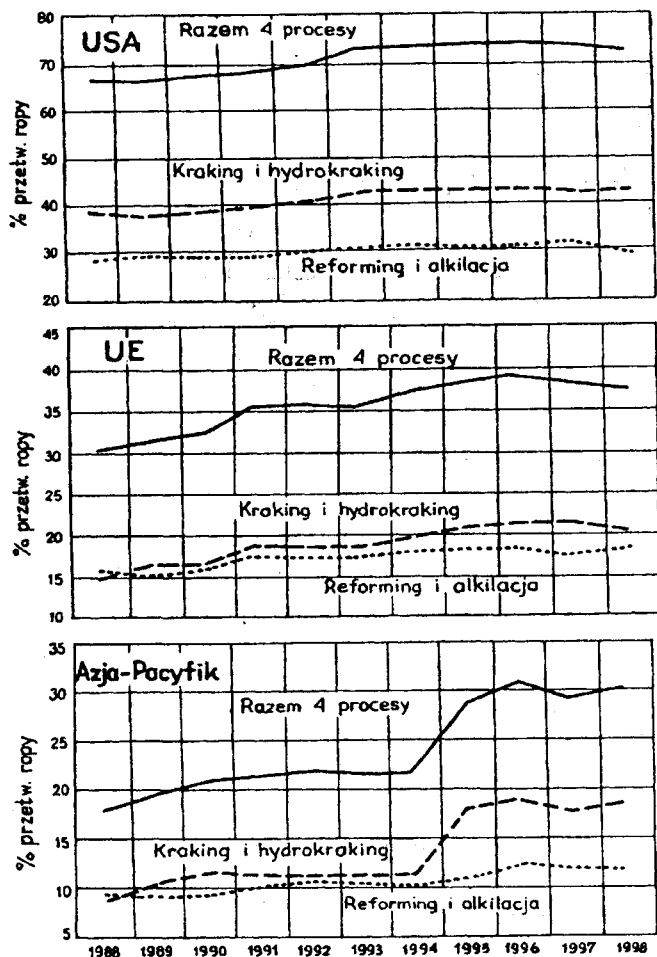
Koszty wprowadzania nowoczesnych technologii do rafinerii są olbrzymie, w samym tylko roku 1993 amerykański przemysł naftowy wydał 10,6 miliarda dolarów na działalność związaną z ochroną środowiska w tym sektorze [29]. Polski przemysł rafineryjny wyda w ciągu najbliższych kilku lat kwotę 3 mld dolarów na proekologiczną restrukturyzację krajowych rafinerii [30, 31].

Zwiększony uzysk produktów paliwowych (wysoko uszlachetnionych) z ropy naftowej jest ściśle związany ze wzrostem zużycia energii na pozyskanie tych produktów. Wzrost ten jest znaczący, nieraz ponad dwukrotny w stosunku do zużycia energii dla przeróbki prostej (tablice 10 i 11) [20].

7. Efekty działań proekologicznych

Wyniki działań proekologicznych w sektorze naftowym są najlepiej widoczne w Stanach Zjednoczonych w których taką działalność rozpoczęto najwcześniej.

Efektom takiego systemu działań było np. wprowadzenie na rynek amerykański 6-ciu nowych czystiej spalających się paliw: (1) paliwa dieslowego o zmniejszonej o 85 % zawartości siarki, (2) benzyny bezołowiowej, (3) benzyny letniej nie tworzącej smogu, (4) benzyny zimowej o małej emisji CO, (5) benzyny reformulowanej, (6) benzyny CBG dla stanu Kalifornia. W wyniku wprowadzenia tych paliw na rynek odnotowano zmniejszenie zawartości w powietrzu: Pb o 85 %, CO o 28 %, SO₂ o 25 %, cząstek stałych o 20 %, ozonu troposferycznego o 12 % i NO_x o 9 % [29].



Rys.5. Rozwój procesów konwersji w latach 1988-1998.

Tablica 10

Zużycie energii^{a)} na uzyskanie komponentu benzyn silnikowych

Nazwa komponentu	kg przelicznika olejowego na 1 tonę komponentu
Benzyna lekka z destylacji ropy naftowej	17
Reformat z benzyny z destylacji ropy naftowej	81
Benzyny szeroko frakcyjna z krakingu katalitycznego	95
Benzyna lekka z hydrokrakingu	175
Benzyna z krakingu katalitycznego uzyskana z hydrokrakingu	225
Reformat z benzyny z krakingu termicznego	109
Alkilat z surowca z przerobu ropy naftowej w danej rafinerii	173
Etery metylotertbutylowy	112
Izomeryzowana frakcja C ₅ -C ₆	131

^{a)} liczone dla konkretnej rafinerii ropy z pełnym schematem procesów destrukcji

Tablica 11

**Zużycie energii na pozyskanie średnich destylatów;
olej napędowy, nafta, lekkie oleje opałowe**

Nazwa produktu	kg przelicznika olejowego na 1 tonę
Destylat z zachowawczej destrukcji ^{*)} ropy	17
Destylat z hydrokrakingu	173
Destylat z krakingu katalitycznego	98
Destylat z krakingu termicznego	61
Destylat z procesu koksowania	74

^{*)} nie odsiarczony

Paliwa europejskie roku 2010 będą miały podobny jak amerykańskie półsyntetyczny charakter. Opracowany w Polsce w roku 1994 i zweryfikowany w latach następnym program rozwoju polskich rafinerii do roku 2010 ma na celu dostosowanie jakości produktów do wymogów obowiązujących w UE.

1. Beck R.J.: *Supply management by major exporters key to market in year's second half*, Oil & Gas J. 1998, 96(30), 49-85. 2. Lemlin J.: *Facing the future with confidence*, Proc. 15th World Petroleum Congress, Topic 14, Paper No 5, Pekin, 12-16.10.1997. 3. Kjell E.: *Petroleum in the next century*, Oil Gas J. 1998, 96(15), 45-51. 4. Douaud A.: *Tomorrow's engines and fuels*, Hydrocarbon Processing, 1995, 74(2), 55-60. 5. Beck R.J.: *Non-OPEC supply to test OPEC's quota resolve in second half*, Oil & Gas J. 1997, 95(30), 45-63. 6. Campbell C.J.: *Depletion patterns show change due for production of conventional oil*, Oil & Gas J. 1997, 95(52), 33-37. 7. Ismail I.A.H.: *Capital limitations, environmental movements may interfere with expansion plans*, Oil & Gas J. 1994, 92(19), 60-68. 8. Moris G.: *Worldwide look at reserves and production*, Oil & Gas J. 1997, 95(52), 38-71. 9. Campbell C.J.: *Better understanding urged for rapidly depleting reserves*, Oil & Gas J. 1997, 95(14), 51-53. 10. Campbell C.J., Laherrere J.H.: *Koniec taniej ropy*, Świat Nauki 1998, 378194, No 5(81), 62-68. 11. Kjell R.: *Perceptions of future, often flawed, shape plans and policies*, Oil & Gas J. 1998, 96(8), 56-61. 12. Schmoker J.W., Dyman T.S.: *How perceptions have changed of world oil, gas resources*, Oil & Gas J. 1998, 96(8), 77-79. 13. Shaikh Ali M.S.: *Construction plans in Iran*, Oil & Gas J. 1994, 92(28), 48-51. 14. Speight J.G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*, M.Dekker, Inc., New York 1991. 15. Schobert H.H.: *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels*, Batterworths, London 1990. 16. Berger B.D., Anderson K.E.: *Modern Petroleum*, Penn Well Publ. Comp. Tuśl. (Okl.) 1992. 17. Radler M.: *Worldwide Refineries-Capacities*, Oil & Gas. J. 1998 96(51), 49-51. 18. Bednarz L.: *Benzyna silnikowa CBG – geneza, wymagania, technologia*, Nafta-Gaz 1996, 52, 511-515. 19. Surygala J., Puchowicz A.: *New approach to refinery technology*, Wichnik Djerzawnego Uniwersytetu „Lwiska Politechnika” No 348, ss. 79-88, Lwów 1998. 20. Kossowicz L.: *Granica ekologii w przerobie ropy naftowej a ekologiczność przetworów naftowych*, Nafta-Gaz 1999 – praca w druku. 21. Kossowicz L., Skręt I.: *Podstawowe problemy jakości olejów napędowych w roku 2000*, Nafta-Gaz 1997, 53, 564-570. 22. Kossowicz L.: *Problemy paliw ciekłych na przełomie XX i XXI wieku*, Biuletyn ITN 1996, Nr 3, s. 5-12, Kraków 1996. 23. Norma IP346, CONCAWE Report No 94/51, Brussels 1994. 24. Surygala J., Śliwka E.: *Reformułowanie paliw silnikowych*, Nafta-Gaz 1998, 54, 535-541. 25. Łukasik Z.: *Nowe możliwości zastosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych*, Nafta-Gaz 1994, 50, 115-118. 26. Kotowski W., Lücke B., Tietze B., Petrach A.: *Reestryfikacja i fluidalny kraking katalityczny oleju rzepakowego*, Przem. Chem. 1994, 73, 128-131. 27. Martin T.W.: *Global refining industry preparing for future*, Oil, Gas J. 1995, 93(15), 47-52. 28. Chang T.: *Good capacity gains and restructuring highlight*

worldwide refining, Oil & Gas. J. 1997, 95(51), 33-40. 29. O'Keefe W.F.: Petroleum Industry's Global Commitment to the Environment Proc. 15th World Petroleum Congress, Topic 14, Paper No 1, Pekin 12-16.10, 1997. 30. Dyrka W.: Rozwój i zmiany w branży paliwowej w Polsce, Nafta-Gaz 1997, 53, 553-563. 31. Korsak E.: Przerób ropy naftowej w Petrochemii Płock S.A. do roku 2000, Nafta-Gaz 1998, 54, 126-133.

УДК 621

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПОВІТРЯ І ВОДИ

© Валентина Загній, Людмила Горбенко,
Володимир Сиромятніков, Леонід Савранський, 2000
Національний університет імені Тараса Шевченка
Київ-33, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет

Досліджені реакції іонів металів та деяких інших речовин (NH_3 , NO_2 , SO_2 тощо), які знаходяться у воді або повітрі, з реагентами, що розчинені в полімерних плівках. Реагенти підбирали так, щоби реакції супроводжувалися зміною забарвлення плівок. Сенсори, які базуються на реакціях у полімерному середовищі, мають перспективи для багатоелементного аналізу. Це пов'язано з різною рухливістю речовин, що визначаються, в полімерній матриці. Досліджено вплив складу полімерної матриці.

The reactions were studied for metal ions and some other substances (NH_3 , NO_2 , SO_2 etc) from water or air with reagents soluble in polymeric films. The last ones were chosen to be accompanied by changes in films. The sensors based on reactions in polymer media have perspectives for multielemental analysis. It connects with different mobility of substances which analyzed in the polymeric matrices. The influence of the polymer matrices composition is studied.

У контексті розвитку оптичних хімічних сенсорів існує потреба в іммобілізації індикаторів у полімерах та на твердих носіях. Серед різноманітних методів, що придатні для іммобілізації, фіксація барвника в органічних та неорганічних полімерних матрицях таких, як золь-гелі, поліакриламід, гідрогелі, силікони та полівінілхлорид (ПВХ), є найбільш простими. Пластифікований ПВХ – матеріал, що широко використовується у випадку іон-селективних електродів, імовірно, завдяки тому, що суміш можна легко приготувати та нанести на численний ряд носіїв.

Можна використовувати численний ряд індикаторних барвників, які застосовують для визначення рН, катіонів, аніонів та нейтральних частинок. Проте, більшість таких барвників призначена для застосування у водних розчинах. Такі барвники містять сульфо- або карбоксигрупу, для надання їм розчинності у воді. Отже, розчинність цих барвників в ліпофільних полімерах досить низька. Якщо застосовувати натрієву сіль, вони мають тенденцію кристалізуватися через короткий час, звичайно через декілька годин. Для того,