

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

NAFTA I PLIN

OIL AND GAS

SEMINARSKI RAD

Dunja Delić

Preddiplomski studij Znanosti o okolišu
(Undergraduate Study of Environmental Sciences)
Mentor: Dr.sc. Blanka Cvetko Tešović

Zagreb, 2009.

SADRŽAJ:

1. UVOD	3
2. KAKO NASTAJU NAFTA I PLIN?	4
2.1. Kruženje ugljika u prirodi	4
2.2. Procesi koji dovode do nastanka nafte i plina	6
3. MIGRACIJA UGLJIKOVODIKA	7
4. PRERADA NAFTE	8
4.1. Priprema nafte za preradu	8
4.2. Procesi u rafineriji	9
4.3. Naftni derivati	10
5. UKAPLJENI PRIRODNI PLIN	12
6. POVIJEST UPORABE I VAĐENJA NAFTE I PLINA	13
7. INA-NAFTAPLIN	13
8. ENERGIJA I EKOLOGIJA	14
9. SAŽETAK	16
10. SUMMARY	16
11. LITERATURA	17

1. UVOD

Obnovljivi izvori energije pružaju znatan potencijal za budućnost (slika 1), međutim njihova upotreba je ograničena, a uz to energija koju od njih dobijemo je skuplja. Zbog toga će proći još neko vrijeme do značajnije upotrebe takvih izvora energije. Zato se još uvijek oslanjamo na neobnovljive izvore energije. To su:

- 1) nuklearna energija
- 2) ugljen
- 3) nafta
- 4) prirodni plin

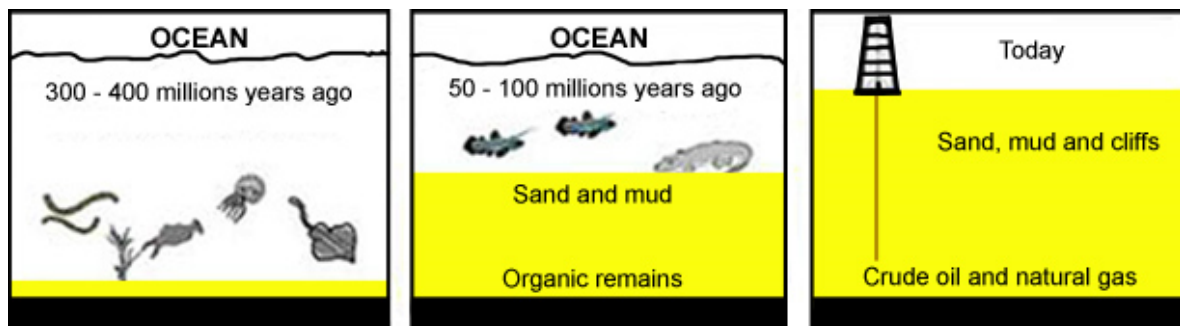
Od toga ugljen, naftu i prirodni plin nazivamo još i fosilna goriva, kaustobioliti, odnosno stijene koje gore. (www.izvorienergije.com) U ovom seminaru biti će govora o samom postanku organske tvari koja je potrebna da bi uopće došlo do formiranja nafte i plina u određenim uvjetima temperature i tlaka. Zatim, nadalje, o procesima koji dovode do postanka nafte i plina, te do prvog njihovog spomena u Hrvatskoj. Na kraju, spomenut ću i negativan utjecaj koji nafta ima kako na okoliš, tako i na odnose u svijetu.



Slika 1. Iskorištavanje energije Sunca (www.croatian.cri.cn).

1. KAKO NASTAJU NAFTA I PLIN?

Postoje dvije teorije o nastanku nafte i plina, a to su organska i anorganska teorija. Dokazi koji su do sada skupljeni idu u prilog organskoj teoriji, jer se ugljikovodični spojevi nalaze u tvarima dobivenim iz biljnih i životinjskih organizama. Istraživači matičnih stijena i geokemičari nisu složni kad se radi o vrstama organskih tvari koje su preteče nafte i plinu. Neki smatraju da je u proces stvaranja nafte i plina uključen samo biljni materijal, i to pretežito alge, dok drugi smatraju da su i životinje i biljke dale svoj doprinos (slika 2; Velić, 2007).



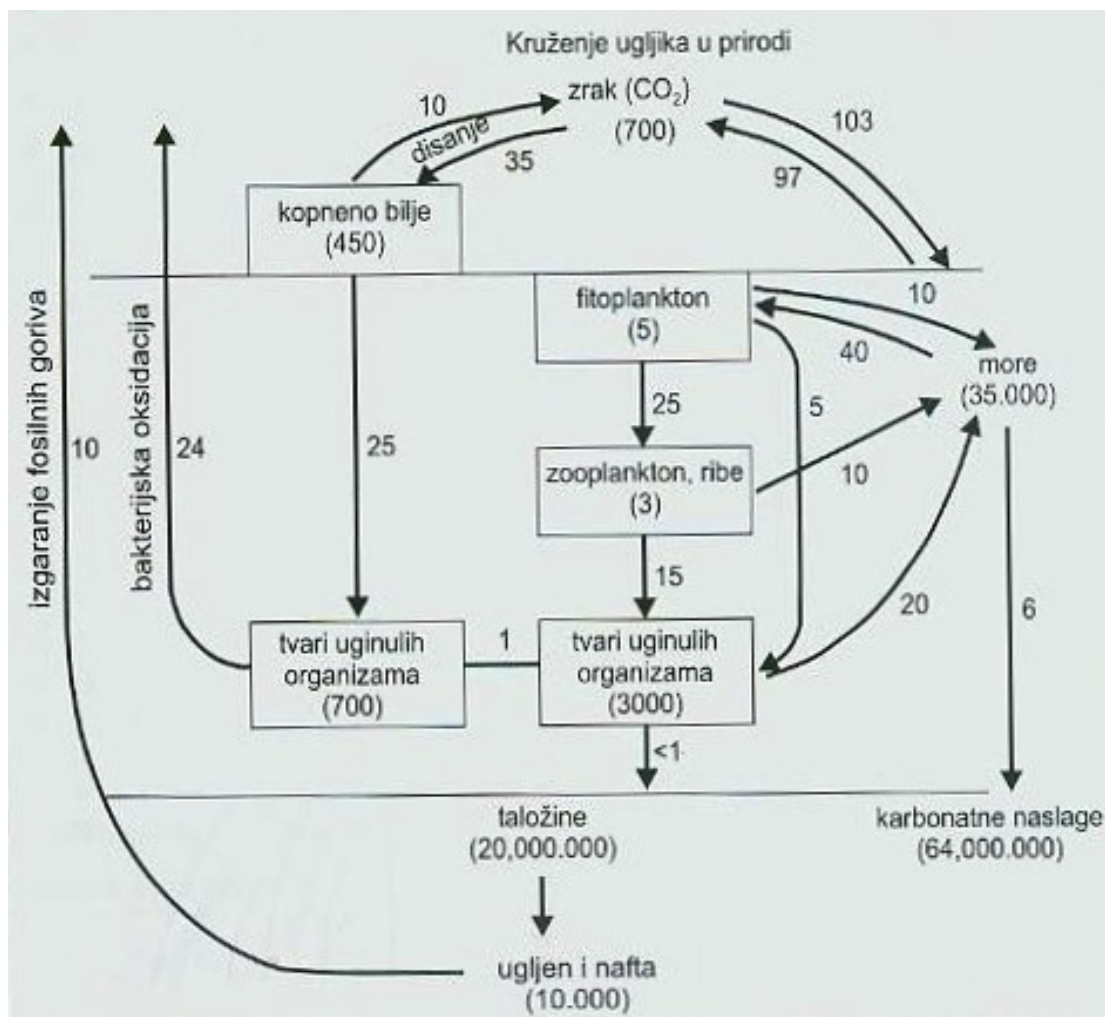
Slika 2. Na slici je prikazan nastanak nalazišta nafte i plina (www.izvorienergije.com).

2.1. KRUŽENJE UGLJIKA U PRIRODI

Da bi se što bolje objasnio postanak nafte i plina, valja spomenuti kruženje ugljika u prirodi. Ono započinje fotosintezom u kopnenim i vodenim biljkama koje pretvaraju ugljik-dioksid iz zraka i vode u organske spojeve, pritom koristeći energiju sunčeve svjetlosti. Dio ugljičnog-dioksida se vraća u atmosferu i hidrosferu na više načina:

- vulkanske erupcije
- disanje životinja i biljaka
- bakterijska razgradnja i oksidacija uginulih organizama
- izgaranje fosilnih goriva (...)

Određene količine ugljik-dioksida ispadaju iz kruženja. To se dešava u okolišima u kojima je oksidacija u ugljični-dioksid otežana ili nemoguća. To su okoliši siromašni kisikom (duboka jezera, izolirana mora...) ili otrovni za bakterije (močvare). Ako gledamo udio tih organskih tvari očuvanih u sedimentu u donosu na cjelokupnu produkciju, on je vrlo malen, ali kad uzmemo u obzir geološko vrijeme, radi se o znatnim količinama (slika 3; Velić, 2007).

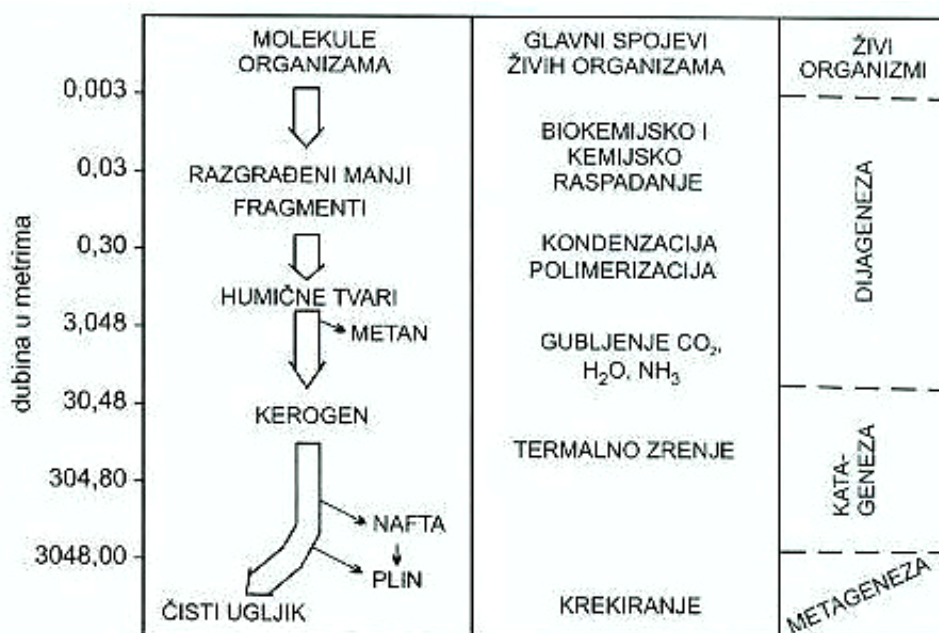


Slika 3. Glavne okolnosti kruženja ugljika u prirodi. Brojevi označuju količine u milijardama m³, u zagradama uskladištene količine, a bez zagrada količine koje nastavljaju kruženje (Velić, 2007).

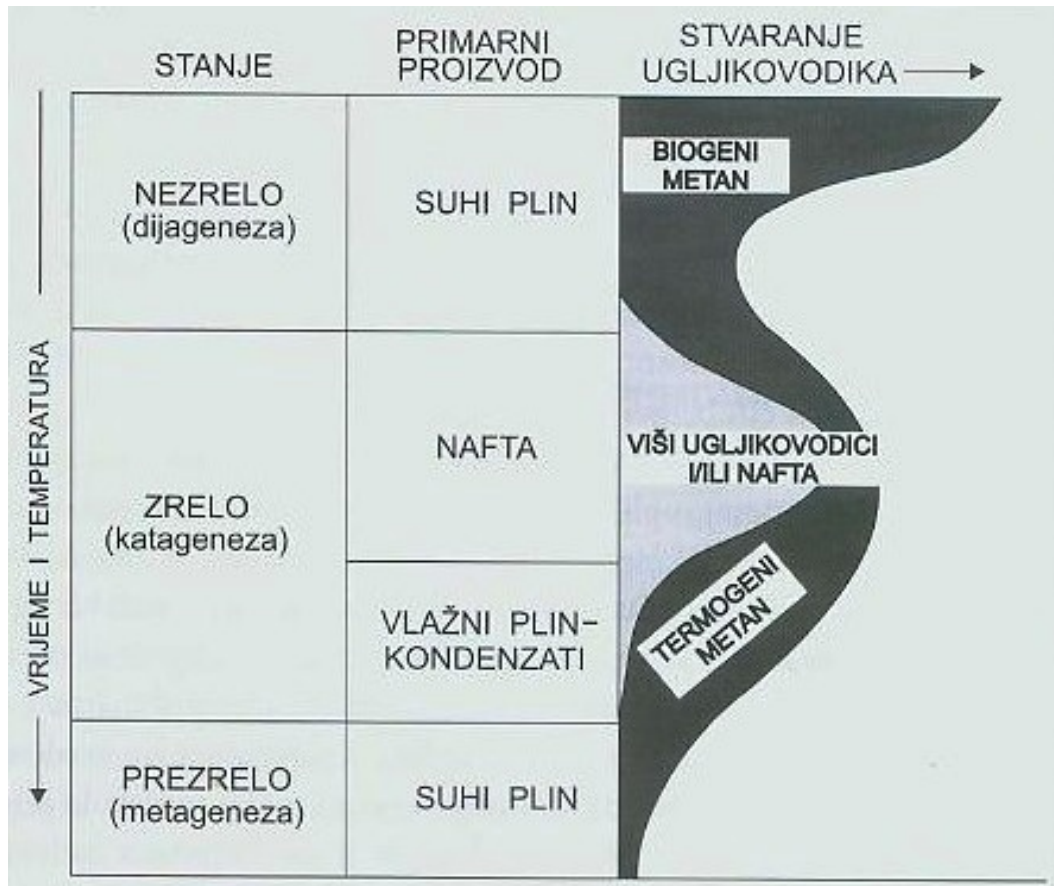
2.2. PROCESI KOJI DOVODE DO NASTANKA NAFTE I PLINA

Proizvodnja organskih tvari razlikuje se na kopnu i u morskim uvjetima. Na kopnu prevladavaju biljke nizinskih priobalnih ravnica, a u slatkovodnim jezerima alge. U moru je najvažniji fitoplankton, ali za nastanak biomase bitni su i zooplankton, bentos, bakterije i ribe. Organski materijal se najbolje očuva u sitnozrnatim sedimentima koji su nastali bez prisutnosti kisika (slika 4).

Tijekom transporta i taloženja organskih tvari, one se mijenjaju. Taj proces zove se DIJAGENEZA, a odvija se pri niskim temperaturama, na malim dubinama, te uz kemijske i biološke reakcije. U ovoj fazi je jako bitan utjecaj bakterija. Naime, jedini ugljikovodik koji nastaje u ovoj fazi je metan, nastao mikrobiološkom aktivnošću. Tijekom dijageneze nastaju velike i duge molekule, od kojih se one najveće i najsloženije zovu kerogen. Iz njega nastaju nafte i većina prirodnog plina. Porastom debljine sedimenata, dubine zalijeganja (2000 m – 3000 m), te temperature i tlaka, počinje druga faza geneze ugljikovodika, a to je KATAGENEZA. Na početku katageneze kerogen se raspada na manje molekule, te nastaje bitumen (neposredna izvorišna tvar za naftu). U ovoj fazi je najveća masa ugljikovodika, osobito nafte i plina. Završna faza je METAGENEZA koja rezultira uređenijom strukturom kerogena te se stvaraju produkti koji se sastoje od malih molekula plina (slika 5; Velić, 2007).



Slika 4. Prikaz pretvorbe organske tvari u sedimentu (Velić, 2007).



Slika 5. Opća shema nastajanja nafte i plina u odnosu na termalnu zrelost matičnih stijena (Velić, 2007).

3. MIGRACIJA UGLJIKOVODIKA

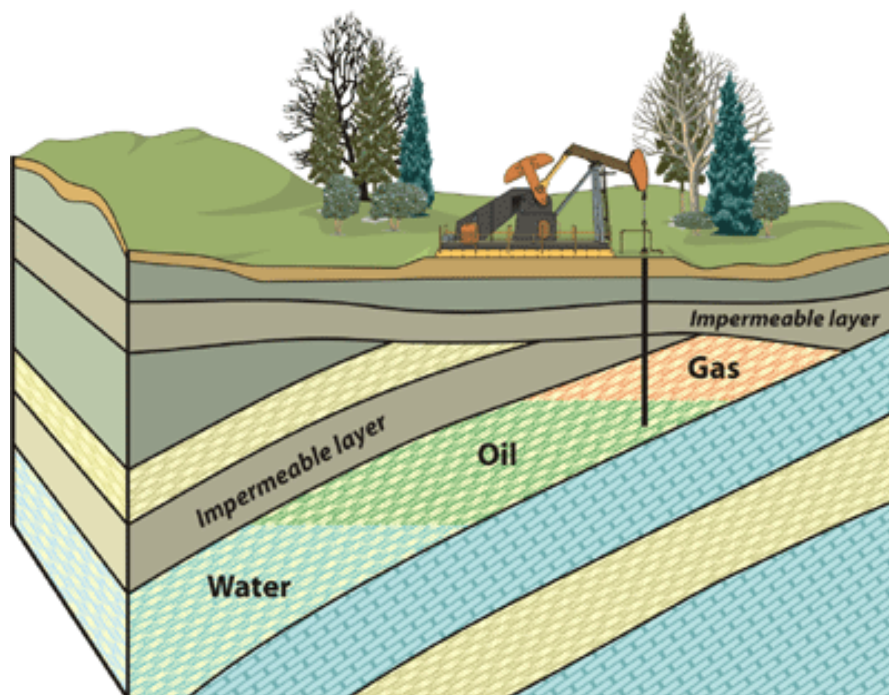
Migracija ugljikovodika podrazumijeva kretanje nafte i plina kroz stijene u podzemlje. Primarna migracija predstavlja prvu fazu- izlaženje, otpuštanje ugljikovodika iz sitnozrnatih, slabopropusnih matičnih stijena i kretanje do granice s ležišnim stijenama veće propusnosti. Sekundarna migracija je kretanje nafte i plina unutar kolektorskih stijena. Akumulacija je nakupljanje ugljikovodika u stabilne strukture u kojima mogu biti dugo očuvani.

Zamke su strukture iz kojih je migracija nemoguća ili usporena, te onda nastaju ležišta. Pod utjecajem hidrodinamskog tlaka nastaje znatnije kretanje ugljikovodika, pa se tada mogu pojaviti na površini (Velić, 2007).

4. PRERADA NAFTE

4.1. PRIPREMA NAFTE ZA PRERADU

Sam proces prerade nafte počinje istraživanjem područja potencijalno bogato naftom, od strane znanstvenika i inženjera. Ukoliko se utvrdi postojanje nafte (plina) koja se nalazi zbijena u sitnim porama između stijena pod vrlo velikim pritiskom, buši se eksploatacijska bušotina kroz debele slojeve stijene. U naftnim rezervoarima, lakši plin nalazi se iznad nafte, a ona iznad vode (slika 6)



Slika 6. Prikaz naftne bušotine. Prilikom ulaska bušotine u stijenu nafta i plin, tjerani prirodnim tlakom, izlaze na površinu. Ako prirodni tlak nije dovoljno visok, najčešće se koriste crpke(www.geoscape.nrcan.gc.ca).

Transport se može izvršiti na različite načine: tankerima, cisternama, željezničkim, odnosno cestovnim putem te naftovodima. Nafta transportirana u rafinerijama sadržava vodu, soli, sumporne spojeve, kiseline i neke nečistoće. Kako ovi elementi izazivaju koroziju i ostale negativne efekte na postrojenje, nastoje se ukloniti. Voda se uklanja na način da se s dna spremnika u kojem se nalazi nafta, ispušta voda, jer se nafta, pošto je lakša od vode, nataložila na površini. Drugi način je dodavanja deemulgatora. Soli se uklanjaju dodavanjem visoko zagrijane vode u tok nafte. Zagrijana voda otapa soli koji se talože na dnu.

4.2. PROCESI U RAFINERIJU

Destilacija

Destilacija je prvi korak u postupku prerade nafte. Svrha procesa je izlučivanje (separacija) ugljikovodika iz sirove nafte u frakcije nafte koje se baziraju na njihovoj točki vrelišta. Separacija se odvija u velikim tornjevima pod djelovanjem atmosferskog pritiska. Ti tornjevi sadrže velik broj plitkih posuda gdje se ugljikovodični plinovi i tekućine miješaju i poslije toga tekućina iscure iz tornja, a plinovi ostaju. Lakše tvari poput butana i nafte se uklanjaju u gornjem dijelu tornja, a teže tvari kao ostaci tekućina se ispuštaju iz donjeg dijela tornja.

Alkilacija

Alkilacija je sekundarni proces prerade nafte kojim se dobiva najkvalitetniji benzin. Proces se zasniva na katalitičkoj reakciji izobutana s laganima olefinima (propanom, butanom). Alkilat je najkvalitetnija komponenta koja se koristi za proizvodnju benzina.

Hidrodesulfurizacija

Najzastupljeniji proces u preradi nafte. Hidrodesulfurizacijom se povećava kemijska stabilnost kreking benzina. Vodik za ovaj proces dobiva se s postrojenja katalitičkog reforminga. Faktori koji utječu na kvalitetu procesa: temperatura, tlak, udio vodika i prostorna brzina.

Izomerizacija

Izomerizacija je proces se koristi ukoliko je potrebno povećati oktanski broj benzina. Osim za spomenutu namjenu koristi se i za pripremu sirovine za proces alkilacije. Postupak se zasniva na promjeni strukture molekula ugljika, a da pri tome molekularna masa ostaje konstantna.

Katalitički reforming

Ukoliko se želi povećati oktanski broj grupi benzina dobivenih procesom atmosferske destilacije koristi se katalitički reforming. No prije toga potrebno je ukloniti sumporne spojeve i metale, iz postojeće grupe, jer su štetni. To se radi postupkom hidrodesulfurizacije. Utjecajni parametri su tlak, temperatura, udio vodika.

Proces Blending

Koristi se u postupcima rafinacije: petroleja, benzina i dizelskog goriva, na način da se različite frakcije nafte kombiniraju u svrhu dobivanja završnih navedenih proizvoda. Ovaj proces se još i naziva slađenje jer se korozivni merkaptanski sumpor prevodi u nekorozivne disulfide (www.eoearth.com).

4.3. NAFTNI DERIVATI

Tekući plin

Tekući plin je najlakši derivat nafte, sastoji se od smjese propana i butana. Kao takav mora se rafinirati da bi se uklonili korozivni sumporni spojevi, gdje tako prerađen može ići na tržište.

Benzin

Koristi se kao pogonsko gorivo u većini motornih vozila. Proizvodi se u dvije gradacije: normalni benzin koji ima od 86-88 oktana i super sa 95-100 oktana. Oktanski broj je mjera za antidetonatorsko svojstvo benzina. Za povećanje oktanskog spoja dodaju se olovni spojevi, TEO, TMO, odnosno tetraetil olovo i tetrametil olovo.

Dizel gorivo

Za proizvodnju dizelskog goriva koristi se petrolej i dijelovi lakog plinskog ulja. Ti elementi destiliraju na 170° i 360° C. Osim temperaturne filtrabilnosti važan je i maseni udio ukupnog sumpora koji ne smije biti veći od 1,0 % zbog korozivnog djelovanja.

Mlazno gorivo

Mlazno gorivo je smjesa teškog benzina i petroleja. To su spojevi koji destiliraju na 145° do 225° C. Kako tu vrstu goriva koriste mlažnjaci koji lete na velikim visinama gdje vladaju izrazito niske temperature, potrebno je osigurati temperature zamrzavanja ispod -55° C.

Motorna ulja

Ulja se koriste u različite svrhe. Osnovna im je funkcija podmazivanje motora, štednja goriva, hlađenje i brtvljenje motora, sprječavanje korozije. Indeks viskoznost im je vrlo visok zbog specifičnih uvjeta rada. Ujedno indeks viskoznosti je i mjera po kojoj se ulja klasificiraju.

Bitumen

Bitumen je derivat nafte koji se dobiva oksidacijom vakuum ostataka nafte. Važna svojstva su elastičnost, penetracija, temperatura mekšanja, rastezljivost. Svojstva bitumena ovise o stupnju disperzije asfaltina u maltenima. Svoju uporabu pronašao je u cestogradnji i industriji.

Parafin

Parafin se dobiva iz uljnih destilata. Što je sadržaj ulja manji to je parafin kvalitetniji. Primjenjuje se u prehrambenoj industriji, proizvodnji šibica, svijeća, itd.

Lož ulje

Za proizvodnju lož ulja iskorištavaju se nusprodukti nastali pri preradi nafte. Uvjete koji moraju zadovoljiti su viskoznost i količina sumpora. Koristi se kao gorivo u energetici (www.eoearth.com).

5. UKAPLJENI PRIRODNI PLIN

Ukapljeni prirodni plin (liquefied natural gas – LNG) je prirodni plin pod velikim pritiskom i rashlađen na vrlo niske temperature, tako da poprima tekuće agregatno stanje. Kada se prirodni plin rashladi na $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ postaje bistra tekućina bez boje, okusa i mirisa. Budući da LNG zauzima samo 1/600 dio volumena prirodnog plina u plinovitom stanju, to stanje je pogodno za transport u tankerima po cijelom svijetu. Terminal za ukapljeni plin je postrojenje za punjenje, odnosno pražnjenje tankera koji prevoze taj energent. Nakon primanja u terminalu LNG se obično prebacuje u izolirane spremnike konstruirane specijalno za spremanje LNG-a. Ti spremnici moraju održavati nisku temperaturu tekućine i moraju minimalizirati količinu isparenog plina. Ovo isparavanje je obavezno, jer bi u protivnom tlak i temperatura u spremniku rasli. Temperatura unutar spremnika će ostati nepromijenjena ako se pritisak regulira ispuštanjem plinske pare. Ispušteni plin se može skupljati i koristiti kao gorivo u pogonu za pretovar i spremanje LNG-a. Tankeri koji prevoze LNG mogu taj ispušteni plin koristiti kao gorivo. Iako spremnici plina mogu biti i na površini, najčešće se koriste podzemni spremnici koji moraju zadovoljavati dvije osnovne karakteristike: moraju čuvati LNG za buduću upotrebu i moraju imati dobar sustav otpreme plina (ventili, kompresori...). Prirodni plin se često sprema u obliku LNG-a i u udaljenim postrojenjima, a ne samo na terminalima. Prije eksploatacije energije iz LNG-a potrebno ga je zagrijati tako da postane upotrebljiv za kuhanje, grijanje te proizvodnju električne energije (www.izvorienergije.com).

6. POVIJEST UPORABE I VAĐENJA NAFTE I PLINA

Uporaba nafte u Hrvatskoj ima dugu tradiciju. Iz 14. i 15. stoljeća postoje zapisi u knjigama u kojima se spominju «asphalt» i «petroleum» kao neki od lijekova. Također se pretpostavlja da je tadašnje pučanstvo ili vadilo naftu iz zemlje ili ju kupovalo. U 12. stoljeću dubrovački su trgovci navodili katran kao robu koju kupuju. U 18. stoljeću talijanski autor Alberto Fortis opisuje rudnik, «izvor pissasphalta» na Čiovu. Slične tvari pronašao je i na Braču, u Vrgorcu i u okolici Sinja.

Jedan od najstarijih zapisa o nafti iz hrvatskog dijela Panonskog bazena potječe iz 1778. godine, kada je Jakob Winterl, sa Sveučilišta u Budimpešti, analizirao sastav nafte s izdanaka oko rijeke Mure. U 19. stoljeću nafta postaje sve važnija sirovina. Polovicom stoljeća počinje organizirano vađenje i prodavanje nafte. U razdoblju od 1855. do 1940. godine u Hrvatskoj je izrađeno oko 180 bušotina na 15 područja. Te lokacije su prvenstveno potaknute brojnim izdancima nafte i plina.

Zahvaljujući iskustvu i kapitalu, Nijemci su od 1940. do 1945. godine proveli geološka i geofizička istraživanja nekih hrvatskih izglednih terena. Treba istaknuti da je 21. svibnja 1941. godine počela prva značajna proizvodnja nafte u Hrvatskoj. U godini 1945. iz hrvatskih je polja proizvedeno 26 450 tona nafte, pet godina kasnije dvostruko više, a 1954. godine čak 172 000 tona (Velić, 2007).

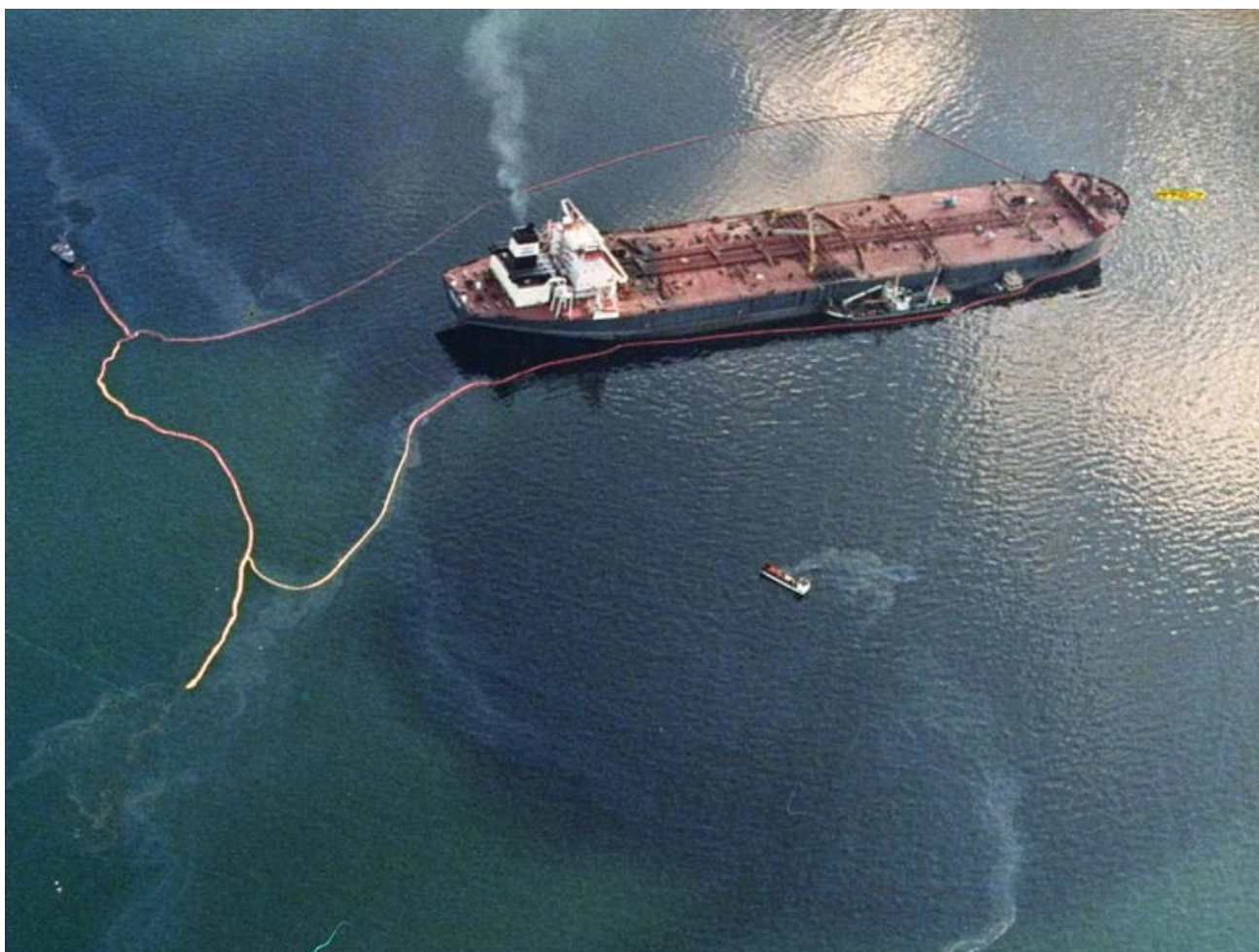
7. INA-NAFTAPLIN

Industrija nafte d.d. Zagreb (INA) je Hrvatska nacionalna kompanija za naftne preradevine i prirodni plin. INA-Naftaplin je dio INA-e koji je zadužen za istraživanje i proizvodnju nafte i prirodnog plina. Naftaplin je osnovan 1952. i od tada Hrvatska bilježi sve snažnije aktivnosti istraživanja i proizvodnje. Naftaplin je ubrzo nakon osnivanja započeo s radom u inozemstvu, tako da je do sada radio u 20 stranih zemalja, a trenutačno obavlja poslove u Angoli, Egiptu, Siriji i Namibiji. Najveći dio domaće proizvodnje INA-e u ovom trenutku dolazi iz kopnenog dijela Hrvatske, gdje je INA jedini koncesionar na više od 50 proizvodnih naftnih i plinskih polja. Ta su naftna polja smještena na sjeveru Hrvatske, a tamo dobivena nafta i kondenzat se prevoze u rafineriju u Sisku radi daljnje prerade (www.ina.hr).

Što se tiče Jadranskog mora, istraživačka bušenja počela su 1970. godine. Većinu jadranskog područja je istraživala INA-Naftaplin sama, a zatim i u suradnji sa stranim kompanijama poput AGIP-a, Chevron-a, Texaco-a itd. Tijekom tih projekata izrađeno je 13 bušotina, od čega je 10 bilo "suhih", u dvije su pronađene nekomercijalne količine plina, a u jednoj je bilo tragova nafte. Do danas provedena istraživanja su rezultirala otkrićem plinskih ležišta sa 17,6 milijardi m³ plina, a dobri su izgledi da se potvrdi barem još 9 milijardi m³ (Velić, 2007).

8. ENERGIJA I EKOLOGIJA

Proizvodnja i korištenje nafte i plina utječe na okoliš u velikoj mjeri. Sagorijevanjem fosilnih goriva ispuštaju se velike količine ugljičnog dioksida u atmosferu. Prilikom nepotpunog sagorijevanja goriva nastaje ugljični monoksid, izuzetno otrovan plin. Također, jedna od najvećih nepravilnosti vezanih uz naftu jeste njeno izlijevanje u mora i oceane. Dosad najveće izlijevanje nafte u oceane desilo se 1989. godine, a vezano je uz tanker Exxon Valdez i njegovo ispuštanje oko 42 milijuna litara sirove nafte u more (slika 7, 8). Veliki broj biljnih i životinjskih vrsta nepovratno je nestao iz zaljeva u kojem se desila katastrofa. Da bi se što više smanjio negativan učinak ekoloških katastrofa nastalih izlijevanjem ulja Američki Kongres je 1990. godine donio Ocean Pollution Act (OPA) u kojem je naglasak na sljedećim stavkama: svaki vlasnik tankera mora imati plan u slučaju eventualne katastrofe, a taj plan mora biti u pisanom obliku, tankeri moraju imati trup s dvostrukom oplatom, svaki vlasnik odgovara novčanim iznosom za svaku tonu nafte koja se izlije, te da obalna straža uvijek mora znati i davati instrukcije tankeru kuda smije voziti kako bi se spriječilo izlijevanje. Međutim, dokle god je nafta primarni energent, događat će se i havarije, te onečišćenja oceana sa teškim posljedicama, iako spomenute mjere iz OPA programa predstavljaju pozitivne pomake u sprječavanju i ublažavanju već nastalih havarija (www.izvorienergije.com).



Slika 7. Izlijevanje nafte iz tankera Exxon Valdez (www.solcomhouse.com).



Slika 8. Ptica nakon plivanja u naftnoj mrlji (www.whyfiles.com).

9. SAŽETAK

Nafta i plin poznati su kao fosilna goriva. Nastali su od organske tvari (mikroskopskih planktona, kopnenog bilja) koja se taložila na dnu oceana, dubokih jezera i obalnih područja. Ta organska materija sakupljala se u sedimentima, te je pod utjecajem visokog tlaka i temperature pretvorena u ugljikohidrate, koji su migrirali kroz pore i pukotine matičnih stijena. Međutim, ukoliko bi dospjeli u zamku, nastaju ležišta ili akumulacije. U takvim rezervoarima lakši plin popuni pore stijene iznad nafte. Prerada nafte i plina vrši se u rafinerijama, kako bi se preveli u korisne proizvode koje svakodnevno koristimo. Važno je, međutim, i napomenuti negativan utjecaj nafte i plina na okoliš. Naime, prilikom prerade i korištenja tih sirovina ispuštaju se velike količine ugljikovog-dioksida (staklenički plin) u atmosferu. Osim toga, jedna od velikih katastrofa vezanih uz naftu jeste njeno izlivanje u mora, prilikom čega dolazi do uništavanja cijelog ekosistema, a ponovno uspostavljanje ravnoteže zahtijeva mnogo vremena. Treba naglasiti i to da su zalihe nafte i plina sve manje, područja koja su bogata naftom sve su rjeđa, a to je dakako i jedan od velikih uzroka svjetskih sukoba. Trebali bismo početi više aktivno razmišljati o drugim izvorima energije poput energije Sunca, vjetra, vode, bioenergije.

10. SUMMARY

Oil and gas are known as fossil fuels. Oil is the residue of organic waste (primarily microscopic plankton floating in seas, and also land plants) that accumulated at the bottom of oceans, lakes, and coastal areas. Over millions of years, this organic matter was collected beneath successive levels of sediments. Pressure and underground heat "cooked" the organic matter, converting it into hydrocarbons (oil and natural gas). The droplets of oil liquid migrated through small pores and fractures in the rocks until they were trapped in permeable rocks. In such a reservoir, the lightest gas fills the pores of the reservoir rock as a "gas cap" above the oil. All crude is processed in a refinery to turn it into useful products like gasoline, jet fuel, home heating oil, and industrial fuel oil.

It's also important to mention what influence does oil have on natural environment. Processing and using oil and gas has negative influence on nature, because of the carbon-dioxide that ends up in atmosphere. Also, big ecological catastrophes happen when oil leaks from tankers into oceans and seas. Plants and animals, living in the area struck by the disaster, vanish for good, and it takes a very long time for that biological eco-system to recondition. Oil and gas are used as source of energy, but the supply of those sources is getting fewer. In the future, we should try to use other sources of energy, such as energy of Sun, water, wind, bio energy.

11. LITERATURA

- Velić, J., 2007. Geologija ležišta nafte i plina, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 342 str., Zagreb.

Internetski izvori:

- www.ina.hr
- www.izvorienergije.com
- www.croatian.cri.cn
- www.eoearth.com
- www.geoscape.nrcan.gc.ca
- www.solcomhouse.com
- www.whyfiles.com