

Rozwój produkcji petrochemicznej



ANDRZEJ TIPPE

OD KOŃCA XIX WIEKU ROSŁO ZNACZENIE ROPY NAFTOWEJ JAKO SUROWCA DO WYTWARZANIA NAFTY, A PÓŹNIEJ TEŻ INNYCH PALIWI I OLEJÓW SMARNYCH. WYDOBYWANO JĄ NA LĄDACH LUB Z MORSKICH SZELFÓW KONTY-NENTALNYCH

Dostarczana do rafinerii ropa naftowa jest mieszaniną różnych węglowodorów, których cząsteczki mogą zawierać do 100 atomów węgla w łańcuchu. Po ogrzaniu do temperatury $\sim 340^{\circ}\text{C}$, trafia ona do wież destylacji atmosferycznej, gdzie oddzielane są poszczególne jej frakcje. Ilość otrzymywanych w ten sposób paliw motoryzacyjnych i lotniczych różni się znacznie w zależności od

pochodzenia surowca, ponieważ pozostałością tej destylacji są czarno zabarwione węglowodory o długości łańcucha przekraczającej 20 atomów węgla, nazywane mazutem lub z angielskiego *long residue*. Ich zawartość w „lekkich” ropach z Zatoki Perskiej wynosi ok. 28%, a w „ciężkich” z Wenezueli – nawet do 85%. Można przyjąć, że średnio stanowią one około 40% surowej ropy naftowej.

Paliwa ropopochodne

Ta odpadowa pozostałość od dawna jest wykorzystywana jako tani, ciężki olej opałowy (mazut) w wolnoobrotowych silnikach okrętowych lub piecach przemysłowych, lecz bardziej opłacalne jest jej dalsze przetwarzanie na paliwa silnikowe i oleje smarne. Dlatego w rafineriach zajmujących się głównie produkcją paliw wprowadzono proces krakingu, czyli cięcia długich ($>C_{20}$) łańcuchów węglowodorów na mniejsze o długościach C_5 do C_{12} , charakterystycznych dla benzyn, lub C_{10} do C_{20} , występujących w olejach napędowych. Zwiększyło to znacznie produkcję wysokojakościowych paliw otrzymywanych w procesach przeróbki ropy naftowej.

Tak uzyskane paliwa muszą być poddawane różnym dodatkowym procesom (reformingu, platformingu, izomeryzacji i obróbki wodorem), w trakcie których powstają w benzynach najbardziej wartościowe, rozgałęzione łańcuchy. Są one odporne na spalanie detonacyjne i nie ulegają procesom polimeryzacji podczas składowania. Z kolei w olejach napędowych pozwalają tworzyć proste łańcuchy charakteryzujące się wysoką liczbą cetanową.

Później wymagania ochrony środowiska wymusiły stopniowe obniżenie zawartości siarki w benzynie i oleju napędowym, co zmniejszyło emisję do atmosfery bardzo szkodliwych kwaśnych tlenków siarki. Zmiany technologii produkcji doprowadziły do powszechnego obecnie stosowania paliw o zawartości tylko 10 ppm siarki (10 części na milion, czyli 10 mg na kg paliwa).

Niestety, postęp niesie czasem ze sobą nieprzyjemne niespodzianki. Obniżenie zawartości siarki spowodowało usunięcie z oleju napędowego naturalnych antyutleniaczy i związków zapewniających smarowanie delikatnych części

urządzeń wtryskowych. Paliwa takie nazywane są „suchymi” i trzeba do nich stosować dodatki poprawiające smarność oraz odporność na utlenianie.

Obecnie dla dalszej poprawy jakości paliw dodaje się do nich (sprawdzone praktycznie na torach Formuły 1) drogie pakiety substancji zwiększających efektywność procesu spalania, czyli ilość energii uzyskanej z dawki paliwa, a także obniżających tarcie i zawartość zanieczyszczeń osadzających się w układach zasilania. W przypadku silników wysokoprężnych korzystne okazało się dodawanie syntetycznego oleju napędowego o zerowej zawartości siarki i bardzo wysokiej liczbie cetanowej.

Mineralne środki smarne

Innym sposobem wykorzystania pozostałości po destylacji atmosferycznej jest otrzymywanie z nich mineralnych olejów bazowych (klasyfikowanych obecnie jako oleje bazowe API Group I o wskaźniku lepkości < 100). Stosuje się do tego procesy destylacji próżniowej i następujących po niej rafinacji.

Z tak otrzymanych olejów bazowych, po ich zmieszaniu z dodatkami uszlachetniającymi, czyli blendowaniu, uzyskuje się nadal wartościowe, a przy tym tanie mineralne oleje smarne, szeroko stosowane na całym świecie do maszyn przemysłowych i rolniczych, silników ciężarówek, a w wielu krajach nawet do samochodów osobowych.

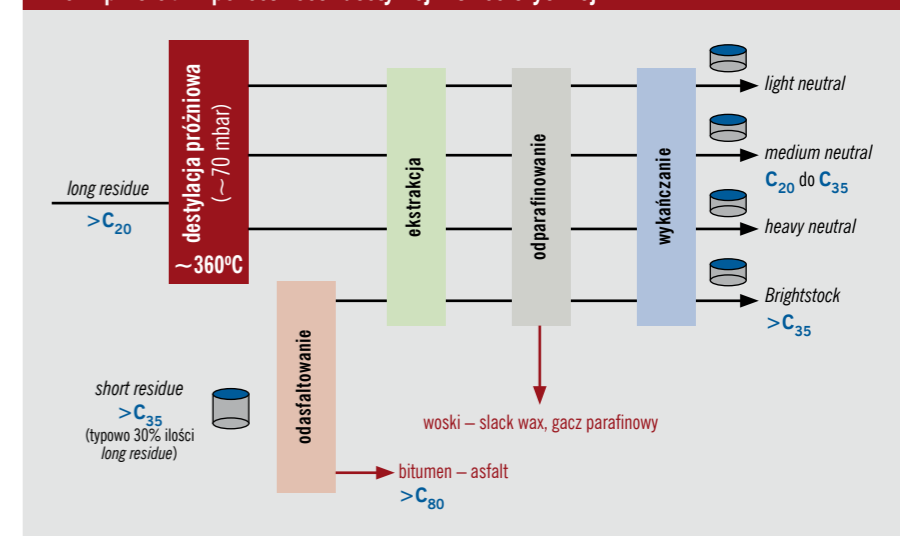
Ciągły rozwój silników, polegający na zwiększaniu ich mocy i zmniejszaniu pojemności skokowej, powoduje wzrost temperatur i obciążeń oddziałujących na olej silnikowy. W związku z tym parametry eksploatacyjne olejów mineralnych okazały się niewystarczające, zwłaszcza przy tendencji do wydłużania przebiegów.

Najpierw firma Chevron opracowała metodę otrzymywania ulepszonych olejów mineralnych poprzez ich obróbkę wodorem. Tak uzyskane produkty bazowe są bardziej wielosezonowe (o wyższym wskaźniku lepkości = 120), bardziej też odporne na wysokie temperatury i utlenianie, zawierają przy tym mniej siarki i nadają się do pracy w wydłużonych przebiegach *LongLife*. Zosta-

Schemat przeróbki ropy naftowej na podstawowe frakcje



Dalsza przeróbka pozostałości destylacji atmosferycznej



ty one sklasyfikowane jako API grupa II (*API Group II*).

W Stanach Zjednoczonych i południowo-wschodniej Azji wszystkie nowsze rafinerie produkują oleje tego typu, lecz w pozostałych częściach świata brak jest mocy produkcyjnych, a popyt na konwencjonalne oleje mineralne ciągle maleje.

Syntetyczne środki smarne

Przy dalszym wzroście obciążeń i temperatur występujących w silnikach odpowiednich olejów smarnych nie można już było znaleźć w przyrodzie. Dlatego na początku lat siedemdziesiątych zeszłego wieku pojawił się na rynku pierwszy syntetyczny olej bazowy, produkowany w procesie polimeryzacji etylenu otrzymanego z ropy naftowej. Nazwano go polialfaolefiną (PAO) i zakwalifikowano do API grupa IV (*API Group IV*). Odnacza się on wysoką wielosezonowością

(wskaźnik lepkości ~ 130), a zalety swe potwierdził najpierw w hydraulice latających wysoko samolotów przy temperaturach zewnętrznych spadających do -60°C .

W zastosowaniu PAO do olejów silnikowych problem stanowiło słabe rozpuszczanie się w nim dodatków uszlachetniających. Początkowo więc rozpuszczano te dodatkowe składniki w tradycyjnym oleju mineralnym mieszanym potem z bazowym olejem syntetycznym. Tak powstały szeroko dziś stosowane produkty, zwane olejami półsyntetycznymi lub „półsyntetykami”.

Dalsze prace badawcze umożliwiły syntezę poliestrowych olejów bazowych o bardzo dobrej zdolności rozpuszczania dodatków, a w konsekwencji – produkcję olejów silnikowych *full synthetic* (w pełni syntetycznych), odznaczających się doskonałymi parametrami nisko-