

Procesi proizvodnje etilena iz obnovljivih i obnovljivih izvora

Smajić, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:788216>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PROCESI PROIZVODNJE ETILENA IZ NEOBNOVLJIVIH I
OBNOVLJIVIH IZVORA

ZAVRŠNI RAD

DOMINIK SMAJIĆ

Matični broj: 1452

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

PROCESI PROIZVODNJE ETILENA IZ NEOBNOVLJIVIH I
OBNOVLJIVIH IZVORA

ZAVRŠNI RAD

DOMINIK SMAJIĆ

Matični broj: 1452

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

**PROCESSES OF ETHYLENE PRODUCTION FROM
NONRENEWABLE AND RENEWABLE RESOURCES**

BACHELOR THESIS

DOMINIK SMAJIĆ
Parent number: 1452

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prijeđiplomski studij Kemijska tehnologija: smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

PROCESI PROIZVODNJE ETILENA IZ NEOBNOVLJIVIH I OBNOVLJIVIH IZVORA Dominik Smajić (1452)

SAŽETAK: Etilen je jedan od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Zbog njegove velike primjene u industriji polimera, proizvodnja etilena raste iz godine u godinu. Najznačajniji način dobivanja etilena je parno krekiranje ugljikovodika. To je proces koji koristi sirovine iz fosilnih izvora. Sirovina se izlaže visokim temperaturama i vodenoj pari pri čemu dolazi do cijepanja ugljikovodičnih lanaca i nastajanja molekula ugljikovodika manjih molekulskih masa. Nakon procesa krekiranja slijedi složeni postupak odvajanja različitih ugljikovodika kako bi se dobili čisti proizvodi za upotrebu u drugim industrijama. Uz etilen, kao značajni proizvodi dobivaju se propilen i pirolitički benzin (bogat aromata). Parno krekiranje je usavršen proces te mu ostali procesi dobivanja etilen ne mogu parirati. Zbog povećane ekološke osviještenosti i smanjenja zaliha fosilnih goriva, počinju se razvijati nove metode dobivanja etilena koje imaju manju emisiju CO₂ i koriste sirovine iz obnovljivih izvora. Većina procesa je još u fazi razvoja, ali pokazuju obećavajuće rezultate. Proces koji se najviše istražuju za proizvodnju etilena su dobivanje iz metanola (metanol se dobiva iz otpadnog CO₂), oksidacijom metana, elektrolitičkom redukcijom CO₂ i dobivanje pomoću biljaka. Ovi procesi će biti neophodni u daljoj budućnosti, no za sada parno krekiranje ostaje primaran način proizvodnje etilena.

Ključne riječi: etilen, proizvodnja etilena, parno krekiranje

Rad sadrži: 22 stranice, 10 slika, 4 tablice i 22 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Branka Andričić - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić - član
3. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član, mentor

Datum obrane:

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemical Technology: orientation Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Menthor: Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor

PROCESSES OF ETHYLENE PRODUCTION FROM NONRENEABLE AND RENEWABLE RESOURCES

Dominik Smajić (1452)

Abstract: Ethylene is one of the most important products of chemical industry. Production of ethylene increases by year due to its extensive usage in polymer industry. The most important way of producing ethylene is steam cracking of hydrocarbons. It uses raw materials such as fossil fuels and exposes it to high temperatures and steam which leads to cracking of hydrocarbon chains and formation of hydrocarbons with lower molecular mass. The cracking process is followed by complex process of separation of all hydrocarbons in order to get clean products for subsequent usage in other industries. Beside ethylene, propylene and pyrolysis gasoline (rich with aromatics) are significant products from stean cracking. Steam cracking is a very developed process and other processes of ethylene production can't even come close to it. New ethylene production methods that have lowered emission of CO₂ and use renewable resources are being developed because of increased enviromental awareness and lower stock of fossil fuels. Most of processes are still in the phase of development but they show promising results. Some of the processes that are being developed include production from methanol (which is produced from waste CO₂), oxidative coupling of methane, electrochemical reduction of CO₂ and production through plants. These processes will be necessary in the further future but for now steam cracking remains the main way of ethylene production.

Keywords: ethylene, ethylene production, steam cracking

Thesis contains: 22 pages, 10 figures, 4 tables and 22 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Branka Andričić, Full professor, Ph.D.- chair person
2. Marija Čosić, Associate professor, Ph.D. - member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph.D. - supervisor

Defence date:

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u vremenu od lipnja do rujna 2023. godine

ZAHVALA

Hvala mojoj mentorici na usmjerenju i svojoj pomoći oko ovog rada.

Hvala svim profesorima na prenesenom znanju i vještinama.

Hvala mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i bez koje ništa od ovoga ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Opisati konvencionalne procese proizvodnje etilena iz fosilnih izvora (nafte i prirodnog plina).
2. Pretraživanjem literature pronaći podatke o novim, ekološki prihvatljivim procesima proizvodnje etilena.

SAŽETAK

Etilen je jedan od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Zbog njegove velike primjene u industriji polimera, proizvodnja etilena raste iz godine u godinu. Najznačajniji način dobivanja etilena je parno krekiranje ugljikovodika. To je proces koji koristi sirovine iz fosilnih izvora. Sirovina se izlaže visokim temperaturama i vodenoj pari pri čemu dolazi do cijepanja ugljikovodičnih lanaca i nastajanja molekula ugljikovodika manjih molekulskih masa. Nakon procesa krekiranja slijedi složeni postupak odvajanja različitih ugljikovodika kako bi se dobili čisti proizvodi za upotrebu u drugim industrijama. Uz etilen, kao značajni proizvodi dobivaju se propilen i pirolitički benzin (bogat aromatima). Parno krekiranje je usavršen proces te mu ostali procesi dobivanja etilen ne mogu parirati. Zbog povećane ekološke osviještenosti i smanjenja zaliha fosilnih goriva, počinju se razvijati nove metode dobivanja etilena koje imaju manju emisiju CO₂ i koriste sirovine iz obnovljivih izvora. Većina procesa je još u fazi razvoja, ali pokazuju obećavajuće rezultate. Proces koji se najviše istražuju za proizvodnju etilena su dobivanje iz metanola (metanol se dobiva iz otpadnog CO₂), oksidacijom metana, elektrolitičkom redukcijom CO₂ i dobivanje pomoću biljaka. Ovi procesi će biti neophodni u daljoj budućnosti, no za sada parno krekiranje ostaje primaran način proizvodnje etilena.

Ključne riječi: etilen, proizvodnja etilena, parno krekiranje

ABSTRACT

Ethylene is one of the most important products of chemical industry. Production of ethylene increases by year due to its extensive usage in polymer industry. The most important way of producing ethylene is steam cracking of hydrocarbons. It uses raw materials such as fossil fuels and exposes it to high temperatures and steam which leads to cracking of hydrocarbon chains and formation of hydrocarbons with lower molecular mass. The cracking process is followed by complex process of separation of all hydrocarbons in order to get clean products for subsequent usage in other industries. Beside ethylene, propylene and pyrolysis gasoline (rich with aromatics) are significant products from steam cracking. Steam cracking is a very developed process and other processes of ethylene production can't even come close to it. New ethylene production methods that have lowered emission of CO₂ and use renewable resources are being developed because of increased environmental awareness and lower stock of fossil fuels. Most of processes are still in the phase of development but they show promising results. Some of the processes that are being developed include production from methanol (which is produced from waste CO₂), oxidative coupling of methane, electrochemical reduction of CO₂ and production through plants. These processes will be necessary in the further future but for now steam cracking remains the main way of ethylene production.

Keywords: ethylene, ethylene production, steam cracking

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Organska kemijska industrija | 2 |
| 1.1.1. Povijesni razvoj | 2 |
| 1.2. Petrokemikalije | 3 |
| 1.3. Etilen | 5 |
| 1.3.1. Proizvodnja etilena | 5 |
| 1.3.2. Proizvodi etilena | 7 |
| 2. PARNO KREKIRANJE | 8 |
| 2.1. Sirovine | 9 |
| 2.2. Proces parnog kreiranja | 9 |
| 2.3. Procesi odvajanja produkata | 11 |
| 2.4. Energija i utjecaj na okoliš | 12 |
| 3. PROIZVODNJA ETILENA EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIM PROCESIMA | 14 |
| 3.1. Dobivanje etilena iz rafinerijskih plinova | 14 |
| 3.2. Oksidacija metana | 15 |
| 3.3. Dobivanje etilena iz metanola | 16 |
| 3.4. Dobivanje etilena elektrolitičkom redukcijom CO ₂ | 18 |
| 3.5. Dobivanje etilena dehidracijom etanola | 19 |
| 3.6. Dobivanje bioetilena | 19 |
| 4. ZAKLJUČAK | 20 |
| 5. LITERATURA | 21 |

UVOD

Etilen je jedan od najvažnijih proizvoda kemijske industrije zbog njegove upotrebe u proizvodnji drugih proizvoda. Najvažniji proizvodi koji koriste etilen kao sirovinu su polietilen, vinil-klorid monomer, etilen-glikol i vinil-acetat. Svi ti proizvodi se koriste u industriji dobivanja polimera, stoga etilen predstavlja osnovnu kemikaliju u proizvodnji polimera.

U početku razvoja kemijske industrije kao sirovine koristili su se ugljen i biomasa iz kojih se raznim procesima dobivao etilen. Daljnjim razvojem industrije, nafta i prirodni plin postaju osnovne sirovine, te se proizvodnja etilena počinje bazirati na njima. Najvažniji proces koji koristi frakcije nafte i prirodni plin kao sirovinu za proizvodnju etilena je parno krekiranje ugljikovodika. Proces se zasniva na izlaganju ugljikovodika visokim temperaturama, bez katalizatora, što dovodi do pucanja veza u molekulama i nastajanja manjih molekula. Vodena para također ima važnu ulogu u procesu zbog čega je on i dobio naziv parno krekiranje. Za sirovinu se najčešće koriste primarni benzin i plinsko ulje. U novije vrijeme započela je upotreba etana kao sirovine zbog niske cijene prirodnog plina i velike konverzije u etilen. Nakon provedenog procesa potrebna je separacija produkata. Parnim krekiranjem uz etilen nastaju i drugi bitni proizvodi kao što su propilen i pirolitički benzin (bogat aromatima).

Problem parnog krekiranja je velika količina energije potrebna za zagrijavanje sirovine te velika emisija CO₂. Zbog toga počinje razvijanje novih načina proizvodnje etilena koji bi imali manju emisiju CO₂ i koristili obnovljive sirovine. Većina novih procesa je još u fazi razvijanja, no u budućnosti bi mogli imati utjecaj na proizvodnju etilena.

1. OPĆI DIO

1.1. Organska kemijska industrija

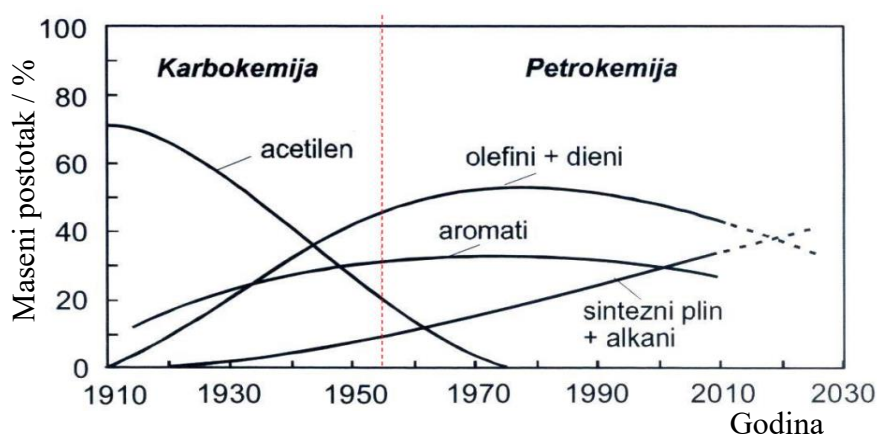
Kemijska industrija jedna je od vodećih industrija u svijetu s više od 10 milijuna zaposlenih ljudi u različitim granama. Ona se, kao i svaka druga industrija, temelji na prerađivanju sirovina u gotov proizvod u određenim pogonima. Bavi se proizvodnjom kemikalija, različitim istraživanjima te održivosti i zaštiti okoliša. Procjenjuje se da oko 45 % ukupne proizvodnje u razvijem zemljama otpada na nju.¹ Dijeli se na anorgansku i organsku industriju.

Organska kemijska industrija je jako raširena te se njeni proizvodi koriste u gotovo svim industrijskim granama. Najznačajnija je primjena u industriji polimernih materijala, farmaceutskoj industriji te poljoprivredi. Njena specifičnost je da ima veliki broj proizvoda koji se dobivaju preradom malog broja sirovina. Primjenom složenih tehnoloških postupaka, iz sirovine se može dobiti točno određeni proizvod.² Zbog velikog broja postupaka, organska kemijska industrija smatra se kompleksnijom od anorganske.

1.1.1. Povijesni razvoj

Organska kemijska industrija počela se razvijati početkom 19. stoljeća. Kao početak smatra se sinteza uree iz amonijaka i ugljikovog dioksida. To je prvi put da se uspješno sintetizirao organski spoj iz anorganskih spojeva. Do tada se smatralo da to nije moguće. Kao sirovine su se koristili ugljen, acetilen te u manjoj količini prirodni izvori. Reakcije na njihovoj bazi se nazivaju karbokemijom. Suhom destilacijom ugljena kao sporedni spoj nastaje katran iz kojeg su se dobivali aromatski ugljikovodici. Kraj 19. stoljeća naziva se „zlatno doba“ organske kemije. U tom razdoblju dolazi do intenzivnog razvoja industrije organskih sintetičkih boja, anorganske industrije i industrije eksploziva. Početkom 20. stoljeća ostvaren je veliki napredak uspješnom sintezom amonijaka iz dušika i vodika. Tada dolazi do povećane upotrebe nafte i prirodnog plina kao sirovine. Ovo razdoblje predstavlja kraj karbokemije i početak petrokemije. Petrokemija je dio organske kemijske industrije koji se bavi proučavanjem reakcija i postupaka dobivanja

proizvoda te svojstava proizvoda dobivenih iz nafte i prirodnog plina, a koji se ne koriste kao goriva i maziva. Za vrijeme Drugog svjetskog rata dolazi do razvitka petrokemijske proizvodnje zbog velike potrebe za njenim proizvodima. Sredina 20. stoljeća predstavlja „zlatno doba“ petrokemije jer se tada većina proizvoda organske industrije dobivala iz nafte i prirodnog plina. Danas je karbokemijska proizvodnja gotovo zanemariva u odnosu na petrokemijsku. Krajem 20. stoljeća počinje proizvodnja polimernih materijala te se usavršava u 21. stoljeću u kojem ona predstavlja veoma bitnu granu proizvodnje.¹ Na slici 1 vidljivo je kako su se temeljne sirovine organske kemijske industrije mijenjale tijekom godina te kako se procjenjuje porast upotrebe sinteznog plina i alkana.



Slika 1. Razvitak i uporaba temeljnih sirovina organske kemijske industrije¹

1.2. Petrokemikalije

Proizvodi organske kemijske industrije ne dobivaju se direktno iz nafte i prirodnog plina. Prvo se iz osnovnih sirovina dobivaju petrokemikalije iz kojih se onda različitim postupcima dobivaju petrokemijski međuproizvodi. Daljnjom preradom međuproizvoda dobivaju se konačni proizvodi.¹ Njihov broj je jako velik i nemoguće ga je točno odrediti zbog toga što se on stalno povećava razvojem novih tehnologija.

Petrokemikalija nema mnogo, a najbitnije se mogu podijeliti u tri skupine:

- Sintezni plin – smjesa ugljikova monoksida i vodika
- Aromatski ugljikovodici – benzen, toluen i ksilen
- α -olefini – etilen, propilen, butilen

Tablica 1 pokazuje kako iz malog broja početnih sirovina dobivamo veliki broj konačnih proizvoda.

Tablica 1. Međuproizvodi i proizvodi dobiveni iz petrokemikalija³

| Temeljni proizvodi | Međuproizvodi | Konačni proizvodi |
|---|---|--|
| metan | sintezni plin (ugljikov monoksid + vodik), metanol, formaldehid, amonijak, urea, octena kiselina, klorirani metani, čađa | a) plastomeri: polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid), poliuretani b) elastomeri: butadien/stiren i etilen/propilen, polibutadien, poliizobuten |
| α -olefini: etilen propilen butan* buteni butadien | acetaldehid, vinil-klorid, vinil-acetat, etilen-oksidi, etilen-glikol, etanol, etil-benzen, etil-klorid akrilonitril, propilen-oksidi, akrilna kiselina, izopropanol, epiklorhidrin anhidrid maleinske kiseline metil-terc-butil-eter, terc-butanol kloropren, heksametilendiamin | c) kemijska vlakna: poli(etilen-tereftalat), poliamidi, poliakrilonitril d) proizvodi Fischer-Tropschove sinteze e) lijekovi f) mineralna gnojiva |
| Aromati: benzen toluen ksileni | cikloheksan, stiren, fenol, anilin, anhidrid maleinske kiseline diizocijanati, trinitrotoluen tereftalna kiselina, izoftalna kiselina, anhidrid ftalne kiseline | g) deterdženti h) pesticidi i insekticidi i) eksplozivi j) otapala k) dodaci (aditivi) |

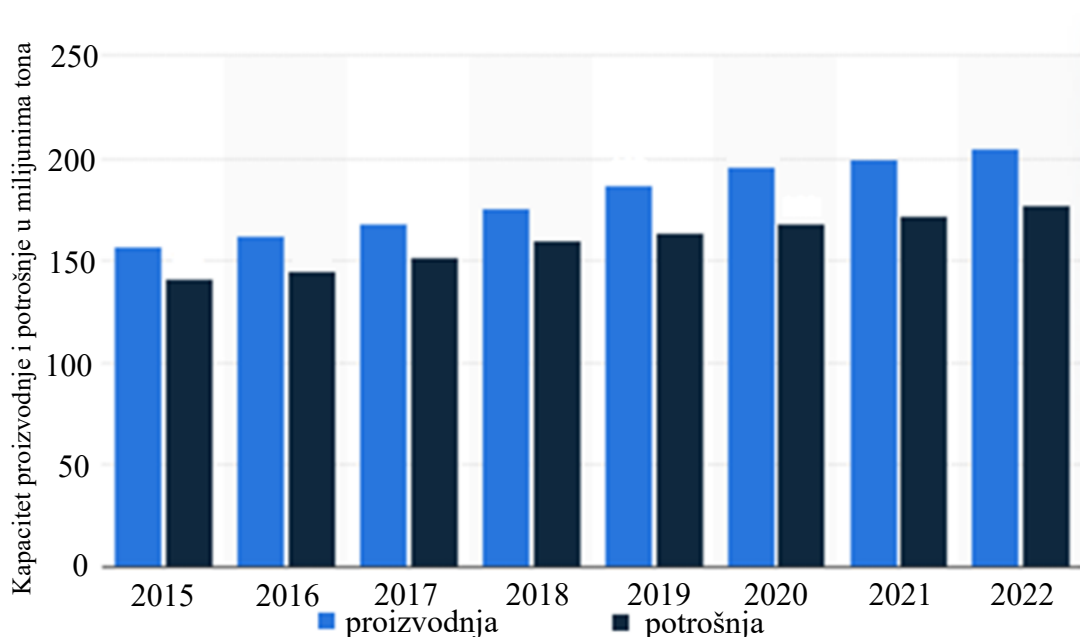
Potražnja za petrokemikalijama raste iz godine u godinu te se procjenjuje da će količina proizvedenih petrokemikalija do 2050. narasti za 50 %. Problem predstavljaju smanjenje zaliha nafte i prirodnog plina koji su glavne sirovine te zagađenje okoliša pri proizvodnji. Procjenjuje se da su preostale količine nafte dovoljne za pedeset godina potrošnje. Međutim, stvarne su zalihe nekoliko puta veće, osobito ako se uzme u obzir napredak tehnika u otkrivanju novih zaliha, napredak tehnoloških postupaka povećanja iscrpaka u pridobivanju, te razvitak procesa ekonomičnog dobivanja nafte iz mnogostruko većih zaliha uljnih škriljevaca i pijeska. Na temelju ovih razmatranja procjenjuje se dovoljna količina nafte za narednih dvjesto godina.¹

1.3. Etilen

Etilen je nezasićeni ugljikovodik s dva ugljikova atoma i dvostrukom vezom. Prvi je u homolognom nizu alkena (olefina) te se nalazi u plinovitom stanju. On je najbitnija petrokemikalija zbog toga što se najznačajniji proizvodi dobivaju njegovom preradom. Najvažniji postupak dobivanja etilena je parno krekiranje. Njime se proizvodi više od 65 % svjetskog etilena. To je proces u kojem iz određenih frakcija nafte, pod utjecajem visoke temperature i vodene pare, dolazi do pucanja veza i reakcija dehidrogenacije te nastajanja olefina. Najviše etilena se koristi za dobivanje polietilena, a od značajnijih primjena još se koristi u proizvodnji PVC-a, vinil-acetata, etilen-glikola i etanola.⁴

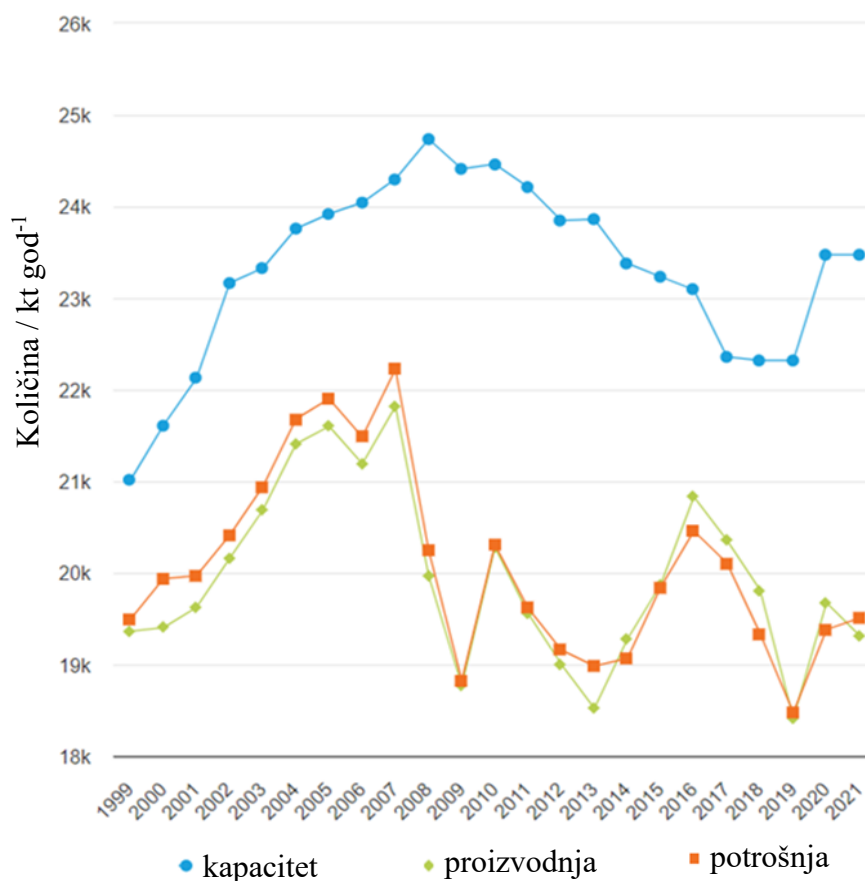
1.3.1. Proizvodnja etilena

Količina proizvedenog etilena raste svake godine zbog njegove široke primjene. Najveći proizvođači etilena u svijetu su Kina, SAD, Iran, Južna Koreja i Saudijska Arabija. Oni proizvode preko 60 % ukupne količine etilena.⁵ Kina je također i najveći potrošač etilena. Kapacitet proizvodnje i potrošnja etilena u svijetu raste svake godine što je vidljivo iz slike 2.



Slika 2. Godišnja proizvodnja i potrošnja etilena u svijetu⁶

U Europi najveći proizvođači su Italija, Nizozemska i Njemačka s oko 50 % ukupne proizvodnje, dok su najveći potrošači Njemačka, Italija i Belgija.⁷ Na slici 3 vidljivo je kako proizvodnja i potrošnja etilena kao i kapacitet u Europi variraju iz godine u godinu te su značajno manji nego u zadnjih 15 godina.



Slika 3. Godišnji maksimalni kapacitet, proizvodnja i potrošnja etilena u Europi⁸

U Hrvatskoj više nema proizvodnje etilena. Kroz povijest se proizvodio u Organskoj kemijskoj industriji Zagreb (1964.) koji je kasnije pripojen INA-i. Pogon je zatvoren 2011. iz ekonomskih razloga.⁹

1.3.2. Proizvodi etilena

Produkt na koji se troši preko 50 % ukupno proizvedenog etilena, što ga čini njegovim najbitnijim proizvodom, je polietilen.¹⁰ On je najjednostavniji i najrasprostranjeniji polimer. Dobiva se lančanom polimerizacijom etilena. Ovisno o načinu provođenja procesa mogu se dobiti različite vrste polietilena. Najznačajniji su polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD). Najvažnija primjena polietilena je za proizvodnju ambalaže.

Etilen se koristi i za proizvodnju monomera za druge polimere. Tako se vinil-klorid dobiva kloriranjem etilena, etilen-glikol se dobiva hidratacijom etilena, a vinil-acetat oksoacetiliranjem etilena. Vinil-klorid je monomer za proizvodnju poli(vinil-klorida), etilen-glikol je jedan od monomera za proizvodnju poli(etilen-tereftalata), a vinil-acetat je monomer za više polimera i kopolimera.

2. PARNO KREKIRANJE

Prvotno su se za proizvodnju etilena koristili postupci parcijalne hidrogenacije acetilena, dehidracija etanola ili odvajanje iz koksnog plina. No razvitkom tehnologije, proces parnog krekiranja postao je najznačajniji proces za njegovo dobivanje. Pretpostavlja se da će i ostati tako u narednim godinama zbog ekonomske isplativosti procesa i razvijene tehnologije.¹

Proces parnog krekiranje također je značajan za dobivanje propilena, butilena, izobutilen te aromata. Temelji se na djelovanju visokom temperaturom na sirovinu, bez katalizatora, pri čemu dolazi do pucanja veza i nastajanja manjih molekula zasićenih i nezasićenih ugljikovodika. Slika 4 prikazuje izgled jednog postrojenja za parno krekiranje.



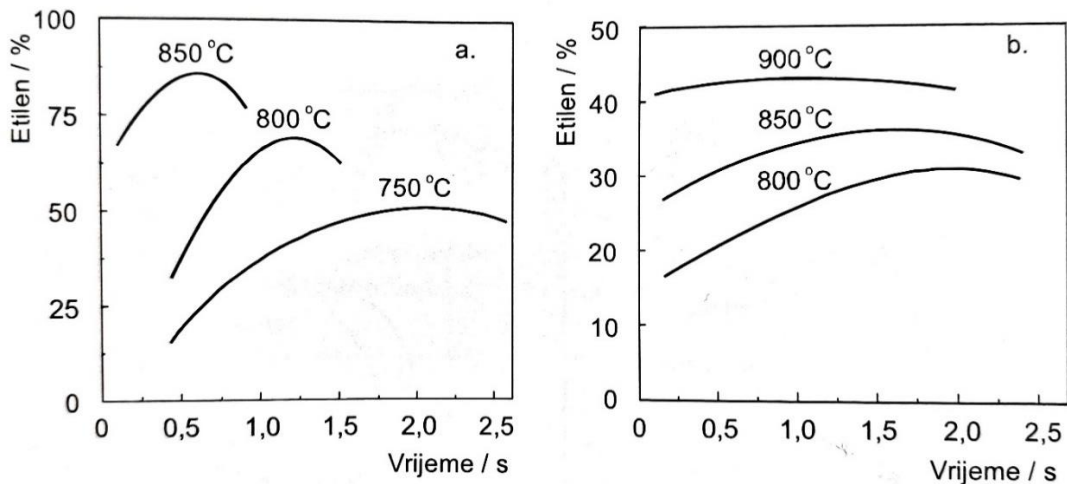
Slika 4. Postrojenje za parno krekiranje

2.1. Sirovine

Iako se za dobivanje etilena teoretski mogu koristiti skoro svi alkani (parafini) i cikloalkani (nafteni), u praksi se koriste oni koji imaju dobro iskorištenje za etilen. To je prvotno etan koji ima najbolje iskorištenje, ali zbog njegove nedovoljne količine najviše se koristi primarni benzin (frakcija atmosferske destilacije nafte vrelišta od 20 °C do 200 °C). Iznimka su SAD koje primarno koriste prirodni plin zbog toga što sadrži zadovoljavajuće količine etana.¹ Od ostalih sirovina još se koriste rafinerijski plin i plinsko ulje.

2.2. Proces parnog kreiranja

Ovisno o sirovini, proces se može odvijati u dvije vrste reaktora. Cijevni reaktor koristi se za lakše sirovine. Sastoji se od niza čeličnih cijevi i podijeljen je u dvije zone. U zoni konvekcije cijevi su postavljene vodoravno, a u njima se sirovina predgrijava na temperaturu od 500 °C do 600 °C te se dodaje vodena para. U zoni radijacije cijevi su postavljene vertikalno, a sirovina se izlaže temperaturama od 750 °C do 850 °C. Tlak u procesu je blago povišen i iznosi od 2 do 4 bara. Vrijeme zadržavanja iznosi do 1s, a o njemu ovisi konverzija etilena. Vrtložni reaktor služi za kreiranje težih sirovina. Sastoji se od dva reaktora, a ovisno o sirovini mijenja se temperatura i tlak. U prvi reaktor ulaze sirovina, vodena para i vruće fluidizirane keramičke čestice. Čestice su zagrijane na 1000 °C te na njihovoj površini dolazi do brze reakcije. One nisu katalizator, već služe za povećavanje reakcijske površine. Proizvodi se preko ciklona odvede na daljnju obradu, a keramičke čestice s nataloženim koksom idu u drugi reaktor, odnosno regeneratore. One se tu zagrijevaju sagorijevanjem goriva s kisikom te dolazi do sagorijevanja koksa. Očišćene i zagrijane čestice se vraćaju natrag u prvi reaktor. Konverzija etilena ovisi o sirovini, temperaturi i vremenu zadržavanja što je vidljivo na slici 5.

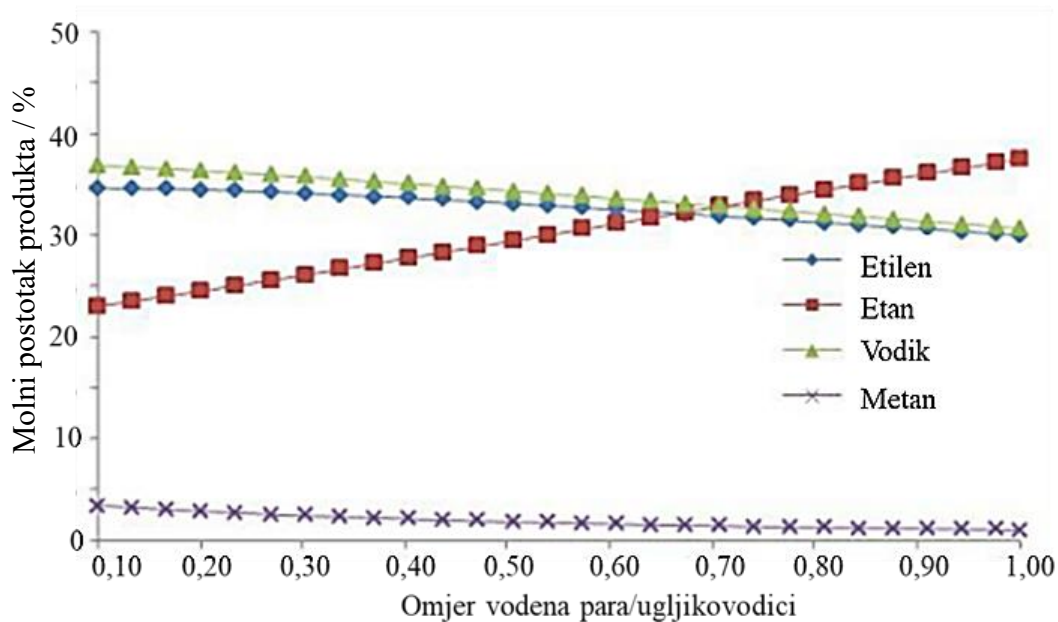


Slika 5. Utjecaj temperature i vremena zadržavanja na konverziju etilena pri: a. parnom kreiranju etana, b. primarnog benzina¹

Para ima veliku važnost u ovom proces zbog čega je on i dobio ime parno kreiranje. Udio vodene pare u procesu je oko 40 %. Ona ima više uloga, a neke od njih su:

- smanjenje parcijalnog tlaka sirovine što pomiče ravnotežu prema nastajanju etilena; to omogućava korištenje više temperature uz manje odvijanje sporednih reakcija
- zagrijavanje sirovine
- održavanje izotermnih uvjeta u ovom endotermnom procesu zbog visokog toplinskog kapaciteta
- onemogućavanje taloženja koksa na stjenkama; odvija se reakcija između koksa i pare pri čemu nastaju ugljikov oksid, ugljikov dioksid i vodik.

Na slici 6 je prikazano kako udio vodene pare u procesu utječe na sastav proizvoda.



Slika 6. Ovisnost sastava produkta o omjeru vodene pare i ugljikovodika¹¹

Reakcije kojima se dobiva etilen u procesu mogu biti pucanje veze ugljik-ugljik ili pucanje veze ugljik-vodik (dehidrogenacija)¹, primjerice:

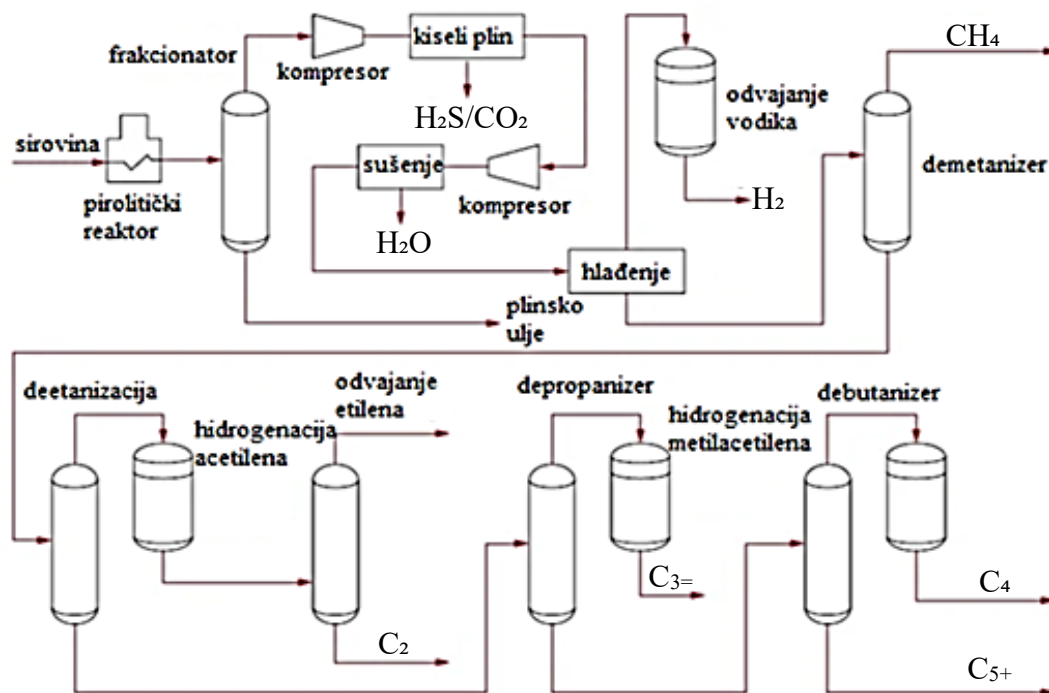
- Pucanje veze ugljik-ugljik
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_4$
- Pucanje veze ugljik-vodik
 $\text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$

Na ovim primjerima vidi se da se propan pod utjecajem topline cijepa na etilen i metan, dok se etan cijepa na etilen i vodik.

2.3. Procesi odvajanja produkata

Parnim krekiranjem se uz etilen dobivaju i drugi produkti koje je potrebno odvojiti kako bi se mogli iskoristiti. Nakon izlaska iz cijevnog reaktora plinska smjese se prvo komprimira, a zatim se uklanjaju kiseli plinovi (H_2S i CO_2) i voda. Nakon toga se smjesa hladi te se iz smjese izdvajaju metan i vodik koji se međusobno odvajaju u demetanatoru. Ostatak smjese zatim ide u kolone u kojima se redom izdvajaju C_2 , C_3 , C_4 , C_5 frakcije te pirolitički benzin. C_2 frakcija sadrži etan, etilen i acetilen. Acetilen se hidrogenira čime

nastaju dodatne količine etana i etilena koji se onda odvajaju u koloni. C₃ frakcija sadrži propan, propilen i metilacilen. Metilacilen se hidrogenira, a propan i propilen se odvajaju u koloni. Odvojeni etan i propan vraćaju se u cijevni reaktor kao sirovina. C₄ i C₃ frakcija odvajaju se na komponente koje se koriste kao sirovine za druge procese.¹² Pirolitički benzin je bogat aromatima stoga se on koristi kao sirovina za njihovo dobivanje. Slika 7 shematski prikazuje separacije produkata parnog kreiranja.



Slika 7. Shematski prikaz parnog kreiranja i odvajanja produkata¹²

2.4. Energija i utjecaj na okoliš

Parno kreiranje je proces u kemijskoj industriji koji troši najviše energije. Čak 8 % od ukupne energije potrebne za kemijsku industriju troši se za provođenje ovog procesa. Cijevni reaktor je najveći potrošač energije u procesu te na njega otpada oko 50 % ukupno potrošene energije. Smatra se da se usavršavanjem procesa može uštediti do 20 % energije.¹³ Tablica 2 prikazuje potrošnju energije u pojedinom dijelu procesa proizvodnje i separacije etilena.

Tablica 2. Utrošak energije u pojedinom dijelu procesa parnog kreiranja¹⁴

| Proces | Postotak u specifičnoj potrošnji energije | |
|--------------------------------------|---|--|
| | Postotak / % | Procijenjena potrošnja energije / GJ t ⁻¹ |
| Peć | 47 | 11,0 |
| Toplina reakcije | 23 | 5,4 |
| Razrjeđenje pare | 6 | 1,4 |
| Grijanje + gubitci | 18 | 4,2 |
| Kompresija | 22 | 5,2 |
| Separacija | 31 | 7,3 |
| Hladilo | 21 | 5,0 |
| Kondenzator | 16 | 3,8 |
| Separator etana | 5 | 1,2 |
| Para | 10 | 2,3 |
| Uklanjanje acetilena | 3 | 0,7 |
| Separacija težih frakcija | 7 | 1,6 |
| Specifična potrošnja energije | 100 | 23,5 |

Ukupna emisija CO₂ iznosi oko 200 milijuna tona godišnje što proces parnog kreiranja čini jednim od najvećih zagađivača. Zbog tako velikog zagađenja sve se više ulaže u razvijanje novih tehnologija koje će smanjiti emisiju CO₂. Procjena je da se novim tehnologijama može smanjiti emisija CO₂ do 30 %.¹⁵

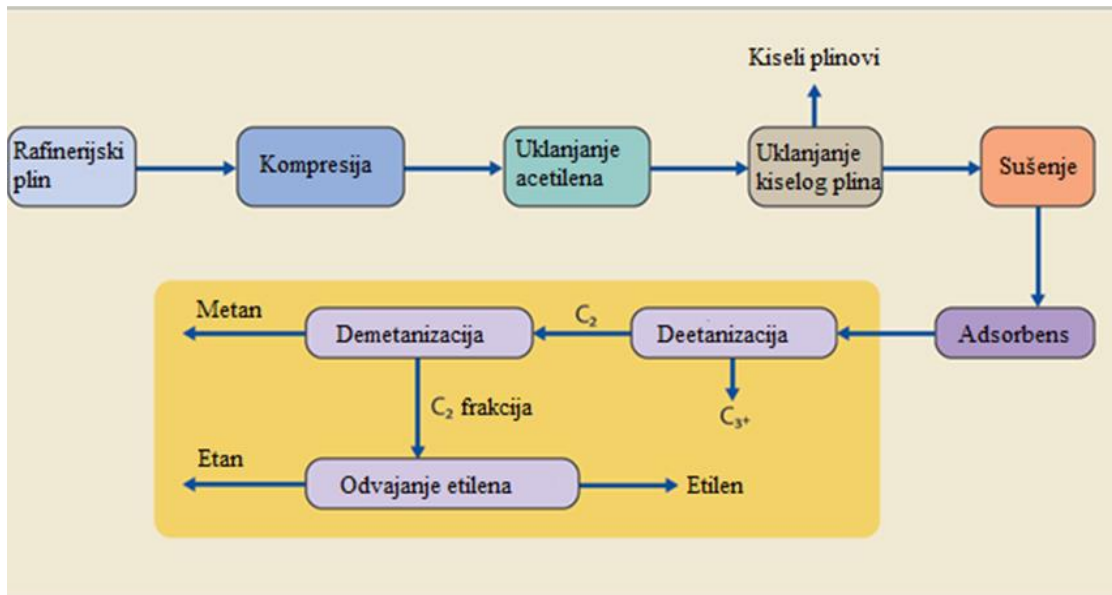
3. PROIZVODNJA ETILENA EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIM PROCESIMA

Zbog činjenice da proces parnog krekiranja ima veliku emisiju CO₂, troši puno energije te koristi neobnovljivu sirovinu, razvijaju se drugi procesi koji će u budućnosti moći potpuno ili djelomično zamijeniti parno krekiranje. Ti procesi se temelje na manjoj emisiji CO₂ i/ili korištenju obnovljive sirovine što ih čini ekološki prihvatljivijima. Ovi procesi neće u skorijoj budućnosti zamijeniti parno krekiranje, no razvijanjem tehnologije i zakonskim odredbama njihov će značaj sve više rasti.

3.1. Dobivanje etilena iz rafinerijskih plinova

Procesima toplinskog i katalitičkog krekiranja nastaju rafinerijski plinovi koji sadrže određenu količinu etilena. Rafinerijski plinovi su nusprodukt u tim procesima jer je njihova primarna zadaća dobivanje kvalitetnog goriva. Ovako dobiveni etilen manje zagađuje okoliš jer ovi procesi imaju manju emisiju CO₂. Ipak količine etilena dobivene ovim putem nisu ni približno dovoljne svjetskoj potražnji.

Procesom katalitičkog krekiranja nastaju kvalitetni rafinerijski plinovi s udjelom olefina preko 20 %. No prije odvajanja pojedinih olefina, iz plina se moraju ukloniti nepoželjne tvari. One uključuju aceten, kisele plinove i vodu. Njihovim uklanjanjem smanjuje se korozija cjevovoda i priprema se rafinerijski plin za proces separacije.¹⁶ Iz njega se izdvajaju C₃₊ frakcija, metan, etan i etilen koji je spreman za upotrebu u petrokemijskoj industriji. Slika 8 prikazuje shemu procesa separacije i obrade rafinerijskog plina.



Slika 8. Proces obrade i separacije rafinerijskog plina¹⁶

3.2. Oksidacija metana

Oksidacija metana predstavlja jednu od bitnijih metoda dobivanja etilena u budućnosti. Proces je ekološki prihvatljiv i ekonomski pogodan zbog niske cijene prirodnog plina. Ovo je jedini proces kojim se direktno iz metana dobiva etilen. Kod ostalih procesa potrebna je pretvorba metana u druge tvari iz kojih će se dalje dobivati etilen. Zbog dodatnih pretvorbi ti procesi su skuplji i manje isplativi.

Proces se odvija tako što se kisik adsorbira na površinu katalizatora gdje se raspada na dva radikala kisika. Kada metan iz plinske faze dođe u kontakt s radikalom kisika na katalizatoru nastaje radikala metana. Jedan dio radikala ostaje vezan na katalizator dok se drugi otpušta u plinsku fazu. Reakcijom dvaju radikala metana, u plinskoj fazi ili na površini katalizatora, nastaje etan, a iz njega dehidrogenacijom etilen.

Kako bi se proces mogao koristiti za proizvodnju etilena u velikim količinama potrebno je razviti povoljan katalizator. Prvotno su se razmatrali katalizatori koji bi imali veliku selektivnost i stabilnost pri visokim temperaturama, ali se sada sagledava mogućnost korištenja katalizatora pri nižim temperaturama. Napredak u procesu donijeli su nanostrukturirani katalizatori koji aktiviraju metan pri nižim temperaturama (<600 °C)

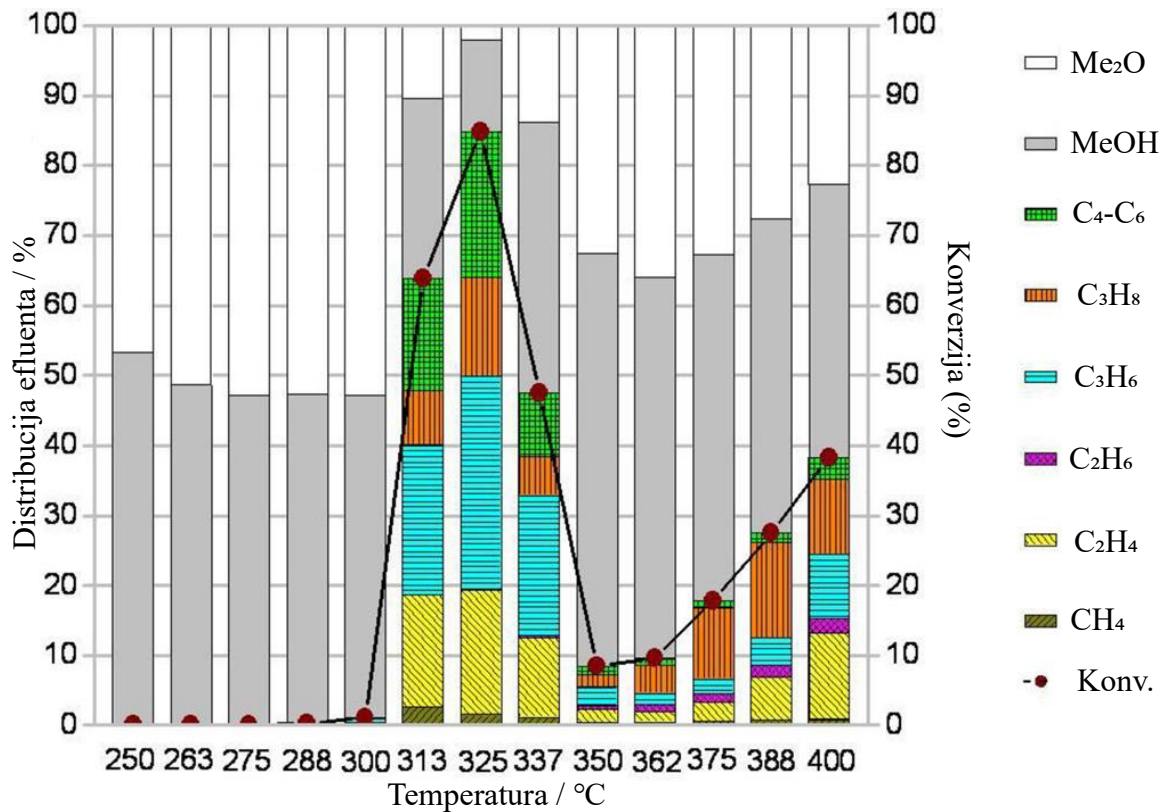
i imaju duže vrijeme aktivnosti. Problem kod tih katalizatora je što ima je selektivnost na etilen niska (<25 %). Također problem predstavlja i velika egzotermnost procesa.¹⁷

U fazi razvoja je i novi proces kojim bi se dodatno smanjila emisija CO₂, a ujedno i povećala zarada. Radi se na tome da se za proizvodnju kisikovog radikala koristi otpadni CO₂ od izgaranja fosilnih goriva. CO₂ se raspada na kisikov radikal i ugljikov monoksid, koji predstavlja važnu kemikaliju u industriji. Proces raspadanja CO₂ je endoterman, dok je proces oksidacije metanola egzoterman. To je povoljno za dodatnu uštedu energije zbog toga što endotermni proces koristi toplinu oslobođenu egzotermnom reakcijom.¹⁸ Ako se ovaj proces pokaže uspješnim, mogao bi dovesti do velikih promjena u kemijskoj industriji.

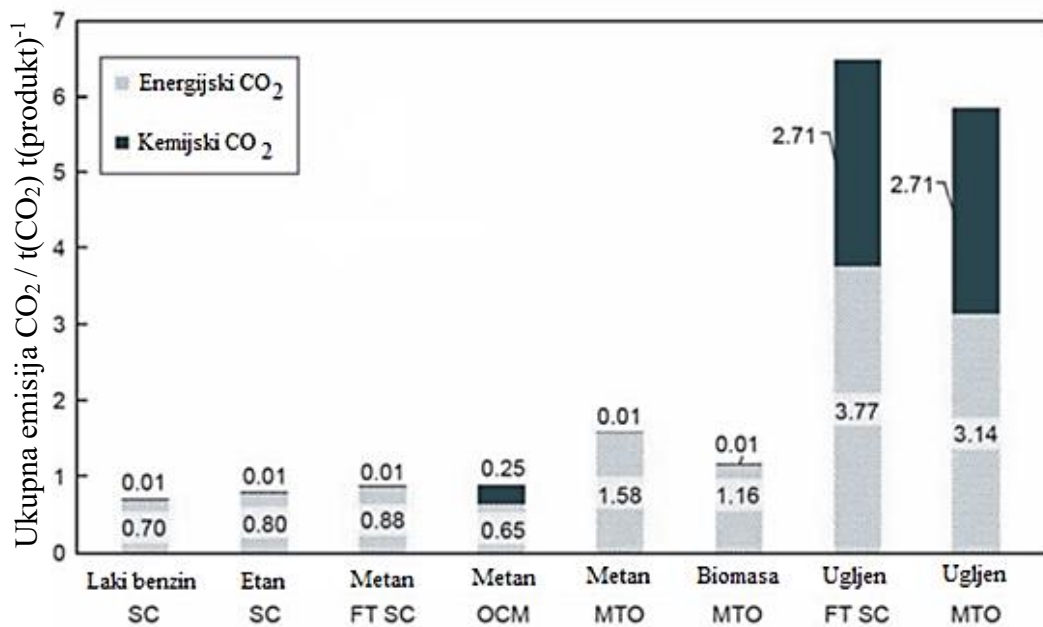
3.3. Dobivanje etilena iz metanola

Metanol se prije dobivao suhom destilacijom drveta, a danas se pretežito dobiva iz sinteznog plina. Sintezni plin se može proizvesti iz različitih sirovina, a o tome najviše ovisi ukupna emisija CO₂ ovog procesa. Metanol koji se dobije iz sinteznog plina može se koristiti za razne svrhe, a jedna od njih je proizvodnja etilena.

Proces se počeo razvijati u Kini krajem 20. stoljeća i usavršen je početkom 21. stoljeća gdje se i danas u upotrebi. Proces se odvija tako da se metanol prvo pri nižim temperaturama dehidrira i nastaje dimetil-eter, a nakon toga pri višim temperaturama nastaju olefini. Kao katalizator služe kiseli zeoliti zbog kojih je ovaj proces dobio na važnosti. Pomoću njih povećana je selektivnost na etilen i propilen, ali problem je što se brzo deaktiviraju. Uzrok tome je koks koji nastaju kao nusprodukt. Kako bi se smanjilo nastajanje koksa i povećala aktivnost i stabilnost katalizatora potrebna su daljnja istraživanja i razumijevanje samog procesa.¹⁷ Na slici 9 prikazan je utjecaj temperature na raspodjelu produkata pri procesu konverzije metanola u olefine. Ovisno o procesu i sirovini za dobivanje etilena emisija CO₂ je različita što je vidljivo iz slike 10.



Slika 9. Raspodjela produkata konverzije metanola u olefine u ovisnosti o temperaturi¹⁹



Slika 10. Usporedba emisije CO₂ u različitim procesima za različite sirovine (SC - parno krekiranje, FT - Fischer-Tropschova sinteza, OCM - oksidacija metana, MTO - pretvorba metanola u olefine)¹⁷

Kako bi proces postao potpuno ekološki prihvatljiv, kao sirovina za dobivanje metanola može se koristiti CO₂ koji se dobiva iz otpadnih plinova od izgaranja fosilnih goriva. Metanol se dobiva redukcijom CO₂ s vodikom, a vodik se proizvodi elektrolizom vode. Struja potrebna za elektrolizu bi dolazila iz obnovljivih izvora energije. Reakcija dobivanja metanola se odvija uz Cu-ZnO-Al₂O₃ katalizator, tlak od 50 bara i temperaturu od 230 °C.²⁰ Ovim načinom proizvodnje metanola značajno se smanjuje emisija CO₂ tako da bi ovaj proces u budućnosti mogao biti od velike važnosti.

3.4. Dobivanje etilena elektrolitičkom redukcijom CO₂

Ovaj proces predstavlja veliki korak prema eliminiranju emisije CO₂ u kemijskoj industriji. Proces koristi otpadni CO₂ iz procesa parnog krekiranja i pomoću električne energije dobivene iz obnovljivih izvora, proizvodi etilen. Proces se provodi u alkalnom mediju uz korištenje nanostrukturiranog bakra kao katalizatora. On povećava selektivnost na etilen. Proces redukcije CO₂ se odvija na katodi, a prvo nastaje etilen-oksidi koji se uz pomoć katalizatora reducira u etilen. Etilen nije jedini produkt elektrolize stoga ga je potrebno odvojiti od ostalih produkata.²¹

Zbog niskog iskorištenja (tek oko 50 %) potrebne su velike količine električne energije što također predstavlja prepreku u primjeni ovog procesa. Povećanjem iskorištenja struje, proces bi se mogao koristiti i za veću proizvodnju. U tablici 3 vidimo potrebnu količinu električne energije i CO₂ za dobivanje 1 kg etilena.

Tablica 3. Laboratorijski primjer utroška energije i CO₂ za dobivanje 1kg etilena (*n*-CuNS – nanostrukturirani bakar)²¹

| | Komponenta | Količina |
|--------------|----------------------------|-----------------|
| Ulaz | Struja za sintezu n-CuNS | 26,091 kWh |
| | Struja za proces redukcije | 13,525 kWh |
| | CO ₂ | 3,138 kg |
| Izlaz | Etilen | 1 kg |
| | Kemijski onečišćena voda | 0,570 kg |
| | Kisik | 0,678 kg |
| | Vodik | 0,085 kg |

3.5. Dobivanje etilena dehidracijom etanola

Ovaj proces je već dobro razvijen u kemijskoj industriji te je zbog toga i često upotrebljavan. Bazira se na katalitičkoj dehidraciji etanola čime se dobiva etilen. Etanol predstavlja obnovljivu sirovinu zbog toga što se dobiva fermentacijom biomase. Također procesom se emitiraju male količine CO₂ što ovaj proces čini ekološki prihvatljivim. Jedini problem predstavlja to što je reakcija endotermna pa treba dovesti toplinu. Radi dobre razvijenosti procesa postoje brojni katalizatori od kojih se najviše koriste kiseline i γ -Al₂O₃.²¹ U tablici 4 navedene su potrebne količine reaktanata i energenata za dobivanje etilena.

Tablica 4. Omjer količine reaktanata i produkata procesa dehidracije etanola²¹

| | Komponenta | Količina |
|--------------|----------------------------------|-----------------|
| Ulaz | Etanol | 214 t/h |
| | Natrijev hidroksid (za čišćenje) | 0,56 t/h |
| | Prirodni plin | 203,3 MW |
| | Struja | 28,8 MW |
| | Zamjenska voda | 407 t/h |
| | Voda za hlađenje | 462,2 GJ/h |
| Izlaz | Etilen | 125 t/h |
| | Emisija CO ₂ | 37,6 t/h |

3.6. Dobivanje bioetilena

Ovaj postupak je još nov i u fazi razvijanja, a temelji se na tome da biljke proizvode etilen. Veliku nadu u ovom području predstavljaju alge koje uzimaju CO₂ te ga pomoću enzima pretvaraju u etilen. Ovim procesom bi se potencijalno moglo trošiti šest tona otpadnog CO₂ u proizvodnji svake tone etilena.

Ova metoda je jako interesantna zbog toga što se koriste biljke i nema nikakve emisije CO₂, ali ima još puno pitanja koja treba riješiti prije nego što postane primjenjiva.²²

4. ZAKLJUČAK

Proces parnog kreiranja ostat će najznačajniji proces za proizvodnju etilena u narednim godinama. Zbog svoje ekonomičnosti i razvijenog tehnološkog procesa, ostali načini dobivanja etilena još mu ne mogu parirati. Uvođenjem novih zakonskih odredbi za zaštitu i očuvanje okoliša, te neizbježnom potrošnjom zaliha fosilnih goriva, novi procesi proizvodnje će s vremenom dobiti na važnosti. Ti procesi imaju smanjenu emisiju CO₂, smanjenu potrošnju energije i koriste obnovljive sirovine. Zbog toga oni predstavljaju budućnost proizvodnje etilena. Kako bi postali konkurentni s parnim kreiranjem potrebne su još godine istraživanja i eksperimentiranja, najviše za katalizatore procesa. Potrebno je razviti katalizatore koji će biti selektivni i dugotrajni kako bi procesi dobili na važnosti.

Novi procesi predstavljaju važan pomak prema manjem zagađenju okoliša. Njihovim razvojem i implementacijom u proces proizvodnje etilena, emisija CO₂ bi se svela na minimum. Također bi se izbacila upotreba fosilnih goriva kao osnovne sirovine. Nove procese potrebno je prvo za probno razdoblje koristiti u kombinaciji s parnim kreiranjem kako bi se vidjele mane procesa. Kada se proces dobro istraži i razvije onda bi uslijedila potpuna zamjena parnog kreiranja. To se neće dogoditi u bliskoj budućnosti, ali zbog ekoloških problema i ograničenih izvora fosilnih goriva, do promjene će sigurno doći.

5. LITERATURA

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 20., str. 1-6, 282, 293-298.
2. URL:<https://tehnika.lzmk.hr/kemijska-industrija/> (28.08.2023.)
3. URL:<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=47966> (18.07.2023.)
4. URL:<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/ethylene-chemical-economics-handbook.html> (28.08.2023.)
5. URL:<https://www.globaldata.com/store/report/ethylene-market-analysis/> (03.07.2023.)
6. URL:<https://www.statista.com/statistics/1246694/ethylene-demand-capacity-forecast-worldwide/> (03.07.2023.)
7. URL:<https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/05/18/2446321/0/en/Ethylene-Market-Report-Current-Industry-Trends-Insights-and-Forecast-to-2030-IndexBox.html> (03.07.2023.)
8. URL:<https://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/petrochemicals-facts-and-figures/european-market-overview/> (03.07.2023.)
9. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/petrokemijski-proizvodi/> (29.08.2023.)
10. URL: <https://mcgroup.co.uk/researches/ethylene> (29.08.2023.)
11. M. N. Rosli, N. Aziz, Simulation of ethane steam cracking with severity evaluation, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **162** (2017) 12-17, doi: 10.1088/1757-899X/162/1/012017
12. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17129> (30.08.2023.)
13. T. Ren, M. Patel, K. Blok, Olefines from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, Energy **31** (2006) 425-451, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.001>
14. E. Worrell, D. Phylipsen, D. Einstein, N. Martin, Energy use and energy intensity of the U.S. chemical industry, U.S. Department of Energy (2000), doi: <https://doi.org/10.2172/773773>
15. I. Amghizar, J. N. Dedeyne, D. J. Brown, G. B. Marin, K. M. V. Geem, Sustainable innovations in steam cracking: CO₂ neutral olefine production, React. Chem. Eng. **5** (2020) 239-257, doi: <https://doi.org/10.1039/C9RE00398C>

16. URL:<https://www.linkedin.com/pulse/refining-routes-focused-ethylene-propylene-da-silva-mba> (08.07.2023.)
17. *I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. V. Geen, G. B. Marin*, New trends in olefine production, *Engineering* **3** (2017) 171-178, doi: <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>
18. URL:https://sc.edu/study/colleges_schools/engineering_and_computing/news_events/news/2021/producing_ethylene_environmentally_safe_process.php (31.08.2023.)
19. *P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu*, Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization, *ACS Catal.* **5** (2015) 1922-1938, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>
20. *I. Ioannou, S. C. D'Angelo, A. J. Martin, J. Perez-Ramirez, G. Guillen-Gosalbez*, Hybridization of fossil- and CO₂-based routes for ethylene production using renewable energy, *ChemSusChem* **13** (2020) 6370-6380, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202001312>
21. *E. G. Platt, P. Styring*, New olefine production routes-A review of defossilised supply chain technologies with regards to surfactant production, *Front. Sustain.* **3** (2022), doi: <https://doi.org/10.3389/frsus.2022.1057491>
22. URL:<https://blogs.biomedcentral.com/on-biology/2014/03/25/a-greener-route-for-ethylene/> (31.08.2023.)