

Razvoj industrijske proizvodnje pesticida u Jugoslaviji započeo je s anorganskim arsenkim insekticidima i s fungicidima na bazi bakra i sumpora. Već 1948. godine sintetizirao se DDT i lindan, a herbicidni preparati tipa dinitroortokrezola (DNOC) pojavili su se 1949. godine. Derivati fenoksiotene kiseline kao selektivni herbicidi počeli su se proizvoditi 1954. godine, sinteza organoživinih fungicida proradila je 1955. godine, a godinu dana kasnije pojavljuju se organokositreni spojevi. Ditiokarbamati se primjenjuju od 1958. godine, a granulirani pesticidi od 1965. godine.

Za nešto više od 30 godina proizvodnja pesticida u Jugoslaviji porasla je od 400 t na više od 70000 t godišnje (tabl. 4), a asortiman proizvoda od 12 na više od 650. Danas se u Jugoslaviji proizvode praktički sve vrste suvremenih sredstava za borbu protiv štetočina i nametnika (tabl. 5). Ta se proizvodnja ostvaruje u 13 tvornica. To su Chromos i Pliva iz Zagreba, Cinkarna iz Celja, Galenika iz Zemuna, INA, Petrokemija iz Kutine, Lek iz Ljubljane, OHIS iz Skoplja, Pinus iz Rača pri Mariboru, Radonja iz Siska, Tovarna dušika Ruše iz Ruša pri Mariboru, Zorka iz Subotice, Zorka iz Šapca i Župa iz Kruševca.

LIT.: R. W. Marsh, Systemic Fungicides. Longman, London 1972. — H. Martin, The Scientific Principles of Crop Protection. Edward Arnold, London *1973. — R. Heitefuss, Pflanzenschutz. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975. — R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Springer Verlag, Berlin 1976. — M. B. Green, G. S. Hartley, T. F. West, Chemicals for Crop Protection and Pest Control. Pergamon Press, Oxford 1977.

R. Malojčić

PETROKEMIKALIJE, industrijski čisti kemijski elementi i spojevi koji se proizvode uglavnom od primarnih prerađevina nafte ili od prirodnog plina, a ne služe kao ugljikovodična goriva ili maziva.

Naziv petrokemikalije nastao je prema engleskoj riječi *petrochemicals*, koja je izvedena četrdesetih godina našeg stoljeća u SAD od *petroleum* nafta i *chemicals* kemikalije. Kasnije su od nje i u drugim zemljama nastale slične riječi. Tako je pedesetih godina u SR Njemačkoj nastala riječ *Petrochemie*, tj. petrokemija, kako se u nas naziva industrijska proizvodnja petrokemikalija i njena procesna tehnika.

Nešto kasnije u SSSR je petrokemija nazvana *naftnom kemijom* (нефтехимия). Iako je taj naziv prikladniji, jer petrokemija doslovno znači kemija kamena, dosad nije šire prihvaćen.

Prema tome, petrokemikalije nisu neka skupina proizvoda kemijske industrije specifičnog kemijskog tipa, nego se tim nazivom samo označuju njihovo porijeklo s obzirom na sirovine od kojih su dobivene. Inače, te iste kemikalije mogu se proizvoditi, a mnoge su se ranije i proizvodile od drugih sirovina, npr. ugljena, biomase (sirovina dobivenih od biljaka i životinja), ali se danas skoro jedino proizvode od primarnih prerađevina nafte ili od prirodnog plina, tzv. petrokemijskim procesima. Osnovni je razlog tome što u današnjim uvjetima drugi procesi za proizvodnju tih kemikalija ne mogu uspješno konkurirati petrokemijskim procesima.

Tipični proizvodi koji se danas skoro jedino proizvode petrokemijskim procesima, a koji su se prije proizvodili drugim postupcima, jesu etilen (eten), butadien, aceton, benzen. Prije

se, naime, etilen proizvodio od ugljena ili biomase, butadien i aceton od biomase, a benzen od ugljena.

Petrokemikalije su izvanredno važne u prvom redu zbog toga što ih ima vrlo mnogo (~3000) i što je njihova upotreba vrlo velika. Njihovo značenje za kemijsku industriju dobro se može prikazati njihovim udjelom u ukupnoj proizvodnji kemikalija u SAD (tabl. 1). To je značenje osobito veliko u proizvodnji organske kemijske industrije. Međutim, znatna je i petrokemijska proizvodnja anorganskih kemikalija.

Smatra se da je proizvodnja anorganskih petrokemikalija počela proizvodnjom čade (1872) od prirodnog plina u SAD, (v. Čada, TE 3, str. 1), a organskih proizvodnjom izopropanola i acetona od propilena (propena) iz rafinerijskog plina (1916).

Nakon toga razvoj je proizvodnje petrokemikalija više od 10 godina bio ograničen na proizvodnju nekih alkohola, glikola i acetona od olefina (alkena) iz rafinerijskih plinova. Međutim, 1927. godine postignut je velik napredak kad je počela proizvodnja sinteznog plina (smjesa vodika i ugljik(II)-oksida) dobivena od metana iz prirodnog plina reakcijom s vodenom parom (reformiranjem metana) i preradba sinteznog plina u metanol (v. *Alkohol*, TE 1, str. 214). U 1930. godini počela je proizvodnja amonijaka sintezom od dušika dobivena iz zraka i vodika dobivena reformiranjem metana iz prirodnog plina (v. *Dušik*, TE 3, str. 495).

Možda je najvažnije učinjeno u razvoju proizvodnje petrokemikalija kad je razrađen petrokemijski proces proizvodnje čistog etilena (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 201), koji je najvažnija petrokemikalija. To je bila osnova za razvoj proizvodnje mnoštva drugih petrokemikalija. Tako je već 1933. godine prvi put proizveden polietilen niske gustoće (*visokotlačni polietilen*), 1936. počela je petrokemijska proizvodnja glicerola (propantriola) i sintetskog kaučuka, a 1937. tetraetilolova, acetaldehida i anhidrida octene kiseline.

U 1938. godini počela je petrokemijska proizvodnja komponenata za dobivanje Nylona (od adipinske kiseline i heksametilendiamina), a u razdoblju 1935—1940. petrokemijska proizvodnja drugih monomera i intermedijera za dobivanje drugih polimernih materijala (etilbenzena, stirena, vinilklorida, uree).

Ipak, usprkos takvu proširenju asortimana petrokemikalija, na kraju tog razdoblja petrokemijskom se proizvodnjom bavilo samo malo proizvođača (5) u SAD. Njen je razvoj bio naglo ubrzan tek za vrijeme drugoga svjetskog rata. Tad se osobito brzo razvila petrokemijska proizvodnja sintetskog kaučuka (zbog izolacije SAD od sirovinske baze za proizvodnju prirodnog kaučuka) i aromatskih ugljikovodika.

I poslije rata, sve do pedesetih godina proizvodnja petrokemikalija bila je koncentrirana u SAD. Već na početku tog razdoblja (1945) počela se tamo razvijati proizvodnja niza petrokemikalija direktnom oksidacijom prirodnog plina. U 1946. godini počela je petrokemijska proizvodnja tzv. *hladnog kaučuka* (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 748), a 1948. godine petrokemijska proizvodnja aldehida i alkohola još i hidroformilacijom (okso-sintezom) te petrokemijska proizvodnja epoksidnih smola i poliakrilnih vlakana.

Pedesetih godina počela se razvijati petrokemijska proizvodnja polietilena visoke gustoće (niskotlačnog polietilena), polipropilena, poliesterskih vlakana, akrilonitrila (istodobnom dehidrogenacijom smjese propilena i amonijaka; v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 203) i fenola (noinhidroksibenzena) kumenskim postupkom (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 211; v. *Fenoli*, TE 5, str. 390). Tih godina započinje proizvodnja petrokemikalija i u drugim zemljama. Najprije se ta proizvodnja širila u industrijski razvijene zemlje Evrope, Kanadu, Japan, a zatim u neke zemlje Južne Amerike i u istočnoevropske zemlje.

Šezdesetih godina najviše se razvijala proizvodnja novih vrsta stereoregularnih sintetskih kaučuka (polibutadienskog i polizoprenskog) i novi postupak za proizvodnju vinilklorida (oksidokloriranjem etilena).

U drugoj polovici sedamdesetih godina razvoj proizvodnje petrokemikalija karakteriziran je njenim širenjem u zemlje u razvoju, osobito one bogate izvorima nafte. Pri tom se skoro uvijek najprije razvijala petrokemijska proizvodnja amonijaka i njegovih derivata, a tek nakon toga proizvodnja organskih petrokemikalija.

Osamdesetih godina počinje dobivanje tzv. linearnog polietilena niske gustoće.

U posljednje vrijeme proizvodnja petrokemikalija toliko se proširila da se u običnom govoru riječ petrokemikalije upotrebljava za čitavu suvremenu proizvodnju organske kemijske industrije zajedno s proizvodnjom amonijaka i umjetnih dušičnih gnojiva.

Dinamika proizvodnje organskih petrokemikalija u svijetu dobro se može prikazati razvojem proizvodnje već spomenutog njihova najvažnijeg predstavnika, etilena (tabl. 2).

Razvoj proizvodnje organskih petrokemikalija u razdoblju od 1975. godine bio je uvjetovan nizom činilaca.

Svakako da su obilje i relativno niska i stabilna cijena nafte i prirodnog plina uvjetovali brz razvoj proizvodnje petrokemikalija. Cijena nafte na svjetskom tržištu, naime, nije se praktički mijenjala u razdoblju 1951—1973. godine.

Na takav razvoj proizvodnje petrokemikalija utjecao je razvitak rafinerijske tehnike, osobito zbog brzog porasta potražnje motornog i avionskog benzina. Tada je poboljšana djelotvornost operacija razdvajanja (osobito frakcioniranja) pojedinih sastojaka nafte i njenih prerađevina (osobito sastojaka s niskim vrelištem) i unapređeni su sekundarni procesi preradbe nafte (osobito termičkog i katalitičkog reformiranja, te krekiranja;

Tablica 1
UDIO PETROKEMIKALIJA U UKUPNOJ PROIZVODNJI
KEMIKALIJA U SAD

Godina	Ukupna proizvodnja kemikalija 10 ⁶ t	Proizvodnja petrokemikalija 10 ⁶ t	Maseni udio petrokemikalija	
			u ukupnoj proizvodnji kemikalija %	u proizvodnji organskih kemikalija %
1950.	43	8	19	50
1955.	60	14	24	74
1960.	85	27	32	88
1966.	141	48	34	96
1975.	200	90	45	97

v. Nafta, TE 9, str. 190). Naime, preradbom nafte tim procesima dobivaju se velike količine sporednih proizvoda, koji sadrže osnovne petrokemikalije, u prvom redu olefine i arome. Osim toga, takvi su rafinerijski procesi bili osnova za razvoj petrokemijskih procesa, kojima je svrha da se dobije što više petrokemikalija, dok su ugljikovodična goriva bila sporedni proizvodi.

Tablica 2
RAZVOJ SVJETSKE
PROIZVODNJE ETILENA

Godina	Proizvodnja 10 ³ t
1950.	765
1960.	3 500
1965.	8 000
1970.	18 700
1971.	21 000
1972.	24 300
1973.	27 200
1974.	29 000
1975.	25 000
1976.	29 100
1977.	31 300
1978.	33 000

Takav razvoj uvjetovala je velika potražnja proizvoda kemijske industrije zbog brzog porasta stanovništva i životnog standarda, te zbog teškoća ili nemogućnosti da se ona dovoljno pouzdano i jeftino zadovolji dobivanjem tih proizvoda od drugih sirovina (npr. ugljena, biomase).

Razvoj proizvodnje petrokemikalija u razdoblju do 1975. godine uvjetovao je i brzo širenje potrošnje tih proizvoda u novim područjima primjene. U prvom redu to su kemikalije za motorizaciju (sredstva protiv smrzavanja rashladnih medija u motorima, sredstva za povećanje oktanskog broja motornih benzina, sredstva za hidrauličke kočnice, aditivi za maziva), sintetski kaučuk, kruti polimerni materijali i umjetne smole, umjetna vlakna, zaštitni premazi, kemikalije za poljoprivredu (umjetna gnojiva, sredstva za zaštitu bilja), detergentsi.

Osim toga na razvoj proizvodnje petrokemikalija u tom razdoblju utjecalo je unapređenje procesne tehnike.

Svi su spomenuti činioci djelovali vrlo povoljno, pa se u razdoblju do 1975. godine proizvodnja organskih petrokemikalija vrlo brzo razvijala. Međutim, pri kraju toga razdoblja pojavile su se nepovoljne promjene. Najnepovoljnije je djelovala opća privredna recesija i nagli porast cijena nafte. Tako se već 1975. godine proizvodnja etilena smanjila za 14% prema proizvodnji u 1974. godini.

Ipak, iako sporije, i poslije 1975. godine proizvodnja petrokemikalija raste. Tako je već 1976. godine proizvodnja etilena ponovno dosegla razinu iz 1974. godine. Međutim, to povećanje proizvodnje etilena nije posljedica poboljšanja opskrbe naftom, već brza promjena namjene nafte. Udio utrošene nafte za proizvodnju petrokemikalija raste, naime, stalno i dosta brzo. Tako se 1956. godine za proizvodnju petrokemikalija trošilo samo ~2%, a u 1975/1976. već 6-7% od ukupne potrošnje nafte. Prema nekim projekcijama, do kraja osamdesetih godina udio proizvodnje petrokemikalija u potrošnji nafte trebao bi doseći ~15%.

Osnovne petrokemikalije. Među osnovne petrokemikalije ubrajaju se oni čisti i definirani kemijski spojevi ili elementi koji se izravno dobivaju od prirodnog plina, nafte ili naftnih derivata. One najčešće nisu finalni proizvodi nego služe kao ishodišni materijal za proizvodnju cijelog niza intermedijarnih i finalnih proizvoda kemijske industrije. Osnovne petrokemikalije dalje se prerađuju procesima i operacijama kemijske tehnologije.

Osnovne petrokemikalije mogu se svrstati u anorganske i organske.

Osnovne su anorganske petrokemikalije: čađa (v. Čađa, TE 3, str. 3), sumpor i vodik. Uobičajeno je, međutim, da se među anorganske petrokemikalije ubrajaju samo čađa i amonijak (v. Dušik, TE 3, str. 492) koji je osnovni materijal za proizvodnju umjetnih gnojiva.

U osnovne se organske kemikalije ubrajaju: monoolefini, diolefini, acetilen (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194), aromati (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418) i sintezni plin. Od tih petrokemikalija dobivaju se praktički svi proizvodi suvremene organske kemijske industrije. Od monoolefina treba posebno istaći etilen, propilen i butene, od diolefina butadien i izopren, a od aromata benzen, toluen i ksilene.

Etilen je najvažniji među osnovnim organskim kemikalijama, a među derivatima etilena istaknuto mjesto zauzimaju: polietileni (niske i visoke gustoće, linearni niske gustoće), vinil-klorid (preko etilendiklorida) i poli(vinil-klorid), etilenoksid (epoksietan) i glikoli, stiren, etanol i acetaldehid.

Propilen je osnova za proizvodnju polipropilena, acetona (preko izopropanola ili kumena), akrilonitrila, propilenoksida (epoksipropan) i glikola, nonena (trimer propilena) i dodecena (tetramer propilena), te glicerola i epoksidnih smola (preko epiklorhidrina).

Buteni uglavnom služe za proizvodnju otapala (butanola i njihovih estera, metiletilketona), komponenta za omekšivače (izooktanol, 2-etilheksanol) i različitih polimera i kopolimera (neposredno ili preko butadiena), koji spadaju u sintetske kaučuke i krute polimerne materijale.

Butadien i *izopren* prerađuju se uglavnom u polimere i kopolimere koji se svrstavaju među sintetske kaučuke. Osim toga dio butadiena služi za proizvodnju intermedijara za poliamide (heksametilendiamin i adipinska kiselina).

Acetilen bio je tokom razvoja organske kemijske industrije najvažnija osnovna kemikalija, posebno za proizvodnju vinilnih monomera, te acetaldehida i njegovih derivata. Njega je, međutim, zbog veće ekonomičnosti zamijenio etilen u proizvodnji niza derivata.

Benzen služi za proizvodnju stirena, fenola (monohidroksibenzena), cikloheksana, dodecilbenzena i maleinske kiseline.

Toluen je sirovina za proizvodnju benzena (dealkilacijom), toluenizocijanata i trinitrotoluena.

Ksileni služe za dobivanje anhidrida ftalne i tereftalne kiseline, koje su intermedijari za proizvodnju umjetnih smola i sintetskih vlakana.

Sintezni plin prerađuje se u metanol i formaldehid, a služi i kao komponenta za oksosintezu. Važan je derivat i octena kiselina.

Od osnovnih se petrokemikalija proizvodi mnoštvo intermedijarnih i finalnih petrokemijskih proizvoda, npr. umjetna gnojiva (v. *Gnojiva, umjetna*, TE 6, str. 134), kruti polimerni materijali i umjetne smole, sintetski kaučuk (v. *Kaučik i guma*, TE 6, str. 746), sintetska vlakna, otapala (v. *Otapala*), plastifikatori, kemikalije za motorizaciju, sredstva za premazivanje, za pranje i čišćenje (v. *Detergentsi*, TE 3, str. 248), za zaštitu bilja, pomoćna sredstva za tekstilnu industriju, kožarstvo, farmaciju i kozmetiku. Uobičajeno je da se od tih proizvoda u osnovne petrokemikalije ubrajaju samo neki intermedijari (tzv. bazne kemikalije) i polimeri (poliolefini, poli(vinil-klorid), polistiren, sintetski kaučuci, sintetska vlakna).

Osim manjih količina aromatskih spojeva, obično se osnovne petrokemikalije ne nalaze u prirodnom plinu i nafti, nego se od njih dobivaju primarnim petrokemijskim procesima.

PETROKEMIJSKE SIROVINE

Sirovine s kojima zapravo počinje petrokemijska proizvodnja čine tri osnovne skupine: prirodni plinovi, rafinerijski plinovi i kapljevit naftni ugljikovodici.

Prirodni plin bio je prva petrokemijska sirovina (proizvodnja čađe, 1872). Poslije se upotrebljava za proizvodnju sinteznog plina, odnosno vodika, kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i kiselina (neposrednom oksidacijom), te cijanovodika i acetilena. Za te sinteze u prvom redu služi metan, dok se teže frakcije prirodnog plina (etan, propan, butani) upotrebljavaju za proizvodnju monoolefina i diolefina.

Rafinerijski plinovi važne su petrokemijske sirovine u prvom redu zbog toga što su bogati olefinima i vodikom. Među tim plinovima najvažniji su oni koji se dobivaju kao sporedni pro-

izvodi sekundarnih procesa preradbe nafte (osobito krekiranja, koksiranja, reformiranja).

Kapljeviti derivati nafte. Kapljevite ugljikovodične sirovine koje se dobivaju od nafte, a služe za petrokemijsku proizvodnju, u prvom su redu frakcije dobivene primarnom preradbom (sve od lakog benzina do plinskog i loživog ulja). Ako se isključi sumpor, od tih se sirovina različitim procesima mogu proizvesti sve osnovne petrokemikalije. Petrokemijski sumpor, pak, dobiva se preradbom sumporovodika iz prirodnih plinova, ponekad i iz drugih spojeva sumpora dobivenih od prirodnih plinova ili od nafte.

Da bi proizvođači petrokemikalija bili nezavisni od prerađivača nafte, pokušalo se da se za proizvodnju osnovnih petrokemijskih sirovina upotrijebe neke vrste neprerađene nafte. Međutim, zbog tehnoloških teškoća, pogotovo zbog nemogućnosti optimiranja za to potrebnih procesa, njihova praktična primjena nije ostvarena.

Izbor sirovina za proizvodnju petrokemikalija zavisi od niza činilaca. Najvažniji su među njima mogućnost opskrbe tim sirovinama i njihova cijena.

Tako je npr. 1980. godine u SAD ~60% proizvodnje etilena ostvareno od etana, propana i butana iz prirodnih plinova, a ostatak pretežno od plinskih ulja. Međutim, iste je godine u Zapadnoj Evropi 88% proizvedenog etilena dobiveno od primarnog benzina, a ostatak od plinskog ulja i težih frakcija prirodnog plina (propan, butan).

Te razlike u strukturi polaznih sirovina uvjetovane su velikom proizvodnjom prirodnih plinova u SAD i neskladom strukture proizvodnje i potrošnje derivata nafte u Evropi. Naime, u SAD vrlo je velik udio motornog benzina u potrošnji derivata nafte, a u Evropi je velik udio težih frakcija nafte u potrošnji, pa se njenom preradbom dobiva više benzina od potražnje.

PRIMARNI PETROKEMIJSKI PROCESI

Primarni petrokemijski procesi obuhvaćaju termičke i katalitičke procese kojima se pretvaraju slabo reaktivni ili neaktivni ugljikovodici nafte u kemijski reaktivne osnovne petrokemikalije. Osim toga, oni obuhvaćaju i operacije potrebne za odvajanje tih proizvoda od sirovina koje nisu reagirale i od sporednih proizvoda. Dakako da je osnovna težnja u razvoju tih procesa postizanje što većeg stupnja konverzije i što veće čistoće proizvoda.

Primarni procesi proizvodnje petrokemikalija mogu se svrstati u procese krekiranja (pirolize), katalitičke dehidrogenacije, katalitičkog reformiranja i proizvodnje sinteznog plina, odnosno vodika.

Osnovne reakcije u primarnim petrokemijskim procesima obuhvaćaju razgradnju i pregradnju ugljikovodika iz prirodnog plina i nafte. U tim reakcijama prva je faza kidanje kovalentnih veza ugljikovodika. To može biti simetrično (homolitičko), pri čemu nastaju slobodni radikali, ili nesimetrično (heterolitičko), pri čemu nastaju karbokationi. Homolitičko kidanje kovalentnih veza ugljikovodika karakteristično je za krekiranje, tj. za termičku pirolizu, a heterolitičko za dehidrogenaciju i reformiranje, tj. za katalitičke procese proizvodnje primarnih petrokemikalija.

Krekiranje u petrokemijskoj proizvodnji obuhvaća pirolitičke procese dobivanja nezasićenih ugljikovodika, osobito olefina, te nešto diolefina i aromatskih spojeva, a u nekim uvjetima i acetilena. Postoji mnogo tipova postrojenja za provođenje tih procesa, ali svima su njima zajedničke sljedeće karakteristike: naglo zagrijavanje sirovine privođenjem topline sirovini u kratkom vremenu, kratko trajanje reakcije, njeno vođenje pod niskim parcijalnim tlakom ugljikovodika i naglo hlađenje reakcijske smjese (tzv. zamrzavanje reakcije) da bi se reakcija zaustavila u stanju sustava u kojem je postignut optimalni ekonomski učinak pretvorbe.

Procesi krekiranja u proizvodnji petrokemikalija mogu se svrstati u pet skupina: krekiranje u cijevnim pećima, kontaktno krekiranje s čvrstim nosiocima topline, homogeno krekiranje s plinovitim nosiocima topline, autotermička piroliza i specijalni procesi. U industriji je vrlo rašireno samo krekiranje u cijevnim pećima.

Krekiranje u cijevnim pećima. Cijevne peći osnovna su aparatura za takvo krekiranje. Bitna je odlika tih procesa indirektno ugrijavanje smjese ugljikovodične sirovine i vodene pare vođenjem kroz izvana grijane cijevi. Pri tom se potrebna toplina dobiva spaljivanjem plinovitog goriva. Proces u cijevnoj peći vodi se tako da se u njoj postigne temperatura smjese potrebna za reakciju, a odmah nakon toga smjesa se naglo ohladi, pa vodi u sustav za razdvajanje i čišćenje proizvoda.

Sirovine koje se prerađuju tim procesima vrlo su raznovrsne, od etana do plinskog ulja i težih ostataka destilacije nafte. Što su one manje molekularne mase, to su stabilnije, pa su za njihovo krekiranje potrebne više temperature.

Kako je već navedeno, etilen i propilen glavni su proizvodi procesa krekiranja u proizvodnji petrokemikalija, a sporedni (ali još uvijek vrlo važni) jesu tzv. suhi plin, butadienom bogata butansko-butenska frakcija, te pirolitički benzin, bogat aromatskim ugljikovodicima, i teški ostaci.

Dakako da prinosi pojedinih proizvoda u tim procesima zavise od vrste sirovine (tabl. 3) i od uvjeta vođenja procesa (tabl. 4). Osim toga, ti su prinosi zavisi i od vrelišta i kemijskog sastava sirovine, osobito od udjela parafina, naftena

Tablica 3
PROSJEČNI PRINOSI PROIZVODA PIROLIZE U CIJEVNIM PEĆIMA PREMA SIROVINI

Sirovina	Maseni udjeli pojedinih proizvoda pirolize						
	Etilen %	Propilen %	Butani i buteni %	Butadien %	Pirolitički benzin %	Teški ostaci %	Suhi plin %
Etan	77	1	1	1	—	—	20
Propan	40	18	2	1	1	—	38
Butan	36	20	5	3	5	—	31
Primarni benzin	23	13	15	4	18	1	26
Plinsko ulje	18	14	6	4	18	22	18

Tablica 4
PROSJEČNI PRINOSI PIROLIZE TEKUĆIH NAFTNIH UGLJIKOVODIKA U CIJEVNIM PEĆIMA PREMA UVJETIMA RADA

Sirovina	Radni uvjeti	Maseni udjeli pojedinih proizvoda pirolize							
		Etilen %	Propilen %	Butani i buteni %	Butadien %	Pirolitički benzin %	Aromatski ugljikovodici (računano na pirolitički benzin) %	Teški ostaci %	Suhi plin %
Primarni benzin do 180 °C	blagi	26,0	17,5	7,2	3,8	25,9	(11,6)	4,0	15,6
	oštri	33,8	15,8	4,4	4,7	19,6	(13,4)	5,2	16,5
Lako plinsko ulje	blagi	23,2	13,8	6,8	4,2	19,8	(12,4)	20,6	11,6
	oštri	25,1	12,4	5,6	4,8	18,1	(11,9)	21,7	12,3

(alicykličkih ugljikovodika) i aromatskih ugljikovodika. Krekiranjem sirovina bogatih parafinima dobiva se više olefina, a preradbom sirovina bogatih naftenima i aromatskim ugljikovodicima više pirolitičkog benzina.

Butadien i aromatski ugljikovodici najčešće se izdvajaju iz frakcija proizvoda pirolize i čiste se u posebnim postrojenjima. Ti sporedni proizvodi krekiranja u proizvodnji petrokemikalija imaju veliko značenje za ukupnu proizvodnju spojeva koji se dobivaju od njih. Tako je 1972. godine iz pirolitičke butansko-butenske frakcije u Zapadnoj Evropi dobiveno 93%, a u SAD 26% od ukupno proizvedenog butadiena; 1975. godine ekstrakcijom je pirolitičkog benzina u Zapadnoj Evropi dobiveno 40%, a u Japanu 81% od ukupno proizvedenog benzina.

Kontaktina piroliza sa čvrstim nosiocima topline u proizvodnji petrokemikalija provodi se ili regenerativnim pećima (npr. prema sustavu Wulf) ili sustavima u kojima su nosioci topline čestice koje se giblju u zatvorenom krugu od grijala do reaktora i natrag (npr. prema postupcima Phillips Petroleum, Hoechst, Lurgi, BASF, Lavrovski-Brodski, Azumi-Aliev).

Ti procesi imaju neke prednosti. Jedna je od prednosti mogućnost vođenja procesa na višim temperaturama, jer nemaju ograničenja što se tiče otpornosti materijala cijevi. Druga je što omogućuju krekiranje svih vrsta sirovina, od metana do sirove nafte, pa se (na višim temperaturama) dobivaju proizvodi sastava različitog od sastava proizvoda krekiranjem u cijevnim pećima. Tako se, npr., već prema uvjetima vođenja procesa, uz etilen mogu dobiti i veće količine acetilena, vodika, ugljik(II)-oksida, ugljik(IV)-oksida, petrolkoks.

Ipak te prednosti teško mogu kompenzirati njihove nedostatke: razmjerno velika potrebna investicijska ulaganja, veliku eroziju nosilaca topline, potrebu sprežavanja s vrlo kompliciranim sustavima za razdvajanje proizvoda reakcije, teškoće u održavanju optimalnih uvjeta rada.

Homogena piroliza s plinovitim nosiocima topline ponegdje se upotrebljava za istodobnu proizvodnju etilena i acetilena, ili etilena i drugih olefina, uglavnom od propana. Zasniva se na miješanju sirovine s vrućim plinovima izgaranja (npr. u postupku Eastman-Kodak), ili s parom dobivenom spaljivanjem vodika (npr. u postupku Hoechst), ili, za dobivanje produkta samo od olefina, s pregrijanom parom (npr. u postupcima Kellogg i Kureka). Najveći je nedostatak koji ograničuje primjenu tih postupaka teškoća pri razdvajanju proizvoda pirolize.

Autotermijska piroliza zasniva se na dobivanju topline potrebne za proces spaljivanjem dijela sirovine u zasebnom gorioniku smještenom u reakcijskoj zoni. Zapravo je to neka vrsta parcijalne oksidacije sirovine. Kao sirovina uglavnom služi metan. Najpoznatiji su iz te skupine postupci BASF, SBA (Société Belge d'Azote), Montecatini, Hoechst-HTP, Grinenko, Tsutsumi.

Specijalni procesi krekiranja obuhvaćaju krekiranje električnim lukom i niz procesa u eksperimentalnoj fazi razvoja, kao što su piroliza u plazmi, krekiranje tehnikom udarnih valova, radioliza.

Krekiranje električnim lukom (postupkom Hüls) stari je postupak. Od 1940. godine upotrebljavao se za dobivanje acetilena, najčešće od metana, u područjima gdje je bilo jeftine električne energije, jer je potrošnja električne energije vrlo velika (u optimalnim uvjetima 2,5 kWh/m³ uz normalni tlak i temperaturu sirovine, odnosno 10 kWh/kg acetilena).

Zbog toga i zbog naknadne mogućnosti supstitucije acetilena etilenom, odnosno propilenom, kao osnovnim sirovinama za važne sinteze, taj je proces postao nekonkurentan, pa on danas nema praktičnog značenja.

Katalitička dehidrogenacija služi za proizvodnju nezasićenih od zasićenih ugljikovodika tako da se pri tom ne mijenja broj ugljikovih atoma u molekula. Zbog toga se ona osobito upotrebljava za proizvodnju butadiena i izoprena od sirovina bogatih parafinima sa četiri, odnosno sa pet ugljikovih atoma u molekuli.

Dobivanje butadiena (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 199) zasnivalo se prije na dvostepenoj katalitičkoj dehidrogenaciji: *n*-butan, koji je služio kao sirovina, najprije se konvertirao u *n*-buten, a onda taj u butadien. Danas se butadien proizvodi od *n*-butana jednostepenom dehidrogenacijom, postupkom tvrtke

Houdry, tzv. Catadien, koji se upotrebljava i za dobivanje drugih monoolefina i diolefini od pripadnih parafina i njihovih smjesa. Jednostepena dehidrogenacija provodi se u adijabatskim reaktorima s fiksnim slojem katalizatora od krom(III)-oksida na aktivnom aluminij(III)-oksidu.

Reakcija konverzije u tom procesu vrlo je endotermna. Njome nastaje i mnogo koksa. On se izlučuje na katalizatoru koji se zbog toga dosta brzo inaktivira. To, dakako, zahtijeva regeneraciju, pa se proces mora voditi naizmjenično u najmanje dva reaktora. Dok se u jednom od njih provodi konverzija, drugi se regenerira spaljivanjem koksa upuhivanjem zraka. Tim se spaljivanjem proizvodi dovoljno topline za vođenje konverzije. Neposredno nakon toga regenerirani reaktor ponovno se uključuje u ciklus konverzije, a onaj koji je prije toga služio za konverziju u ciklus regeneracije.

Dobivanje izoprena (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 202) danas se uglavnom zasniva na dvostepenoj katalitičkoj dehidrogenaciji izopentana. Prva je faza te dehidrogenacije konverzija izopentana u izopenten na katalizatoru koji služi za opisanu proizvodnju butadiena, a druga je konverzija izopentena u izopren na katalizatoru od fosfata kalcija i nikla. Ipak, i izopren se može proizvoditi postupkom Catadien.

Katalitičko reformiranje služi za aromatizaciju parafina i naftena (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 202), što je slično reformiranju u proizvodnji motornog benzina (v. *Nafta*, TE 9, str. 190). Zbog toga su i procesi katalitičkog reformiranja u proizvodnji petrokemikalija u načelu jednaki procesima reformiranja niskooktanskih u visooktanske motorne benzine. Razlikuju se uglavnom samo time što su rafinerijski procesi reformiranja usmjereni postizanju što veće proizvodnje benzina, dok se u procesima petrokemijskog reformiranja nastoji postići što veća proizvodnja aromatskih ugljikovodika.

U petrokemijskom katalitičkom reformiranju važne su reakcije: dehidrogenacija cikloheksana i alkilcikloheksana u benzene i alkilbenzene, dehidrogenacija alkilciklopentana popraćena izomerizacijom u benzen i njegove homologe, te dehidrogenacija i ciklizacija parafina u aromatske ugljikovodike. Vodik je najvažniji sporedni proizvod tih reakcija. Osim toga, te su reakcije popraćene i izomerizacijom *n*-parafina, hidrokrekiranjem parafina i naftena, te međusobnim reakcijama aromatskih spojeva koji nastaju u tim reakcijama.

I katalizatori za procese katalitičkog reformiranja u proizvodnji petrokemikalija slični su katalizatorima za rafinerijsko reformiranje (uglavnom platina i različite kombinacije metala). Zbog njihove velike osjetljivosti prema katalitičkim otrovima kojih može biti u sirovinama, kao što su spojevi sumpora i dušika, za te je procese potrebno prethodno čišćenje sirovina, a zbog izlučivanja koksa i regeneracija.

Obično se sirovine za petrokemijsko reformiranje čiste hidrogenacijom. Za regeneraciju katalizatora postoje različiti postupci. Kao i u rafinerijskom reformiranju, oni se grupiraju u poluregenerativne, cikličke i kontinuirane procese.

Poluregenerativni procesi reformiranja karakterizirani su istodobnom regeneracijom katalizatora (spaljivanjem koksa na njima) u svim reaktorima nakon duže proizvodnje (3...24 mjeseca, pa i dulje, već prema vrsti katalizatora). Poznati su pod različitim komercijalnim nazivima, npr. Platforming (platinski a poslije bimetalni katalizatori), Houdryforming (katalizatori od platine na nosiocu od aluminij-oksida), Sinclair-Baker-Kellogg (također platinski katalizator), Reniforming (platinsko-renijski katalizator), ESSO, IFP.

Ciklički procesi reformiranja karakterizirani su već opisanim naizmjeničnim fazama proizvodnje i regeneracije katalizatora, a provode se u reaktorima nazvanim, prema američkoj terminologiji, *swing-reaktorima*. Toj skupini procesa reformiranja pripadaju tzv. Ultraforming i jedna varijanta Power-forminga.

Kontinuirani procesi reformiranja su najnoviji. U njima katalizator stalno cirkulira u zatvorenom krugu od reaktora do sustava za regeneraciju i natrag. Najdjelotvornije se to ostvaruje primjenom principa fluidizacije. Poznati su kontinuirani procesi reformiranja, npr. CCR-Platforming i jedna od varijanta procesa IFP.

Dobivanje sinteznog plina zasniva se na već navedenoj konverziji ugljikovodika parom (reformiranju) ili na parcijalnoj oksidaciji ugljikovodika (v. *Plinski generatori*). Postupci reformiranja prikladniji su za preradbu metana. Drugi su prikladni za dobivanje sinteznog plina, odnosno vodika od svih vrsta ugljikovodičnih sirovina.

Koncentracija i čišćenje proizvoda procesa primarne proizvodnje petrokemikalija zasniva se na destilaciji (v. *Destilacija*, TE 3, str. 232), adsorpciji (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1), apsorpciji (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324), ekstrakciji (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537), kristalizaciji (v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 355) ili na nekoj kombinaciji tih operacija. Izbor procesa za razdvajanje zavisi od sastava proizvoda i od zahtjeva s obzirom na čistoću osnovnih petrokemikalija koje treba izdvojiti.

PERSPEKTIVA POTROŠNJE I PROIZVODNJE PETROKEMIKALIJA

Potrošnja petrokemikalija sigurno će se povećavati u dohodnoj budućnosti. Petrokemikalije, njihovi derivati i finalni proizvodi (kruti polimerni materijali, sintetski kaučuk, sintetska vlakna, umjetna gnojiva, kemikalije potrebne za motorizaciju, deterdenti, premazi itd.) potrebni su za osiguranje suvremenog načina življenja.

Sa sigurnošću se može računati da će se takvi proizvodi još dugo proizvoditi od olefinā, acetilena, aromatskih ugljikovodika i sinteznog plina koji se danas nazivaju petrokemikalijama. Pitanje je, međutim, dokle će se osnovne sirovine dobiti od nafte i prirodnog plina, pa i dokle će biti opravdan taj naziv. Rezerve za nafte i prirodnog plina, naime, ograničene, a njihova su nalazišta nejednoliko teritorijalno raspodijeljena. Zbog toga, a što je još potencirano velikim poskupljenjem nafte u drugoj polovici prošlog desetljeća, intenzivirana su istraživanja kojima je svrha mogućnost upotrebe drugih sirovina koje bi trebale zamijeniti naftu i prirodni plin u proizvodnji organskih kemikalija. Kao alternativni sirovinski izvori danas se razmatraju ugljen i biomasa.

Ugljen. Svjetske rezerve ugljena mnogo su veće od rezerva nafte i prirodnog plina, a osim toga one su teritorijalno rasprostranjenije. Za upotrebu ugljena kao osnovne sirovine dolaze u obzir tri skupine procesa: likvefakcija ugljena, rasplinjivanje ugljena i preradba ugljena u luku plazme.

Likvefakcija ugljena (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386) istražuje se još od 1913. godine, a do 1926. godine razvijena su dva osnovna procesa: ekstrakcija i hidrogenacija. *Ekstrakcija* je zapravo hidrogenacijska disocijacija pomoću otapala koje sadrži vodik, a daje smjesu ugljikovodika. *Hidrogenacija* (postupak Bergius) jest hidrokrekiranje ugljena u prisutnosti nekih katalizatora. Tim se postupkom dobivaju smjese ugljikovodika različita sastava, već prema radnim uvjetima. Za vrijeme drugoga svjetskog rata izgrađeno je u Njemačkoj 12 takvih postrojenja ukupna proizvodnog kapaciteta od $4 \cdot 10^6$ t motornih goriva godišnje. Proizvodnja je, međutim, nakon rata obustavljena jer su troškovi proizvodnje bili previsoki u usporedbi s troškovima proizvodnje motornih goriva preradbom nafte. Nakon poskupljenja nafte postupak se ponovno intenzivno proučava radi povećanja njegove ekonomičnosti. Već su 1981. godine podignuta dva veća eksperimentalna postrojenja. Međutim, očekivana izgradnja prvih većih komercijalnih postrojenja u posljednje je vrijeme ponovo odložena.

Smjese ugljikovodika koje se dobivaju likvefakcijom ugljena mogu se prerađivati u osnovne kemikalije koje se danas upotrebljavaju u procesima za proizvodnju petrokemikalija.

Rasplinjivanje ugljena konverzija je ugljena u sintezni plin, koji je smjesa ugljik(II)-oksida i vodika (v. *Plinski generatori*). To je postupak koji se već dugo primjenjuje. U posljednje vrijeme poboljšana je tehnika rasplinjivanja primjenom postupka oksidacije pomoću kisika i vodene pare na temperaturama i višim od 700 °C. To je tzv. druga generacija rasplinjivača (postupci British-Lurgi i U-Gas, visokotemperaturni Winklerov postupak, postupci Saarburg-Otto, Shell-Koppers, Texaco i dr.), od kojih se očekuje proizvodnja sinteznog plina bez metana i

drugih primjesa, da bi bio što prikladniji kao sirovina za dalju kemijsku preradbu.

Danas se sinteze od sinteznog plina do osnovnih kemikalija razvijaju u tri osnovna smjera: a) sinteza smjesa ugljikovodika sličnih nafti, odnosno prirodnom plinu (Fischer-Tropschova sinteza), od kojih bi se procesima koji se danas nazivaju osnovnim petrokemijskim procesima dobivale osnovne kemikalije; b) neposredna sinteza olefina (etilena i propilena) primjenom posebnih zeolitnih katalizatora (npr. proces Mobil s katalizatorom ZSM-5); c) sinteza metanola i njegova konverzija u olefine pomoću molibdenskih katalizatora (npr. proces Dow Chemical).

Postupak s *plazmenim lukom* (postupak Avco Corporation) još je u začetku. Njime bi se dobivao acetilen neposredno od ugljena. U reaktoru snage 1 MW dobiva se 900 t acetilena godišnje. S razvojem tog postupka mogla bi ponovno oživjeti acetilenska kemija koju je bila potisnula (od 1960. godine) proizvodnja petrokemikalija na osnovi etilena i propilena.

Biomasa kao potencijalna zamjena nafte obuhvaća biljne ugljikohidratne sirovine. Obnovljivost biomase njezina je velika prednost. Ona može, prema današnjim spoznajama, poslužiti kao sirovina za proizvodnju organskih kemikalija primjenom fermentacijskih postupaka. Od tih je postupaka najvažniji fermentacijsko dobivanje etanola. Etanol se može konvertirati u etilen dehidracijom (v. *Dehidracija*, TE 3, str. 196), a zatim dalje prerađivati kako je već opisano. U toku su istraživanja kojima se nastoji poboljšati djelotvornost fermentacijskih procesa s obzirom na povećanje prinosa i s obzirom na potrošnju energije.

Izgledi za zamjenu nafte i prirodnog plina. Kad će i u kojem opsegu alternativne sirovine zamijeniti naftu i prirodni plin u proizvodnji organskih kemikalija i amonijaka teško je procijeniti. Neki predviđaju da će nafta i prirodni plin kao gorivo biti najprije zamijenjeni drugim sirovinama, te da će se tek poslije ta zamjena ostvariti na području proizvodnje kemikalija, jer ta proizvodnja predstavlja viši stupanj preradbe i veću vrijednost od proizvodnje goriva i jer se samo manji dio nafte i prirodnog plina troši za proizvodnju kemikalija. Drugi predviđaju da će se ta zamjena dogoditi istodobno. Ipak, radikalni preokret ne očekuje se prije kraja našeg stoljeća.

Prijelaz na drugu sirovinsku bazu značit će, međutim, prestanak proizvodnje petrokemikalija, iako će se i tada intermedijarni i finalni proizvodi koji se danas nazivaju petrokemikalijama dobivati istim ili sličnim procesima kao i sada. Promjena sirovina, međutim, tražit će promjene procesa za dobivanje osnovnih kemikalija.

Proizvodnja petrokemikalija može se zbog toga smatrati prijelaznom etapom u razvoju procesne tehnike koja je započela u pedesetim godinama našeg stoljeća i koja još traje. U tom razdoblju ona dominira u organskoj kemijskoj industriji i ona je omogućila i još omogućuje golemu proizvodnju polimera i drugih organskih i anorganskih kemikalija, što je jedna od osnova suvremene civilizacije.

LIT.: Encyclopedia of Science and Technology, Vol. 10. McGraw-Hill, New York 1977. — Д. Н. Тменов, С. П. Гориславец, Интенсификация процессов пиролиза. Техника, Киев 1978. — В. З. Соколов, Г. Д. Харалампович, Производство и использование ароматических углеводородов. Химия, Москва 1980. — Д. Стеванчевић, Petrohemija. Tehnički fakultet, Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo, Novi Sad 1980.

A. Kostial-Štambuk

PETROLOGIJA, znanost o stijenama. Stijene su dijelovi litosfere ili Zemljine kamene kore, geološki samostalna tijela, stalnog mineralnog sastava i sklopa ili građe. Stijene imaju svoju genuzu i geološku evoluciju, dimenzije, oblik i položaj kao rezultat uvjeta postanka i geoloških procesa.

Petrologija je izvedena prema grč. *πέτρα* petra kamen i *λόγος* logos riječ, govor.

Poznavanje stijena seže u daleku prošlost, no početak razvoja petrologije kao znanosti povezan je s početkom većeg iskorištavanja mineralnih sirovina,