

Mgr inż. Aleksander Puchowicz

## Pół wieku polskiego przemysłu petrochemicznego

DOI: [dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.1792](https://dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.1792)

Minęło właśnie 50 lat od uruchomienia w Płocku dn. 17 sierpnia 1964 r. przerobu ropy naftowej. Wydarzenie to, jak mało które, niezauważalnie odcisnęło piętno na życiu Polski i Polaków. Dało szansę na rozwój przemysłu petrochemicznego.

„Petrochemia” to przemysł chemiczny oparty na surowcach pochodzących z ropy naftowej i w mniejszym stopniu z gazu ziemnego. Określenia „wielka synteza chemiczna” lub „ciężka chemia” nie zawsze są synonimami „petrochemii”<sup>1)</sup>.

Świat kiedyś zachłysnął się petrochemią. Zapoczątkowały ją USA przed II Wojną Światową. Rozpoczęło się odchodzenie przemysłu chemicznego od karbochemii. W Europie i Japonii rozwój był 2,5 razy szybszy od tempa wzrostu PKB. Na świecie w ćwierćwieczu 1950–1975 nastąpił ponad 30-krotny wzrost produkcji tworzyw sztucznych i jeszcze większy wzrost produkcji włókien syntetycznych i detergentów. To był fenomen petrochemii<sup>2)</sup>. Rozpoczęła się epoka tworzyw sztucznych („plastiku”). Ówczesna globalna produkcja stali (700 Tg w połowie lat siedemdziesiątych XX w., dziś 1,5 Pg) była objętościowo mniejsza od objętości wytwarzanych w tym samym czasie tworzyw sztucznych (100 Tg, dziś 300 Tg)! Przemysł petrochemiczny w Europie obejmuje ok. 600 produktów, ale tylko ok. 50 z nich jest w szerokim użyciu, a prowadzi do nich 300 procesów technologicznych. Ponoć więcej niż 95% wszystkich wyrobów to wyroby wytwarzane w procesach chemicznych. Chemia odgrywa strategiczną rolę w rozwoju gospodarczym.

Historia polskiego przemysłu chemicznego była wielokrotnie opisywana<sup>3-5)</sup>. Polska petrochemia została w tym piśmiennictwie już dostrzeżona. Jej początków przed II Wojną Światową dopatrywał się J. Oblój. Wspominano badania nad otrzymywaniem detergentów z ropy naftowej, prowadzone przez S. Pilata (1881–1941). O petrochemii wspominał<sup>5)</sup> K. Kachlik (1946 lub 1947), w prasie che-

micznej pisali o niej E. Trepka (od 1950), W. Kisielow (1951), E. Treszczanowicz, J. Abramowicz, K. Barański, J. Hosowicz (1955), K. Laidler, S. Pawlikowski i B. Wolff (1957). W 1958 r. minister A. Radliński, późniejszy kawaler Medalu im. Ignacego Łukasiewicza z 1972 r., odznaczony jako twórca polskiego przemysłu petrochemicznego<sup>6)</sup>, zapowiedział budowę nowej rafinerii. Kształt petrochemii rodził się w dyskusjach, w których uczestniczyli J. Oblój, K. Barański i W. Plaskura.

### Polski świt petrochemii

Już w 1960 r. w Zakładach Koksochemicznych w Błachowni Śląskiej zdecydowano o budowie pierwszych instalacji petrochemicznych. W lipcu 1963 r. uruchomiono tam produkcję etylobenzenu, do 1974 r. zintensyfikowaną z 15 do 40 Gg/r. Petrochemiczny etylen otrzymano tam w marcu 1966 r. i w tymże roku rozpoczęto produkcję wysokociśnieniowego polietylenu małej gęstości (PE-LD). Wcześniej, w 1964 r., ruszył kompleks wydzielania i izomeryzacji ksylenów, produkcji kwasu tereftalowego oraz wytwarzania tereftalanu dimetylu (DMT). W 1975 r. ruszyła nowa instalacja etylobenzenu. I na tym zakończyła się budowa petrochemii. Bez rafinerii nie miała ona racji bytu...

Petrochemia wreszcie zawitała do Płocka. Zdążyła ją jednak wyprzedzić licząca 1163 strony książka autorów sowieckich<sup>7)</sup>, powstała „przy wydatnej pomocy finansowej” ze strony MZRiP Płock.

Kombinat płocki powstawał na fali industrializacji, która w europejskiej cywilizacji sprawdzała się doskonale przez ponad 100 lat. Budową i uruchamianiem produkcji kierował charyzmatyczny Paweł Nowak, dyrektor naczelny, i Jakub Tomaszewicz, dyrektor techniczny, oraz Henryk Kozdrowicz, odpowiedzialny za inwestycje.

Z założeń generalnego projektu wstępnego dla MZRiP skreślono decyzją ministra przemysłu chemicznego z 21 sierpnia 1969 r. dodecylobenzen, glicerynę, kauczuk izoprenowy, mocznik, środki powierzchniowo czynne, kwas siarkowy, etylobenzen i parafinę. Była

już presja oszczędzania, ale też i zmieniły się poglądy. Zespołowi koreferującemu część petrochemiczną MZRiP przewodniczył J. Oblój.

### Pierwsze produkty petrochemiczne w epoce gospodarki planowej

W 1965 r. pojawiły się **ksyleny** wydestylowane z benzynowej frakcji reformatu w instalacji reformingu katalitycznego. Uruchomieniem instalacji kierował W. Derecki. Brał w nim udział zespół młodych inżynierów chemików, z których wszyscy (K. Klęk, M. Szczawnicki, F. Niśkiewicz, S. Gontarek) zapisałi potem wspaniałe karty w historii polskiej chemii.

**Propylen** z rafinerii popłynął w 1967 r. Otrzymywano go przez rozdzielanie gazu płynnego uzyskanego w instalacji Fluidalnego Krawingu Katalitycznego (FCC). Nie ma jej już od 2010 r. Na tej instalacji W. Swinarski, R. Cygan i J. Molenda zdobywali swoje pierwsze doświadczenia (pod kierunkiem M. Sztandery) w swych chwalebnych karierach zawodowych.



Rys. 1. Fluidalny Krawing Katalityczny I (instalacja już na trwałe wyłączona z ruchu)<sup>8)</sup>

\* Adres do korespondencji: [jan.puchowicz@neostrada.pl](mailto:jan.puchowicz@neostrada.pl)

W dn. 25 lutego 1968 r. pojawiły się **fenol** i **aceton** otrzymane metodą kumenową z propylenu i karbochemicznego benzenu z Błachowni Śląskiej. Było wiele problemów, które pomagali rozwiązywać naukowcy z Instytutu Chemii Przemysłowej z Warszawy. W 1969 r. została wprowadzona rafinacja fenolu na jonitach, doszło też usuwanie kwasu mrówkowego. Zagospodarowano uboczne produkty (frakcja etylobenzenowa i węglowodorowa, smoły fenolowe i kumenowe). Wykorzystywano także frakcję acetofenonową, alfa-metylostyrenową i wodoronadtlenek kumenu. Płocka instalacja pracuje do dziś; została zintensyfikowana z podwojeniem mocy do ok. 50 Gg/r. Jest już reliktem, wiele się na świecie w tej technologii zmieniło<sup>9)</sup>. Ale fenolu przez sulfonowanie benzenu w NZPO Rokita i w Zachem Bydgoszcz oraz przez jego chlorowanie w Oświęcimiu już się dawno nie produkuje.

**Etylen** stanowi o znaczeniu petrochemii. Kolejną więc w Polsce wytwórnią etylenu oparta na kombinacji pieców (reaktorów termicznych), radzieckiej proveniencji oraz instalacji rozdzielania gazu z pirolizy od firmy Linde Eismaschinen ruszyła 31 grudnia 1969 r. Po wielu miesiącach rozruchu zasadnicze problemy udało się rozwiązać. Zrealizowano tylko pierwszy etap pirolizy, połowę z założonej zdolności produkcyjnej etylenu. W 1972 r. został uruchomiony większy, nowoczesny piec pirolityczny holenderskiej filii firmy Sela of America (później KTI, dziś Technip), który pozwalał uzyskiwać etylen ze znacznie większą wydajnością. Władze, nauczone doświadczeniem przeżytych kłopotów, zezwoliły – chyba po raz pierwszy – na szkolenie załogi na Zachodzie. Zobaczy ona ogromne jednostki etylenu w DSM Geleen i ROW Wesseling oraz pozna warsztat pracy firmy projektującej takie instalacje.

Do niskotemperaturowego rozdzielania zastosowano nieznanie wcześniej w Płocku duże turbosprężarki oraz wprowadzono (kłopotliwe) techniki, takie jak usuwanie acetonem acetyleny z etylenu. Dwie „pompy ciepła” zainstalowano w układzie ogrzewania warników kolumny metanowej i etylenowej sprężonym etylenem. Po skropleniu etylen stanowiąc refluks dla kolumny etylenowej. Propylen o czystości polimeryzacyjnej uzyskiwano w kolumnach o 360 półkach. Niebezpieczne było przekroczenie stężenia propadienu i propinu w kubie! Z frakcji  $C_4$  zawierającej butadien usuwano winylo- i etyloacetylen przez katalityczne uwodornienie. Konieczne było także uwodornienie benzyny pirolitycznej, ubocznego kłopotliwego, niestabilnego w przechowywaniu produktu, z niezwykle krótkim okresem indukcyjnym (zaledwie kilka minut!). Wodór był własnym produktem ubocznym. Wydzielony poddawano metanizacji w celu usunięcia tlenku węgla(II), proces przeprowadzano na klasycznym niklu Raneya. Duża liczba oktanowa benzyny (ok. 100) uzyskiwana już po pierw-



Rys. 2. Olefiny I w budowie<sup>2)</sup>

szym stopniu uwodornienia, czyniła zbędnym drugi stopień uwodornienia olefin zawartych w tej benzynie. Na tym kompleksie instalacji przeszli „chrzest bojowy” W. Wawak, W. Żylik i A. Puchowicz. Pisano potem o tej i następnej Wytwórni Olefin<sup>8)</sup>.

Roczna produkcja etylenu w instalacji Olefiny I nie osiągnęła, niestety, zdolności projektowej (65 Gg/r), chociaż brakło już tylko 1%. Instalacja została wyłączona z ruchu, ale przez ponad ćwierć wieku wyprodukowano tam 1,1 Tg etylenu. W instalacji uwodornienia benzyny pirolitycznej produkowano potem już tylko rozpuszczalniki. Wreszcie zaprzestano ich produkcji w Płocku, przejęła ją rafineria Jedlicze<sup>9)</sup>. Złożono aż 180 wniosków racjonalizatorskich usprawniających instalację Olefiny I! Nauka „nie poszła w las”, doświadczenie przydało się potem podczas rozruchu i eksploatacji Wytwórni Olefiny II. Kontrakt na kompleks tej Wytwórni przyniósł straty japońskiemu dostawcy, jako że był zawarty na warunkach cenowych sprzed naftowego szoku 1973 r. i późniejszej recesji światowej. Trzeba docenić determinację japońskiej firmy Toyo Engineering Corporation, która mimo to nie odstąpiła od transakcji. Obiekt ten był ogromnie ważny – dzięki niemu krajowa produkcja poliolefin mogła wzrosnąć trzykrotnie! Wpisywał się on w program chemizacji gospodarki narodowej, był szeroko komentowany we wspomnieniowym przekazie K. Klęka<sup>10)</sup>.

W 1970 r. została uruchomiona instalacja katalitycznego jednostopniowego odwodornienia butanu i butenów do **butadienu** i jego wydzielenia przez destylację ekstrakcyjną z furfurolem. Ponieważ brakowało *n*-butanu uzyskiwanego w rafinerii, jako surowce służyły buteny-2 z instalacji krakingu katalitycznego I i II. Technologia z USA objęta była embargiem i wymagała zabiegów dyplomatycznych, aby mogła pojawić się w Polsce. Pięć ogromnych reaktorów, sterowanie cyklami ich pracy jeszcze bez pomocy elektroniki, praca pod próżnią, wysokie temperatury, adiabatywna niska przemiana surowca w silnie endotermicznej reakcji, potężny kompresor z turbiną parową oraz niepożądane polimery przerywające ruch instalacji destylacji ekstrakcyjnej furfurolem do produkcji czystego butadienu stwarzały wiele problemów. Ogromnie zawodna i bardzo energochłonna

produkcja nie wytrzymała konkurencji taniego butadienu uzyskiwanego z instalacji etylenowych i po 20 latach skończyła swój żywot. Dziś tylko nikłe ślady – zbiorniki i kolumny – przypominają to monstrum. Młody A. Lisiewicz tutaj miał swoją „szkołę życia”.

Butadien wytwarzany najpierw z alkoholu etylowego w ZSRR, akurat w tamych czasach, gdy w przemocy szukano rozwiązań problemów społecznych, pobudził inwencję w nauce niemieckiej, dał ogromny impuls do opracowania kilku nowych karbochemicznych metod produkcji. Historia powtórzyła się w czasie wojny USA z Japonią i przeniosła produkcję butadienu na domeny petrochemii. Butadien zaś dołączył do chloru, wynalazku Nobla i innych materiałów wybuchowych jako strategiczny produkt dla wojskowych sztabowców. Dziś wszystkie te metody przeszły chyba do lamusa historii. Dzieje jeszcze starsze przypomniał ostatnio noblista Mario Vargas Llosa<sup>11)</sup>, który opisał poddawanie tubylców Kongo i selwy Rio Putumayo nieludzkim praktykom przy zbieraniu żywicy z drzew kauczukowych. Słynne było też brazylijskie miasto Manaus, wzbogacone w wyniku boomu kauczukowego. To jedna z aren Mundialu w Brazylii w 2014 r. Te wydarzenia zostały wplecione w „polską sagę butadienu”<sup>12)</sup>.

Na etylen oczekiwała wytwórnia **tlenku etylenu** i **glikoli etylenowych**. Tu proces technologiczny dla laika był niepojęty – trzeba było bezpiecznie pracować z mieszaniną powietrza i etylenu przy stężeniu odległym od dolnej granicy wybuchowości i tak dobrać proporcje gazów sprężonych do ciśnienia ok. 2 MPa, wraz z nawrotem nie przereagowanego etylenu zawartego w mieszaninie poreakcyjnej pozbawionej tlenku etylenu (bo stopień przemiany, czyli konwersję utrzymywano na poziomie trochę ponad 20%), aby w ogromnej objętości azotu i ditlenku węgla nie było więcej tlenu i etylenu niż po 5% obj. W gazie po reakcji było tylko ok. 1% obj. tlenku etylenu. Aktywność srebrowego katalizatora (niezwykle staranne ułożone przed uruchomieniem) musiała być hamowana niewielkimi dawkami dichloroetanu. Katalizator ten był bardzo czuły na równomierność przepływu i na temperaturę reakcji, utrzymywaną specjalnym cyrkulującym w płaszczu reaktora nośnikiem ciepła, oraz na zanieczyszczenia w etylenie (np. acetylen). Reaktory, kolumny, kompresory, turbiny, hydratacja do glikoli, stopniowane odparowanie wody, wysoka próżnia przy rektyfikacji w celu uzyskania czystego glikolu monoetylenowego (MEG) i produktów ubocznych, jakimi były glikole dietylenowy (DEG) i trietylenowy (TEG), to była fascynująca, nieznaną techniką, wyposażona w liczne automatycznie zatrzymujące ruch instalacji blokady od przekroczeń alarmowanych wcześniej parametrów. I nadzór włoski – fachowy, wesoły, serdeczny... Tu stawiali pierwsze zawodowe kroki M. Sadłowski i J. Marszycki, który potem kontynuował karierę w Błachowni



Rys. 3. Olefiny I (instalacja już na trwałe wyłączona z ruchu)<sup>9)</sup>

Śląskiej. Instalacja cierpiała na braki etylenu, przerwy spowodowane przekroczeniami zawartości acetylenu w etylenie oraz na blokowanie przepływu wody chłodzącej w wymiennikach z powodu osadów kamienia wapiennego i innych zanieczyszczeń. Ekspedycja bardzo niebezpiecznego tlenku etylenu, wymagająca atmosfery gazu obojętnego nad lustrem cieczy, ruszyła szybko w cysternach i potem na mniejszą skalę w butlach do celów dezynfekcji i fumigacji. Udało się wyprodukować niewiele tlenku etylenu i przerobić go na glikol etylenowy, gdy w pamiętnym grudniu 1970 r. delegacja ważnych osób z zakładów udawała się do towarzysza Gomułki z intencją ofiarowania mu próbek pierwszego glikolu w szklanych naczyniach, ale... trafiła już do towarzysza E. Gierka. W 2009 r. instalacja została zatrzymana. Produkt jest teraz wytwarzany w wytwórni Tlenku Etylenu i Glikoli II, która w wyniku intensyfikacji podwoiła produkcję.

Z braku jeszcze wtedy (1971 r.) pełnych mocy pieców pirolizy nie wystarczało etylenu dla instalacji polietylenu PE-LD, opartej na tej samej co w ZCh Blachownia pionierskiej technologii brytyjskiej firmy ICI. Wystartowała ona 21 lipca 1971 r. Produkt potrzebny był bardziej na mocne worki dla niezwykle dynamicznie rosnącego przemysłu nawozowego niż na torebki na zakupy. Produkcja przebiegała w reaktorach autoklawowych. Okresowe dekompozycje anonsował głośny wystrzał, jak z lufy armatniej. Reakcję inicjowały niebezpieczne, wybuchowe nadtlarki organiczne. Wprowadzono potem coraz lepsze inicjatory polimeryzacji etylenu. Stosowano bardzo wysokie ciśnienia, duże sprężarki, mieszała w reaktorach (borykano się z osadami wosków), wycłaczarki, silosy produktu sypkiego, workowanie, palety, nową specyfikę instalacji o częstych krótkich postojach, zmiany gatunków

polimeru, polimery przejściowe, prowadzono poradnictwo dla klientów. W 2010 r. instalacja została wyłączona z ruchu. Technologia „nie obroniła się” przed dynamiką postępu.

**Węglowodory aromatyczne** z ropy naftowej pojawiły się w MZRiP w 1973 r., gdy ruszyła ważna instalacja Ekstrakcji Aromatów. Miała ona produkować **benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTX)** z benzynowej frakcji reformatu (mogącej zawierać do 60% aromatów) z połowy mocy produkcyjnych zainstalowanych w Płocku reformingów. W procesie Arosolvan na licencji BASF i Lurgi wydzielano węglowodory BTX selektywnym rozpuszczalnikiem (*N*-metylopirolidon/glikol MEG w stosunku 3:2) w 24-stopniowym ekstraktorze typu mieszalnik-odstojnik z wypełnieniem. Rafinat wracał do benzyn, później wykorzystywano go też do produkcji alifatycznych rozpuszczalników. Ekstrakt rozdzielano destylacyjnie w kolumnie z ok. 400 półkami. Niestety, etylobenzen z tego źródła nie nadawał się do produkcji styrenu, a jedynie sprzedawano go jako rozpuszczalnik EK-1. Z ciężkich aromatów  $C_{9+}$  wytwarzano rozpuszczalnik Farbasol. W trakcie prób celowych uzyskano potem nawet pseudokumen.

Tak jak katalityczny reforming benzyn był głównym źródłem ksylenów, tak instalacje etylenowe z pirolizy benzyn i olejów były poważnym źródłem benzenu. Dopuszczalne we współczesnych benzynach silnikowych zawartości aromatów do 35% obj. i benzenu do 1% obj. skłaniały do wydzielania ksylenów i zmuszały wszystkie rafinerie do usuwania (a nawet niszczenia) benzenu, a w najgorszym razie do jego rozcieńczenia.

Wyraźnie spadało już tempo inwestowania. W 1974 r. została uruchomiona instalacja **p-ksylenu** na licencji firm Engelhard (izomeryzacja ksylenów) i Krupp (kryształizacja). Obiekt

nigdy nie zbliżył się nawet do projektowej zdolności produkcyjnej. Szczególnie kłopotliwe były maszyny do wytwarzania niskich temperatur: kompresory etylenowego obiegu zimna, o bardzo wysokich obrotach i trudnym starciu, oraz kompresory propylenowego obiegu zimna, kryształizatory i skrobaki. Pochodzącą z instalacji Ekstrakcji Aromatów mieszaninę aromatów  $C_8$  (etylobenzen i ksyleny) o składzie równowagowym (z ogromną przewagą *m*-ksylenu, na który nie było zbytu) zubożano w etylobenzen, łącznie z produktem z izomeryzacji ksylenów i poddawano niskotemperaturowej kryształizacji. Destylacja bowiem pozwalała wydzielić jedynie izomer *orto*. Pożądany izomer *para* można było oddzielić tylko poprzez kryształizację. Niestety, skład powstającej mieszaniny eutektycznej stanowił kres możliwości odzysku. W praktyce mniej niż połowa *p*-ksylenu dała się odzyskać w kryształizatorach w jednym przejściu, a kryształy trzeba było oddzielać na filtrach skrobakowych. Po tej operacji mieszanina zubożona w izomer *para* trafiała na platynowy katalizator w celu izomeryzacji w procesie Octafining. Podwyższone ciśnienie, wysoka temperatura, doczyszczony kriogenicznie wodór, rozdestylowanie produktu po izomeryzacji na zawracany do procesu wodór, na ksyleny do kryształizacji oraz lżejsze i cięższe aromaty – to była idea tej technologii. Czystość *p*-ksylenu (98,5%) bywała zbyt niska. Nie ma już tej instalacji od kilku lat.

Wytwórnia **polipropylenu** na licencji japońskiej była pełnym sukcesem. Jedyne barwienie polipropylenu nie było zbyt „trafione”, gdyż ówczesny polski rynek nie stwarzał silniejszych bodźców do prowadzenia tej operacji. Ciąg technologiczny polipropylenu liczył ok. 600 aparatów i urządzeń, w tym ok. 300 to maszyny z urządzeniami kinetycznymi (pompy, sprężarki, mieszalniki, dozowniki)<sup>13)</sup>. Ten obiekt po raz pierwszy zetknął płockich specjalistów z dynamiczną Japonią, w której przedstawiciele załogi odbyli szkolenie. Drugą bliźniaczą wytwórnię polipropylenu uruchomiono w 1977 r., korzystając z propylenu pochodzącego z właśnie uruchomionej instalacji FCC II. Ten propylen incydentalnie zawierał arsen. W ropie naftowej zdarzają się też chlorki i związki rtęci. Instalacja polipropylenu II pochodziła od tej samej firmy (Mitsui) co pierwsza, ale w wyniku innowacji w katalizie wprowadzono niewielkie zmiany w technologii. W polimeryzacji propylenu stosowano własny heksan i katalizator ICSO. Wytwarzano też nowe gatunki polietylenu przeznaczone na folie i opakowania dla medycyny. Eksport, prowadzony w celu zdobycia dewiz, dobrze świadczył o uzyskiwanej jakości produktów. Dobre wyniki dała też współpraca z Instytutem Przemysłu Tworzyw i Farb w Gliwicach<sup>14)</sup>.

W 1975 r. pojawił się **o-ksylen**. Wytwarzany był przez superrektyfikację reformatu. To był wynik inwencji kadry zakładów i ludzi nauki. Technologia produkcji *o*-ksylenu będzie jesz-

cze doskonała, będzie zmieniać „miejsce pobytu”, gdyż nie wymaga budowy nowej instalacji. Chętnie o tym i wielu innych dokonaniach wspominają autorzy z IChP<sup>15, 16</sup>). Moce produkcyjne *o*-ksyleny w Europie podała polska literatura<sup>17</sup>). Pisano o zwiększonej produkcji ksylenów dzięki lepszemu katalizatorowi izomeryzacji oraz o zwiększonej produkcji *o*-ksyleny<sup>18</sup>). W sferze spraw rafinerii i aromatów godnie zapisali się m.in. F. Niśkiewicz, S. Mańka, M. Mierzejewski i T. Stokłosa.

W 1976 r. w kompleksie aromatów weszła do ruchu instalacja hydrodealkilacji toluenu, Detol, wybudowana na licencji firmy Houdry i z dostaw austriackiego Voest Alpine. Ten proces miał zwiększyć ilość benzenu. Toluenu (80 Gg/r) poddawano katalitycznej dealkilacji z odszczepieniem metanu w wysokich temperaturach i z udziałem wodoru. Wkrótce zabrakło ekonomicznego uzasadnienia dla eksploatacji tej instalacji i zaledwie po kilkunastu latach działania „zeszła ona ze sceny”.

W 1976 r. uruchomiono instalację Alkilacji HF produkującą wysokooktanowy komponent benzyn z izobutanu, izobutyleny i butenu-1 z zastosowaniem niebezpiecznego kwasu fluorowodorowego jako katalizatora. Ta instalacja amerykańskiej firmy UOP (dziś w Honeywell) przez krótki okres przerabiała również propylen. W 2011 r. jej zdolność produkcyjna wzrosła ze 150 do ok. 200 Gg/r.

W 1977 r. uruchomiono instalację FCC II (fluidalny kraking katalityczny), bardzo ważną dla ekonomiki pracy rafinerii, nie tylko znacznie zwiększając produkcję paliw z tej samej ilości ropy, ale wytwarzając też surowce chemiczne. Było to doniosłe wydarzenie, pojawiła się nowa jakość w technice. Wielka liczba maszyn i napędy turbinowe były bardziej efektywne energetycznie niż silniki elek-

tryczne. Tylko 10 lat dzieliło instalacje FCC I i FCC II w czasie, a prawie „lata świetlne” w technologii, wydajnościach i rozwiązaniach aparaturowych. To też niebagatelny przyczynek do finezji i potęgi postępu tworzonego gdzieś daleko od nas. Technologia pochodziła od UOP, a wykonanie od Japan Gasoline Corporation. Ponownie konfrontacja z partnerami z Japonii wypadła nader korzystnie. Dla ludzi odpowiedzialnych za realizację projektu ważną była formuła kontraktu *cost plus fee*, w której biura kontraktora miały wpływ na koszt i wybór ofert dla wyposażenia instalacji. Z tej instalacji (1,5 Tg/r wsadu) przybywało dodatkowo aż 60 Gg/r propylenu o czystości polimeryzacyjnej, a frakcja butenowa była rozdzielana na ciężkie surowce do produkcji butadienu (*n*-butan, *cis*- i *trans*-buteny-2) oraz lekkie surowce do alkilacji (izobutylen, izobutan, buten-1). Szczególnie korzystne rozwiązanie dla odzysku propylenu z rozdzielania frakcji C<sub>3</sub> propan-propylen wybrali polscy inżynierowie, decydując się na tzw. „pompę ciepła”.

Ewolucję technologii FCC (katalizatory, wsad po hydrokrakingu) zaprezentowali Gardziński i Karwowski<sup>19</sup>). Zwiększyła się wydajność propylenu z 3,3% mas. w projekcie pierwotnym do 4,1% w 1994 r. i 7,07% obecnie. Wydajność lekkiej frakcji C<sub>4</sub> wzrosła odpowiednio z 4,6% do 5,6% i teraz do 9,22%, a frakcji ciężkiej z 2,4% do 3,0% i 5,44%.

W 1977 r. ukazała się monografia napisana przez J. Chojnackiego<sup>20</sup>), prezesa istniejącego od 1820 r. Towarzystwa Naukowego Płockiego, niezmordowanego, wielkiego propagatora tradycji kultury i historii Płocka. Napisał on, że *plocka petrochemia jest jedynym w Polsce producentem w zakresie podstawowych surowców i półproduktów dla przemysłu tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych i kauczuku*

*syntetycznego, jak polipropylen, fenol kumenuowy dla produkcji kaprolaktamu, ortoksylen, glikol etylenowy i butadien.*

Rok 1979 zapowiadał nadzwyczajne wydarzenia dla polskiej petrochemii. Dobiegł końca trwający sześć lat okres budowy kompleksu Wytwórni Olefin II. Pomyślnie uruchomiono pierwsze obiekty: instalację Uwodornienia Benzyny Pirolitycznej (IFP) i Pyrotolu. Pierwsza z nich pozwalała uwodornić oraz rozdzielić benzynę pirolityczną na frakcje lekkiej i ciężkiej benzyny, wykorzystywane jako wysokooktanowe komponenty benzyn silnikowych. Frakcja środkowa była hydrodealkilowana do benzenu w instalacji Pyrotol, opartej na procesie podobnym do procesu Detol. Uwodornienie prowadzono na licencji francuskiej, hydrodealkilacja była amerykańska, a urządzenia dostarczył kontraktor japoński. Właśnie owa powtarzalność technologii – podobne surowce i produkty – pozwalała nowe instalacje, które jeszcze nie miały swoich projektowo przewidzianych wsadów, uruchomić na strumieniach zastępczych. Wchodziło się w rytm pracy, uzyskując pełną gotowość do normalnego ruchu.

W tymże roku uruchomiono też nowy duży obiekt Polietylen II, oparty na odmiennej, rurowej technologii francuskiej firmy Atochimie (dziś Arkema z grupy Total), zbudowany systemem „pod klucz”, wcześniej w Płocku nie praktykowanym. Etylen pochodził z pracującej starej instalacji Olefiny I. Sprawnie i szybko przeprowadzono rozruch technologiczny i przygotowano tę instalację do pracy. W procesie rurowym polimer z rur „zrywały” pulsacje ciśnienia 22–25 MPa, tlen był inicjatorem procesu. Uzyskano lepsze polimery, ich średnią masę molową regulowano dodatkiem telogenu, który pochodził z gazu płynnego. Komputer połączony z instalacją pozwalał śledzić parametry procesu.

Produkcję poliolefin oraz dane o produktach i ich modyfikacjach prezentowano na seminarium<sup>21, 22</sup>).

## Wielka petrochemia

*Jest czas, kiedy ludziom potrzeba wiatru, i jest czas wód niebieskich, deszczowych dzieci chmur. A kiedy wysiłek osiąga swój cel, potrzeba hymnów słodkich jak miód, zapowiedzi sławy dalekiej, wiernego świadectwa wielkich cnót...* to oda Pindara, zachowana na płycie w greckiej Olimpii, na której przetrwał ton skwarne południa 18 sierpnia 476 r. p.n.e.<sup>23</sup>). Zbliżał się niezwykle moment, wart tych słów. Rok 1980 przyniósł narodziny wielkiej petrochemii, ruszyła bowiem Wytwórnia Olefiny II i towarzyszący jej obiekt z kompleksu, instalacja Butadien II. Pierwszy obiekt opierał się na rozwiązaniach amerykańskiej firmy Lummus, lidera tej technologii, drugi zaś na technologii Nippon Zeon. Masa Wytwórni była imponująca: 14 Gg aparatów i 7,5 Gg konstrukcji stalowych. Szybki i udany rozruch



Rys. 4. Ekstrakcja Aromatów przed zmianą technologii na destylację ekstrakcyjną<sup>9</sup>

już na początku roku był dużym wydarzeniem. Nowy sposób uruchamiania instalacji etylenowej opracowała grupa inżynierów z MZRiP. Podstawowymi elementami koncepcji były zastępcze gazy suche do uzupełnienia obciążenia głównego kompresora gazu pirolitycznego (maszyny o mocy ok. 20 MW) do wymaganego minimum 50%. Gazy te pozwalały oszczędzić zużycie benzynowego surowca do pieców pirolizy na czas rozruchu. Jednocześnie z drugiej strony kolumna etylenowa była zasilana etylenem z instalacji Olefiny I, który jednak, w celu uzyskania refluksu, musiał być sprężony w instalacji Tlenek Etylenu I. Skracало to okres od podania surowca benzynowego (*oil in*) do chwili pojawienia się pierwszej kropli dobrej jakości (*on spec*) etylenu w zbiorniku instalacji. (Bohaterem był K. Jaskóła!) Firma Lummus urządzała seminaria dla swoich licencjobiorców, w których już na kilka lat przed startem instalacji uczestniczyli pracownicy MZRiP. Firma wydawała książkowe opracowania problemów ruchowych i innych aspektów instalacji etylenowych, informowała o ulepszeniach. Wynik rozruchu w Płocku (ok. 7 dni!) długo mieścił się wśród najlepszych, a technologię firmy Lummus stosowało co najmniej pół świata. Licencjodawcy zwykli byli prowadzić dialog ze swoimi klientami, który był korzystny dla obu stron. W 1973 r. przy okazji takiej wymiany doświadczeń z IFP okazało się, że uwodornienie benzyny pirolitycznej w instalacji Olefiny I przysparzało w Płocku mniej problemów niż np. renomowanym zachodniemieckim klientom IFP.

W dn. 20 września 1983 r. uruchomiono instalację Tlenek Etylenu i Glikole II (60 Gg/r) na licencji Shell z kontraktorem Uhde, jako wynik polityki *detente*, zrealizowany w ramach polsko-niemieckich politycznych umów przywódców państwowych. To był relikwiarz kompleksu Piła, planowanego w latach siedemdziesiątych XX w. przedsięwzięcia produkcji poliestrowych włókien, ponoć na mundury dla armii Układu Warszawskiego. Dla tej bardziej nowoczesnej jednostki z procesem tlenowym wcześniej, w 1982 r., uruchomiono instalację rozdzielania powietrza na licencji francuskiej L'Air Liquide, o wydajności 7800 Nm<sup>3</sup>/h tlenu gazowego i 150 m<sup>3</sup> tlenu ciekłego, z której dostępny bez ograniczeń był azot dla procedur bezpieczeństwa z substancjami palnymi i wybuchowymi. Hydratację do glikoli i ich odwodnienie prowadzi się teraz tylko w tej nowej instalacji. Zwolniona aparatura starej instalacji posłużyła do produkcji płynów do chłodnic samochodowych. W 2002 r. firma otrzymała nagrodę za płyn do chłodnic QAL. Ówczesna zdolności produkcyjne to 100 Gg/r wysokiej czystości MEG, 10 Gg/r DEG i 300 Mg/r TEG.

Polska chemia była wówczas ściśle związana z Płockiem. Fenol był potrzebny do Pustkowa na żywice i do Tarnowa na kaprolaktam dla poliamidów w Stilonie Gorzów. W 1972 r. Błachownia Śląska zaczęła wytwarzać nonylo-

fenol i alkilofenole na potrzeby środków piorących. Od 1977 r. wytwarzano też dian z fenolu i acetonu. Aceton to rozpuszczalnik, ale także i surowiec do produkcji metakrylanu metylu w Oświęcimiu. Przedtem dostępny był tylko z octanu wapnia z „suchej destylacji” drewna. Butadien z Plocka potrzebny był w Oświęcimiu, gdzie w 1963 r. wyłączono po czterech latach instalację produkcji butadienu z alkoholu etylowego, a produkcję kauczuków podtrzymywano importem butadienu. Tlenek etylenu w Brzegu Dolnym przerabiano na etoksylaty. Dziś etoksylaty PCC Rokita wytwarza w Płockim Parku Przemysłowo-Technologicznym. Głównym odbiorcą glikolu była Elana. Do produkcji płynów chłodniczych był on stosowany w Boryszewie, a do górnictwa materiałowych wybuchowych w Krupskim Młynie. Glikol DEG używany był przez przemysł tytoniowy do utrzymywania wilgoci w papierosach. Sarżyna do produkcji żywic poliestrowych potrzebowała glikoli i epichlorohydryny. Benzen stosowano do produkcji kaprolaktamu w Puławach i Tarnowie w technologii opracowanej przy współudziale IChP. Toluen od 1975 r. kupował Zachem do wytwarzania diizocyanianu toluenu (TDI) potrzebnego do produkcji poliuretanów. Ksyleny to także rozpuszczalniki do farb i lakierów. Wyłącznym odbiorcą *p*-ksylenu była Elana. *o*-Ksylen był surowcem (lepszym niż naftalen) do wytwarzania w ZA Kędzierzyn bezwodnika ftalowego, służącego do produkcji ftalanów, zmiękczaczy PVC. Instalacja Olefiny II zaopatrywała rurociągiem ZA Włocławek w etylen do produkcji PVC. Dawała również więcej butadienu, benzenu i propylenu do syntezy alkoholi *oxo* na ftalany w Kędzierzynie, do produkcji tlenku propylenu i polieterów w NZPO Rokita oraz chlorku allilu i epichlorohydryny w Bydgoszczy.

W 1984 r. Polska zużywała 450 Gg tworzyw sztucznych. Wielkość produkcji polimerów w Płocku to 182 Gg/r, produkcja PVC we Włocławku dopiero ruszała. Po inwestycjach w Oświęcimiu i w Chorzowie, Polska w 1984 r. była też europejską potęgą w produkcji karbidu używanego do wytwarzania acetylenu. W Tarnowie od ok. 20 lat był także acetylen petrochemiczny z spalsania metanu (licencja Montecatini). W tym czasie prof. M. Taniewski wskazywał na fakt, że 95% produktów organicznej syntezy ma pochodzenie petrochemiczne. Ponadto z ropy i gazu ziemnego pochodzą jeszcze wodór i siarka. W połowie lat osiemdziesiątych XX w. przypadła rocznica 25 lat istnienia firmy, uświetniona w prasie fachowej<sup>24</sup>. Ponad 10% strumieni uzyskanych z ropy kierowano na wytwarzanie olefin i aromatów. Nowym produktem był tzw. pirolizat BF z oleju pirolitycznego stosowany w górnictwie do zraszania węgla. Wśród wprowadzonych innowacji były substytuty katalizatorów, inhibitorów, adsorbentów i selektywnych rozpuszczalników, żebrowanie i powłoki rurek wymienników,

nowe katalizatory do polipropylenu, krajowy antyutleniacz pirokatechinowy oraz dietanolamina i wodoronadtlenek kumenu do polimeryzacji, a także innowacyjna ocena stanu rur pieców pirolizy. Specjalistom z MZRiP marzyły się instalacje polietylenu dużej gęstości.

Czas ten był okresem poszukiwania krajowych substytutów na potrzeby gospodarki w zaleconych przez władze antyimportowych programach działań. Akcja ta wykazała niezdolność nauki i przemysłu do adaptacji w warunkach autarkii. Na ponad 100 pozycji importowanych chemikaliów i katalizatorów tylko kilka zastąpiono krajowymi substytutami. Okazało się, jakie to trudne! Istniejący w PRL „rynek producenta” nigdy nie stwarzał popytu na nowe produkty. Nie było więc nawyku do kreatywnego rozwijania postępu, ale instytucje badawcze podejmowały wiele zagadnień i miały osiągnięcia. Instalacje destylacji ropy i reformingu mogły pracować w reżimie aromatycznym, modernizacja z lat 1986–1987 nastawiona była na pracę z nowymi katalizatorami bimetalicznymi Pt-Re. Postępy techniki widać było szczególnie tu i przy wydzielaniu butadienu. Opracowana w Politechnice Śląskiej w Gliwicach i wdrożona w Błachowni Śląskiej hydropiroliza miała być nadzieją na większą produkcję olefin. Idea budowy nowej, trzeciej Wytwórni Olefin już wtedy była żywa. Stara instalacja olefin zdecydowanie bowiem ustępowała. Na 1 t sumy etylenu i propylenu produkowanych w nowej instalacji mniejsze było zużycie gazu opałowego o 15%, energii elektrycznej o 94% i pary o 40%, a uzyski były o 30% większe. ICSO pomagał wprowadzać ulepszenia w instalacjach polipropylenu i instalacjach tlenku etylenu. Ludzie nauki i przemysłu byli zatroskani o losy petrochemii. Dyskutowano o jej przyszłości na specjalnym seminarium<sup>25</sup>. Niestety, dla rozwoju istniała bariera finansowa, wykonawcza i materiałowa. Nowa rafineria? Zgazowanie węgla w Libiążu? Zakup za granicą starej instalacji pirolizy, demontaż i postawienie w Polsce? Hydropiroliza? Te zagadnienia przewijały się w obradach. Tymczasem postępową dekapitalizacja majątku. Uzupelnienie Wytwórni Olefin II o jeden piec pirolityczny było jedyną inwestycją. Nie było pieniędzy. Podejmowano bezskuteczne próby uzyskania funduszy na rozwój z Banku Światowego.

## Produkty petrochemiczne w gospodarce wolnorynkowej

Nowa rzeczywistość polityczna uruchomiła w 1989 r. społeczną aktywność w odpowiedzi na zupełnie nowe wyzwania. Rynek zaistniał znieścacka i dla rafinerii pojawił się hamletowski wybór dostarczania zupełnie innych paliw silnikowych. Konieczne było eliminowanie ołowiu z benzyn, teraz o wyższej liczbie oktanowej, i obniżanie zawartości siarki w olejach napędowych. Było to istotne

dla utrzymania się na fali, która usiłowała zatopić wszystkie państwowe, niesterowane „moločy” socjalizmu. Wobec pilności wielu innych zadań nie był to stosowny czas na rozwijanie petrochemii. Restrukturyzacja, budowa obecności na rynku, polepszenie jakości paliw, ekologia, modernizacja, wprowadzanie DCS – od tego trzeba było zacząć. Bariery stanowiły zatory płatnicze, zamrożone płace (popiwek) i głęboka recesja. Należało zorganizować sektor naftowy i przeprowadzić prywatyzację. Polityka była często przed ekonomią. Sukces rodził się wśród chaosu.

Zakład wytwarzał jednak 1/3 tworzyw sztucznych w kraju, ale w 1990 r. było to zaledwie 550 Gg. Posiadał unikatowe, niepowtarzalne w Polsce technologie. Stosował procesy wodorowe, polimeryzację, utlenianie, alkilację, krakingi, hydratację oraz operacje jednostkowe destylacji i frakcjonowania, rektyfikacji, destylacji ekstrakcyjnej, absorpcji, ekstrakcji, krystalizacji i adsorpcji, dziesiątki katalizatorów, dodatki, chemikalia i rozpuszczalniki nie wytwarzane w Polsce. Innowacje nie ominęły chyba żadnej instalacji w ciągu 30 lat.

Wytłaczarki zakupione w 1991 r. w procedurze określonej przez Bank Światowy do intensyfikacji produkcji polipropylenu nie nadawały się do tego celu i zostały użyte do wytwarzania polimerów wypełnionych kredą i talkiem. Rozszerzono asortyment polimerów na kablowe i medyczne polietyleny oraz gatunki wypełnionego polipropylenu.

Już w 1979 r. produkcję nowoczesnego wysokooktanowego składnika benzyn silnikowych, jakim był **eter metylo-*tert*-butylowy (MTBE)**, zapowiadał w Płocku K. Wawszczak, główny technolog. Ale dopiero 24 grudnia 1991 r. uruchomiono instalację MTBE (60 Gg/r, zintensyfikowaną w 1994 r. do 100 Gg/r) opartą na technologii płockiego OBR PR i Zakładowego Biura Projektów (ZBP), a wybudowaną ze środków własnych wg projektu procesowego z 1987 r.<sup>26)</sup> W technologii tej metanol na kwaśnym jonitowym katalizatorze przyłączał się do izobutylenu zawartego we frakcji C<sub>4</sub> (zw. rafinat 1), produktu ubocznego po wydzieleniu butadienu z pirolitycznej frakcji C<sub>4</sub>. Do instalacji Alkilacja HF już po syntezie MTBE trafiał zubożony w izobutylen rafinat 2. Ta instalacja jako pierwsza w zakładzie miała komputerowy system kontroli procesu DCS firmy Rosemount. Teraz stało się to regułą, wszystkie następne nowe lub modernizowane instalacje otrzymują DCS od różnych dostawców. Literatura o MTBE liczy setki pozycji, polska<sup>27)</sup> informuje np. o wprowadzaniu w Europie MTBE do benzyn dyrektywą 85/536/EEC. Od 2001 r. już nie MTBE, a ETBE, eter etylowy, wiążący rolniczy etanol, zgodnie z wymogami prawa, jest produkowany jako biopaliwo w ilości do 115 Gg/r. Jego zawartość w benzynie wynosi 3%, do jego produkcji zużywa się 31 Gg/r etanolu rolniczego. Wśród laureatów konkursu o „Złoty Orbital”

w 2003 r. znalazł się PKN Orlen SA właśnie za wdrożenie procesu produkcji ETBE.

**Siarka** jest petrochemicznym produktem „płockiej odmiany” metody Clausa<sup>28)</sup>. Nowe instalacje Claus V i VI pojawiły się w 1993 r. Zastosowano proces Hydrosulfreen (na niemieckiej licencji firmy Lurgi) odsiarczania spalin idących do komin. Radykalnie zmniejszyła się emisja ditlenku siarki z tego źródła. Nie ma już 4 starych instalacji odzysku siarki. W XXI w. zastąpiły je nowe instalacje.

W 1990 r. zawarto w warunkach zupełnie niewydolnej gospodarki i systemu finansowego kontrakt na budowę instalacji Reforming V z ciągłą regeneracją katalizatora, z góry zaprojektowany na maksymalizację produkcji aromatów. Dziś opiera się na nim hit ostatnich lat w PKN Orlen SA, jakim są wytwórnie **p-ksylenu** (instalacja Paraksylen) i **PTA** (czysty kwas tereftalowy) o światowej skali produkcji. Ani kraj, ani firma nie miały *ratingu*, zadłużenie Polski było ogromne, kto na to dałby pieniądze? Mannesmann! Bank KfW utworzony w Niemczech do celów „odbudowy” NRD! Wystąpiły perypetie z NIK, Senatem, wypowiedzi: *potrzeba... zwłaszcza zmniejszenia roli MZRIp w zaopatrzeniu kraju w paliwa płynne...rozbudowa bloku paliwowego w kombinacie jest sprzeczna z kierunkowymi zmianami ustroju gospodarczego...* W dokumentach z tamtej epoki zachowały się propozycje NIK przeniesienia instalacji Reforming V do Gdańska, cytowała je też prasa<sup>29)</sup>, a szczegóły zawiera książka<sup>12)</sup>. Wojewoda Płocki i Urząd Wojewódzki też nie popierali MZRIp w swoich dokumentach<sup>30, 31)</sup>.

Kriogeniczne wydzielenie frakcji etylowej z FCC było drobnym epizodem, ale pokazało determinację w dążeniu do zwiększenia produkcji etylenu. W 1995 r., kiedy na rozwój rafinerii przeznaczano setki milionów dolarów, pojawiła się instalacja brytyjskiej firmy Costain. Proces odzysku olefin z gazu suchego z FCC jest nowy, jak można przeczytać w pracy<sup>32)</sup>. Po eksplozji w instalacji Shell w Berre k. Marsylii w 1990 r. Amerykański Instytut Inżynierii Chemicznej (AIChE) zalecił mycie jako środek zaradczy na tworzenie się żywic z tlenkami azotu, nawet poniżej -100°C. Obiekt ten włączał alarm przy zawartości tlenu azotu 100 ppb oraz włączał mycie metanolem podczas postoju przy zawartości tlenu 500 ppb. Analiza prowadzona była *on-line*.

Udała się też intensyfikacja instalacji Etylen II do 360 Gg/r etylenu i 136 Gg/r propylenu, przeprowadzona z holenderską firmą KTI w latach 1994–1995. O 25% zmniejszyło się zużycie energii w tej niezwykle energochłonnej instalacji. Pozwoliło to wyłączyć z ruchu, bez uszczerbku dla bilansu, małą starą jednostkę Olefiny I. Surowcami do pirolizy okresowo były lekkie kondensaty gazowe kupowane w Rosji i Kazachstanie. Przystosowano też instalację do pirolizy ciężkiego oleju napędowego z hydrokrakingu. Część produkowa-

nego wodoru potrzebna do uwodornień była teraz oczyszczana adsorpcyjnie metodą PSA. W 1988 r. nastąpiła bardzo znaczna intensyfikacja przepustowości instalacji Butadien II, z 10,7 do 15 Mg/h wsadu.

W 1996 r. w Płocku podjęto produkcję dwuosioowo orientowanej **folii polipropylenowej (BOPP)**, o produkcję której upominały się liczne branże potrzebujące estetycznych opakowań. Zakupiono wytłaczarki (10 Gg/r) w niemieckiej firmie Brückner. Bariera wejścia w zupełnie inną dziedzinę, z rynkiem opanowanym przez potężne zagraniczne podmioty okazała się wysoka. Po próbach współpracy z partnerami na Słowacji i na Węgrzech sprzedano obiekt krajowej firmie Flexpol.

I znowu z marzeniami o wielkiej petrochemii trzeba było poczekać, choć zawarta była ona w nazwie firmy – Petrochemia Płock. Wykonana przez renomowaną firmę McKinsey na zlecenie rządowe ocena polskiego przemysłu chemicznego wypadła w 1993 r. bardzo blado i nie zachęcała do rozwoju petrochemii w Polsce. Mimo to powstał program sektorowy „ciężka chemia” opracowany przez Prosynchem, Instytut Ekonomiki Przemysłu Chemicznego oraz Polską Izbę Przemysłu Chemicznego. Trafił on na obrady KERM w 1997 r. Idea budowy Kompleksu Rafineryjno-Petrochemicznego „Południe” nie znalazła jednak dostatecznie zasobnych inwestorów. Były i założenia polityki przemysłowej Ministerstwa Przemysłu i Handlu w 1992 r., posiłkowane materiałami APPE, zamawiano opracowanie w firmie Chem Systems (dziś Nexant). Odbyły się seminaria „Polimery 2000”, „1st Petrochemia Płock-SNAM Progetti Seminar” (1997), „Petrochemia Płock SA a Polski Przemysł Chemiczny” (1998). Miały miejsce wystąpienia na konferencjach w Warszawie, Krakowie, Wrocławiu, Zurychu, Londynie, Brukseli, Budapeszcie i Lwowie. Wysyłano pozytywne sygnały o prężnie rozwijającej się płockiej firmie. Programy rozwoju analizowano i uaktualniano. Swoje opinie wyrażało wielu ekspertów (Kazimierz Klęk, dwukrotny naczelny dyrektor, Włodzimierz Kotowski, za „kadencji” którego zbudowano wiele obiektów petrochemicznych, Czesław Dolasiński, który bezpiecznie przeprowadził firmę przez trudne lata osiemdziesiąt XX w. i okres zmian ustrojowych, Fryderyk Koźbiał, Andrzej Dankowski, Wojciech Zieleniewski, Henryk Kolbicz, Janusz Ciepichał, Mieczysław Kozłowski, Janusz Urbański, Stanisław Łoskot, Eugeniusz Korsak, Marek K. Sęp). Wysiłki te warto docenić, przynajmniej w postaci tak arbitralnie sporządzonej skromnej listy. Szczególną jednak rolę odegrał w rozwoju Płockiej Petrochemii dr inż. Konrad Jaskóła, który opisał swoje doświadczenia w pracy doktorskiej w 2012 r. oraz w książce<sup>33)</sup>.

Jednak założenia do własnego programu rozwoju produkcji petrochemicznej zostały przyjęte dopiero w maju 1998 r. Miały

powstać instalacje Olefiny III, nowe obiekty produkcji poliolefin, prawie takie, jakie potem powstały wspólnie z firmą Basell, choć jeszcze wtedy tego partnerstwa nie sfinalizowano, acz rozmowy już się zaczynały. Na spotkaniu z przedstawicielami APPE w Polsce (2–3 września 1998 r.) okazało się, że Polska wyprzedza w zużyciu etylenu *per capita* tylko Rumunię i Bułgarię, a w zużyciu polietylenu jest tylko przed Bułgarią. Zapowiedź budowy instalacji Olefiny III Niemiec zaskoczyła europejskich specjalistów. Jawił się nowy konkurent. Znamienne, z racji przebytej drogi, były losy instalacji Polipropylen w Płocku. Zaprezentowano je na ogromnie prestiżowej imprezie, jaką był Światowy Kongres Polimerów WPC IUPAC Macro w Warszawie<sup>34</sup>.

W 2000 r. rekordowa była produkcja etylenu (362 Gg). W 2001 r. uruchomiono tylko instalację odsiarczania gazu płynnego o zdolności przerobowej 318 Gg/r. Bardzo wiele wносиły katalizatory. W Płocku stosowano katalizatory Co, Mo, Ni, W, Pt, Pd, Cr, Re, zeolitowe, pierwiastki ziem rzadkich, Ag, nadtlenki, glinoorganiczne, Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ziemie bielące, żywice jonowymienne, HF, AlCl<sub>3</sub>, katalizatory Merox, węgle aktywne i sita molekularne. Ponad 50 różnych typów katalizatorów o łącznej masie kilku tysięcy ton stosowano w ok. 50 instalacjach w ponad 100 reaktorach.

### Największe inwestycje rafineryjne

Hydrokraking destylatów i hydrokraking pozostałości próżniowej z destylacji ropy, w skali odpowiednio 2,6 Tg/r (potem 3,4 Tg/r) oraz 1,8 Tg/r, służące znakomitemu zwiększeniu produkcji paliw najwyższej jakości z jednoczesną poprawą stanu ochrony środowiska wymagały po raz pierwszy w historii firmy sięgnięcia (i to od razu) po 0,5–1 mld m<sup>3</sup>/r gazu ziemnego (tyle co w II RP krajowe roczne wydobycie!) potrzebnego do produkcji wodoru. Instalacja reformingu parowego firmy KTI (87 Gg/r wodoru, teraz rozbudowana o 50%) to 110 tys. Nm<sup>3</sup>/h wodoru. Skomplikowana instalacja odzyskiwała 10 Mg/h wodoru z wielu różnych strumieni gazowych z kilkunastu obiektów. Wodór ma czystość 99,7% albo 88%, jak z instalacji Reforming V. Unikatowy system odzysku wodoru, zarówno metodami adsorpcyjnymi PSA, jak i kriogenicznie, został opisany w<sup>35</sup>. Surowcem reformingu parowego był też gaz płynny lub benzyny lekkie. Instalacja należała do największych na świecie. Warto było wydać ponad 1 mld USD na budowę instalacji hydrokrakingów i wytwórnię wodoru! Konrad Jaskóła, prezes firmy, w 1997 r. został odznaczony za ten program Medalem im. Ignacego Łukasiewicza. Petrochemiczna instalacja do produkcji wodoru służy tu jednak prawie wyłącznie rafinerii.

W 1995 r. ZA Włocławek (potem Anwil) stały się częścią Grupy Kapitałowej Petrochemii Płock i pojawił się w niej nowy produkt: **poli(chlorek winylu)** (PVC). Jeszcze w kwietniu 1974 r. podjęto tam decyzję o budowie kompleksu PVC, ale produkt ten uzyskano dopiero 8 marca 1983 r. (z chlorku winylu z NRD). Inowrocławskie Kopalnie Soli także weszły w skład tej Grupy Kapitałowej (solanka), był etylen z Płocka, surowce mogły dopływać rurociągami (ok. 50 km). Podobnie ukraińska Oriana Kałusz zbudowała kompleks PVC z etylenu dostarczanego rurociągiem z węgierskiego Tisaujvaros. Kompleks PVC prezentowano na płockich seminariach<sup>36, 37</sup>. Anwil produkuje PVC w technologii światowego lidera, firmy Shin-Etsu. Kosztem ok. 220 mln zł modernizuje w ciągu 3 lat instalację elektrolizy soli, zmieniając technologię z przeponowej na membranową. Niewiele jest teraz tak nowoczesnych obiektów w tym regionie Europy. Anwil ma 37% rynku krajowego na ług sodowy i 46% rynku krajowego PVC. Nabył za 87 mln zł pakiet kontrolny akcji czeskiej Spolany z grupy Unipetrolu. Spolana ma rteciovą elektrolizę, ale w 2007 r. dostała pozwolenie zintegrowane, ważne do 2014 r. Anwil pozyskał stąd znaczne zwiększenie mocy produkcyjnych PVC, ale też kaprolaktam i nawóz (siarczan amonu). Ma już 21% polskiego rynku nawozów. Jego produkt Canwil jest znaną marką. Zakłady Anwil ostatnio znalazły się też w gronie producentów PET. W 2004 r. w instalacji z koreańską firmą SK Eurochem wytworzono 120 Gg/r produktu o nazwie Skypet<sup>38</sup>. Instalacja ta została sprzedana w 2012 r. W 2013 r. Anwil wyprodukował łącznie 1,027 Tg nawozów (zdolność produkcyjna 1,2 Tg), 38 Gg kaprolaktamu (potencjał 50 Gg) oraz 458 Gg PVC (zdolność produkcyjna 560 Gg) w zakładach we Włocławku oraz Neratovicach.

### Czas wielkich wyzwań

Koncepcja *sustainable development*, a także działania przeciw ociepleniu klimatu dotknęły światowy przemysł petrochemiczny. Z niedowierzaniem przyjmowano prognozy utrzymania światowego tempa wzrostu etylenu. Zużycie benzyn do pirolizy w 1997 r. było niewiele mniejsze od popytu na benzyny silnikowe. W branży naftowej i gazowej przez 5 lat (1996–2000) wartość fuzji przekroczyła 500 mld USD. To więcej niż przez poprzednie 95 lat! Łączyły się największe firmy świata nafty i petrochemii.

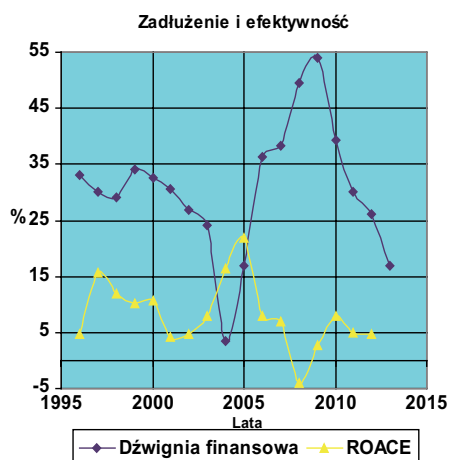
Płocka firma już w 1999 r. musiała się gruntownie zmienić w wyniku fuzji z CPN. Nastąpiła zmiana prezesa, wejście na Giełdę Papierów Wartościowych oraz zmiana nazwy na Polski Koncern Naftowy SA, a w 2000 r. na PKN Orlen SA (z nowym logo). Nowy prezes zarządu udzielił znamiennego wywiadu<sup>39</sup> rokującego poważny rozwój firmy. W 2001 r. udział Anwila Włocławek w kapitale akcyjnym spółki zwiększył się z 38% do 75%. Droga roz-

woju petrochemii odbywać się będzie poprzez inwestycje kapitałowe! Władze Koncernu wyraziły zgodę na intensyfikację instalacji kompleksu Olefiny II. W styczniu 2002 r. zawarto kontrakt z firmą ABB Lummus Global GmbH. A 4 czerwca 2002 r. Rada Ministrów przyjęła „Strategię dla przemysłu chemicznego w Polsce do roku 2010”<sup>40</sup>. Podstawą rządowego dokumentu była „Prognoza rozwoju strategicznego przemysłu chemicznego w Polsce”. Zaprezentowano dokument „Aktualizacja do roku 2015”, opracowany przez zespół z IChP na zlecenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego dla sektora Wielkiej Syntezy Chemicznej. Jednak w nowej strategii samej firmy naczelne zadanie dla PKN Orlen to tworzenie wartości oraz dążenie do fuzji i aliansów. Dnia 30 września 2002 r. podpisano umowę z Basell Europe Holdings B.V. w sprawie utworzenia (1 marca 2003 r.) firmy Basell Orlen Polyolefins (BOP). Firma Basell (teraz LyondellBasell) jest światowym liderem w produkcji polipropylenu i ma największą w Europie produkcję polietylenu. Dysponuje 6 technologiami produkcji poliolefin, a 40% światowej produkcji polipropylenu jest na jej licencji.

W 2003 r. w Rafinerii Trzebinia, należącej do Grupy Orlen, podjęto budowę pierwszej w Polsce wytwórni **biodiesla** (100 Gg/r) i **gliceryny farmaceutycznej** (11 Gg/r), którą później zintensyfikowano. Właśnie ta produkcja gliceryny w jakiś sposób spełnia testament ludzi projektujących kiedyś MZRI Płock! W 2004 r. PKN zainteresowany był kaprolaktamem z ZA Tarnów i instalacją alkoholi *oxo* z ZA Kędzierzyn<sup>41</sup>.

Pokłosiem ekspansji był zakup 62,99% akcji czeskiej Unipetrolu a.s., dokonany 24 maja 2005 r. po uzyskaniu zgody organu antymonopolowego UE. Unipetrol powstał ze Spolany Neratovice, Kauczuku Kralupy i Chemopetrolu Litvinov, z 89% sieci stacji Benzina i 51% Czeskiej Rafinerskiej. W 2007 r. Kauczuk Kralupy sprzedano Firmie Chemicznej Dwory. Spolanę kupił Anwil. PKN Orlen przejął Unipetrol<sup>42</sup> i stał się największą firmą petrochemiczną regionu<sup>43</sup>. Unipetrol w 2013 r. wyprodukował 673 Gg monomerów, 521 Gg polimerów, 188 Gg aromatów (zdolności produkcyjne 600 Gg/r polimerów i 815 Gg/r olefin).

Rok 2005 przyniósł najlepsze wyniki w historii PKN Orlen (rys. 5). Zysk netto wyniósł ponad 4,6 mld zł, przy przychodach prawie 41,2 mld zł (dźwignia finansowa 17%, wskaźnik ROACE 21,8%, rekordowa dywidenda 2,13 zł za akcje, a największa cena akcji chwilowo wynosiła nawet 70,20 zł!). Tego roku uruchomiono instalację Olefiny o podwojonej zdolności produkcyjnej, nową instalację Ekstrakcja Aromatów i potężną wytwórnię poliolefin w firmie Basell Orlen Polyolefins. Zaczęły się też rozmowy w sprawie zakupu rafinerii Możejki.



Rys. 5. Niektóre dane finansowe PKN Orlen SA (z raportów rocznych)

Wydarzeniem była konferencja w Poznaniu z udziałem dostojnych gości, m.in. Roberta H. Grubbsa i Richarda R. Schrocka, laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2005 r. Podczas tej konferencji zaprezentowano dorobek PKN Orlen<sup>44, 45</sup>. Nikt wtedy nie wiedział, że PKN Orlen zakupi licencję na instalację metatezy w celu zwiększenia produkcji propylenu!

W 2005 r. w Płocku trwał dłuższy postój kompleksu instalacji olefin z powodu modernizacji. Kosztem 250 mln euro ulegała zwiększeniu produkcja etylenu (do 700 Gg/r) i propylenu (380 Gg/r + 108 Gg/r propylenu z instalacji FCC II). Wzrosła też produkcja butadienu i benzenu z jednoczesnym obniżeniem wskaźnika jednostkowego zużycia energii co najmniej o ponad 4 MJ/kg etylenu. Publikacje<sup>46-48</sup> podają garść szczegółów. Zamiast budowy nowej jednostki, rozbudowano starą, co było o 20% tańsze. Prace budowlane zaczęły się jesienią 2002 r. Budowano równoległy ciąg jako część nowego obiektu, 4 nowe piece SRT VI, poddawano głębokiej modernizacji inne fragmenty. Wymieniono półki kolumn, rozbudowano obiegi chłodnicze, sprężania, usuwania gazów kwaśnych, suszenia, rozdzielu metan/wodór, dodano deetanizer, wprowadzono rozdziel etylen/etan, zainstalowano nowe zespoły urządzeń do uwodornienia związków acetylenowych w nowatorskiej technice z katalityczną destylacją. Intensyfikacja obejmowała odrębne instalacje kompleksu, Pyrotol zastąpiono dwustopniowym uwodornieniem aromatów BTX, skąd frakcja benzeno-toluenowa szła do instalacji Ekstrakcja Aromatów (220 Gg/r benzenu, 180 Gg/r toluenu), a ksyleny do rafinerii. Powstał nowy obiekt uwodornienia węglowodorów nienasyconych C<sub>4</sub>, wprowadzono nową automatykę DCS i PLC. Zapewniono elastyczność doboru surowca do pirolizy, umożliwiając rafinerii swobodne prowadzenie polityki, np. wobec sezonowych produktów, takich jak choćby lekki olej opałowy. Intensyfikacja objęła instalację Butadien II z destylacją ekstrakcyjną DMF

(wg pomysłu L. Markowskiego). Po intensyfikacji obiekt pracuje doskonale. Dodano elementy potrzebnej infrastruktury: nowy zbiornik kulisty o największej dotychczas wielkości w tej kategorii w kombinacie (pojemność 2200 m<sup>3</sup> propylenu) i zbiornik kriogeniczny (8000 m<sup>3</sup> etylenu). Zainstalowano 395 aparatów (kolumny, wymienniki, separatory) i 135 maszyn wirujących (turbiny, sprężarki, pompy), dodano 7000 rurociągów, zmodyfikowano 39 istniejących. Przyłączono 3600 układów regulacji i 2000 sterowników PLC. Zastosowane nowości to binarny obieg chłodniczy metan-propylen i destylacja katalityczna, nieznane dotychczas w Polsce. Te i inne bardziej szczegółowe dane znaleźć można także w książce<sup>1</sup>. W programach rozwoju były i inne propozycje: Olefiny III, rurociąg etylenu do Niemiec (Böhlen), podziemne magazynowanie w kawernie na Kujawach. Przygotowywano też inwestycję w nowy obiekt do produkcji etylobenzenu z udziałem i dla Firmy Chemicznej Dwory, lecz nie została ona zrealizowana.

Dobry pogląd na geografie produkcji etylenu w UE-27 podaje mapa (rys. 6) zaczerpnięta ze strony internetowej APPE. O instalacjach etylenu w Europie Zachodniej w 2010 r. już pisano<sup>12</sup>. Grupa Orlen z mocami produkcji etylenu Unipetrolu znalazła się w europejskiej lidze producentów etylenu!

Badaczy rozwoju petrochemii w Europie Wschodniej intrygował izopren w benzynie pirolitycznej. W informacji<sup>49</sup> proponowano otrzymywać izopren, dicyklopentadien, *cis*- i *trans*-piperylen oraz 2-metylobuten-2. Polska prasa<sup>50</sup> informowała, że z benzyny pirolitycznej można wydzielić styren, polimetylobenzeny, produkować żywice, a z oleju

pirolitycznego naftalen, paliwo odrzutowe, sadzę oraz koks igłowy do mas anodowych. W 2012 r. światowa produkcja etylenu wyniosła 127 Tg, w 2013 r. 133 Tg, a w 2023 r. będzie to 174 Tg. W 2013 r. w Płocku wyprodukowano 936 Gg olefin.

Poliolefiny Basell Orlen Polyolefins (BOP) to ewenement globalizacji w Polsce. Przed zaistnieniem petrochemii w Płocku, w 1968 r. zużycie tworzyw sztucznych na mieszkańca w Polsce wynosiło, podobnie jak w Brazylii, 1,5 kg. W 35 lat później po raz pierwszy w Płocku przekroczona została produkcja poliolefin 300 Gg/r. Dawało to prawie 8 kg tworzyw sztucznych *per capita* (a wraz z zakładami Anwil 13 kg). W 2001 r. w Polsce zużywano 18 kg poliolefin *per capita*, podczas gdy w UE średnio 50 kg. Polski rynek oceniano na rosnący w tempie 10% rocznie<sup>51</sup>. W BOP powstały instalacje polietylenu PE-HD (320 Gg/r) oraz polipropylenu (400 Gg/r) kosztem 300 mln euro (razem 500 mln euro). Inwestycja ta wniosła 18 kg tworzyw na mieszkańca więcej. Opisywano ją w literaturze polskiej<sup>52</sup> i zagranicznej. BOP z możliwością produkcji 820 Gg/r poliolefin (już po zatrzymaniu instalacji Polietylen I oraz obu starych instalacji polipropylenu) jawi się jako lider w Europie Środkowo-Wschodniej<sup>53</sup>. Te instalacje BOP zostały uruchomione jesienią 2005 r.<sup>54</sup> i opisane w 40-stronicowej broszurze<sup>55</sup>. *Project Finance Magazine* przyznał za nie nagrodę „Europejska Transakcja Roku w Przemśle Petrochemicznym”.

Opisano także procesy otrzymywania polietylenu PE-HD Hostalen i polipropylenu<sup>56</sup>, licznych gatunków PE-HD<sup>57</sup> oraz izotaktycznego polipropylenu Moplen<sup>58</sup>.

Refineries and steam crackers in EU-27



Rys. 6. Mapa rafinerii i instalacji etylenowych Europy (ze strony internetowej APPE, maj 2011)



W lipcu 2005 r. zmodernizowano (właściwie wybudowano od nowa) instalację destylacji ekstrakcyjnej aromatów. Wszystko tu teraz jest inne: surowiec to frakcja benzeno-toluenowa (ksyleny omijają ten obiekt), która pochodzi z instalacji Reforming V i z kompleksu Olefiny II (stare instalacje reformingu są już nieczynne). Inny jest też rozpuszczalnik (*N*-formylomorfolina, proces Morphylane), inny jest też właściciel licencji (firma Krupp)<sup>59</sup>. Produkcji aromatów została poświęcona doroczna konferencja w Płocku<sup>60</sup>.

Aromaty wydziela co czwarta rafineria na świecie, ale to tylko 1% ropy. W Europie wytwarza się 2 Tg/r *p*-ksylenu i ok. 9 Tg/r benzenu; stąd postulowany kompleks *p*-ksylenu. W 2013 r. w Płocku wyprodukowano 445 Gg aromatów. Lotos w 2012 r. wprowadził po raz pierwszy na rynek petrochemiczny 28 Gg ksylenów. Grupa ta planuje również z Grupą Azoty poważne inwestycje petrochemiczne za 12 mld zł. Decyzja zapowiadana jest na jesień 2014 r.!

## Lata kryzysu

W II połowie 2008 r. nastąpiło załamanie gospodarcze. Dopiero w 2009 r. popyt na poszczególne produkty petrochemiczne zaczynał stopniowo wzrastać. Można doliczyć się dotąd „śmierci” aż 20 instalacji i narodzin daleko więcej niż 20 instalacji nowych, nowoczesnych i poważnie zmodernizowanych czy zintensyfikowanych. W celu dezinvestycji aktywów spoza działalności podstawowej prowadzono prace nad przygotowaniem sprzedaży akcji PKN Orlen w spółkach Anwil i Polkomtel. Stowarzyszenie CEFIC podawało wartość światowej sprzedaży produktów chemii w 2010 r. na kwotę 2353 mld euro, w tym z UE-27 na kwotę 491 mld euro. Polska chemia plasowała się na pozycji 8. z 2,7% tej kwoty. Produkty petrochemiczne i polimery w sprzedaży UE miały po 24%. Udział chemii w PKB w 1995 r. wyniósł 1,5%, a w 2010 r. już tylko 1,1%. Jednak w 2007 r. przemysł chemiczny był trzeci, po przemysłach maszynowym i spożywczym.

W 2005 r. postanowiono ostatecznie, że zrealizowany zostanie wielomiliardowy projekt inwestycyjny na *p*-ksylen (PX) (400 Gg/r) w Płocku i czysty kwas tereftalowy (PTA) (600 Gg/r) w Anwilu we Włocławku. Dodatkowo będzie też 80 Gg/r benzenu i 40 Gg/r *o*-ksylenu oraz zwiększy się przerób ropy. W 2010 r. przy zdolności przerobu ropy 17,8 Tg/r głęboki przerób zapewniony był tylko dla ok. 14,3 Tg/r. Kompleks PX/PTA wpłynął na zwiększenie przerobu ropy do 16,3 Tg/r, ponieważ trzeba było zapewnić dostawy rynkowe benzyn silnikowych i zaspokoić poważnie zwiększone zapotrzebowanie na surowe benzyny do produkcji olefin i aromatów, zmieniono też korzystnie proporcje uzysku oleju napędowego do uzysku benzyn. Kompleks przedstawiono w literaturze<sup>61</sup>.



Rys. 7. Sielski widok czerwonych maków na terenie PKN Orlen w Płocku<sup>62</sup>

W 2010 r. Anwil kontynuował i zakończył realizację zadań związanych z rozbudową infrastruktury energetycznej (doprowadzenie prądu, wód, gazów technicznych oraz budowę biologicznej oczyszczalni ścieków) potrzebnej do zasilania instalacji PTA. W 2010 r. również realizowano kolejne etapy budowy nowej instalacji tlenowni. Od 2011 r. pracuje nowy wielki kompleks PX/PTA. Instalacja PTA jest na licencji japońskiej firmy Mitsubishi. W 2013 r. PKN Orlen sprzedał 556 Gg PTA (produkcja wyniosła 567 Gg) do produkcji PET (włókna, folie i proszki). Płocki zakład w rankingu firmy Wood Mackenzie to *super-site*. Jest teraz w trakcie transformacji ukierunkowanej na silne wejście w obszar *upstream* (poszukiwań i wydobycia węglowodorów) w Kraju, na szelfie lotewskim i w Kanadzie, oraz na produkcji elektryczności. Jasną sferą działalności firmy jest petrochemia. Segment ten przynosi zysk operacyjny przekraczający 1 mld zł, głównie dzięki uruchomieniu kompleksu PX/PTA.

## Wizja przyszłości petrochemii

W 2012 r. wydobycie ropy na świecie wyniosło 4,142 Pg, gazu 3435 mld m<sup>3</sup>, a węgla 7,831 Pg. Zużyto 549 EJ energii pierwotnej. Skutki tego to emisja 31,342 Pg CO<sub>2</sub> (2011 r.), której niektórzy przypisują ocieplenie klimatu. Działania podejmowane przez społeczność międzynarodową będą niewątpliwie wpływać też na petrochemię.

Przemysł petrochemiczny stoi w pierwszym rzędzie przed wyzwaniami oszczędności energii uzyskiwanej z paliw kopalnych. W 2010 r. przemysł ten odnotował na świecie sprzedaż za 3000 mld USD i miał ponad 7 mln zatrudnionych. Raporty Międzynarodowej Agencji Energii IEA z 2013 r.<sup>62-64</sup> informują, że zużywał on rocznie 15 EJ energii (a z ener-

gią zawartą w surowcach 42 EJ). Miał prawie 10-proc. udział w globalnym zużyciu energii, wyemitował 7% gazów cieplarnianych (GHG), 1,292 Pg CO<sub>2</sub>, co stanowiło 20% emisji wszystkich branż przemysłowych.

Najbardziej energochłonne produkty to etylen, propylen, węglowodory BTX (*high value chemicals*, w definicji firmy Solomon), amoniak i metanol. W raportach IEA potencjał oszczędności energii w sektorze oceniono na 20–40% (13 EJ) do 2050 r. Dla porównania, w 2010 r. USA zużywały 93 EJ, Niemcy 13,7 EJ, a Polska ponad 4 EJ energii pierwotnej. Prognozy wzrostu globalnej produkcji tych głównych petrochemikaliów w Tg pokazuje tabela.

Tabela. Prognozy wzrostu produkcji 5 podstawowych petrochemikaliów w Tg/r<sup>62</sup>

Rok	Amoniak	Etylen	Propylen	BTX	Metanol
2010	159	123	77	105	49
2020	193	165	103	141	110
2050	259–300	277–320	158–243	234–331	171–191

Badano 18 najbardziej energochłonnych produktów stanowiących 63% przemysłu petrochemicznego. Na ich wytworzenie zużywa się 9,4 EJ/r energii (80% całego sektora), emitując przy tym 960 Tg CO<sub>2</sub>-eq (75% sektora petrochemii). Biorąc pod uwagę wielkość światowej produkcji i jednostkowe zużycie energii, można je uszeregować w kolejności: amoniak, etylen, propylen, metanol, BTX, polietylen, polipropylen, kwas tereftalowy, chlorek winylu, *p*-ksylen, styren, tlenek etylenu, glikol, kumen, fenol, tlenek propylenu, akrylonitryl i kaprolaktam. W Grupie Kapitałowej PKN Orlen, z wyjątkiem styrenu (produkję tę z Kralup sprzedano firmie Synthos), tlenku propylenu (jest w PCC Rokita) oraz akrylonitrylu i metanolu (nie produkowanych w Polsce), wytwarza się wszystkie pozostałe 14 produktów! Największy wpływ mogą mieć najlepsze technologie. Recykling, odzysk energii, kaskadowe układy wymiany ciepła, kogeneracja, intensyfikacja to zabiegi wprowadzane w celu oszczędzania energii. W aż 90% procesów technologicznych stosuje się katalizatory.

W 30 krajach OECD stosuje się 57 procesów technologicznych prowadzących do otrzymania 66 produktów, 13 krajów ma najlepsze sprawdzone technologie (BPT to jak BAT, ale BAT mogą nie być dostępne w dużej skali produkcji), które mogą dać 5–15% oszczędności energii. Do ocen służą: porównywanie, *benchmarking* i indeks efektywności energetycznej (EEI). Znaczne zmniejszenie emisji GHG jest możliwe z wprowadzeniem magazynowania wychwyconego CO<sub>2</sub> (CCS). Oszczędność energii, CCS, odzysk energii, przejście na inne paliwo – w tej kolejności czynniki te mają wpływ na zmniejszenie emisji GHG. Odpowiednią skalę do CCS mają instalacje amoniaku, tlenku etylenu, wodoru ze zgazowania, metanolu

i pirolizy (nawet 1 Tg/r surowca). W Norwegii trwają prace nad zastosowaniem CCS z rafinerijnej instalacji katalitycznego krakingu pozostałości (RCC), a w Teksasie z instalacji amoniaku. Wykorzystanie CO<sub>2</sub> do syntez chemicznych wymaga znalezienia katalizatorów.

Świat wykorzystuje 80–120 Tg/r CO<sub>2</sub>, z czego 60 Tg zużywane jest do wspomagania wydobycia ropy (EOR), 8 Tg do produkcji napojów gazowanych, 21 Tg na rozpuszczalniki i chłodzenie, i jeszcze mało bardzo do hodowli alg dla chemii i biopaliw. Przemysł chemiczny używa CO<sub>2</sub> w produkcji sody (proces Solvaya) oraz w produkcji ok. 100 Tg/r mocznika do nawozów. Mocznik jednak wyzwala CO<sub>2</sub> do atmosfery, tak jak i spalane biopaliw, a często także EOR. Według raportu IEA<sup>(62)</sup> studium z 2005 r. pokazało, że na jednostkę emisji GHG materiały chemiczne zastosowane w innych sektorach dawały 2,1–2,6 jednostek obniżki w porównaniu z niechemicznymi alternatywami w cyklu życia LCA, np. choćby tworzywowe opakowania wobec tradycyjnych opakowań metalowych. I ten fakt przesądza o przyszłości petrochemii jako przemysłu, którego wyroby są nie do zastąpienia. Tak jak i paliwa z rafinerii nie mają jeszcze realnej alternatywy, mimo wizji aut napędzanych elektrycznie, z wykorzystaniem ogniw paliwowych, wodoru, biopaliw czy oleju napędowego z procesu GTL i podobnych (BTL, CTL).

Zapowiada się renesans ery etylenu z etanu otrzymywanego z wydobywanego na dużą skalę gazu ziemnego niekonwencjonalnego (z łupków), który ożywia teraz petrochemię USA. Z etanu otrzymuje się połowę światowej produkcji etylenu; etan jako surowiec dominuje w Ameryce Północnej i na Bliskim Wschodzie. Ponieważ brakuje tam propylenu i butadienu, proponowane są nowe technologie<sup>(65)</sup>. W ostatniej dekadzie obserwowano ogromne zmiany w przemyśle olefin: Ameryka Północna przeszła z pozycji najmniej konkurencyjnej na miejsce drugie, a Europa zeszła z drugiej pozycji na koniec. Petrochemia prawie wyszła z rafinerii. Nowy raport GlobalData przewiduje w USA wzrost produkcji etylenu o 35% do 2017 r. w obiektach większych niż 1 Tg/r. W 2000 r. w USA produkowano 27,089 Tg etylenu, w 2012 r. tylko 26,137 Tg. Ale w 2017 r. ma być 35,048 Tg! Produkcja etanu w USA prawdopodobnie wzrosła do ok. 35 Tg/r w 2013 r. To więcej niż wynosi popyt! Firma Ineos, nowa gwiazda europejskiej petrochemii, zawarła 15-letni kontrakt na dostawy gazowego surowca do pirolizy w Europie z Pensylwanii! To samo czyni saudyjski Sabc, zapewniając dostawy do swoich zakładów w Anglii.

Jednak wydajności uzyskiwanego propylenu i butadienu z etanu są bardzo niskie (po ok. 2%). Skutkiem jest niedobór butadienu i propylenu. Katalityczne technologie olefin stosują procesy FCC<sup>(65)</sup>, które są podobne do tradycyjnych jednostek w rafinerii, ale z wykorzystaniem lekkich węglowodorów jako surow-

ców. Konwencjonalna piroliza większości surowców przynosi na ogół lepszą wydajność butadienu i nieco większą wydajność etylenu, podczas gdy katalityczny konwerter olefin daje wyższe wydajności propylenu i aromatów.

Może i Polska znajdzie się w tym nowym wartkim nurcie rozwoju wykorzystującym gaz z łupków, w którym PKN Orlen jest liczącym się graczem? Oby!

*Autor pragnie złożyć podziękowania Panom Władysławowi Wawakowi i Czesławowi Bugajowi oraz Jerzemu Polaczkowi za inspirację, pomoc i życzliwe uwagi.*

Otrzymano: 27-08-2014

#### LITERATURA

1. A. Puchowicz, *Fenomen petrochemii w Płocku i na świecie*, Płock 2006.
2. A. Puchowicz, *Z naftą przez pokolenia*, Płock 2004, 156.
3. E. Kwiatkowski, *Dzieje chemii i przemysłu chemicznego*, WNT, Warszawa 1962.
4. A. Zimowski, *Karty z historii polskiego przemysłu chemicznego*, Warszawa 1997 i 2013.
5. A. Puchowicz, [w:] *Historia polskiego przemysłu naftowego* (red. R. Wolowicz), t. 1, Brzozów-Kraków 1994, 586.
6. A. Puchowicz, *400 milionów ton ropy w Płocku*, Płock 2005.
7. Praca zbiorowa, *Podstawy technologii syntezy petrochemicznej* (red. A.I. Dinces i L.A. Potolowski, tłum. z uzup. A.Z. Zieliński), WNT, Warszawa 1966.
8. M. Błoszyk, K. Jaskóła, B. Pacałowska, W. Zylak, *Przem. Chem.* 1985, **64**, nr 5, 251.
9. L. Maciukiewicz, M. Popkowska, J. Tomusiak, *Mat. X Jubileuszowego Seminarium „150 lat rozwoju przemysłu rafineryjnego od Ignacego Łukasiewicza do Polskiego Koncernu Naftowego Orlen SA”*, Płock, 12–13 czerwca 2003 r., 171.
10. K. Klęk, *Przem. Chem.* 2009, **88**, nr 11, 1142.
11. M. Vargas Llosa, *Marzenie Celta*, Wyd. Znak, Kraków 2011.
12. A. Puchowicz, *Impresje naftowe*, Płock 2012, 33.
13. J. Dąbrowski, L. Stolarski, symposium „Postęp techniczny w 25-lecie MZRiP”, Płock maj 1985.
14. J. Dąbrowski, M. Tyburski, J. Karpiński, *Przem. Chem.* 1985, **64**, nr 5, 254.
15. J. Kijeński, W. Ratajczak, W. Tęcza, A. Szyrowski, K. Gorczyńska, *Przem. Chem.* 2004, **83**, nr 12, 655.
16. J. Obłój, *Przem. Chem.* 1985, **64**, nr 5, 235.
17. Anonim, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 10, 784.
18. L. Staniszewski, symposium „Postęp techniczny w 25-lecie MZRiP”, Płock, maj 1985.
19. W. Gardziński, R. Karwowski, *Mat. X Jubileuszowego Seminarium „150 lat rozwoju przemysłu rafineryjnego od Ignacego Łukasiewicza do Polskiego Koncernu Naftowego Orlen SA”*, Płock, 12–13 czerwca 2003 r., 53.
20. J. Chojnacki, *Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne odznaczone Orderem Sztandaru Pracy I klasy*, broszura wydana z okazji 22 lipca 1977 r., Warszawa 1977.
21. W. Tomusiak, M. Kurkowska, J. Dąbrowski, *Mat. Symposium „Poliolefiny”*, Płock, 28–29 maja 1979 r.
22. K.M. Sęp, A. Wiśniewski, L. Stolarski, L. Karpiński, *Mat. Symposium „Poliolefiny”*, Płock, 28–29 maja 1979 r.
23. J. Parandowski, *Dysk olimpijski*, PIW, Warszawa 1972, 161.
24. Anonim, *Przem. Chem.* 1985, **64**, cały nr 5, 229–277, 281.
25. K. Jaskóła, A. Puchowicz, *Przem. Chem.* 1987, **66**, nr 5, 226.
26. S. Grzeczowski, J. Pilarczyk, J. Chojecki, W. Sałacki, *Mat. X Jubileuszowego Seminarium „150 lat rozwoju przemysłu rafineryjnego od Ignacego Łukasiewicza do*

- Polskiego Koncernu Naftowego Orlen SA, Płock, 12–13 czerwca 2003 r., 151.*
27. R. Grzyb, W. Kotowski, *Przem. Chem.* 2001, **80**, nr 5, 182.
28. J. Nowaliński, R. Truszczyński, *Przem. Chem.* 1985, **64**, nr 5, 264.
29. H. Piekut, *Przegląd Techniczny*, 19 stycznia 1992 r., 8.
30. Anonim, *Możliwości rozwoju gospodarczego województwa płockiego w latach 1993–2000*, dokument Urzędu Wojewódzkiego w Płocku, sierpień 1992.
31. Anonim, *Najważniejsze problemy gospodarcze i organizacyjne w województwie płockim*, dokument Urzędu Wojewódzkiego w Płocku, sierpień 1992.
32. W.H. Isalski, B. Pacałowska, *Chem. Eng.* 1996, nr 11, 133.
33. K. Jaskóła, *Geneza sukcesu. Dynamiczne zarządzanie korporacjami przemysłowymi*, Wyd. Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2014.
34. A. Puchowicz, A. Bańkowski, A. Wiśniewski, D. Truszczyński, *25 years of experience and achievements in Plock polypropylene production*, WPC IUPAC Macro 2000, Warszawa, 9–14 lipca 2000 r.
35. B. Pacałowska, M. Whysall, M.V. Narasimhan, *Hydrocarbon Process.* 1996, nr 9, 55.
36. K. Kamiński, B. Wolska, *Seminarium „Polimery 2000”*, Płock, czerwiec 1995.
37. B. Michewicz, S. Duraj, R. Poturański, K. Wyrwiński, M. Obłój-Muzaj, *Symposium „Petrochemia Płock a polski przemysł chemiczny”*, Płock, 18 czerwca 1998 r.
38. Anonim, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 8, 555.
39. *Magazyn High Life’u V.I.P. Polskiego Koncernu Naftowego*, wyd. PKN Orlen, 2000.
40. Anonim, *Chemik* 2005, **58**, nr 10, 517.
41. Anonim, *Chemik* 2004, **57**, nr 9, 313.
42. Anonim, *Rynek Chemiczny* 2004, nr 7-8, 9.
43. Anonim, *Chemical Week*, 25 maja–1 czerwca 2005 r., 36.
44. Cz. Bugaj, W. Gurgacz, A. Puchowicz, 16. Międzynarodowe Symp. „Metatezy Olefin ISOM 16”, Poznań, 7–12 sierpnia 2005 r.
45. H. Maciejewski, C. Pietraszuk, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 10, 777.
46. J. Nowaliński, *Chemia Przemysłowa* 2005, nr 4, 10.
47. J. Nowaliński, XII Seminarium „Olefiny i Poliolefiny” SITPChem SPN, Płock, 10 czerwca 2005 r.
48. Anonim, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 8, 611.
49. Anonim, *Przem. Chem.* 1997, **76**, nr 5, 246.
50. Anonim, *Chemik* 2005, **58**, nr 2, 81.
51. Anonim, *Rynek Chemiczny* 2004, nr 7-8, Dodatek *Rynek tworzyw*, IX.
52. J. Brudnicka, M.K. Sęp, L. Stolarski, *Przem. Chem.* 2004, **83**, nr 12, 631.
53. Anonim, *Rynek Chemiczny* 2005, nr 6, XXIV.
54. M.K. Sęp, *Chemia Przemysłowa* 2005, nr 4, 23; 2005, nr 5, 22.
55. *Tworzymy świat tworzyw*, broszura bez daty wydana przez firmę BOP.
56. M.K. Sęp, XII Seminarium „Olefiny i Poliolefiny” SITPChem SPN, Płock, 10 czerwca 2005 r.
57. J. Sauter, XII Seminarium „Olefiny i Poliolefiny”, SITPChem SPN, Płock, 10 czerwca 2005 r.
58. L. Oleksiejuk, XII Seminarium „Olefiny i Poliolefiny”, SITPChem SPN, Płock, 10 czerwca 2005 r.
59. W. Gurgacz, W. Gardziński, *Przem. Chem.* 2004, **83**, nr 12, 594.
60. Anonim, *Przem. Chem.* 2006, **85**, nr 7, 515.
61. W. Gardziński, A. Puchowicz, *Przem. Chem.* 2006, **85**, nr 10, 1425.
62. IEA *Chemical and petrochemical sector. Potential for best practice technology and other measures for improving energy efficiency*, Paryż 2013.
63. IEA *Tracking clean energy progress*, Paryż 2013.
64. IEA *Technology roadmap energy and GHG reductions in chemical industry via catalytic processes*, Paryż 2013.
65. M.J. Tallman, R. Klavers, *Hydrocarbon Processing – Petrochemicals*, 1 kwietnia 2013 r.