



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

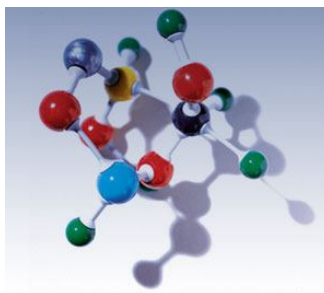
Diplomski studij **KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

Kolegij:

# Naftno-petrokemijsko inženjerstvo

**Prof. dr. sc. Ante Jukić** / [ajukic@fkit.hr](mailto:ajukic@fkit.hr)

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128



## CILJEVI KOLEGIJA

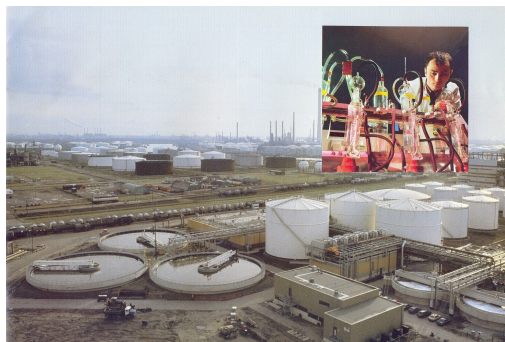
Dobivanje primarnih organskih kemijskih proizvoda danas se pretežito osniva na naftnim prerađevinama i prirodnom plinu.

Cilj kolegija je upoznavanje s teorijskim postavkama pretvorbe ugljikovodika, odnosno reakcijskim mehanizmima i glavnim industrijskim procesima dobivanja primarnih organskih kemikalija, kao što su

METAN, SINTEZNI PLIN (VODIK + CO), SINTETSKI BENZIN I DIESELSKO GORIVO, AMONIJAK, METANOL, OLEFINI (ETEN, PROPEN, BUTENI, BUTADIEN) I NJIHOVI OSNOVNI DERIVATI, AROMATSKI UGLJIKOVIDICI (BENZEN, TOLUEN I KSILENI = BTX) I NJIHOVI OSNOVNI DERIVATI.

Upoznati se s utjecajem na okoliš petrokemikalija i petrokemijske proizvodnje s naglaskom na razvitku novih tehnoloških rješenja i procesa u skladu s održivim razvitkom.

Izobrazba stručnjaka za rad u petrokemijskoj industriji.



## SADRŽAJ

Petrokemijska industrija – sirovine, procesi i proizvodi – tehnološki, ekološki, gospodarski, društveni i geopolitički utjecaji.

Prirodni plin - energent i petrokemijska sirovina: sastav, procesi obradbe, LNG, LPG.

Procesi dobivanja sinteznog plina i vodika.

Dobivanje sintetskih kapljevitih goriva Fischer-Tropschovom sintezom.

Industrijski procesi dobivanja amonijaka.

Proizvodi na temelju metana, metanol, halogenirani ugljikovodici.

Dobivanje olefina parnim krekiranjem (pirolizom) etana i primarnog benzina.

Procesi dobivanja i proizvodi etena, propena i C4= nezasićenih ugljikovodika.

Procesi dobivanja i proizvodi aromatskih ugljikovodika (BTX).

Objedinjavanje rafinerijske preradbe nafte i petrokemijske industrije.

BAT koncept i petrokemijska industrija.

## Kontinuirano praćenje i ocjenjivanje

### Model prikupljanja bodova s normalizacijom prema najboljem studentu

Aktivnosti i pripadni broj bodova:

Ispitni kriterij:

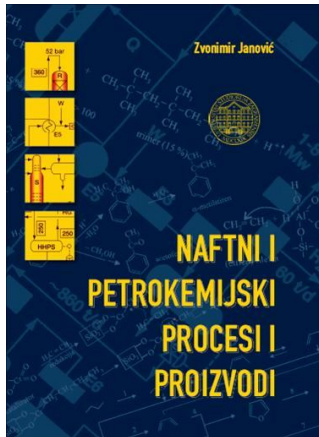
<u>Aktivnost</u>	<u>Bodovi</u>	<u>Ocjena</u>	<u>*Bodovi</u>
Kolokviji kroz semestar	50	dovoljan (2)	50-59
Domaće zadaće	20	dobar (3)	60-74
Laboratorijske vježbe	20	vrlo dobar (4)	75-89
Sudjelovanje na nastavi	10	izvrstan (5)	90-100
	$\Sigma$ 100		

\*normalizirani bodovi

## LITERATURA

Ante Jukić: PETROKEMIJSKO INŽENJERSTVO, FKIT, predavanja (2010).

Zvonimir Janović: NAFTNI I PETROKEMIJSKI PROCESI I PROIZVODI, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2004.



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

Kolegij:

### Naftno-petrokemijsko inženjerstvo

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128 / aj.jukic@kit.hr



Akademski godina: 2009-2010

## LITERATURA

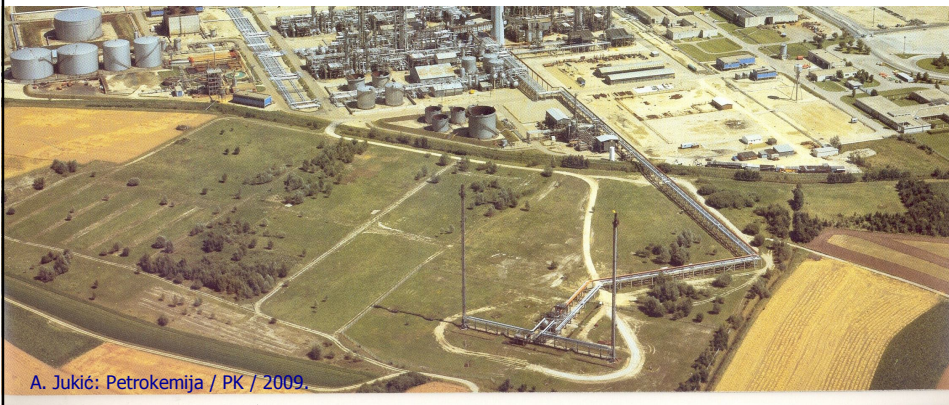
(dopunska – na engleskom jeziku)

A. Chauvel, G. Lefebvre:

PETROCHEMICAL PROCESSES – TECHNICAL AND ECONOMIC CHARACTERISTICS;

Vol. I. Synthesis gas derivatives and major hydrocarbons,

Vol. II. Major oxygenated, chlorinated and nitrated derivatives,  
TECHNIP, Paris, 2001.



A. Jukić: Petrokemija / PK / 2009.

**Petrokemija** – kemijske reakcije i procesi dobivanja proizvoda na temelju nafte, prerađevina nafte i prirodnoga plina, te u manjem udjelu ugljena, a osim izuzetaka (sintetička goriva i maziva), ne upotrebljavaju se kao goriva i maziva.

**Petrokemikalije** – označavaju podrijetlo proizvoda s obzirom na sirovinu.

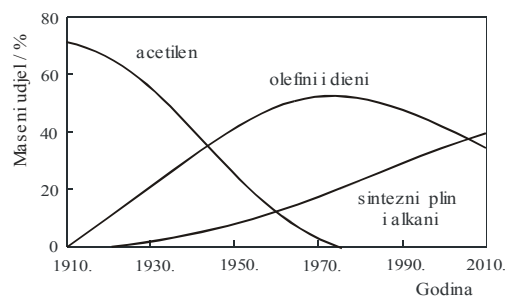
Naziv ~ 1950 g.	petrochemistry (engl.)
"petroleum chemistry"	Petrochemie (njem.)
	petrochimie (franc.)
	нефте-химия (ruski)

**Petrokemijska industrija = temeljna organska kemijska industrija**  
(+ amonijak, urea...)

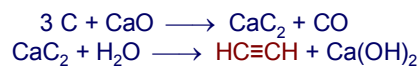
Proizvodnja:

1922 g.	<i>i</i> -propanol iz propilena (Standard Oil of New Jersey, SAD)
1923 g.	metanol iz zemnog plina (preko CO+H <sub>2</sub> ) (I.G.Farbenindustrie, Njemačka)
1980 g.	250 x 10 <sup>6</sup> t
1990 g.	350 x 10 <sup>6</sup> t      stopa rasta: 6 % / god.
2000 g.	600 x 10 <sup>6</sup> t      vrijednost proizvoda > 1.000.000.000.000 US\$

Povijesni razvitak - temeljne sirovine organske kemijske industrije



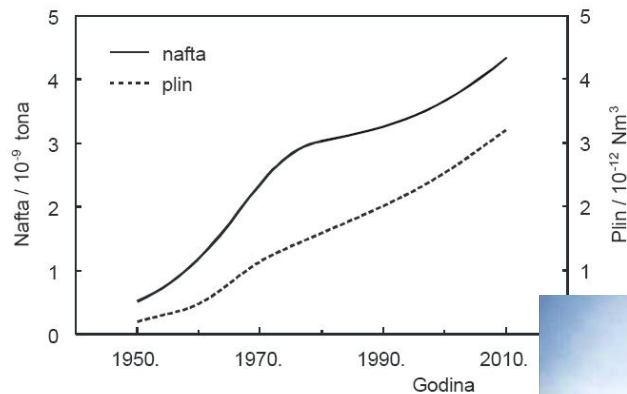
### 1. Karbokemija



### 2. Petrokemija

ugljen (CH <sub>0,5</sub> )	C : H = 1 : 0,5	maseni udjel H <sub>2</sub> = 4,0 %
nafta i proizvodi (-CH <sub>2</sub> -)	C : H = 1 : 1,9	maseni udjel H <sub>2</sub> = 13,7 %
prirodni plin (CH <sub>4</sub> )	C : H = 1 : 4	maseni udjel H <sub>2</sub> = 25,0 %

## Proizvodnja i preradba nafte i prirodnog plina u svijetu



Procijenjene svjetske zalihe fosilnih goriva / sirovina:

nafte = oko  $520 \cdot 10^9$  t, pridobive oko  $160 \cdot 10^9$  t  
 zemnoga plina = oko  $170 \cdot 10^{12}$  N m<sup>3</sup>  
 ugljena = oko  $985 \cdot 10^9$  t



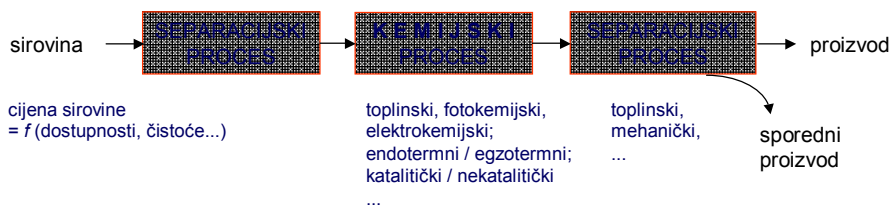
## Podjela temeljnih sirovina, međuproizvoda i proizvoda petrokemijske proizvodnje

Početni proizvodi	Međuproizvodi	Proizvodi
<b>Prirodni (zemni) plin:</b> metan (C <sub>1</sub> )	ugljikov monoksid, vodik, metanol, amonijak, formaldehid, octena kiselina, klorirani metan ...	a) plastomeri: polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid), poliuretani b) elastomeri (kaučuk i guma): butadien/stiren i etilen/propilen, poli-(butadien), poli(izobuten)
<b>α-Olefini:</b> <b>etilen</b> (C <sub>2</sub> ) <b>propilen</b> (C <sub>3</sub> ) <b>buteni</b> (C <sub>4</sub> ) <b>butadien</b> (C <sub>4</sub> )	acetaldehid, vinil-klorid, vinil-acetat, etilen-oksidi, etilen-glikol, etanol, akrilonitril, fenol, propilen-oksidi, anhidrid maleinske kiseline, buten, metil-terc-butil eter ...	c) sintetička vlakna: poli(etilen-tereftalat), poliamidi, poliakrilonitril d) proizvodi Fischer-Tropschove sinteze e) lijekovi f) mineralna gnojiva g) detergents h) pesticidi i insekticidi
<b>Aromati:</b> benzen (C <sub>6</sub> ) toluen (C <sub>7</sub> ) ksileni (C <sub>8</sub> )	cikloheksan, stiren, fenol, anilin, anhidrid maleinske kiseline, izocijanati, trinitrotoluen, tereftalna kiselina, izoftalna kiselina, anhidrid ftalne kiseline ...	i) eksplozivni j) otapala k) dodatci (aditivi) ...

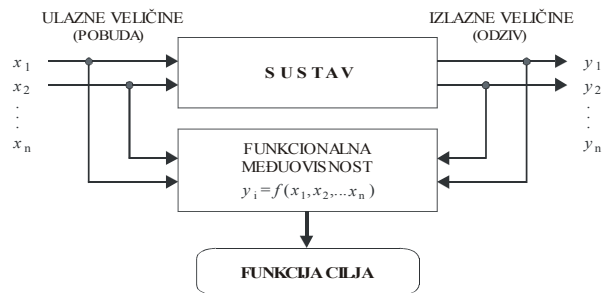
Organski, posebice naftni i petrokemijski procesi u najvećem su broju slučajeva toplinski, pretežito katalitički procesi, ukupno ih je oko 500, a temeljne su skupine:

- |                                       |                        |
|---------------------------------------|------------------------|
| 1. Toplinska razgradnja ugljikovodika | 9. Hidroformilacija    |
| 2. Hidrogenacija                      | 10. Alkiliranje        |
| 3. Dehidrogenacija                    | 11. Hidratacija        |
| 4. Oksidacija                         | 12. Kloriranje         |
| 5. Epoksidacija                       | 13. Nitiranje          |
| 6. Polimerizacija                     | 14. Fozgenizacija      |
| 7. Oligomerizacija                    | 15. Izomerizacija      |
| 8. Karbonilacija                      | 16. Disproporcionacija |

### Opća tehnološka shema kemijskog procesa



### Pojednostavnjena shema općenitog postupka optimizacije





## Ekonomičnost kemijskih procesa

Ekonomičnost procesa ocjenjuje se kao financijski učin = najveća dobit po proizvodnoj jedinici.

Dobit se ocjenjuje prema razlici prodajne cijene proizvoda i ukupnih troškova.

Cijena sirovina u kemijskoj, posebice u naftnoj i petrokemijskoj proizvodnji sudjeluje s 70...80 %, u ukupnoj cijeni proizvoda. Zato je najznačajniji razvitak novih procesa usmjeren prema uporabi jeftinijih sirovina.

Tako se npr., većina procesa na temelju etilena, kao početne sirovine, nastoji zamijeniti procesima izravne uporabe etana. Suprotan je primjer farmaceutske industrije gdje su troškovi proizvodnje znatno viši od cijene temeljne sirovine pa se veća ekonomičnost postiže ponajprije unaprijeđenjem reakcija i procesa.

Za većinu kemijskih proizvoda, cijena ovisi i o veličini ukupnoga proizvodnog kapaciteta ("gospodarstvo obujma") gdje vrijedi međuovisnost (engl. square-cube law):

$$\text{cijena} = (\text{kapacitet})^{2/3}$$

- za suvremene naftno-petrokemijske proizvode: cijena = (kapacitet)<sup>0,6</sup>

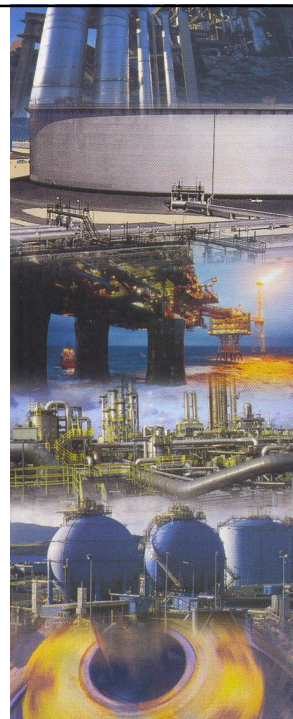
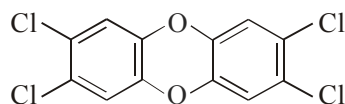
Optimalni kapacitet:

1. u rafinerijskoj preradbi nafte (primarna destilacija) za nova postrojenja =  $15 \cdot 10^6$  t / god.
2. u proizvodnji etilena procesom parnoga krekiranja (pirolizom) =  $0,5 \dots 1,0 \cdot 10^6$  t / god.

## Ekologija kemijskih procesa

- Novi tehnološki procesi kao i nova rješenja koja osiguravaju objedinjeni sustav zaštite okoliša: od sirovine do proizvoda
- Zbrinjavanje otpadnih materijala
- Staklenički plinovi
- Ugljikov monoksid
- Halogenirani ugljikovodici (dioksini)

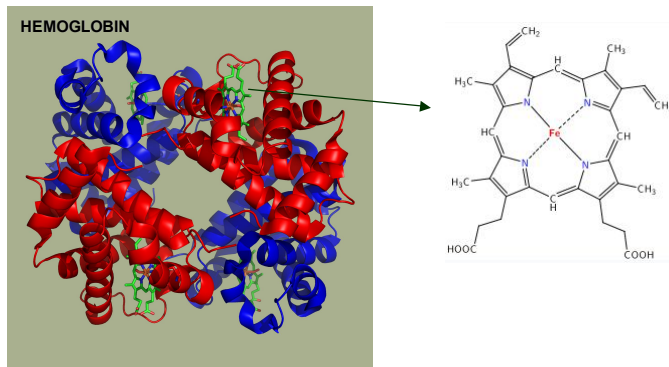
...



## Ugljikov monoksid, CO

U procesima kemijske pretvorbe ugljikovodika, posebice **nepotpunog izgaranja i oksidacije** nastaje, u određenom udjelu, i veoma otrovan ugljikov monoksid.

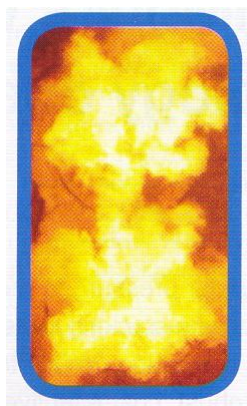
Njegova otrovnost posljedica je stvaranja vrlo čvrste veze s hemoglobinom u krvi, što zaustavlja prijenos kisika (→ karboksihemoglobin / pušenje duhana, dimni plinovi nepotpunog sagorijevanja u pećima u motorima...)  
(CO – katalitički otrov za željezo)



## IZGARANJE



*dobro*



*loše*

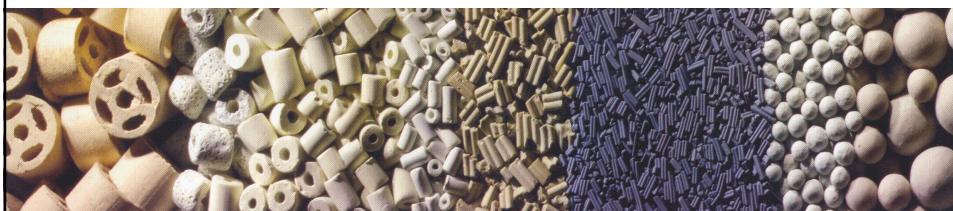


*vrlo loše*



- u kemijskim procesima izgaranja i oksidacije onemogućiti i smanjiti odvijanje nepoželjnih reakcija kojima nastaje ponajprije ugljikov monoksid:

optimirati količinu dovedenog kisika i njegovu bolju raspodjelu,  
poboljšani katalizatori,  
postići homogenost izgaranja...



**Štetno djelovanje ugljikova monoksida na žive organizme u ovisnosti o njegovoj koncentraciji u zraku**

Koncentracija CO / mg m <sup>-3</sup>	Djelovanje
100	ne djeluje tijekom nekoliko sati
1000	štetno djeluje za jedan sat
4000	štetno djeluje za manje od jednog sata
7500	prosječna koncentracija u požaru
10000	smrtna koncentracija za jednu minutu



Petrokemijska industrija  
**Svijet – Europa – Hrvatska**

Primjer: industrijski proces proizvodnje  
pjenastog polistirena, **PS-E**

**Petrokemijska proizvodnja u svijetu 2006. g.**

Proizvod (Kt)	Azija	Zapadna Europa	SAD Kanada	Južna Amerika
Etilen	14.145	15.963	22.058	3.150
Propilen	10.195	11.531	12.428	1.495
Benzen	7.75	6.187	5.612	818

**Izvor:** International Petrochemical Information Forum





Refineries, Pipelines and Crackers: zoom on Benelux Region



Petrokemijska industrija / HRVATSKA



**Petrokemija d.d., Kutina**

- amonijak: 750.000 t
- urea: 500.000 t



Petrokemijska industrija / HRVATSKA

**dioki**

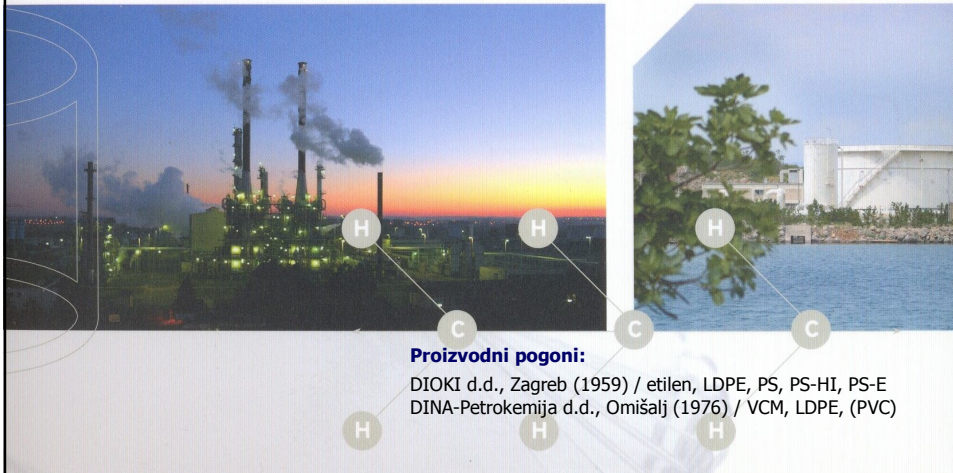
organska petrokemijska industrija  
organic petrochemical industry

**Monomeri (organske petrokemikalije):**

- etilen, 90.000 t / g
- vinil-klorid monomer (VCM), 160.000 t / g

**Polimeri:**

- polietilen niske gustoće (LDPE), 120.000 t / g
- polistiren (PS-GP, PS-HI), 50.000 t / g
- pjenasti polistiren (PS-E), 15.000 t / g



**Proizvodni pogoni:**

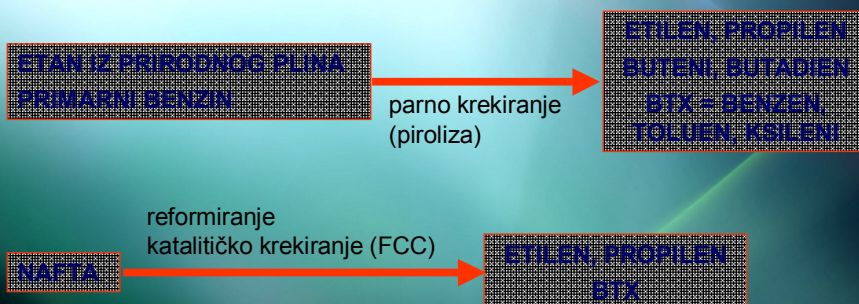
DIOKI d.d., Zagreb (1959) / etilen, LDPE, PS, PS-HI, PS-E  
DINA-Petrokemija d.d., Omišalj (1976) / VCM, LDPE, (PVC)

## Sirovine za proizvodnju petrokemikalija i sintetskih polimera

**NAFTA**

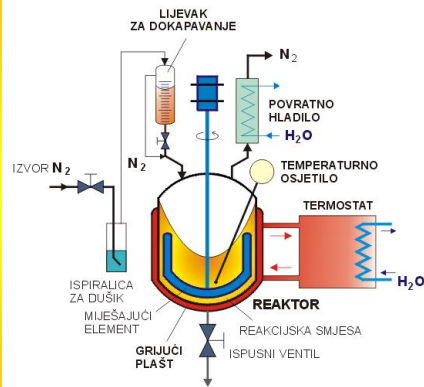
**PRIRODNI PLIN**

(> 90 % za goriva, ostalo – petrokemijska proizvodnja)

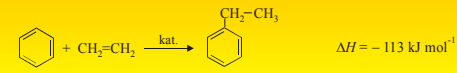


PRIMJER:  
**Proizvodnja pjenastog polistirena, PS-E**

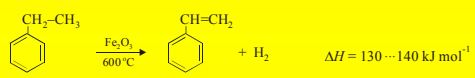
Polimerizacijski reaktor  
 s pripadajućom opremom



**DOBIVANJE STIRENA:**  
 1. ETILIRANJE BENZENA



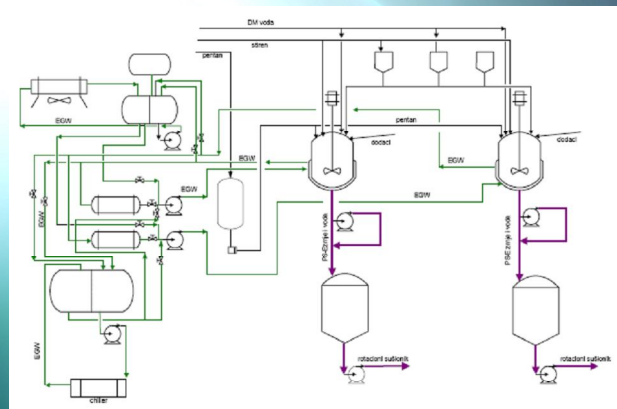
2. DEHIDROGENACIJA ETILBENZENA



**POLIMERIZACIJA STIRENA U POLISTIREN**



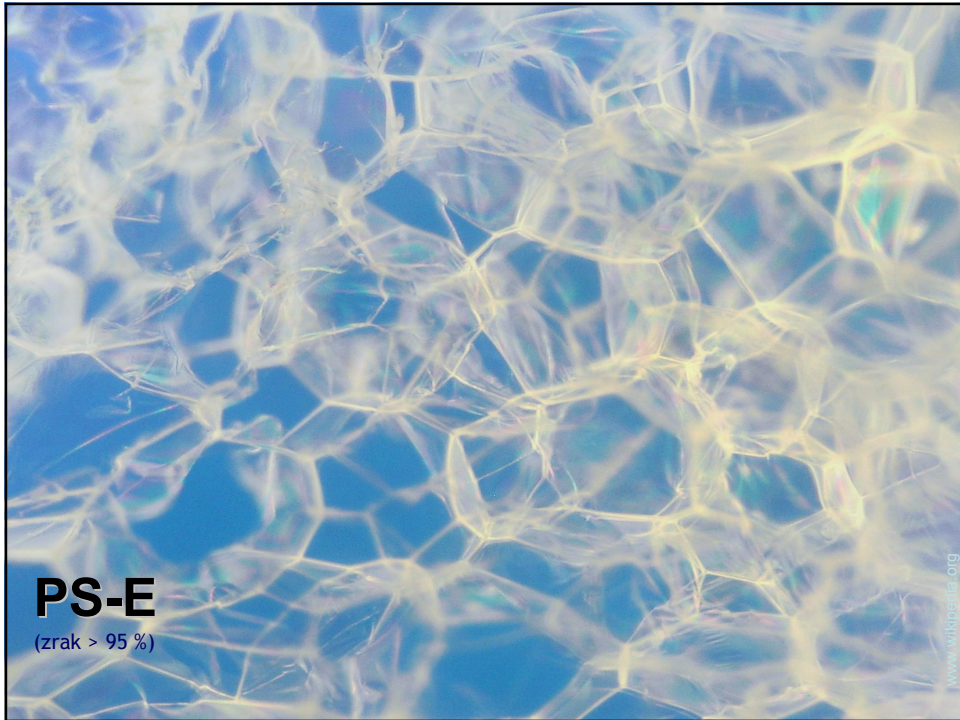
PRIMJER:  
**Proizvodnja pjenastog polistirena, PS-E**



Tehnološka shema: reaktorski sustav







**Domaća zadaća 1.**

**Da li podržavate proizvodnju i uporabu biogoriva u RH ?**

Odgovoriti jednoznačno, uz obrazloženje.

Rok: 20. siječanj 2011.



**Domaća zadaća 2.**

**Da li podržavate izgradnju LNG terminala u RH ?**

Odgovoriti uz obrazloženje s tehnološkog, ekološkog, gospodarskog i društvenog gledišta.

Rok: 20. siječanj 2011.

