

Chimia petrolului.

Petrolul este un amestec de un mare număr de hidrocarburi dintre care cele mai comune sunt alcanii, liniari sau ramificași, cicloalcani, hidrocarburi aromatice și o serie de compuși organici denumiți asfalturi. Fiecare varietate de țiței are o compoziție unică și în consecință proprietăți fizice și chimice deosebite. Alcanii denumiți și parafine, de formulă generală C_nH_{2n+2} sunt saturați și au între 5 și 40 de atomi de carbon în moleculă, dar pot exista în țiței și alcani cu un număr de atomi de carbon mai mare sau mai mic. O compoziție a diferitelor tipuri de țiței este prezentată în tabelul 2.5.

Tipul de țiței	Hidrocarburi%			Țara
	alcani	cicloalcani	arene	
Parafinos	46-61	22-32	15-25	S.U.A., Venezuela
Neparafinos	15-26	61-76	8-13	Rusia, Asia de est
Semiparafinos	42-45	38-39	16-29	Kuweit, Iran, România
Semiasfaltos	27-35	36-47	26-32	S.U.A., Mexic, România
Asfaltos	0-8	57-59	25-40	Indonezia, India, Japonia

Tabelul 2.5. Compoziția diferitelor tipuri de țiței.

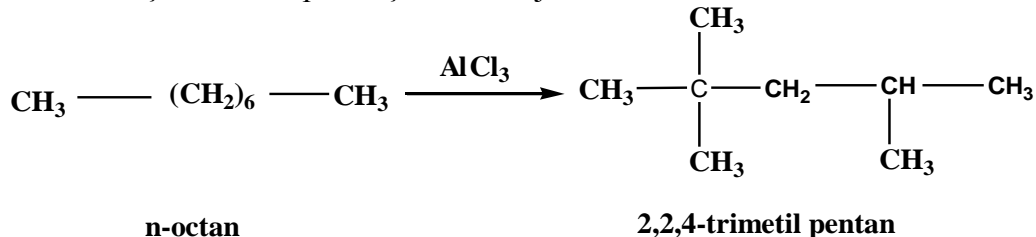
Țițeiul se prezintă ca un lichid vâscos de culoare brună, cu o fluorescență verde-albăstruie, cu densitate mai mică decât a apei, care variază între 0,8-0,93 g/cm³, este insolubil în apă și emulsionează cu aceasta, nu are un punct de fierbere definit distilând continuu între 30 și 370°C. După extracție, tratare și decantare, țițeiul este supus prelucrării primare, secundare și petrochimice. Prelucrarea primară utilizează procedee fizice, în special distilarea, și conduce la separarea diferitelor fracțiuni petroliere și a păcurii. Frajeciunile care se obțin la distilarea primară sunt:

- Benzina, care distilă în intervalul 30-210°C și se compune din hidrocarburi C₅-C₁₀
- Petrolul lampant, care distilă în intervalul 210-270°, și se compune din hidrocarburi C₁₀-C₁₅
- Motorina, care distilă în intervalul 210-270°C și se compune din hidrocarburi C₁₂-C₂₀

Reziduu distilării numit și păcură, care rămâne în blazul coloanei de distilare, care reprezintă 40-50% din petrolul inițial și care poate fi valorificat ulterior pentru obținerea uleiurilor lubrefiante, a parafinei și asfaltului.

Prelucrarea secundară utilizează o serie de procedee fizico-chimice (cracare termică sau catalitică, aromatizare, etc.) și conduce la obținerea benzinelor superioare, hidrocarburi nesaturate și unii termeni puri din clasele de hidrocarburi amintite. Spre exemplu, în scopul obținerii benzinei de calitate superioară se procedează la

transformarea alcanilor în izoalcani în urma reacțiilor de izomerizare catalitică. Reacția este reversibilă și are loc în prezența AlCl_3 ce joacă rolul de catalizator Friedel-Crafts:



S-a constatat că în motoarele cu ardere internă, care folosesc drept combustibil benzina, alcanii din benzină care au catene ramificate, ard mai bine decât cei normali. Această ardere, în prezența oxigenului, este mai bună dacă se produce încet, uniform, complet, fără depunere de cărbune și fără detonație. Pentru a putea caracteriza din punct de vedere calitativ o benzină s-a introdus noțiunea de **cifră octanică**, C.O., care permite diferențierea calității benzinelor în special după gradul lor de detonație. Convențional n-heptanului, care dă o detonație mare la ardere i s-a atribuit C.O.=0; spre deosebire de acesta, 2,2,4-trimetil pentanului, care nu dă detonație la ardere i s-a atribuit C.O.=100. În baza acestei convenții o benzină care are C.O.=80 se comportă ca un amestec care are 80% izooctan (2,2,4-trimetil pentan) și 20% n-heptan.

În ceea ce privește motoarele Diesel, la care autoaprinderea combustibilului, motorinei, se face prin compresia acestuia, procesul trebuie să aibă loc la o temperatură cât mai joasă. Pentru a caracteriza o motorină din acest punct de vedere s-a introdus noțiunea de **cifră cetanică**, C.C. Astfel i se atribuie n-hexadecanului (numit și n-cetan) cifra cetanică 100 deoarece el prezintă cea mai mică stabilitate la autoaprindere și C.C.=0, α -metil naftalinei cu stabilitate maximă la autoaprindere.

De asemenea țițeiul reprezintă materia primă pentru o gamă foarte largă de produse chimice dintre care cele mai importante sunt masele plastice.

În decursul istoriei, prețul petrolului a suferit câteva salturi semnificative denumite **șocurile petrolului** cu consecințe deosebite asupra evoluției economice mondiale.

Primul șoc al petrolului a fost în 1973 și s-a declanșat în următoarele împrejurări: pe 6 octombrie 1973, în ziua sărbătorii evreiești de Yom Kipur, sute de avioane de luptă egiptene și siriene au atacat pozițiile israeliene din apropierea înălțimilor Golan, în lungul canalului Suez și din deșertul Sinai. Războiul a durat trei săptămâni, în aer și la sol și a fost unul dintre cele mai distrugătoare conflicte după cel de al doilea război mondial cu pierderi de peste 20 000 de vieți omenești, 2 800 de tancuri și 550 de avioane. Tensiunile politico-militare au crescut din cauza S.U.A. care au creat un masiv pod aerian pentru a aproviziona Israelul și în săptămâna finală a războiului, forțele nucleare ale Statelor Unite și U.R.S.S. au fost în cea mai acută stare de alarmă de la criza rachetelor din Cuba. Deși a durat puțin, războiul a fost distrugător și impactul său a fost profund și a evoluat gradat. Nemulțumite de ajutorul acordat de S.U.A. și Olanda, statului Israel în timpul războiului, Națiunile Arabe au anunțat un embargo al petrolului pentru aceste două țări pe 17 octombrie 1973. Deși nu a fost prea ferm și a durat doar câteva luni, embargo-ul a survenit într-un moment când piețele petrolului se restrângeau ca rezultat al cererii crescute și al stocurilor limitate. Rezultatul a fost o imensă cerere de cumpărare și în consecință, până la sfârșitul anului prețul petrolului a crescut de la 3\$ la mai mult de 13\$

pe baril. Criza petrolului din 1973-1974 a marcat sfârșitul brusc al creșterii economice bazată pe petrol, ce a caracterizat dezvoltarea după cel de al doilea război mondial.

Șocul petrolului început în 1973 a creat un puternic dezechilibru în întreaga activitate energetică mondială. Deoarece energia are o contribuție din ce în ce mai importantă la dezvoltarea economică și socială a lumii, perturbațiile de pe această piață determinate de criza petrolului, au dus la importante destabilizări ale multor economii naționale. A urmat apoi o serie de măsuri care au dus la modificări fundamentale în concepțiile de dezvoltare socio-economică. Măsurile au vizat restructurarea ramurilor consumatoare și producătoare din economiile naționale, diversificarea partenerilor de export și import, revederea metodelor de prognoză, etc.

În cadrul prețului diverselor produse petroliere, costul petrolului brut nu reprezintă decât o cotă relativ redusă, cea mai mare parte fiind constituită din costul transportului, rafinării distribuției și de diferite taxe și impozite, accize. O structură aproximativă a prețului de cost este prezentată în tabelul 2.6.

Operațiunea	% din costul total
extracția	0,9
taxe percepute de guvernul țării producătoare	7,8
transport	5,0
rafinare	3,8
depozitare și distribuție	14,5
profit net al societății petroliere	6,0
taxe percepute de guvernul țării consumatoare	62,0

Tabelul 2.6. Structura prețului barilului de petrol.

Se constată că, din prețul total plătit de consumatorul final, veniturile țărilor care extrag și exportă petrol, reprezintă 8,7% iar prețul extracției este sub 1%, ponderea esențială în preț revenind taxelor impuse de țările consumatoare și cheltuielilor de transport, prelucrare, depozitare și distribuție.

În prezent peste 120 de țări sunt importatoare nete de petrol, adică depind economic de aprovizionarea cu țiței din exterior. Alte 13 state, care însă contribuie cu 84% din exportul mondial de petrol au format Organizația Țărilor Exportatoare de Petrol. În 1960 cinci state producătoare și exportatoare de petrol: Arabia Saudită, Kuweit, Irak, Iran și Venezuela au luat inițiativa creării acestei organizații denumită OPEC, după inițialele din limba engleză; ulterior au aderat la această organizație alte opt țări: Algeria, Ecuador, Emiratele Arabe unite, Gabon, Indonezia, Libia, Nigeria și Qatar și care are sediul actual la Viena.

Obiectivele inițiale ale OPEC s-au limitat la evitarea degradării veniturilor petroliere ale țărilor membre dar, cu timpul, organizația s-a implicat și în alte probleme economice cum ar fi: accesul țărilor producătoare la rezultatele economice ale exploatării propriilor resurse, măsuri de dezvoltare economică, accesul la rezultatele cercetării științifice din domeniu, etc.

Prețul stabilit de OPEC pentru petrol are o mare importanță pentru nivelul prețurilor mondiale, el fiind definitiv în acest sens dată fiind ponderea de 84% din producția mondială. După creșterea masivă din 1973-1974 când prețul pe baril a crescut de la 3 la 13\$ (adică o creștere cu 380%) prețul s-a stabilizat până în 1978, pe o perioadă

de 2 ani, până în 1980, a crescut din nou până la 28,6\$ pe baril, 130%, acesta fiind cel de al doilea șoc al petrolului.

Scumpirea petrolului brut a avut drept consecință scumpirea produselor petroliere dar și modificarea în sens negativ a multor alți indicatori macroeconomici și în special al produsului intern brut, PIB-ul, datorită impactului asupra economiei globale și economiilor naționale. Primele efecte au fost: inflația acută, încetinirea creșterii economice, creșterea ratei șomajului, etc. În America de Nord creșterea PIB-ului s-a redus de la 5,6% în 1973 la 0,8% în 1974 iar în țările din Comunitatea Europeană de la 5,9% (1973) la 2,1% (1974). Impactul a fost devastator pentru țările în curs de dezvoltare, care își bazează economia pe petrol, conducând în multe cazuri la masive datorii externe și declinul venitului național. Deși a doua creștere a prețului petrolului a fost mai mică procentual și s-a întins pe o perioadă de doi ani, efectele ei au fost mult mai grave deoarece ea a fost preluată de utilizatorii finali de energie, prețul nominal intern la energia înregistrând un spor mai mare decât în cazul primului șoc petrolier.

Ieșirea din criză s-a produs treptat prin reducerea consumului, îmbunătățirea tehnologiilor de prelucrare, o creștere a consumului de cărbune energetic, creșterea ponderii energiei nucleare în balanța energetică globală și utilizarea, la început firavă, a surselor de energie regenerabilă.

Este demn de remarcat faptul că în anul 2008 a avut loc cel de al treilea șoc petrolier, când de la 40\$ pe baril la începutul anului, s-a ajuns la 150 și chiar 180\$ pe baril în lunile iunie – septembrie. Din fericire prețul a revenit la normal chiar spre sfârșitul anului și pe fondul crizei economice mondiale și deci a temerii privind scăderea consumului, în 2009 prețul a revenit la valori în jurul a 40\$ pe baril.

II.4. Gaze naturale

Gazele naturale, gazul metan și gazul de sondă, reprezintă resursa fosilă cu conținutul energetic cel mai ridicat, aproximativ 34 kJ/m^3 . Formate în condiții distincte, dar în cadrul unor procese geologice în principiu similare celor care au dus la constituirea petrolului, gazele naturale sunt un amestec de hidrocarburi ușoare, în care predomină metanul și etanul, CH_4 și $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, și care mai conțin cantități mici de azot, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat și gaze rare, cu o puritate naturală deosebită, ceea ce le conferă o mare valoare energetică și mai ales industrială. În general gazul natural are în compoziție 85 % metan 4 % alți alcani (etan, propan, butan, pentan) și 11 % gaze inerte (care nu ard). Deosebit de valoroase sunt gazele naturale care conțin heliu, aceste gaze fiind sursa principală de obținere a acestuia.

Deși au valoare energetică mare, gazele naturale au intrat în balanța energetică relativ târziu, fiind ultimul dintre combustibilii fosili ce a ajuns a fi folosit practic pe o scară extinsă în perioada interbelică și pentru început doar în scopuri energetice. Chiar în primii ani de după cel de al doilea război mondial, participarea gazelor naturale la acoperirea consumului energetic la nivel mondial se situa la mai puțin de 10%.

Importanță economică a gazelor naturale se datorează în primul rând puterii calorice foarte mari și apoi utilizării lor în industria chimică. Superioritatea față de alți combustibili se datorează proprietății de a arde complet, fără a lăsa cenușă și de a da o mare cantitate de căldură și nu în ultimul rând stării de agregare gazoase ceea ce determină un transport mult mai ieftin și pe distanțe foarte lungi.

Gazele naturale se găsesc în asociere cu țițeiul , dar și în zăcăminte separate. La începutul erei petoliere, gazul era socotit un produs secundar periculos și era ars. În prezent gazul de sondă este valorificat superior pe scară largă. Gazele naturale se mai găsesc și în multe filoane de cărbuni, surse ce au devenit exploatabile doar în ultima perioadă. Principalele zăcăminte de gaze naturale sunt prezentate în figura 2.8.



Figura 2.8. Principale zăcăminte mondiale de gaze naturale.

Procentual, la nivelul anului 2017, rezervele de gaze naturale erau distribuite astfel, figura 2.9.:



Figura 2.9. Distribuția procentuală a rezervelor de gaze naturale, la nivelul anului 2017.

Începuturile utilizării și valorificării gazelor naturale datează din antichitate, chinezii

folosindu-le pentru încălzit, iluminat și extragerea sării din apa de mare. În acea perioadă gazele naturale erau transportate prin țevi de bambus.

Folosirea gazelor naturale la scară industrială începe în anul 1814, când acesta este utilizat la iluminatul public al orașului american Baltimore, iar în 1821, gazul captat la Fredonia este valorificat industrial la New York. Din 1875 începe fabricarea negrului de fum, iar în 1885 se introduce pentru prima oară gazul natural în furnale. La noi în țară sunt menționate în secolul XVII la Copșa Mică și în alte localități din Transilvania „focurile reci”; exploatarea pe scară largă, industrială, începe și la noi în secolul XIX și tot pentru iluminarea orașelor. Gazul de sondă a fost captat pentru prima oară la noi în 1908 la Broștenari-Prahova. Gazul natural constituie una dintre cele mai importante bogății ale României. În sedimentele miocene din Depresiunea Intercarpatică a Transilvaniei s-au format zăcăminte de gaz metan cu o puritate de peste 99%, fiind considerat ca unul dintre cele mai pure din lume și care poate fi utilizat industrial pentru chimizare fără o purificare suplimentară, comparativ cu gazul metan din lume, menționând că cel din S.U.A. conține 54-99% metan, cel din Germania 67-97%, cel din

Polonia 65-88% iar cel din zona Laque din Franța 80-98%. Puterea calorică a gazului metan românesc variază între 36 și 40 kJ/m³.

Datorită folosirii lor în multe domenii, nu numai ca resursă energetică, a posibilităților largi și relativ ușoare de chimizare, precum și a progreselor tehnologice în asigurarea captării, transportului (atât prin conducte cât și cu cisterne în stare lichidă) și distribuției au dus la o puternică expansiune a producției și consumului de gaze naturale. Datorită posibilităților de utilizare eficientă prin chimizare se consideră astăzi că utilizarea lor în scopuri pur energetice, fie pentru consumul casnic fie pentru producerea de energie electrică, reprezintă o formă de irosire a acestei resurse naturale, de utilizare ineficientă.

Actualmente, gazele naturale acoperă aproximativ 20% din consumul energetic pe plan mondial, ocupând locul al treilea după petrol și cărbune.

Producția mondială de gaze naturale a crescut continuu după cel de al doilea război mondial. Repartiția producției de gaze naturale la nivel mondial este prezentată în figura 2.10.

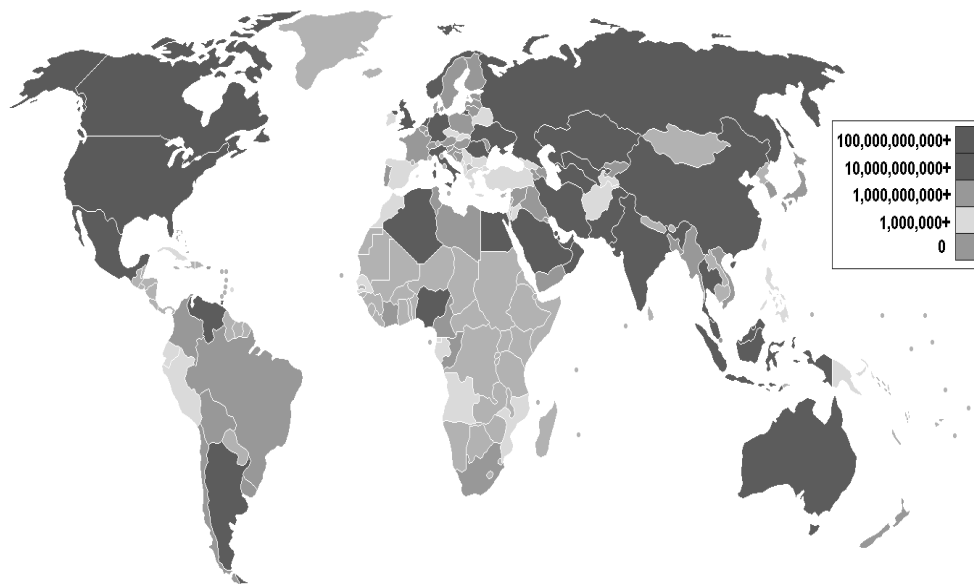


Figura 2.10. Producția mondială de gaze naturale, normal m³.

Cel puțin 50 de țări au rezerve de gaz care sunt minore la scară mondială, dar suficiente pentru consumul propriu timp de câteva decenii iar foarte multe națiuni în curs de dezvoltare nici nu au început să caute gaze naturale. Rusia este cel mai mare producător și deține cele mai mari rezerve bine identificate. Deși producția de petrol a scăzut dramatic la căderea sistemului economic comunist nu același fenomen a avut loc și la producția de gaze naturale. Experți au evaluat datele despre Rusia și au ajuns la concluzia că terenurile gazeifiere sunt chiar mai bogate decât se credea. Conform ultimelor estimări rezervele Rusiei se apropie de 5 000 exajouli, suficiente pentru a satisface cererea mondială pentru următorii 60 de ani. Deoarece este localizat în Siberia și în zone îndepărtate, mare parte din acest gaz trebuie transportat pe distanțe foarte lungi. Cu toate

aceste inconveniente gazul siberian este pe deplin accesibil pentru aproape 1,8 miliarde de oameni care trăiesc în China, Japonia și Europa.

România era în 1997 pe locul 7 în ceea ce privește producția de gaze naturale dar descoperirea de noi zăcăminte determină modificări permanente a ierarhiilor de producție și export. Estimările recente apreciază la aproximativ 12 000 exajouli de rezerve care sunt accesibile din punct de vedere economic cu tehnologiile actuale. Această cifră reprezintă în jur de 145 de ani de consum la nivelul actual. Avantajele economice și ambientale ale gazului natural continuă să stimuleze cererea și din această cauză este de așteptat o creștere rapidă a consumului. Din moment ce producția de petrol este posibil să crească moderat sau chiar să scadă, gazul natural va fi cu siguranță cel mai important combustibil fosil, și în cantități suficiente pentru a înlocui multe din utilizările actuale ale petrolului și cărbunilor.

O estimare a consumului până în 2100 este prezentată în figura 2.12.

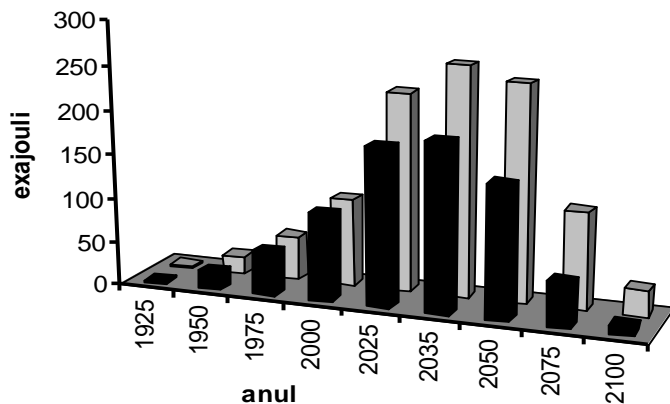


Figura 2.12. Estimarea consumului de gaze naturale: ■ cu estimarea normală a resurselor și ■ estimare prin dublarea resurselor.

Scăderea consumului pentru a doua perioadă a secolului este prevăzută pe baza creșterii ponderii surselor de energie neconvențională.

În ceea ce privește consumul de gaze naturale, câteva țări utilizează cea mai mare parte din producția mondială. Astfel America de Nord consumă aproximativ 2/3 din gazele naturale produse pe glob dar în balanța energetică a S.U.A. acestea reprezintă doar 34% iar pentru Canada 38,6% ceea ce presupune că diferența este valorificată superior prin chimizare. Dezvoltarea aprovizionării cu gaze naturale a schimbat treptat locul și rolul lor în economia energeticii mondiale, industria gazelor naturale, în unele țări, unul din principalele surse energetice. În unele țări se folosesc gazele naturale lichefiate, dar consumul se face numai în stare gazoasă deoarece instalațiile de ardere pun probleme tehnice și de securitate deosebit de dificile. Gazele naturale lichefiate sunt mai sigure în exploatare și mai ieftine decât benzinele și petrolul lampant, producând și o poluare mult mai redusă a atmosferei; acestea câștigă teren și la motoarele auto și de avion. Prezentăm în figura 2.12. un automobil cu motor pe gaze naturale.



Figura 2.12. Automobil cu motor pe gaze naturale lichefiate.

Gradul de valorificare a gazelor naturale a crescut treptat datorită numeroaselor avantaje: putere calorică

ridicată, caracterul mai puțin poluant al combustiei, relativa ușurință a transportului și distribuției pe uscat, descoperirea unor noi modalități de valorificare în industria chimică și nu în ultimul rând prețul relativ mic chiar și la gazele din import, mai mic decât pentru cărbunele extras din surse proprii.

Așa cum am menționat, utilizarea gazelor naturale numai ca resursă energetică, industrială sau casnică, reprezintă o valorificare inferioară. În ultima perioadă a crescut în mod constant ponderea gazului utilizat în industrie la obținerea unor produse de importanță deosebită. În figura 2.13. este prezentată o schemă de obținere a îngrășămintelor minerale având ca materie primă gazul metan.

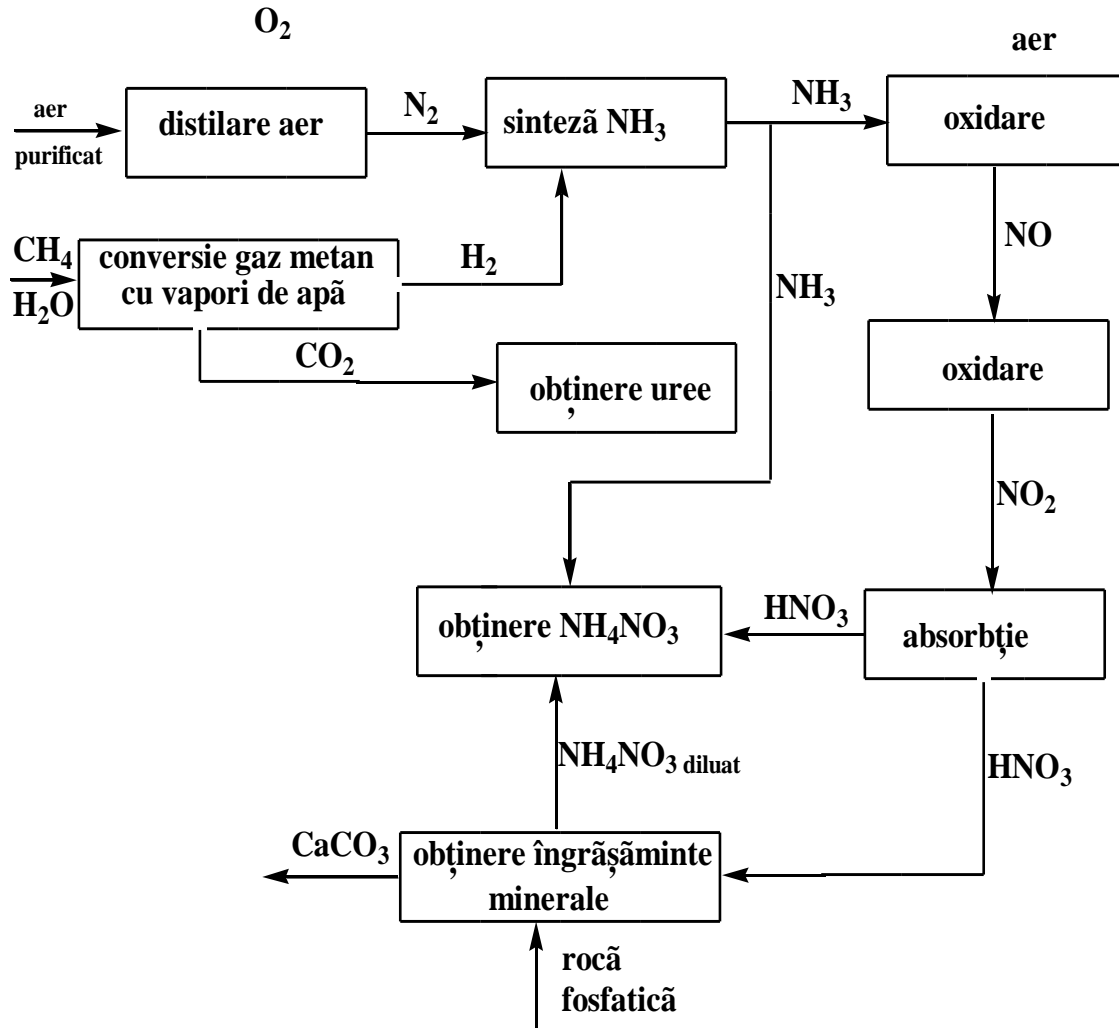


Figura 2.13. Schema de obținere a unor îngrășăminte minerale pornind de la gaz metan.