

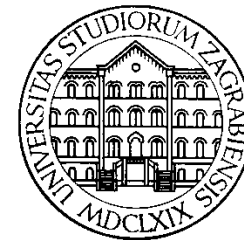


FKITMCMXIX

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij **KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

Kolegij:



# Procesi preradbe nafte

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / [ajukic@fkit.unizg.hr](mailto:ajukic@fkit.unizg.hr)



# 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 rafinerijskih naftnih proizvoda, kao što su goriva i petrokemijske sirovine.



# SADRŽAJ

Uvod: naftno-petrokemijska industrija – sirovine, procesi i proizvodi – tehnološki, ekološki, gospodarski, društveni i geopolitički utjecaji.

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

Nafta – sastav i svojstva.

Rafinerijski procesi prerade nafte, naftni proizvodi.

Objedinjavanje rafinerijske preradbe nafte i petrokemijske industrije.

Emisije i zaštita okoliša.

BAT koncept i naftno-petrokemijska industrija.

# Ocjenjivanje

**Pismeni kolokviji tijekom kolegija**

**Laboratorijske vježbe**

**Prisustvovanje predavanjima**

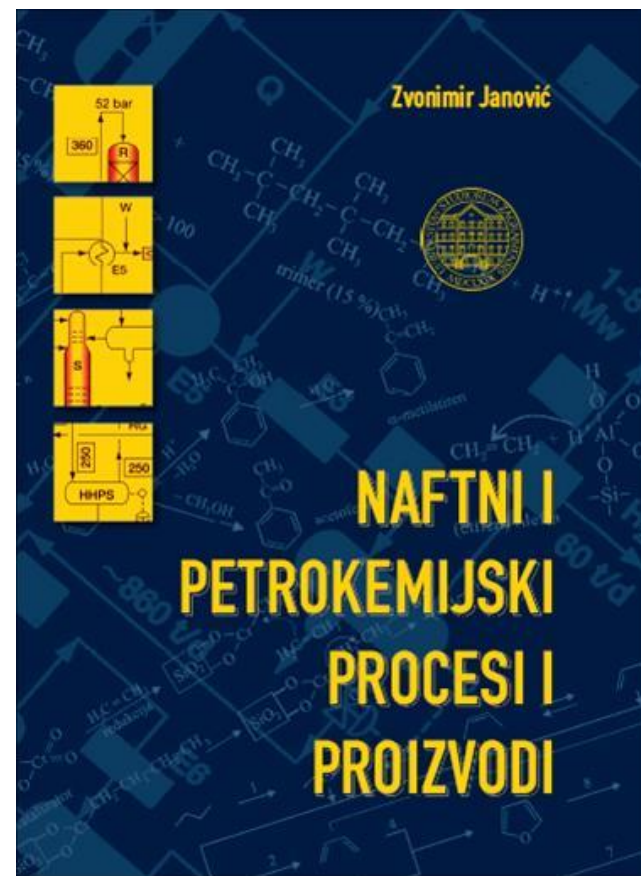
**Domaća zadaća**

**(Pismeni ispit)**

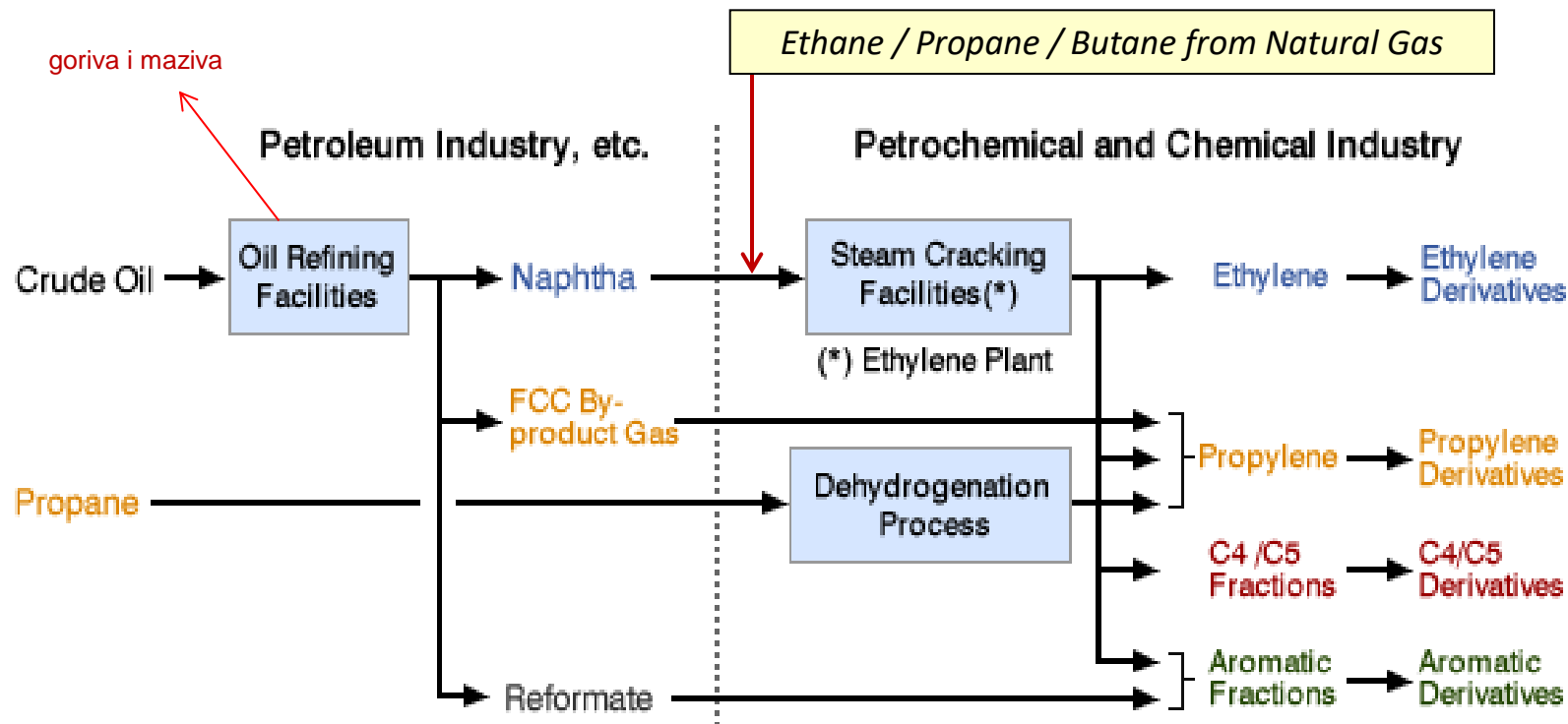
**Usmeni ispit**

*Ante Jukić, predavanja.*

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



An **oil refinery** or **petroleum refinery** is an industrial process plant where crude oil is processed and refined into more useful products such as petroleum [naphtha](#), [gasoline](#), [diesel fuel](#), [asphalt base](#), [heating oil](#), [kerosene](#), and [liquefied petroleum gas](#). The **petrochemical industry** produces various kinds of [chemical products](#) such as [polymers](#), fibers or rubber, from such raw materials as petroleum, LPG, natural gas and other hydrocarbons through many different production processes. Hydrocarbons, the source material, are used to produce a variety of components including [ethylene](#), [propylene](#), [butadiene](#) and [pyrolysis gasoline](#) through non-catalytic thermal decomposition reaction with steam (steam cracking).



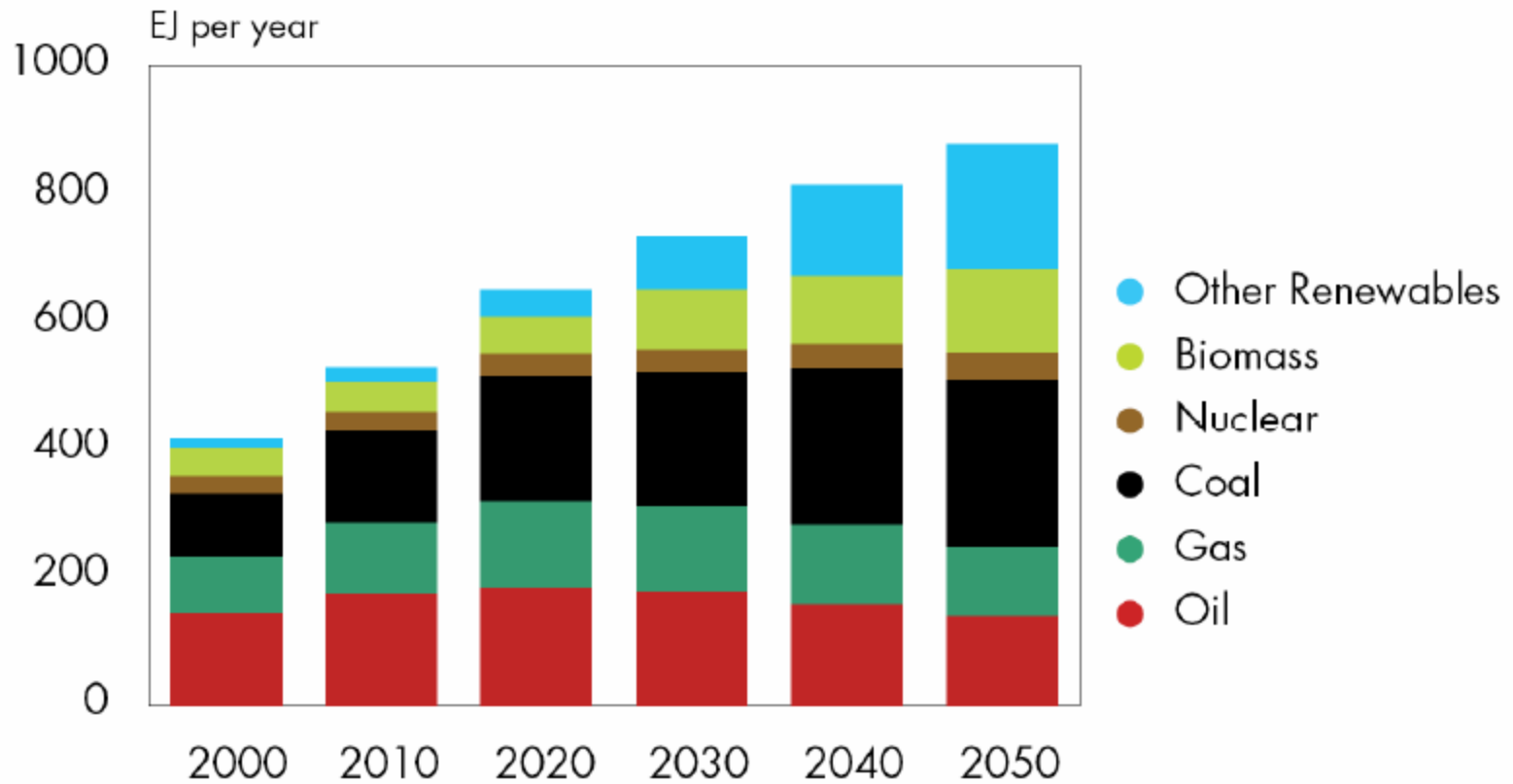
# 10 glavnih svjetskih problema u sljedećih 50 godina:



1. ENERGIJA
2. VODA
3. HRANA
4. OKOLIŠ
5. SIROMAŠTVO
6. TERORIZAM & RAT
7. BOLEST
8. OBRAZOVANJE
9. DEMOKRACIJA
10. STANOVNIŠTVO

**2050: 8-10 milijardi ljudi  
(30 % porast !!!)**

## Primary energy demand by source



Source: Shell energy scenarios to 2050, 2007

**E (eksa) =  $10^{18}$**

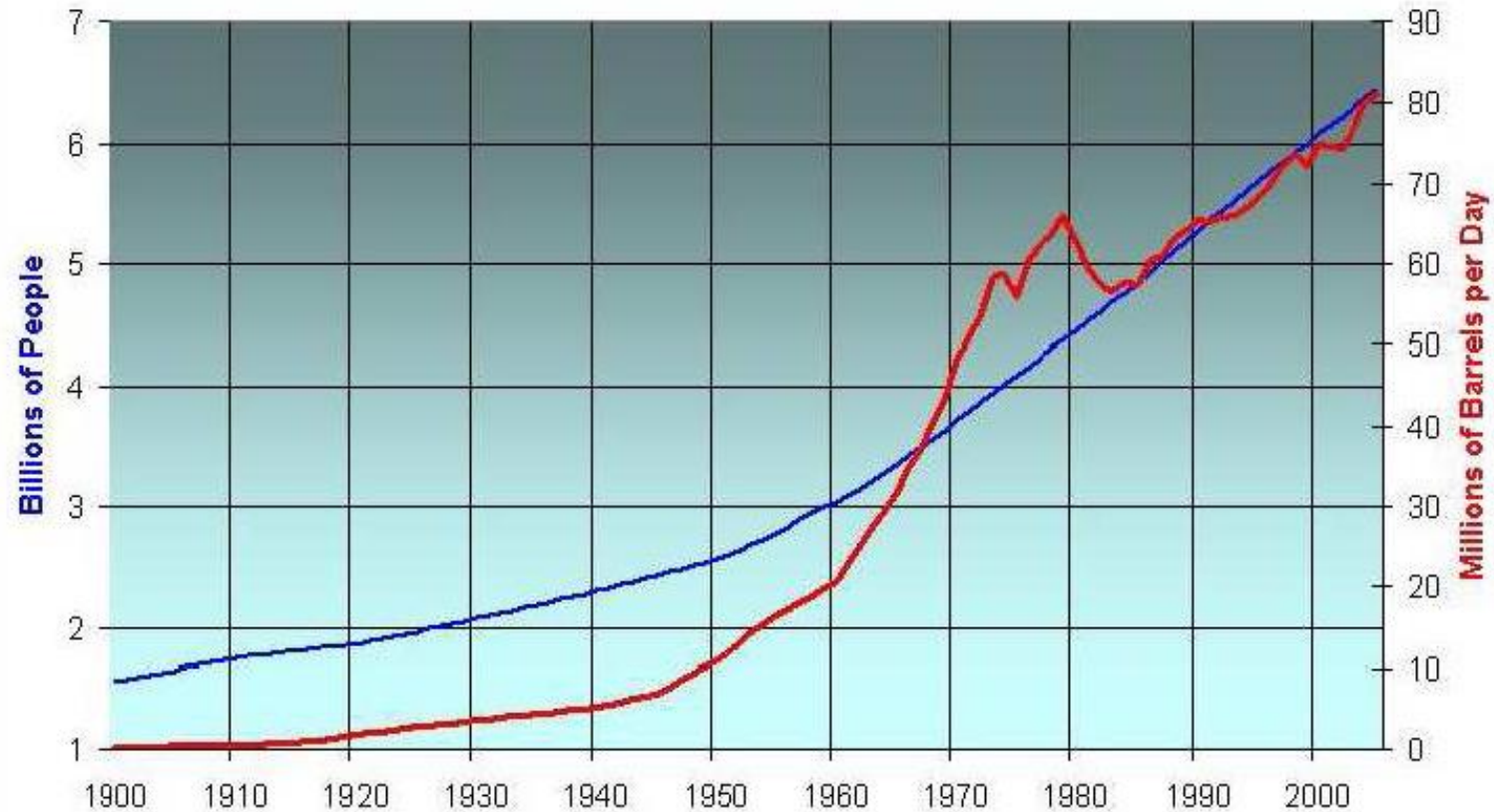


U svijetu se svakodnevno koristi oko  $13,5 \times 10^9$  L nafte i približno  $8,5 \times 10^9$  Nm<sup>3</sup> prirodnog plina.

Svjetska se potrošnja povećava; predviđa se da će do 2030. godine, ukupna svjetska potražnja za energijom porasti za približno 50%.



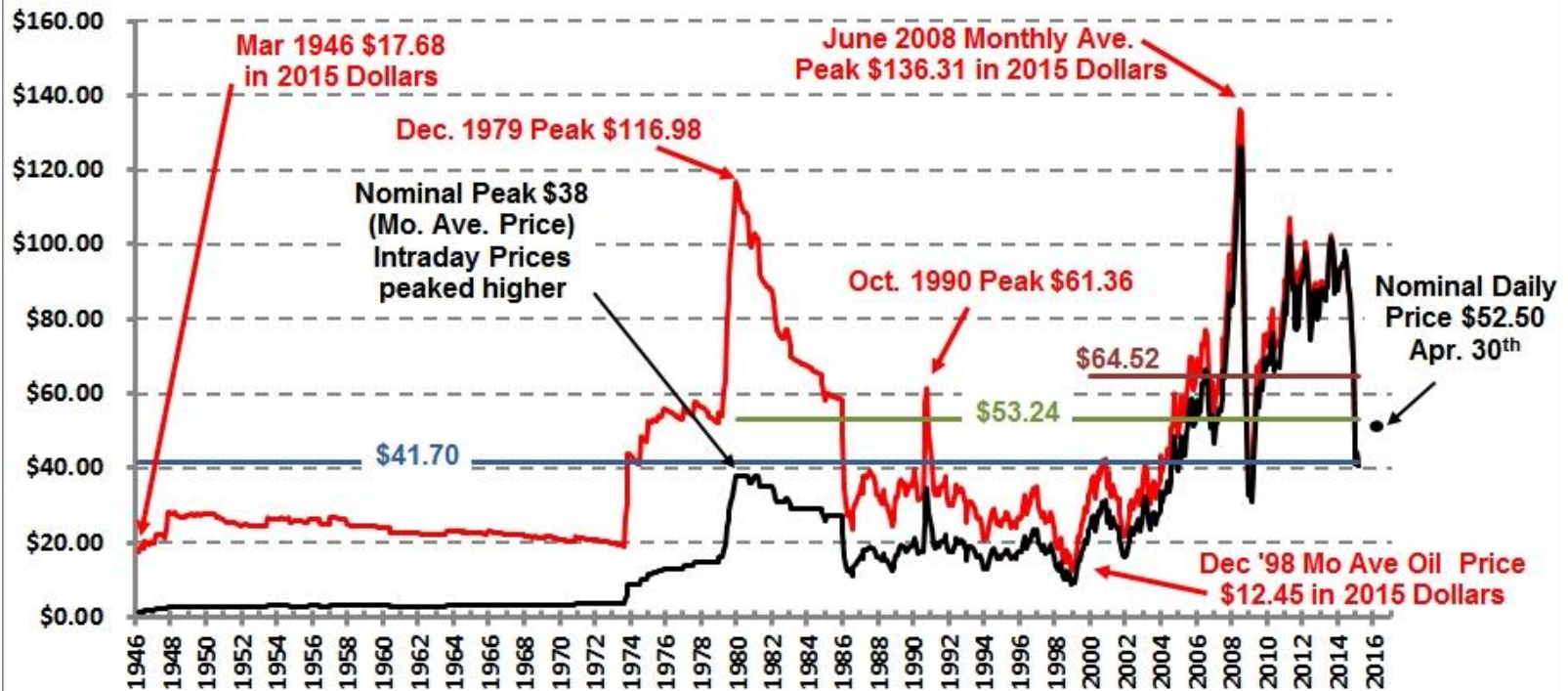
# Svjetsko stanovništvo i proizvodnja nafte, 1900-2005



# Cijena sirove nafte

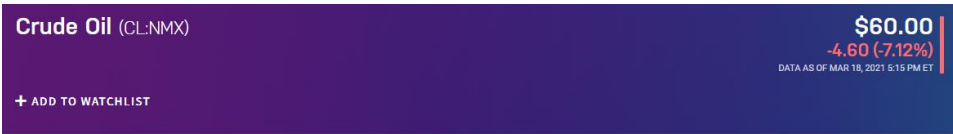
**Inflation Adjusted Monthly Average  
CRUDE OIL PRICES  
(1946-Present) In March 2015 Dollars**  
© www.InflationData.com  
Updated 4/30/2015

- Inf. Adj. Oil Price
- Nominal Oil Price
- Ave. Since 2000
- Ave. Since 1980
- Ave. since 1946



# Cijena sirove nafte

NASDAQ / Crude Oil / WTI (NYMEX) Price  
End of day Commodity Futures Price Quotes for Crude Oil WTI  
(NYMEX)



MENU  
Summary  
Historical Data  
News Headlines

Mar 18, 2021

1M 6M YTD 1Y 5Y MAX

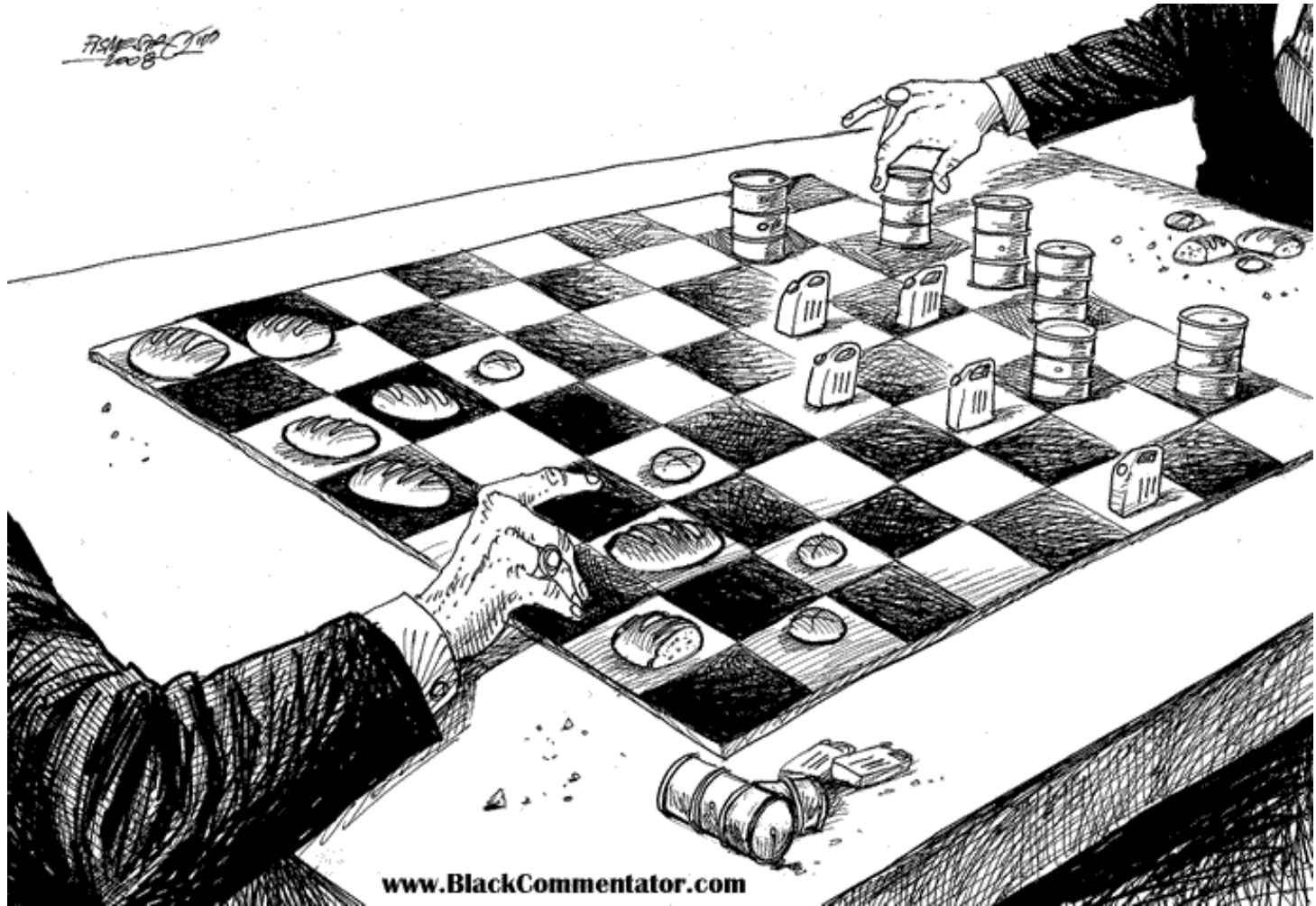


Dilbert cartoon by Scott Adams / <http://anspachmedia.com/lowering-your-price-is-not-the-answer/>

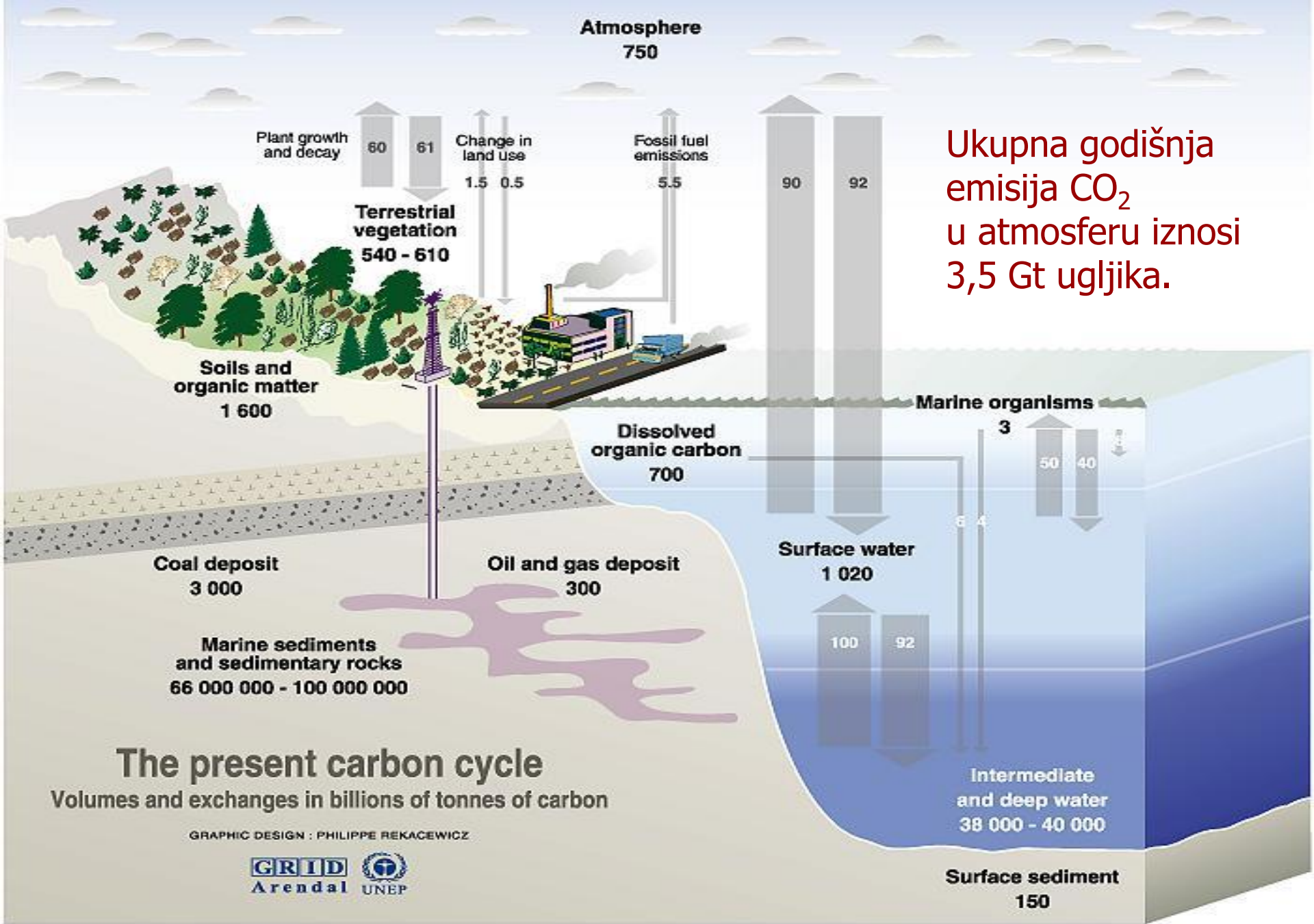


The Economist, London:  
"Sheikhs vs. shale" / cartoon by Kal Kallaugh

FISHMAGAZINE  
2008



[www.BlackCommentator.com](http://www.BlackCommentator.com)



Ukupna godišnja emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu iznosi 3,5 Gt ugljika.

## The present carbon cycle

Volumes and exchanges in billions of tonnes of carbon

GRAPHIC DESIGN : PHILIPPE REKACEWICZ



Sources: Center for climatic research, Institute for environmental studies, university of Wisconsin at Madison; Okanagan university college in Canada, Department of geography; World Watch, November-December 1998; Climate change 1995, The science of climate change, contribution of working group 1 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge press university, 1996.

# Global warming: Causes and effects

Earth's temperature has risen about 1 degree Fahrenheit in the last century. The past 50 years of warming has been attributed to human activity.

Burning fuels such as coal, natural gas and oil produces greenhouse gases in excessive amounts.

Greenhouse gases are emissions that rise into the atmosphere and trap the sun's energy, keeping heat from escaping.

The United States was responsible for 20 percent of the global greenhouse gases emitted in 1997.

Most of the world's emissions are attributed to the United States' large-scale use of fuels in vehicles and factories.

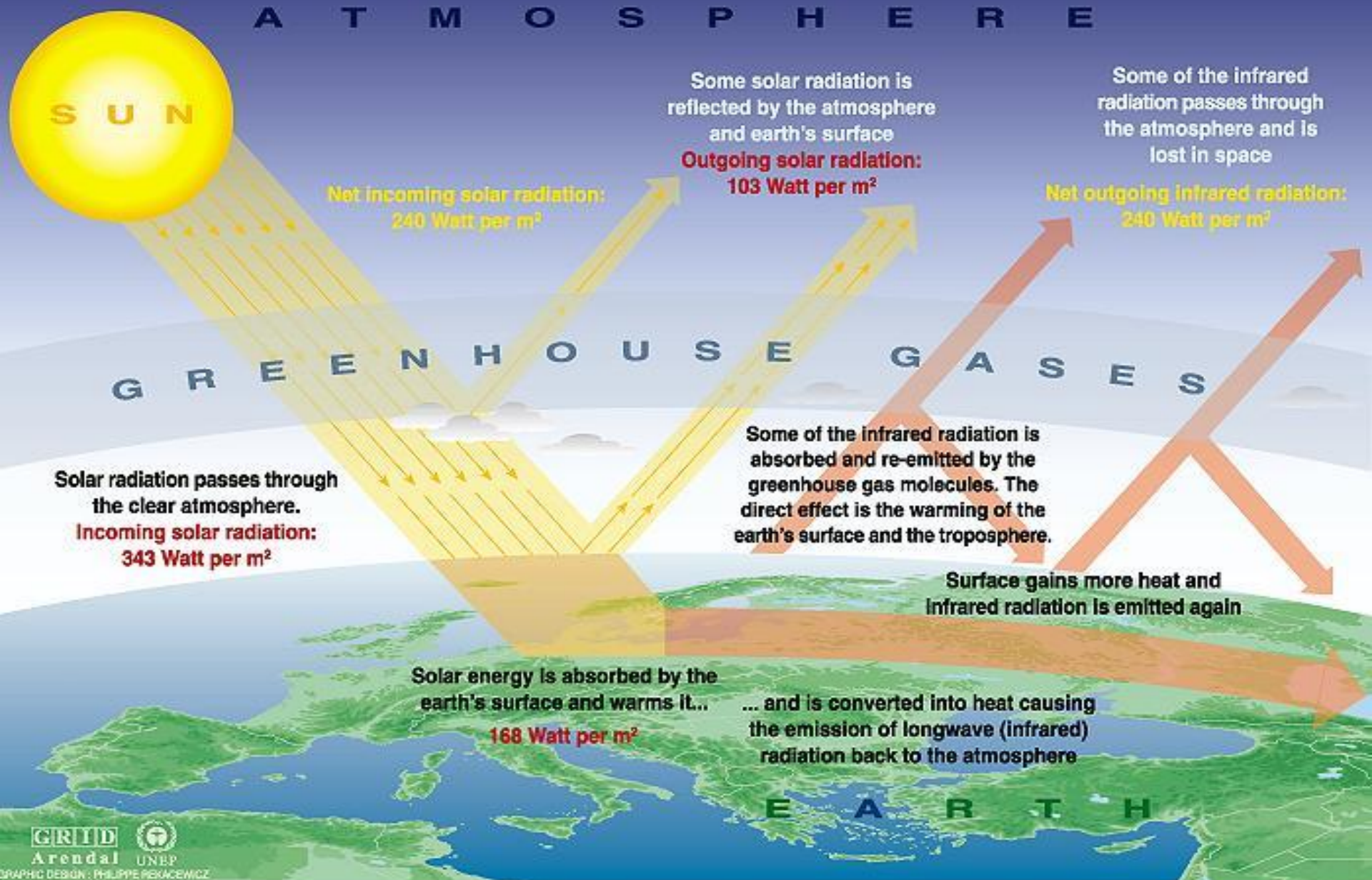
During the past 100 years global sea levels have risen 4 to 8 inches.

Some predictions for local changes include increasingly hot summers and intense thunderstorms.



Damaging storms, droughts and related weather phenomena cause an increase in economic and health problems. Warmer weather provides breeding grounds for insects such as malaria-carrying mosquitoes.

# The Greenhouse effect

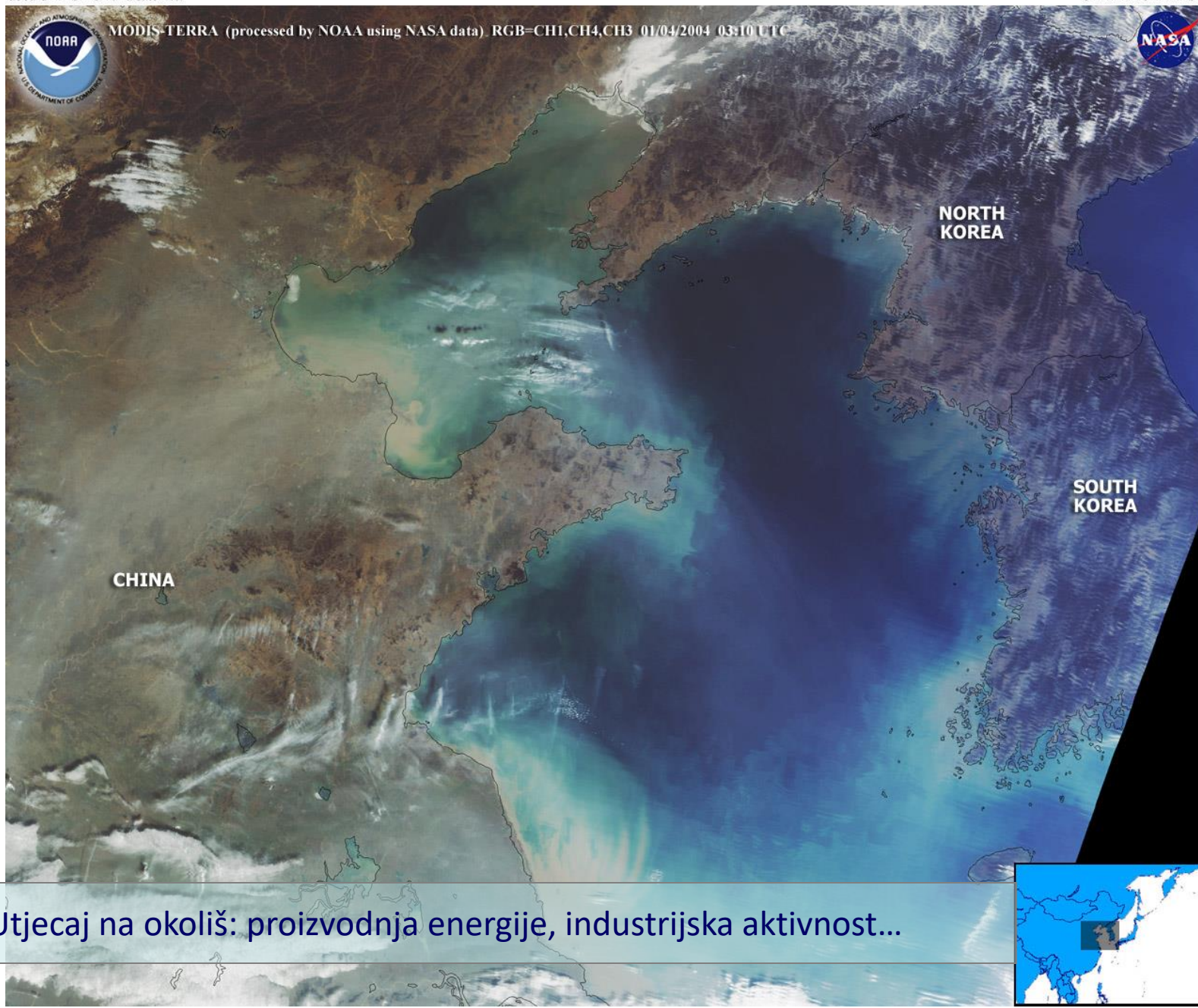


GRID Arendal UNEP  
GRAPHIC DESIGN: PHILIPPE PEKACEWICZ

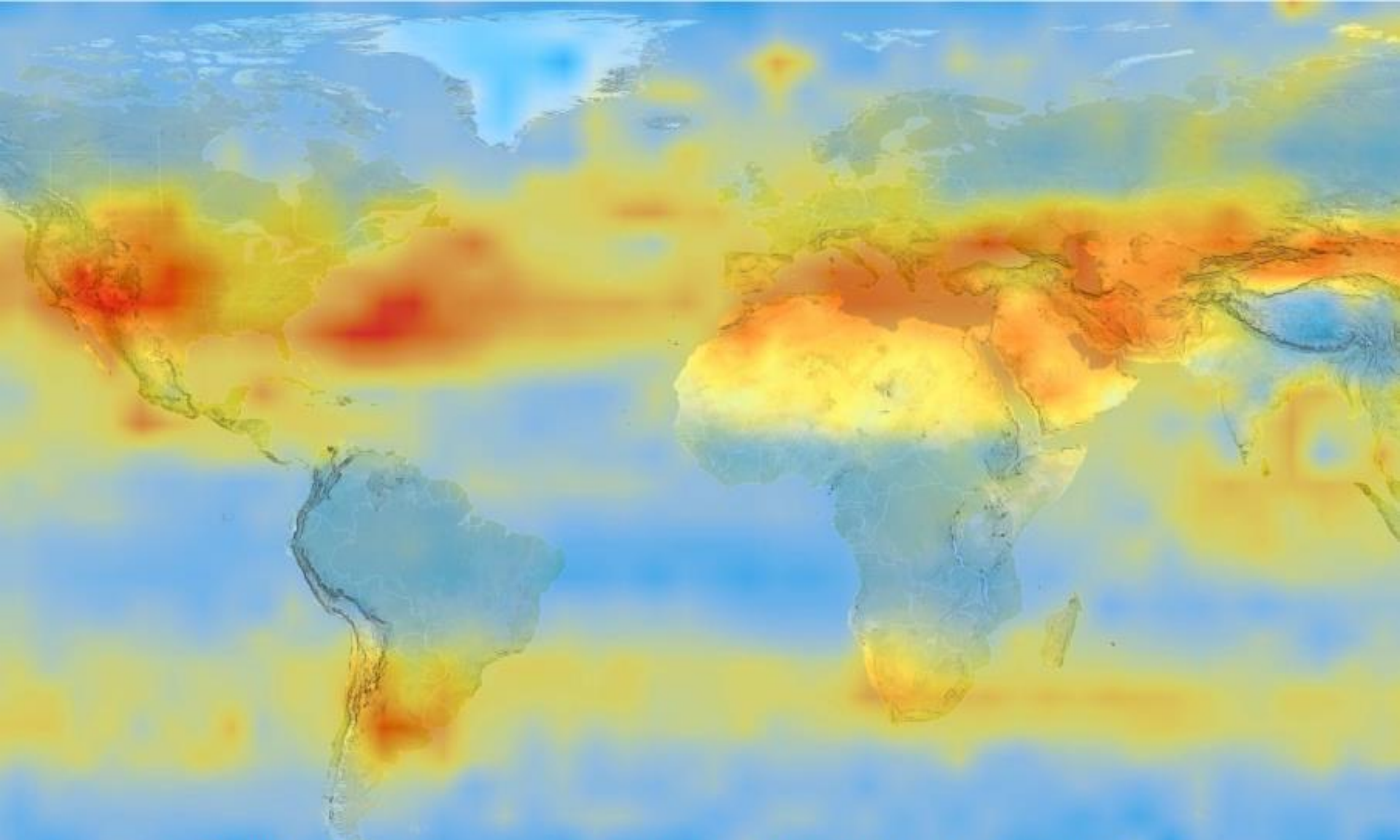
Sources: Okanagan university college in Canada, Department of geography, University of Oxford, school of geography; United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington; Climate change 1995, The science of climate change, contribution of working group 1 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge university press, 1996.

A dense gray pall of pollution covered much of eastern China on January 4, 2004. The haze has been lingering over this region for more than a month. Some of the aerosol can be seen blowing eastward across the Yellow Sea. This true-color scene was acquired by the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) aboard NASA's Terra satellite.

CREDIT: NOAA/NASA







Sadržaj ugljikova dioksida, CO<sub>2</sub>, u atmosferi;  
■ visoka koncentracija, ■ niska koncentracija

# New challenges

Improvements in conventional fuel technology  
*cost, convenience, existing re-fuelling infrastructure, blend with new components*



**today**



new fuels, e.g. GTL, emulsions & bio-fuels



Underlying de-carbonisation of conventional fuels

new fuels, e.g. LPG & CNG

reduce GHG emissions



hydrogen Fuel Cells

hybrid vehicles

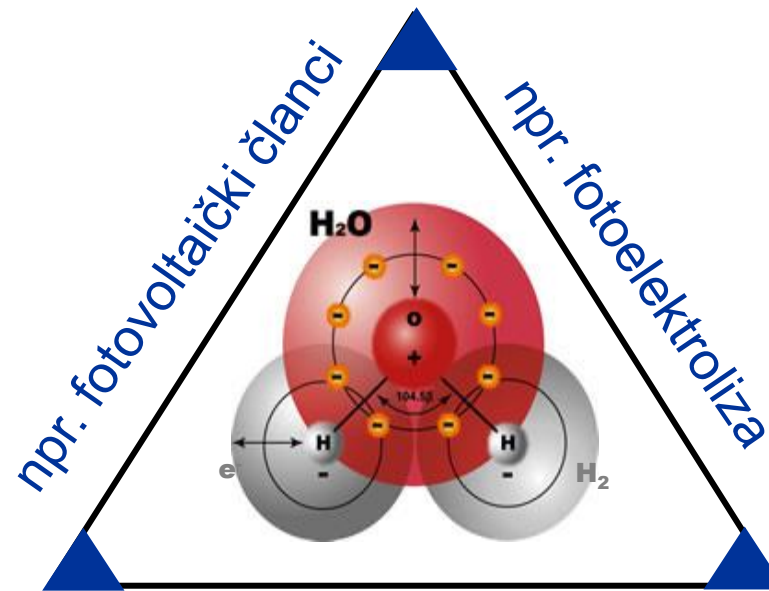
Replacements for conventional fuels

**future**

# Mogući “energijski trokut” budućnosti

izvor

## Sunčevo zračenje



glavni nosilac

gorivni članci / elektroliza

skladištenje & gorivo

## Električna energija

## Vodik

**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.

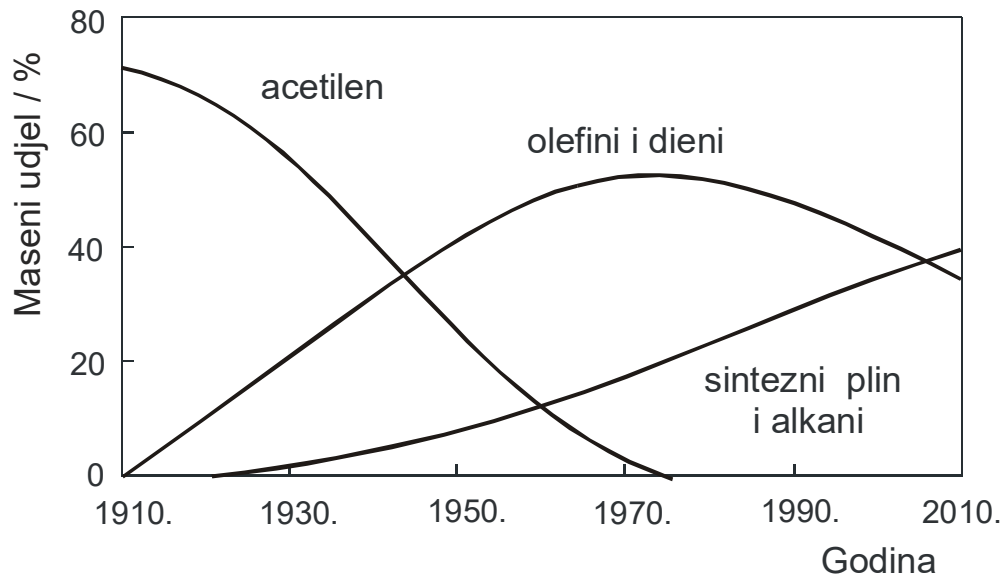
Naziv ~ 1950 g.	petrochemistry (engl.)
"petroleum chemistry"	Petrochemie (njem.)
	petrochimie (franc.)
	нефте-химия (ruski)

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

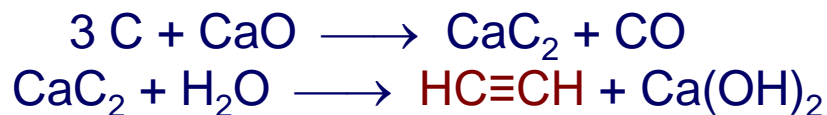
Proizvodnja:

1922 g.	<i>i-propanol</i> iz <i>propilena</i> (Standard Oil of New Jersey, SAD)
1923 g.	<i>metanol</i> iz <i>zemnog plina</i> (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 ( $\text{CH}_{0,5}$ )

C : H = 1 : 0,5

maseni udjel  $\text{H}_2$  = 4,0 %

nafta i proizvodi ( $-\text{CH}_2-$ )

C : H = 1 : 1,9

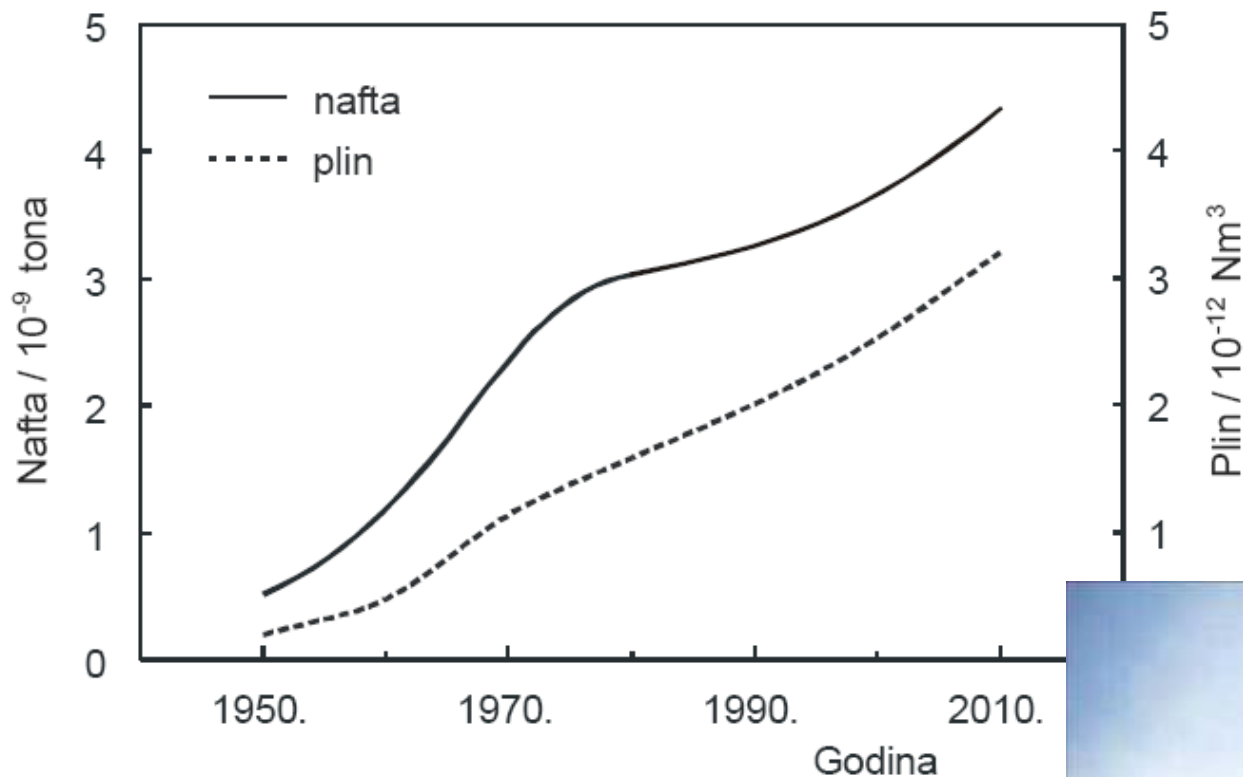
maseni udjel  $\text{H}_2$  = 13,7 %

prirodni plin ( $\text{CH}_4$ )

C : H = 1 : 4

maseni udjel  $\text{H}_2$  = 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



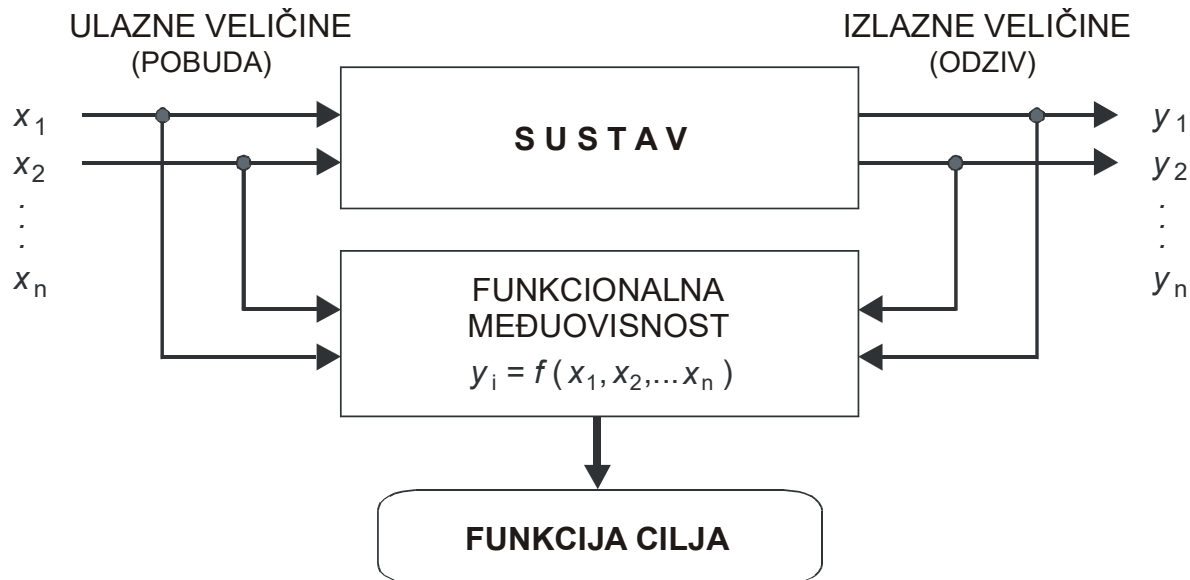
# Podjela temeljnih sirovina, međuproizvoda i proizvoda petrokemijske proizvodnje

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 (C<sub>2</sub>)</b> <b>propilen (C<sub>3</sub>)</b> <b>buteni (C<sub>4</sub>)</b> <b>butadien (C<sub>4</sub>)</b>	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) detergentski h) pesticidi i insekticidi i) eksplozivi j) otapala k) dodatci (aditivi) ...
<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 ...	...

# 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 unaprjeđenjem reakcija i procesa.

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

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

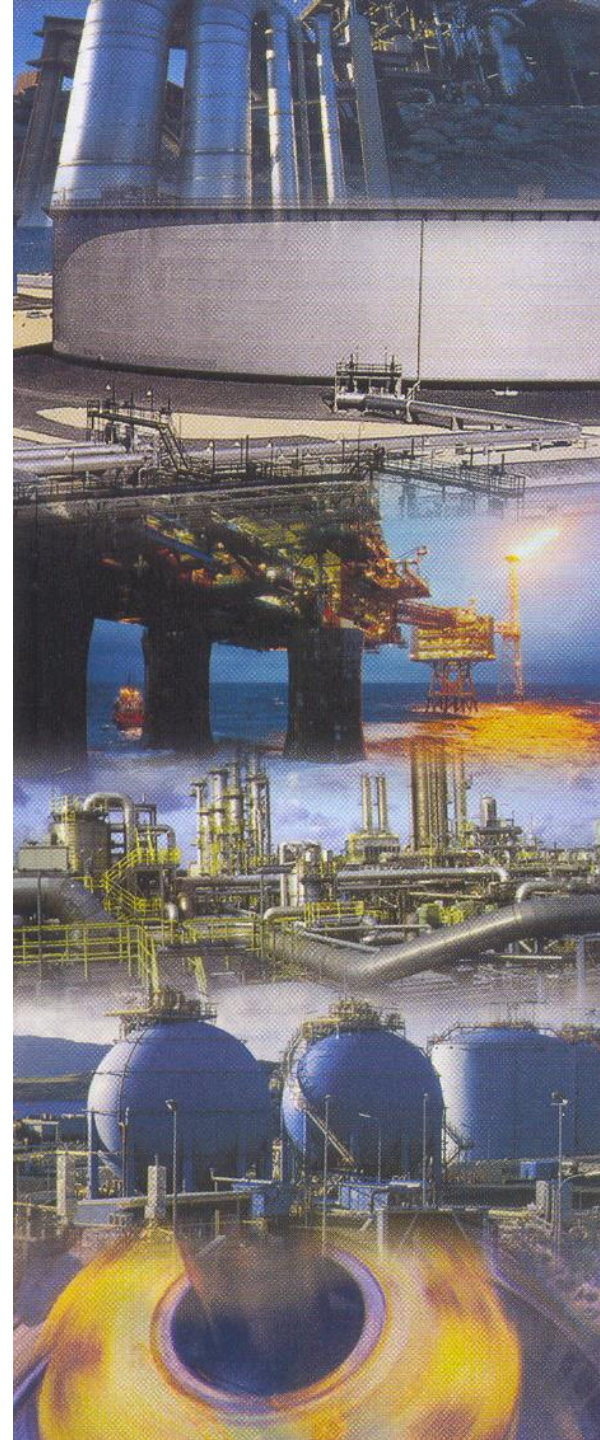
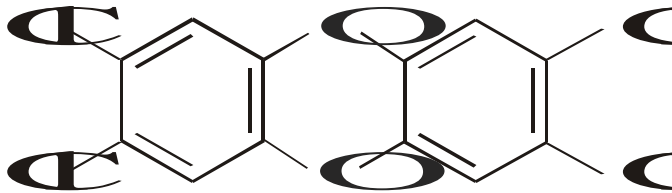
- za suvremene naftno-petrokemijske proizvode:  $\text{cijena} = (\text{kapacitet})^{0,6}$

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) =  $0,5 \cdots 1,0 \cdot 10^6$  t / god.

# Ekologija kemijskih procesa

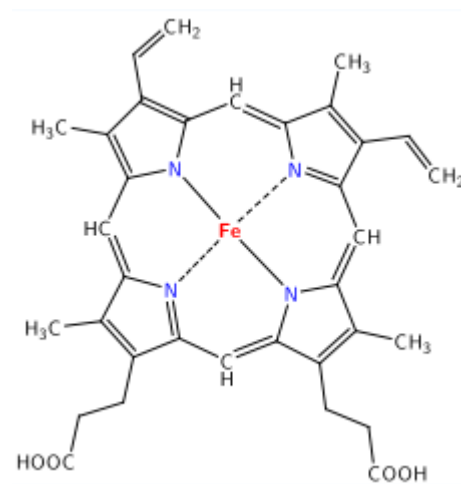
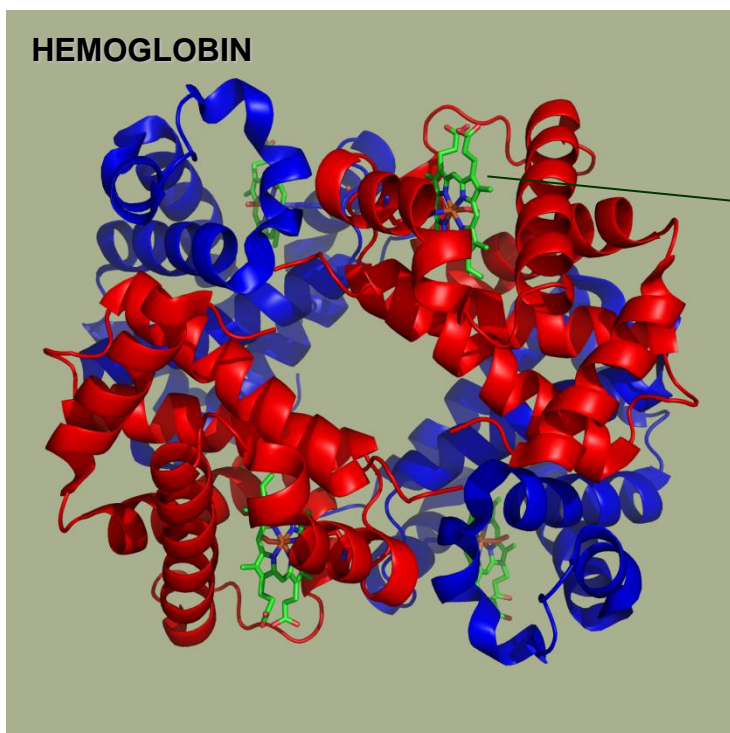
- Novi tehnološki procesi kao i nova rješenja koja osiguravaju objedinjeni sustav zaštite okoliša: od sirovine do proizvoda – od izgradnje postrojenja do njegova zatvaranja
- Zbrinjavanje otpadnih materijala
- Staklenički plinovi
- Ugljikov monoksid
- Halogenirani ugljikovodici (dioksini)
- ...



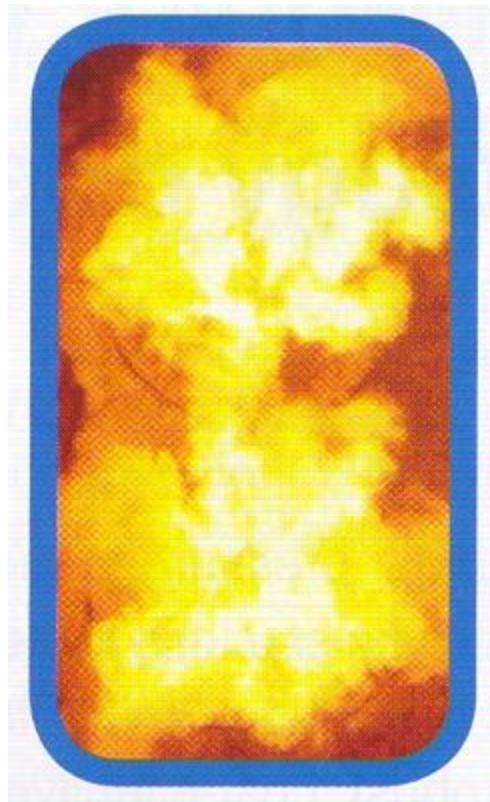
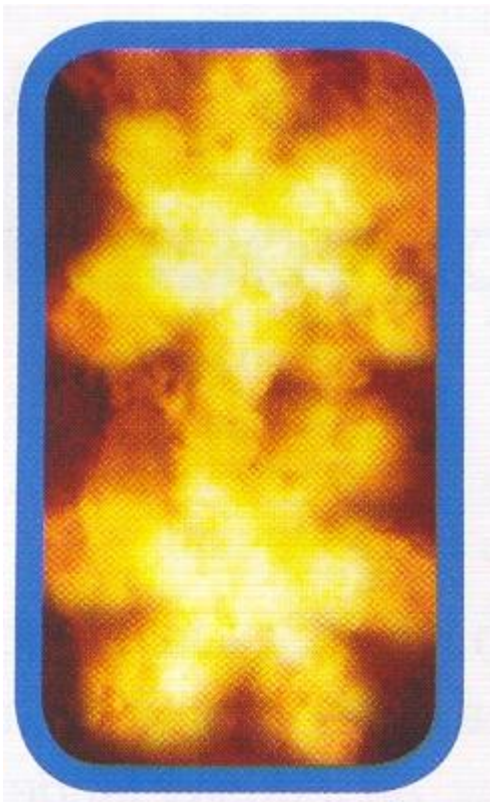
# Ugljikov monoksid, CO

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



- 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

