Anna Rembiesa-Śmiszek Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Andrzej Wyczesany Politechnika Krakowska, Kraków

Zastosowanie symulatora ChemCad do modelowania złożonych układów reakcyjnych procesów petrochemicznych

Wstęp

W niektórych procesach petrochemicznych, takich jak otrzymywanie etylobenzenu i jego odwodornienie do styrenu, czy też produkcji eterów: metylo-*tert*-butylowego (MTBE) lub metylo-*tert*-amylowego (TAME), napotyka się na złożone układy reakcyjne. Przeprowadzanie symulacji całych schematów technologicznych tych i podobnych procesów z użyciem programu ChemCad wymaga przyjęcia odpowiedniego modelu samego układu reakcyjnego.

Symulator ChemCad oferuje użytkownikowi wybór czterech reaktorów: kinetycznego, Gibbsa, równowagowego i stechiometrycznego [2]. Pierwszy z nich daje duże możliwości modelowania, ale w przypadku układów operujących większą liczbą reakcji chemicznych wymaga on dostarczenia odpowiednich stałych kinetycznych – co często jest dość trudne. Reaktory Gibbsa i równowagowy opierają się na obliczaniu równowagi chemicznej, lecz przy wykorzystaniu dwóch różnych podejść: reaktor Gibbsa opiera się na metodzie minimalizacji potencjału termodynamicznego (swobodnej energii Gibbsa – stąd jego nazwa), a reaktor równowagowy wykorzystuje temperaturowe zależności stałych równowag chemicznych wybranych reakcji. Reaktor stechiometryczny oblicza skład mieszaniny poreakcyjnej na podstawie zdefiniowanego stopnia konwersji wskazanego składnika kluczowego i współczynników stechiometrycznych równania reakcji. Aby dokonać wyboru odpowiedniego reaktora konieczna jest analiza chemizmu poszczególnych procesów oraz zestawienie danych początkowych.

Symulacja komputerowa procesu otrzymywania styrenu wymaga utworzenia dwóch różnych schematów technologicznych; celem pierwszego z nich jest otrzymanie etylobenzenu poprzez alkilację benzenu etylenem, natomiast w drugim etylobenzen ulega odwodornieniu do styrenu.

W schematach technologicznych służących otrzymywaniu eterów w układach reakcyjnych uwzględnia się reakcje trzeciorzędowych olefin z metanolem i z obecną w układzie wodą. Każdy z tych schematów jest modelowany zestawem innych typów reaktorów.

Modelowanie reakcji alkilacji benzenu etylenem i reakcji transalkilacji

W procesie alkilacji, oprócz reakcji głównej (1), zachodzi szereg dalszych reakcji pomiędzy benzenem i większą

liczbą cząsteczek etylenu lub pomiędzy mono-, di-, czy nawet trietylobenzenami z etylenem. W ich wyniku, oprócz etylobenzenu mogą się tworzyć: trzy dietylobenzeny (o-, m- i p-), po trzy trietylobenzeny (1,2,3-; 1,2,4- i 1,3,5-) i tetraetylobenzeny (1,2,3,4-; 1,2,3,5- i 1,2,4,5-).



Schemat technologiczny produkcji etylobenzenu zawiera szereg kolumn destylacyjnych służących do rozdziału produktów - między innymi kolumna benzenowa oddziela nieprzereagowany benzen, zawracany do reakcji; kolumna etylobenzenowa oddziela zasadniczy produkt od pozostałych, a kolejna kolumna oddziela di- i trietylobenzeny od wyższych pochodnych, traktowanych jako produkty odpadowe. Oprócz reaktora alkilacji, w schemacie technologicznym występuje również reaktor transalkilacji, do którego doprowadza się część zawracanego benzenu oraz oddzieloną wcześniej mieszaninę di- i trietylobenzenów [3, 4]. Wszystkie trzy dietylobenzeny reagują z benzenem - tworząc dwie cząsteczki etylobenzenu, a trietylobenzeny moga reagować z dwiema cząsteczkami benzenu - przy czym powstają trzy cząsteczki etylobenzenu, natomiast przy reakcji z jedna cząsteczka benzenu może się tworzyć etylobenzen i dietylobenzen.

W warunkach rzeczywistych wszystkie te reakcje (zarówno w procesie alkilacji, jak i w procesie transalkilacji) są bardzo bliskie osiągnięcia stanu równowagi chemicznej. Sugeruje to, iż do modelowania powyższych układów reakcyjnych można by wybrać reaktor równowagowy – jednakże w przypadku procesu alkilacji należałoby wziąć pod uwagę aż 8 reakcji równoległych (założono tworzenie etylobenzenu, trzech dietylobenzenów, trzech trietylobenzenów i (1,2,4,5)-tertraetylobenzenu). Obliczenie składu równowagowego wymagałoby rozwiązania układu ośmiu równań (opisujących stałe równowag chemicznych) z ośmioma niewiadomymi, co jest zagadnieniem skomplikowanym. Podobne trudności wystąpiłyby przy zastosowaniu reaktora równowagowego do obliczenia składu mieszaniny poreakcyjnej w procesie transalkilacji.

W przypadku tak złożonych układów reakcyjnych znacznie lepiej radzi sobie metoda minimalizacji potencjału termodynamicznego, w myśl której skład równowagowy to taki zestaw liczb moli n_i , który minimalizuje potencjał termodynamiczny g całej mieszaniny, ujęty równaniem:

$$g = \sum_{i=1}^{N} n_i \,\mu_i = \min \tag{2}$$

gdzie:

 μ_i – potencjał chemiczny składnika *i*, N – liczba składników w układzie.

Potencjał chemiczny składnika w fazie gazowej oblicza się ze wzoru (3) – zakładając, że mieszanina ta jest układem doskonałym.

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{o} + RT \ln P + RT \ln n_{i} - RT \ln \sum_{i=1}^{N} n_{i}$$
(3)

gdzie:

 μ_i^o – standardowy potencjał chemiczny składnika *i* (program ChemCad oblicza go wykorzystując swój bank danych).

Minimalizacja potencjału *g* odbywa się przy założeniach ograniczonego bilansu masy każdego z pierwiastków i nieujemności liczb moli każdego ze składników, co ujmują równania (4) i (5):

$$\sum_{i=1}^{N} A_{ji} n_i = B_j \qquad j = 1, 2, ..., M$$
(4)

$$n_i \ge 0$$
 $i = 1, 2, ..., N$ (5)

gdzie:

 A_{ii} – liczba atomów pierwiastka typu j w składniku i,

 B_j – liczba gramoatomów pierwiastka *j* w mieszaninie (obliczana ze znanego składu surowca),

M – liczba pierwiastków.

Powyższa metoda, na której oparty jest reaktor Gibbsa, nie wymaga od użytkownika sprecyzowania liczby i postaci reakcji niezależnych, dzięki którym układ osiąga stan równowagi chemicznej; zatem reaktor Gibbsa oblicza pełną równowagę chemiczną pomiędzy wszystkimi wyszczególnionymi składnikami układu – w odróżnieniu od reaktora równowagowego, który oblicza równowagę osiąganą tylko poprzez reakcje sprecyzowane przez użytkownika.

W przypadku procesu otrzymywania etylobenzenu w reaktorach interesują nas tylko te reakcje, które faktycznie zachodzą – a więc alkilacji i transalkilacji. Jeżeli surowiec zawiera w sobie metan, etan, propan (surowiec etylenowy nie jest czystym C_2H_4), czy toluen (zawracany z etapu odwodornienia wraz z benzenem) to substancje te mogłyby również reagować z etylenem lub węglowodorami aromatycznymi (np. etylen z metanem do propanu, a z toluenem do metyloetylobenzenu). Reaktor Gibbsa, obliczając pełną równowagę uwzględniałby również i takie reakcje – mimo że w praktyce one nie zachodzą. Definiując ten reaktor należy wówczas wyraźnie sprecyzować, że metan, etan, propan i toluen są związkami obojętnymi (tzw. "inertami"). W takim przypadku substancje te nie są również uwzględniane w bilansie masy pierwiastków C i H w równaniu (4).

W tablicy 1 przedstawiono składy surowców i produktów otrzymane w trakcie symulacji procesów alkilacji i transalkilacji przy użyciu reaktora Gibbsa. W procesie alkilacji miał miejsce odbiór ciepła w ilości 9666,51 MJ/h, natomiast proces transalkilacji zachodził w adiabatycznym trybie termicznym.

	Proces alkilacji		Proces transalkilacji				
	surowiec	produkt	surowiec	produkt			
Parametry							
Temperatura [°C]	223,6	284,6	145,9	148,5			
Ciśnienie [bar]	24,9	23,9	1,2	1,1			
Składniki:							
Metan	2,5	2,5227	0,03	0,03			
Etan	5,27	5,2674	0,29	0,29			
Propan	0,60	0,6004	0,11	0,11			
Etylen	92,00	0,0021	0,0001	0,0			
Benzen	356,9	271,4	32,17	26,26			
Etylobenzen	0,08	79,49	0,22	12,01			
o-Dietylobenzen	0,0	0,70	0,79	0,09			
m-Dietylobenzen	0,0	3,39	4,03	0,69			
p-Dietylobenzen	0,0	1,92	2,25	0,43			
1,2,4-trietylobenzen	0,0	0,065	0,03	0,02			
1,3,5-trietylobenzen	0,0	0,070	0,04	0,03			
1,2,3-trietylobenzen	0,0	0,019	0,009	0,005			
1,2,4,5-tetraetyloben	0,0	0,024	0,007	0,002			
Toluen	0,0054	0,0054	0,0003	0,0003			
Suma:	457,36	365,48	39,98	39,97			

Tablica 1. Parametry i składy surowców oraz produktów otrzymane w trakcie symulacji procesów alkilacji i transalkilacji [kmol/h]

Modelowanie procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu

W drugim etapie produkcji styrenu – procesie odwodornienia etylobenzenu – zachodzi szereg reakcji; zarówno równoległych, jak i następczych, przedstawionych wzorami (6)÷(13).



$$+ CH_2 = CH_2$$
(8)

$$CH_2 = CH_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 4H_2$$
⁽⁹⁾

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$
(10)

artykuły



Reakcje (6), (7) i (8) są w stosunku do siebie reakcjami równoległymi. Kolejne cztery reakcje (9)÷(12) są w stosunku do siebie równoległe, ale następcze w stosunku do reakcji (6)÷(8). Reakcja (11) symbolizuje powstawanie produktów cięższych (smół). Ostatnia z reakcji jest następcza w stosunku do reakcji (9)÷(12). Proces odwodornienia etylobenzenu do styrenu nie osiąga stanu równowagi, a więc nie może być modelowany poprzez reaktor równowagowy, czy reaktor Gibbsa. Korzystny mógłby być tutaj wybór reaktora stechiometrycznego, jednakże ten typ reaktora w symulatorze ChemCad pozwala na uwzględnienie tylko jednej reakcji chemicznej. Jeżeli użytkownik poprzez wyspecyfikowane stopnie konwersji chce modelować układ składający się z co najmniej dwóch reakcji, wówczas powinien użyć reaktora równowagowego - ale ustawionego w trybie stechiometrycznym, a nie trybie obliczania równowagi chemicznej. Jednak reaktor taki nie potrafi w jednym cyklu obliczeniowym uwzględnić reakcji równoległych i następczych, zatem w rozpatrywanym przypadku jeden reaktor musiał być modelowany przez 3 reaktory pracujące szeregowo: pierwszy uwzględniał reakcje (6)÷(8), drugi reakcje (9)÷(12), a trzeci – reakcję (13).

Stopnie konwersji powyższych reakcji zostały ustalone na podstawie danych literaturowych [1]. Zawierały one zarówno informacje o stopniach konwersji, jak i analizę strumienia gazów poreakcyjnych. Ze względu na fakt, iż informacje o stopniach konwersji dotyczyły tylko reakcji (6)÷(8), (procent konwersji do styrenu, toluenu i benzenu wynosił odpowiednio: 33,25; 1,13 i 1,50), posłużono się analizą strumienia gazu, celem uzupełnienia pozostałych stopni konwersji – niezbędnych do zaprojektowania reaktora. Poniżej podany został sposób obliczenia tych stopni konwersji.

Skład gazu, wyrażony w procentach molowych, był następujący:

- H₂ 88,29,
- powietrze 0,70,
- CH₄ 2,56,
- CO₂ 6,19,

- $C_2H_4 1,83$,
- CO 0,19,
- $C_2H_6 0,24$.

W pierwszym kroku analizie stechiometrycznej poddano wszystkie równania dotyczące procesu, a następnie poszczególnym składnikom przyporządkowano wartości liczbowe – otrzymane na podstawie stopni konwersji z danych doświadczalnych [1]. Zakładając, że surowiec zawiera 100 kmoli etylobenzenu, otrzymuje się:

- $C_6H_6 1,5$ kmol,
- C₆H₅CH₃ 1,13 kmol,
- C₈H₈ 33,25 kmol.

Ze stechiometrii wynika, że skoro liczba moli C_6H_6 jest równa 1,5 kmola to liczba kmoli C_2H_4 powstałego w reakcji (8) także wynosi 1,5. Podobne ustalenia dotyczą wodoru i metanu, występujących w reakcjach (6) i (7). Kolejne wielkości można obliczyć wykorzystując skład gazu (pominięto w nim zawartość powietrza, a resztę składników znormalizowano tak, aby ich zawartość sumowała się do 100%). Przyjęto następujące oznaczenia:

- x liczba kmoli pary wodnej, która reaguje w reakcji (9),
- y liczba kmoli pary wodnej, która reaguje w reakcji (10),
- w-liczba kmoli pary wodnej, która reaguje w reakcji nr (13),
- v liczba kmoli wodoru, który reaguje w reakcji (12).
 Korzystając ze stechiometrii można łatwo zauważyć, że:
- liczba kmoli wodoru powstającego w reakcji (9) jest równa 2x,
- liczba kmoli wodoru powstającego w reakcji (10) jest równa 3y,
- liczby kmoli dwutlenku węgla oraz wodoru powstających w reakcji (13) równe są w,
- liczba kmoli etanu powstająca w reakcji (12) jest równa v.

Następnie możemy zdefiniować bilans poszczególnych składników, uwzględniając zmiany ich ilości (powstawanie i ubywanie) w trakcie zachodzenia reakcji – co prowadzi do zależności:

CO₂: wH₂: 33,25 - 1,13 + 2x + 3y - v

NAFTA-GAZ

C₂H₆: vCH₄: 1,13 - yC₂H₄: 1,5 - 0,5x - vCO: x + y - w

Sumując wszystkie te zależności otrzymuje się wyrażenie określające sumę kmoli:

$$34,75 + 2,5x + 3y - v + w$$

W następnym kroku definiuje się ułamki molowe poszczególnych składników, wykorzystując powyższe wyrażenia dla każdego składnika i sumaryczną liczbę kmoli. Ułamki te przyrównuje się do znormalizowanego składu gazu. Po uporządkowaniu, dla każdego ze składników uzyskuje się zestaw równań:

CO ₂ :	-2,165 = 0,15575x + 0,1869y - 0,9377w - 0,0623v
H ₂ :	1,227 = 0,225x - 0,333y - 0,111w + 0,111v
C ₂ H ₆ :	-0,08399 = 0,0060425x + 0,007251y + 0,002417w
	-1,002417v

- CH₄: 0,23345 = 0,0645x + 1,0774y + 0,0258w 0,0258v
- $C_{2}H_{4}$: 0,83975 = 0,50475x + 0,057y + 0,0190w + 0,981v
- CO: -0,0665 = -0,9952x 0,99426 y + 1,001913w 0,001913v

Powyższy układ składa się z sześciu równań z czterema niewiadomymi. Poszukuje się takiego układu czterech równań z czterema niewiadomymi, które po rozwiązaniu mają wartości dodatnie. Korzystając z programu MathCad znaleziono rozwiązanie takiego układu równań:

$$x = 1,409868; y = 0,100265; w = 1,433733; v = 0,097006$$

Znając te wartości można obliczyć skład produktu opuszczającego reaktor odwodornienia etylobenzenu do styrenu. W obliczeniach przyjęto również (według danych literaturowych [1]), że reakcję prowadzi się w obecności dużego nadmiaru pary wodnej, której stosunek molowy do benzenu wynosi jak 9,17 do 1. Skład ten ujmuje tablica 2. Tablica 2 pozwala na zdefiniowanie stopni konwercij

Tablica 2 pozwala na zdefiniowanie stopni konwersji

Tablica 2. Skład produktu wychodzącego z reaktora odwodornienia etylobenzenu do styrenu, przy założeniu, że surowiec składa się ze 100 kmoli etylobenzenu [kmol]

Substancja	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₈	C_6H_6	C_7H_8	H ₂ O	CO ₂	H ₂	C_2H_6	CH_4	C_2H_4	СО
Zawartość	64,12	33,25	1,50	1,13	914,1	1,434	36,577	0,097	1,03	0,689	0,076

		Duo dulater				
Parametry	Surowiec	Ргодикту				
		reaktor 1	reaktor 2	reaktor 3		
Temperatura [°C]	640,0	640,0	640,0	640,0		
Ciśnienie [bar]	2,2	2,1	2,0	1,9		
Skład						
Metan	0,0	2,82	2,57	2,57		
Etan	0,0	0,0000	0,24	0,24		
Etylen	0,0	0,0000	1,74	1,74		
Benzen	0,29	4,04	4,04	4,04		
Etylobenzen	249,7	160,1	160,1	160,1		
o-Dietylobenzen	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001		
m-Dietylobenzen	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007		
p-Dietylobenzen	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001		
Toluen	0,03	2,85	2,85	2,85		
Woda	2290,7	2290,7	2286,9	2283,4		
Styren	0,41	83,4	82,6	82,6		
Wodór	0,0	80,19	88,15	91,73		
Tlenek węgla	0,0	0,0	3,77	0,19		
Dwutlenek węgla	0,0	0,0	0,0	3,58		
Smoła	0,0	0,0	0,42	0,42		
Suma	2541,1	2624,1	2633,40	2633,40		

Tablica 3. Parametry oraz składy surowców i produktów otrzymane w trakcie symulacji procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu [kmol/h]

w reakcjach (6)÷(13), które wykorzystuje w się w programie Chem-Cad. Wynoszą one odpowiednio:

 $\alpha C_8 H_{10} (6) = 0.3325,$ $\alpha C_8 H_{10} (7) = 0.0113,$ $\alpha C_8 H_{10} (8) = 0.015,$ $\alpha C_2 H_4 (9) = 0.47,$ $\alpha CH_4 (10) = 0.0885,$

$$\alpha C_2 H_4 (12) = 0,0647,$$

$$\alpha \text{ CO}(13) = 0,949.$$

Stopień konwersji styrenu w reakcji (11) został arbitralnie ustalony na poziomie 0,01. Przy obliczaniu składu produktu przedstawionego w tablicy 2, powstający w tej reakcji wodór nie był brany pod uwagę.

W tablicy 3 przedstawiono składy surowców i produktów otrzymane w trakcie symulacji procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu przy użyciu trzech reaktorów, ustawionych szeregowo i pracujących w trybie stechiometrycznym.

artykuły

Modelowanie procesu otrzymywania MTBE

MTBE otrzymuje się poprzez reakcję metanolu z izobutenem w fazie ciekłej; jednak substratem nie jest czysty izobuten, a cała frakcja węglowodorów C_3-C_4 . W warunkach procesu z metanolem reaguje tylko trzeciorzędowa olefina, a jeżeli któryś z surowców (w tym również obiegowy strumień metanolu) zawiera wodę, to ta ostatnia w warunkach procesu prawie całkowicie reaguje z izobutenem – tworząc alkohol *tert*-butylowy. Inne reakcje w warunkach procesu nie zachodzą. Tablic

W praktyce reakcja izobutenu z metanolem zbliża się do stanu równowagi chemicznej można założyć, że osiąga ona 98% tego stanu. Wygodnym aparatem do jej modelowania jest reaktor równowagowy, który poprzez opcję Approach fraction pozwala na uwzględnienie stopnia osiągnięcia równowagi. Pozwala on również na uwzględnienie w obliczeniach współczynników aktywności składników w fazie ciekłej - co ma bardzo istotny wpływ na poprawność obliczonego stanu równowagi (tych dwóch zagadnień nie można uwzględnić stosując reaktor Gibbsa). Z kolei reakcja izobutenu z wodą zachodzi ze stopniem konwersji wody rzędu 99,9% – w tych warunkach najlepszym narzędziem obliczeniowym jest reaktor stechiometryczny. Ponieważ w programie ChemCad nie da się modelować reakcji równoległych w jednym reaktorze wykorzystując równowagę chemiczną i określony stopień konwersji,

zatem do modelowania procesu otrzymywania MTBE należy użyć dwóch reaktorów pracujących szeregowo: równowagowego i stechiometrycznego.

W tablicy 4 przedstawiono składy surowca i produktów otrzymane w trakcie symulacji procesu otrzymywania MTBE przy użyciu ww. reaktorów. Założono, że pracują one w trybie izotermicznym, w temperaturze 70°C.

Tablica 4. Parametry oraz składy surowców i produktów otrzymane w trakcie symulacji procesu otrzymywania MTBE [kmol/h]

Doromotry	Surouico	Produkty			
r arametr y	Sulowiec	reaktor 1	reaktor 2		
Temperatura [°C]	60,00	70,00	70,00		
Ciśnienie [bar]	13,00	12,00	12,00		
Skład					
Propan	3,02	3,02	3,02		
i-butan	60,10	60,1	60,1		
n-butan	51,10	51,1	51,1		
buten-1	21,00	21,1	21,1		
buten-2 cis	48,10	48,2	48,2		
buten-2 trans	39,10	39,1	39,1		
i-buten	78,02	7,26	7,1		
Metanol	89,70	18,9	18,9		
MTBE	0,005	70,77	70,77		
Woda	0,118	0,118	0,0001		
tert-butanol	0,00	0,0	0,12		
Suma	390,3	319,7	319,5		

Podsumowanie

Na podstawie analizy modelowania procesów alkilacji i transalkilacji wykazano, że w przypadku układów z dużą liczbą reakcji chemicznych, które osiągają stan równowagi chemicznej, dobrym narzędziem jest reaktor Gibbsa. Należy tu jednak pamiętać, aby zdefiniować te substancje, które muszą być traktowane jak inerty.

Na przykładzie procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu przedstawiono sposób modelowania szeregu reakcji równoległych i następczych. Okazało się, że w takim przypadku konieczne jest zastosowanie kilku szeregowych reaktorów równowagowych, w których jednak nie prowadzi się obliczeń równowagowych, lecz są one nastawione na tryb stechiometryczny. Skład produktu jest wówczas obliczany na bazie zadanego stopnia konwersji składnika kluczowego i stechiometrii reakcji.

W przypadku modelowania syntezy MTBE okazało się, że reakcja metanolu z izobutenem powinna być liczona w reaktorze równowagowym, a równoległa reakcja izobutenu z wodą – w osobnym reaktorze stechiometrycznym.

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.10.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodomski

NAFTA-GAZ

Literatura

- Carra S., Forni L.: Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. http://pubs.acs.org/, vol. 4, no 3, July 1965.
- [2] Chemcad-VI, Process Flowsheet Simulator. Chemstations Inc., Huston, Texas, USA 2010.
- [3] Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych.

Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, tom 1 i 2, Warszawa 1989.

 [4] Molenda J.: Źródła surowców i modernizacje procesowe w wytwarzaniu etylobenzenu i styrenu. Przemysł Chemiczny, 84, 654, 2005.



Mgr inż. Anna REMBIESA-ŚMISZEK – absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, specjalności Technologia Ropy i Gazu. Pracuje w Instytucie Nafty i Gazu, w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.



Dr inż. Andrzej WYCZESANY – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na tej Uczelni. Specjalność: termodynamika chemiczna oraz technologia ropy i gazu.

