

Potrošnja prirodnog plina u petrokemijskoj industriji u Republici Hrvatskoj

Jerleković, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:327854>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Jerleković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Barbara Jerleković

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Andrej Vidak, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Jerleković

**POTROŠNJA PRIRODNOG PLINA U
PETROKEMIJSKOJ INDUSTRIJI U REPUBLICI
HRVATSKOJ**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Igor Sutlović

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Igor Sutlović
2. prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić
3. doc. dr. sc. Andrej Vidak

Zagreb, rujan 2024.

Iskreno se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Igoru Sutloviću prije svega na strpljenju i razumijevanju te na savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Velika zahvala ide roditeljima i prijateljima koji su mi bili podrška kroz moj studij.

POTROŠNJA PRIRODNOG PLINA U PETROKEMIJSKOJ INDUSTRIJI U REPUBLICI HRVATSKOJ

Sažetak rada:

Ovaj rad istražuje potrošnju prirodnog plina u petrokemijskoj industriji u Republici Hrvatskoj, s posebnim naglaskom na analizu trendova, izazova i potencijala za budući razvoj. Prirodni plin igra ključnu ulogu kao energetska izvor i sirovina u petrokemijskim procesima, stoga je važno razumjeti njegovu potrošnju u ovom sektoru. Rad započinje pregledom petrokemijske industrije u Republici Hrvatskoj, uključujući povijesni razvoj, glavne tvrtke i proizvode. Poseban naglasak stavljen je na tvrtku Petrokemija d.d. kao nositeljicu petrokemijske industrije u Republici Hrvatskoj. Objašnjeni su najvažniji petrokemijski procesi za proizvodnju osnovnih petrokemijskih proizvoda. Analizirani su podaci o potrošnji prirodnog plina, uključujući promjene u potražnji i ponudi, cijene te faktore koji utječu na potrošnju.

Ključne riječi: prirodni plin, petrokemijska industrija, mineralna gnojiva, energetska bilanca

NATURAL GAS IN PETROCHEMICAL INDUSTRY IN REPUBLIC OF CROATIA

Summary:

This paper researches the consumption of natural gas in the petrochemical industry in the Republic of Croatia, with a special focus on the analysis of trends, challenges, and potential for future development. Natural gas plays a key role as an energy source and raw material in petrochemical processes, so it is important to understand its consumption in this sector. The paper begins with an overview of the petrochemical industry in the Republic of Croatia, including historical development, major companies, and products. Special emphasis is placed on Petrokemija d.d. as the leading company in Croatia's petrochemical industry. The most important petrochemical processes for the production of basic petrochemical products are explained. Data on natural gas consumption are analyzed, including changes in demand and supply, prices, and factors affecting consumption.

Keywords: natural gas, petrochemical industry, mineral fertilizers, energy balance

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. PETROKEMIJSKA INDUSTRIJA	3
2.1. Povijest petrokemijske industrije u Republici Hrvatskoj	3
2.2. Petrokemija d.d.....	4
3. PETROKEMIJSKI PROCESI I PROIZVODI	6
3.1. Izdvajanje viših ugljikovodika	7
3.2. Proizvodi metana.....	7
3.2.1. Sintezni plin.....	8
3.2.2. Metanol.....	9
3.2.3. Fischer – Tropschova sinteza	9
3.2.4. Amonijak	10
3.2.5. Urea	11
3.3. Proizvodnja mineralnih gnojiva u Republici Hrvatskoj	13
4. POTROŠNJA PRIRODNOG PLINA U PETROKEMIJSKOJ INDUSTRIJI	15
4.1. Energetska bilanca prirodnog plina Republike Hrvatske	15
4.2. Energetska bilanca prirodnog plina u Europskoj uniji	17
4. ZAKLJUČAK	19
5. LITERATURA	21

1. UVOD

Energija je postala neizostavan dio života svakog pojedinca. Često nismo ni svjesni koliko je naša svakodnevica ovisna o njoj i koliko široku primjenu ima. U kućanstvima ju koristimo za grijanje prostora, pripremu tople vode ili termičku obradu hrane. U industriji se, osim za grijanje i hlađenje tehnoloških postrojenja, koristi kao gorivo ili kao sirovina za dobivanje novih proizvoda. Niti jedna od navedenih aktivnosti ne bi bila ostvariva bez energije.

Oblici energije mogu se podijeliti na primarne, transformirane i korisne. Primarni oblici energije su oni koji se u prirodi nalaze u svom izvornom obliku, najčešće se ne mogu upotrijebiti tako već ih je potrebno transformirati, a mogu se podijeliti na konvencionalne i nekonvencionalne. U konvencionalne oblike spadaju fosilna goriva (ugljen, sirova nafta i prirodni plin), nuklearna energija, geotermalni izvori, vodne snage. Fosilna goriva su neobnovljivi izvori i nositelji kemijske energije¹. Ugljen, kao najstarije fosilno gorivo, čija starost doseže i do nekoliko desetina milijuna godina, danas se smatra nepoželjnim i nečistim energentom. Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar koje je neizostavan dio naše svakodnevice, ali se zbog njezinih ograničenih zaliha i straha ekoloških posljedica u svijetu sve više istražuju alternativni izvori energije.

Najmlađe fosilno gorivo je prirodni plin starosti do nekoliko milijuna godina. Prirodni plin je homogena smjesa nižih ugljikovodika uz koje su prisutni još i anorganski spojevi i drugi plinovi kao što su ugljikov dioksid, dušik i sumporovodik. Osnovni sastojak čini metan s udjelom od 85 do 95%, a u manjoj mjeri se tu nalaze etan, propan i ostali viši alkani. Od svojstava bitno je istaknuti njegovu iznimnu zapaljivost i eksplozivnost prilikom kontakta sa zrakom. To je plin bez boje, mirisa i okusa, gori plavičastim plamenom koji uz nedostatak kisika poprima žućkastu boju. Prilikom sagorijevanja 1 m³ prirodnog plina oslobađa velika količina energije od 9 do 12 kWh². Najviše prirodnog plina troši se u toplanama i termoelektranama (41%), zatim u širokoj potrošnji (23,1%), industriji (14,5), za proizvodnju mineralnih gnojiva (13%) i ostale potrebe (8,4%). S udjelom od 25,8 % prirodni plin je iza naftnih proizvoda najznačajniji primarni izvor energije³.

Prvo nalazište prirodnog plina u Republici Hrvatskoj otkriveno je 1917. u Bujavici, nedaleko Lipika. Otkriće te bušotine označilo je početak korištenja prirodnog plina u industrijske i komercijalne svrhe. Prva industrijska primjena započela je 1925., a plin se koristio za proizvodnju čađe u mjesnoj tvornici te za rasvjetu u putničkim vlakovima i kao pogonsko gorivo automobila. Sljedeća bitna etapa bila je otkriće plinskog polja Molve 1974. godine. Danas su Objekti prerade plina Molve najveće postrojenje za obradu prirodnog plina u

Hrvatskoj. Uslijedilo je još nekoliko otkrića na području Podravine. Sve veći broj plinskih polja rezultirao je potrebama za obradom plina zbog čega je projektirano i izgrađeno postrojenje. Kapacitet obrade iznosio je 1 milijun m^3/dan , a u narednim godinama taj kapacitet je povećavan. Ključna faza u razvoju proizvodnje odvija se nakon otkrića plinskih polja u sjevernom Jadranu. Do danas je na dnu mora provedeno 650 kilometara plinovoda te je izgrađeno 19 proizvodnih platformi. Iz jadranskog podmorja eksploatirano je preko 20 milijardi m^3 prirodnog plina. Zbog sve većih količina dobave i potrošnje prirodnog plina, 1980-ih godina javlja se potreba za skladištenjem. Podzemno skladište plina (PSP) Okoli, trenutno jedino takvo u Hrvatskoj, pušteno je u rad 1987. godine pod vodstvom INE. S početnih 350 milijuna m^3 radnog volumena bilo je tek 13. skladište u svijetu⁴. Do danas je taj iznos povećan na 438 milijuna m^3 . Maksimalni kapacitet povlačenja iznosi 240 000 m^3/h , a usisavanja 180 000 m^3/h ⁵.

2. PETROKEMIJSKA INDUSTRIJA

Kemijska industrija je grana industrije u kojoj se kemijskim procesima iz odabranih sirovina dobiva velik broj različitih proizvoda. Gledajući kemijsku industriju kao znanstvenu disciplinu može se podijeliti na anorgansku i organsku. Anorganska kemijska industrija se temelji na jednostavnim procesima i rezultira malim brojem proizvoda, dok se organska kemijska industrija temelji na složenim tehnološkim procesima sa širokim rasponom proizvoda⁶. U industrijski razvijenim zemljama 90% kemijskih proizvoda pripada organskim kemijskim spojevima. Zbog toga što proizvodnja petrokemijske industrije sudjeluje u dobivanju više od 98 % temeljnih organskih kemijskih sirovina, danas se ta dva pojma često izjednačuju³. Osim organskih, petrokemijskoj industriji pripadaju i neki anorganski proizvodi jer se dobivaju iz prirodnog plina. Dva najvažnija su amonijak i urea koji su ključne sirovine za proizvodnju mineralnih gnojiva. U Republici Hrvatskoj se postrojenje anorganske petrokemije s proizvodnjom amonijaka i uree nalazi u Kutini u tvornici mineralnih gnojiva Petrokemija d.d. Petrokemija je grana kemijske tehnologije koja se bavi proučavanjem petrokemijskih procesa i proizvoda temeljenih na nafti i prirodnom plinu, a koji se ne koriste kao goriva i maziva. Moderna petrokemijska proizvodnja započinje dvadesetih godina 20. stoljeća u SAD-u gdje je izgrađeno postrojenje za proizvodnju izopropanola, glikola i acetona od propilena. Razvoj petrokemijske industrije stagnira sve do Drugog svjetskog rata zahvaljujući velikim potrebama za petrokemijskim proizvodima. Ti su proizvodi služili za proizvodnju eksploziva trinitrotoluena, za poboljšanje kvalitete zrakoplovnog benzina te za proizvodnju sintetskog kaučuka i drugih polimernih materijala. Razdoblje od 1950. do 1970. godine naziva se „zlatno doba“ razvitka petrokemijske industrije. Zahvaljujući niskoj cijeni nafte i prirodnog plina, u tom periodu, svjetska proizvodnja petrokemijskih proizvoda porasla je s 3 milijuna tona na više od 40 milijuna tona³. Godine 2023. u svijetu je proizvedeno 2.6 milijardi tona petrokemijskih proizvoda⁷.

2.1. Povijest petrokemijske industrije u Republici Hrvatskoj

Kako u svijetu tako i u Hrvatskoj, petrokemijska industrija nakon Drugog svjetskog rata doživljava svoj nagli razvoj. Početak proizvodnje obilježile su manje tvrtke koje su uglavnom od uvoznih sirovina proizvodile nekoliko vrsta plastičnih materijala. Dvije najpoznatije tvornice bile su Chromos i Jugovinil. Početak značajnijeg razvoja hrvatske petrokemije veže se uz godinu 1959. kada je u Zagrebu osnovana Organska kemijska industrija (OKI) koja je predstavljala prvi cjeloviti hrvatski petrokemijski kompleks. U svojim postrojenjima su

pirolizom benzina proizvodili etilen, propilen, C4-ugljikovodike, kumen, fenol, aceton i stiren. Daljnjim procesima polimerizacije etilena i stirena dobivali su se polietilen i polistiren. Tijekom godina širili su svoje kapacitete, gradili nove pogone za proizvodnju s godišnjim kapacitetom od 70 000 t te se 1976. udružuju u grupaciju INA – OKI. INA je neprestano ulagala u pogone za proizvodnju petrokemijskih proizvoda. Izgrađeni su pogoni s godišnjim kapacitetom od 90 000 t u kojima se pirolizom etilena dobivao etan⁸.

Ključan događaj za hrvatsku petrokemijsku industriju bio je osnutak drugog kompleksa, DINA (kasnije DIOKI) Petrokemije u Omišlju na Krku 1984. godine. Tvrtka je poslovala s godišnjim kapacitetom od 200 000 t vinil-klorida, 90 000 t polietilena te 120 000 t poli(vinil-klorida). Od 1999. godine zagrebački i omišaljski pogoni ujedinjeni su u poduzeće DIOKI⁸.

Od ostalih petrokemijskih proizvoda koji su se proizvodili u 20. stoljeću valja istaknuti aromatske ugljikovodika, benzen, toluen i ksilen u rafinerijama u Sisku i Rijeci. Na popisu važnijih petrokemijskih postrojenja iz 2002. godine nalaze se tvrtke DIOKI, DINA, ADRIAVINIL, POLIKEM te PETROKEMIJ⁹. 2005. godine govorilo se o nagovještaju boljih vremena i početku procesa oporavka i razvitka hrvatske petrokemije. Planirana je obnova i proširenje proizvodnih postrojenja, ali od svih navedenih jedino Petrokemija d.d. posluje i danas. Preostale industrije nisu više u funkciji, ugašene su ili u stečajnom postupku.

2.2. Petrokemija d.d.

Petrokemija d.d., sa sjedištem u Kutini, danas je najveće postrojenje anorganske petrokemije u Hrvatskoj s dugom i bogatom industrijskom tradicijom. Glavninu proizvodnog postrojenja tvrtke čine mineralna gnojiva (oko 90%), a ostatak su čađa, glina i ostali proizvodi¹⁰. Proizvodnja čađe u zastoju je od 2009. godine zbog nepovoljnih tržišnih uvjeta¹¹. 2012. godine bila je drugi najveći hrvatski izvoznik¹².

Petrokemija d.d. osnovana je 1959. godine na inicijativu odbora Kemijske industrije Zagreb pod imenom Tvornica dušičnih gnojiva. U sklopu tvrtke INA tvornica je izgrađena i krenula s radom 1968. godine. Prva proizvedena sirovina u tvornici bio je amonijak iz kojeg se dobilo i prvo dušično kruto gnojivo za široku primjenu Urea. Iste godine tvrtka ujedinjuje svoja dva pogona (Tvornica kemijskih proizvoda i Tvornica dušičnih gnojiva) u jednu cjelinu pod nazivom INA – Petrokemija¹³.

Tvornica je tada bila jedna od deset najvećih i najmodernijih u svijetu. S godišnjim kapacitetom od 657 850 tona bila je najveći proizvođač mineralnih goriva u Jugoslaviji. Za usporedbu današnji kapacitet Petrokemije d.d. je 1,28 milijuna tona godišnje čime pokriva gotovo 90 %

tržišta u Republici Hrvatskoj. Krajem 70-ih godina 20. stoljeća gradi se novi pogon AN/KAN koji je povećao kapacitet tvornice na 1,2 milijuna tona što je zadovoljavalo 42% potreba Jugoslavije. U to vrijeme tvrtka bilježi najveći broj zaposlenih, 4416 radnika. Prema najnovijim podacima Petrokemija d.d. je u 2023. godini imala 1082 zaposlenika¹¹.

Usporedno s razvojem tvrtke razvijao se i grad Kutina koji je zahvaljujući tome bio regionalno gospodarsko središte. Domovinski rat utjecao je na proizvodnju i izvoz proizvoda, ali tvornica je i dalje proizvodila dio sirovina i robe iako u smanjenom obujmu. Godine 1998. tvrtka mijenja ime u Petrokemija d.d. koje je zadržala sve do danas¹³.

Petrokemija d.d. hrvatska je tvrtka s iznimno bogatom i uspješnom poviješću, a u svojih prvih 50 godina postojanja proizvela je i prodala više od 50 milijuna tona mineralnih gnojiva u svijetu. Danas Petrokemija d.d. svoje proizvode prodaje i izvozi u još dvadesetak zemalja svijeta, posebno se oslanjajući na bliže regionalno tržište koje uključuje susjedne zemlje Sloveniju BiH, Srbiju i Crnu Goru¹¹.

3. PETROKEMIJSKI PROCESI I PROIZVODI

Jedna od glavnih karakteristika petrokemijske industrije je sposobnost proizvodnje velikog broja proizvoda iz malog broja početnih sirovina. Petrokemijski proizvodi mogu se podijeliti u tri glavne kategorije, a njihova podjela vidljiva je na slici 1. Prva kategorija su početni petrokemijski proizvodi ili sirovine. Oni se dobivaju izravno iz naftnih ugljikovodika i prirodnog plina. Najvažniji su: metan, etilen, propilen, buten, benzen, toluen, ksilen i sintezni plin. Druga kategorija su međuproizvodi. Iz temeljnih sirovina može se dobiti više od tri tisuće petrokemijskih međuproizvoda. Neki od njih su: ugljikov monoksid, vodik, metanol, amonijak, formaldehid. U konačnici se iz međuproizvoda dobivaju gotovo svi proizvodi suvremene organske petrokemijske industrije. Ima ih više od nekoliko tisuća, a najvažniji su plastomeri, elastomeri, sintetička vlakna, lijekovi, mineralna gnojiva, detergentsi, pesticidi, eksplozivi i otapala³.

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

Slika 1. Podjela temeljnih sirovina, međuproizvoda i proizvoda petrokemijske proizvodnje³

3.1. Izdvajanje viših ugljikovodika

Kako će se prirodni plin, nakon eksploatacije obraditi, ovisi o njegovoj primjeni te onečišćenju. U najviše slučajeva prvo mu se postupkom apsorpcije uklanjanju kiseli plinovi (CO_2 , H_2S , COS), a zatim se odvija proces izdvajanja viših ugljikovodika (C_{2+}).

Izdvajanje viših ugljikovodika, drugim imenom degazolinaža, označava procesno postrojenje u kojem se smjesa prirodnog plina s većim udjelom viših ugljikovodika prerađuje posebnim postupcima. Ugljikovodici se odvajaju postupkom niskotemperaturne destilacije pri čemu se, uz metan, dobivaju: etan, propan, butan, pentan i viši ugljikovodici. Ta se smjesa alkana u stručnoj terminologiji naziva gazolin. Izdvajanje alkana najčešće se provodi dvama postupcima: apsorpcijskim i ekspanzijskim³.

Apsorpcijski postupak temelji se na apsorpciji viših ugljikovodika pri niskim temperaturama. Nakon čega se postupnim zagrijavanjem i razdvajanjem u destilacijskim kolonama dobivaju zasebni plinovi, najprije metan i etan. S druge strane, ekspanzijski postupak je noviji postupak izdvajanja ugljikovodika. Temelji se na izdvajanju viših ugljikovodika hlađenjem adijabatskom ekspanzijom. Dobivene sastavnice, osim metana, se ukapljaju i odvajaju frakcijskom destilacijom³.

U Republici Hrvatskoj je 1954. godine izgrađeno prvo postrojenje degazolinaže. Postrojenje se nalazilo u Mramor Brdu, a u njemu su se izdvajali tekući plinovi i primarni benzin. Postrojenje Etan, danas poznato kao Objekti frakcionacije Ivanić Grad, s radom počinje 1980. godine. U Etanu su se iz prirodnog plina izdvajali etan, propan i butan, a danas se u istom pogonu izdvajaju propan, butan, n-butan, izobutan, izopentan te stabilizirani prirodni benzin. Dnevni proizvodni kapacitet postrojenja iznosi $300\,000\text{ m}^3$ prirodnog plina⁴.

3.2. Proizvodi metana

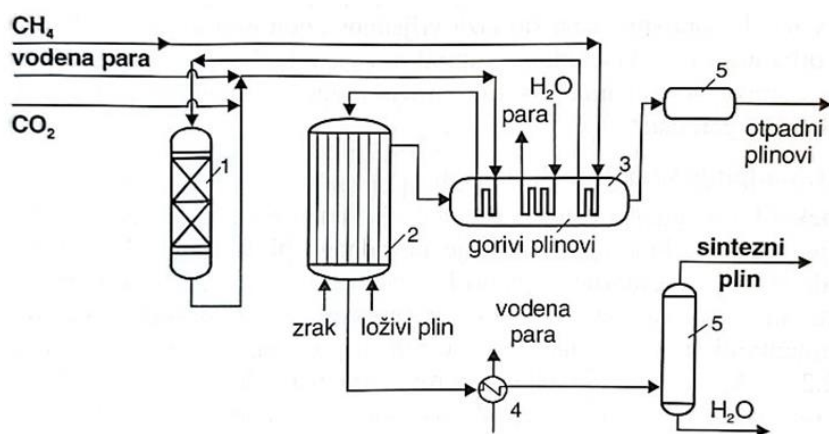
Metan je glavni komponenta prirodnog plina. Po svom sastavu i strukturi to najjednostavniji ugljikovodik s jednim ugljikovim i četiri vodikova atoma. Najčešće se upotrebljava kao energent, a u petrokemijskoj industriji ima široku primjenu kao osnovna sirovina za dobivanje brojnih međuproizvoda. Metan je simetrična molekula kojoj je za pucanje stabilne C – H veze potrebno dovesti energiju. Za pretvorbu metana u petrokemijske proizvode moguća su dva načina dovođenja energije: izravni i neizravni. Izravnom pretvorbom metana moguće je dobiti petrokemijske proizvode kao što su metanol, formaldehid, aromatski ugljikovodici. Kod neizravne pretvorbe metana najprije se iz metana parnim reformiranjem proizvodi sintezni

plin¹⁴. Sintezni plin je smjesa CO i H₂ i u petrokemijskoj industriji neizostavna sirovina za proizvodnju niza petrokemijskih proizvoda.

3.2.1. Sintezni plin

Sintezni plin, najznačajniji anorganski petrokemijski proizvod, je smjesa ugljikova monoksida i vodika u različitim omjerima od kojih je najčešći CO/H₂=1/2. Kao što samo ime govori, koristi se u sintezi niza petrokemijskih proizvoda. Iz sinteznog plina dobiva se metanol, postupkom hidroformilacije dobivaju se okso-alkoholi, a u Fischer-Tropschovoj sintezi služi da dobivanje smjese ugljikovodika.. Sintezni plin moguće je razdvojiti u njegove sastavnice, ugljikov monoksid i vodik. Ugljikov monoksid najviše se upotrebljava u procesima karbonilacije (octena kiselina, polikarbonati), a vodik za proizvodnju amonijaka³.

Sintezni plin može se dobiti iz gotovo bilo kojeg materijala koji u svom sastavu sadrži ugljikovodik. To mogu biti prirodni plin, tekući ugljikovodici ili ugljen kao kruti izvor ugljika, a najveći prinos vodika postiže se pri korištenju metana. Proces dobivanja sinteznog plina ovisi o dostupnosti sirovine i razvitku tehnološkog procesa. Tri su glavna tehnološka postupka. Prvi i najvažniji postupak je parno reformiranje. Na slici 2. prikazana je shema dobivanja sinteznog plina parnim reformiranjem. Proces pretvorbe odvija se u cijevnom reaktoru endotermnom reakcijom uz katalizatore (Ni/Al₂O₃ + MgO) pri visokoj temperaturi od 700 do 800 °C i tlaku oko 20 bara. Prednosti ovog postupka su njegova jednostavnost i ekonomičnost, ali problem je što su za ovaj postupak pogodne samo sirovine s nižim ugljikovodicima. Drugi postupak je proces djelomične oksidacije. On je pristupačniji jer se kao sirovina mogu koristiti gotovo svi ugljikovodici, uključujući i one „teže“. Problem je što većina takvih sirovina sadrži velike udjele sumporovih spojeva čije uklanjanje nije ekonomično. Postupak se provodi bez katalizatora pri visokim temperaturama (1200-1500 °C). Treći proces je postupak uplinjavanja ugljena. Djelovanjem vodene pare na čvrsto gorivo, ugljen, pri temperaturi od oko 1000 °C nastaje sintezni plin. Iako je cijena ugljena niska u odnosu na druge sirovine, ovaj postupak isplativ je samo kod vrlo velikih proizvodnih kapaciteta i istovremene daljnje upotrebe sinteznog plina, na primjer u postupku Fischer-Tropschove sinteze³.



Shema procesa dobivanja sinteznog plina od metana:

1 – reaktor za hidrodesulfurizaciju i/ili odvajanje H_2S ,
 2 – cijevni reaktor (reformator), 3 – predgrijač, 4 – izmjenjivač topline,
 5 – kondenzator

Slika 2. Shema procesa dobivanja sinteznog plina od metana³

3.2.2. Metanol

Metanol (CH_3OH) je jedna od najvažnijih organskih kemijskih sirovina. Čak 85% potrošnje metanola otpada na proizvodnju velikog proja kemijskih proizvoda, dok se ostatak od 15 % koristi se kao energent. Proizvodnja metanola u neprestanom je porastu, a 2003. godine u svijetu je proizvedeno oko 34 milijuna tona metanola. Metanol se u svojim počecima proizvodio suhom destilacijom drveta. Danas proizvodi isključivo iz sinteznog plina, a prvi put je to učinjeno 1923. godine³.

Proces sinteze metanola ovisi o nekoliko čimbenika: tlak, temperatura, vrsta katalizatora, omjer reaktanata i vrijeme zadržavanja u reaktoru. Gledajući te uvjete postoje dvije vrste procesa. Prvi je visokotlačni proces koji je stariji i danas se zbog svoje neekonomičnosti sve više izbjegava. Niskotlačni procesi razvijeni su u tvrtkama Engleske i Njemačke. Proces pri nižim temperaturama i tlakovima imaju i niže troškove proizvodnje. Potrebno je uložiti manje energije za postizanje više konverzije sinteznog plina tj. veće ravnotežne koncentracije metanola. Zbog egzotermnosti reakcije proces proizvodnje metanola otežavao je održavanje procesnih uvjeta i postizanje visokih konverzija. Taj problem smanjen je prilagodbom reaktora u kojima je osigurana potpuna izmjena topline uz istovremeno održavanje optimalnih uvjeta³.

3.2.3. Fischer – Tropschova sinteza

Fischer-Tropschova sinteza naziv je za industrijski postupak dobivanja smjese ugljikovodika. Provođi se katalitičkom reakcijom ugljikova monoksida i vodika, odnosno sinteznog plina. Postupak je doživio vrhunac svog razvoja za vrijeme Drugog svjetskog rata, u Njemačkoj, kada

se koristio za proizvodnju sintetske zamjene za gorivo. Danas se Fischer-Tropschovom sintezom proizvodi sintetički benzin u Južnoj Africi³.

Sinteza se odvija u nekoliko temeljnih egzotermnih reakcija. Kao primarni produkti dobivaju se ravnolančani ugljikovodici (alkani), a sporedno nastaju oksido-spojevi, alkoholi te kiseline. Fischer-Tropschova sinteza danas se izvodi u dvije vrste reaktora: cijevni i vrtložni. U cijevnom reaktoru s nepokretnim katalitičkim slojem sinteza se odvija uz hlađenje vodom i provodi se pri nižim temperaturama. Proces sinteze u vrtložnom katalitičkom sloju odvija se pri višim temperaturama, a izotermni uvjeti postižu se odvođenjem topline izmjenjivačima topline.

Proces Fischer-Tropschove sinteze ima brojne prednosti. Goriva dobivena ovim postupkom ne sadrže aromatske ugljikovodike, moguće je izdvojiti teške metale u procesu plinifikacija te se ovim postupkom dobiva iznimno čist ugljikom dioksid. Unatoč brojnim prednostima proces je i dalje ekonomski zahtjevan zbog toga što su postrojenja velikog volumena koja su mehanički složena, a njihovo održavanje skupo.³

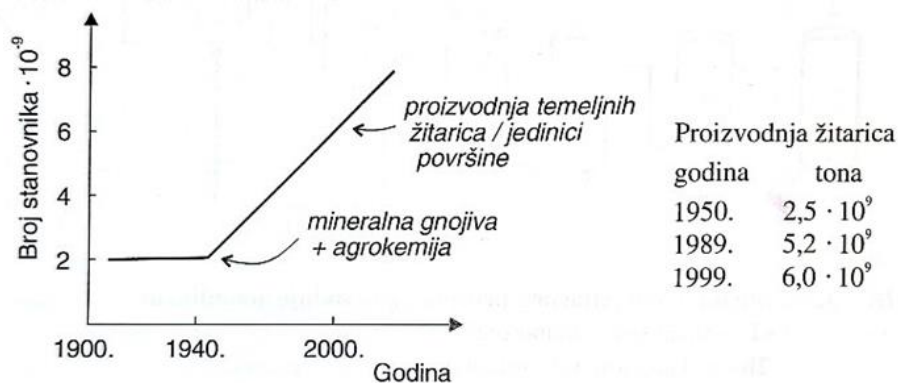
3.2.4. Amonijak

Amonijak (NH₃) je, uz sintezni plin, drugi najznačajniji anorganski petrokemijski proizvod. Kao polazišna sirovina za proizvodnju gotovo svih sintetičkih dušikovih spojeva ima široku primjenu. Najviše se koristi za dobivanje mineralnih gnojiva, uree, dušične kiseline i akrilonitrila. Prisutan je i u rashladnim uređajima te metalurgiji.

Postupak proizvodnje amonijaka, poznatiji pod nazivom Haber-Boschov postupak, prvi se put počeo primjenjivati 1913. godine u Njemačkoj tvrtki BASF³. To je ujedno i najčešći postupak proizvodnje amonijaka, kada pri visokoj temperaturi, povišenom tlaku i uz prisutnost katalizatora dolazi do sinteze dušika i vodika:
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$$

Osnovne sirovine, dušik i vodik, dobivale su se posebnim postupcima. Vodik se izdvajao elektrolizom vode ili iz vodenog plina, a dušik destilacijom iz ukapljenog zraka. Kasnije su postupci usavršeni te se u današnjim proizvodnim postrojenjima vodik dobiva iz sinteznog plina, a dušik odvajanjem kisika izgaranjem.

Amonijak se najviše primjenjuje za proizvodnju dušičnih mineralnih gnojiva. Zbog velike potražnje, proizvodnja amonijaka u 20. st. bila je u konstantom porastu³. Nagli skok u proizvodnji vidljiv je na slici 3., a do porasta je došlo nakon Drugog svjetskog rata što je imalo direktan utjecaj na poljoprivredne proizvodnje žitarica. 2023. godine u svijetu se proizvelo 150 milijuna tona amonijaka¹⁵.

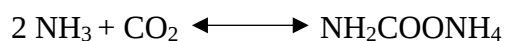


Slika 3. Utjecaj proizvodnje mineralnih gnojiva na proizvodnju žitarica³

U Petrokemiji d.d. amonijak je bio prva proizvedena sirovina. Postrojenje za proizvodnju amonijaka, AMONIJAK-2, u radu je od 1983. godine, s dnevnim kapacitetom od 1360 tona, odnosno 448 800 tona godišnje. Za proizvodnju amonijaka koristi se prirodno plin kao sirovina i energent. Sinteza amonijaka odvija se prema prethodno navedenoj reakciji, a sam postupak može se podijeliti u pet koraka: prerada sirovog sinteznog plina, pročišćavanje sinteznog plina, sinteza amonijaka, sustav za pothlađivanje i sustav obrade procesnog kondenzata¹⁶.

3.2.5. Urea

Urea, drugim imenom karbamid, kemijske formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ prvi je put sintetizirana 1828. godine iz amonijaka i izo-cijanske kiseline preko amonijeva cijanata³. Danas se urea proizvodi isključivo reakcijom tekućeg amonijaka i plinovitog ugljikovog dioksida. U prvom koraku ugljikov dioksid komprimira se na tlak od 140 bara i uvodi u kolonu za razgradnju karbamata (striper). Tekući amonijak se tlači na tlak od 157 bara i preko ejektora uvodi u kondenzator karbamata. Odvija se egzotermna reakcija nastajanja karbamata:

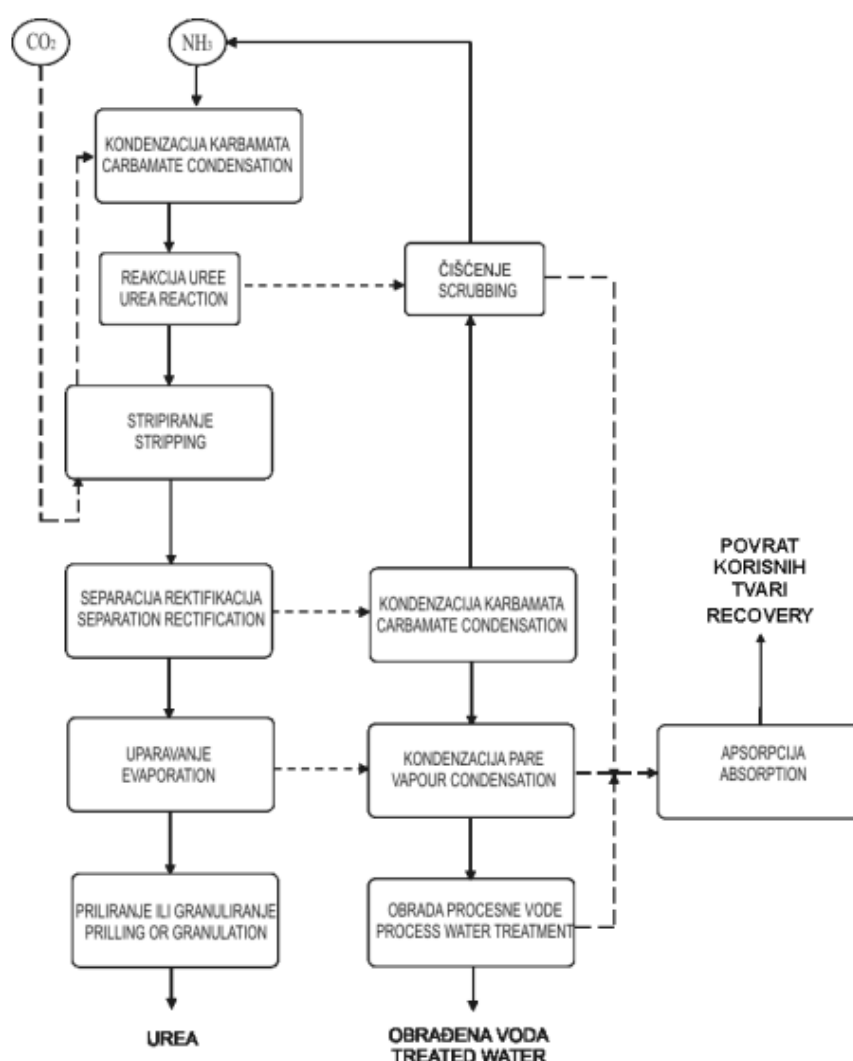


U drugom koraku nastali karabamat zajedno s amonijakom i ugljikovim dioksidom odlaze na dno reaktora gdje se odvija spora endotermna reakcija nastajanja uree:¹⁸



U svijetu se godišnje proizvede 183,8 milijuna tona uree¹⁷. Urea ima široku primjenu u industriji. Koristi se za proizvodnju mineralnih gnojiva (80 %), stočne hrane (12 %), urea-formaldehidne, melamin i melaminske smole (7 %) te u manjoj mjeri za lijekove, eksplozive i kozmetiku³.

Danas je urea najraširenije dušično gnojivo, a u Republici Hrvatskoj se proizvodi u kutinskoj tvrtki Petrokemija d.d. Pogon Urea-2 počeo je s proizvodnjom 1983. godine. Projektiran je za proizvodni kapacitet od 1500 tona na dan. Tehnološki proces proizvodnje uree zasniva se na licenci Stamicarbon koja koristi CO₂ stripping proces. Stamicarbonov proces dobivanja uree opisan je u gore navedenom poglavlju. Proizvodnja uree tim procesom do danas je ostala najuspješnija i najučinkovitija metoda, a njezina shema prikazana je na slici 4¹⁸. U Petrokemiji d.d. kao sirovine za proizvodnju uree koriste se tekući amonijak i plinoviti ugljikov dioksid. Proces se može podijeliti u pet koraka: sinteza, reciklacija, uparavanje, priliranje te obrada otpadne vode¹⁸.



Slika 4. Blok-shema Stamicarbon CO₂ stripping procesa s potpunom regulacijom¹⁸

3.3. Proizvodnja mineralnih gnojiva u Republici Hrvatskoj

Povijest proizvodnje mineralnih gnojiva u Hrvatskoj započinje u Koprivnici kada je 1906. godine osnovana tvrtka Danica d.d. Tvrtka je uz mineralna gnojiva proizvodila i ostale kemijske proizvode kao što su superfosfat i sumporna kiselina. Talijansko društvo Sulfid u Crnici kraj Šibenika izgradilo je postrojenje za proizvodnju cijanamida iz kalcijeva karbida koji je bio jedno od prvih umjetnih gnojiva. Suvremena proizvodnja mineralnih gnojiva, danas i jedina preostala u Hrvatskoj, započela je s kutinskom tvornicom. S kapacitetom od 750 000 t na godinu bila je jedna od najvećih u svijetu¹⁹.

Mineralna gnojiva proizvode se uporabom mineralnih sirovina, prirodnog plina, atmosferskog dušika i kisika. Iz ovih sirovina se odgovarajućim tehnološkim postupcima, kao međuproizvod, proizvode bazne kemikalije, a potom mineralna gnojiva. Prema sastavu, gnojiva se određuju kao pojedinična i složena, odnosno kompleksna i miješana, a prema agregatnom stanju kao kruta (granulirana i prilirana) i tekuća²⁰. Petrokemija d.d. u svom proizvodnom asortimanu nudi nekoliko vrsta proizvoda i usluga. Uz granulirana i prilirana mineralna gnojiva tu se nalazi i tekuće mineralno gnojivo UAN.

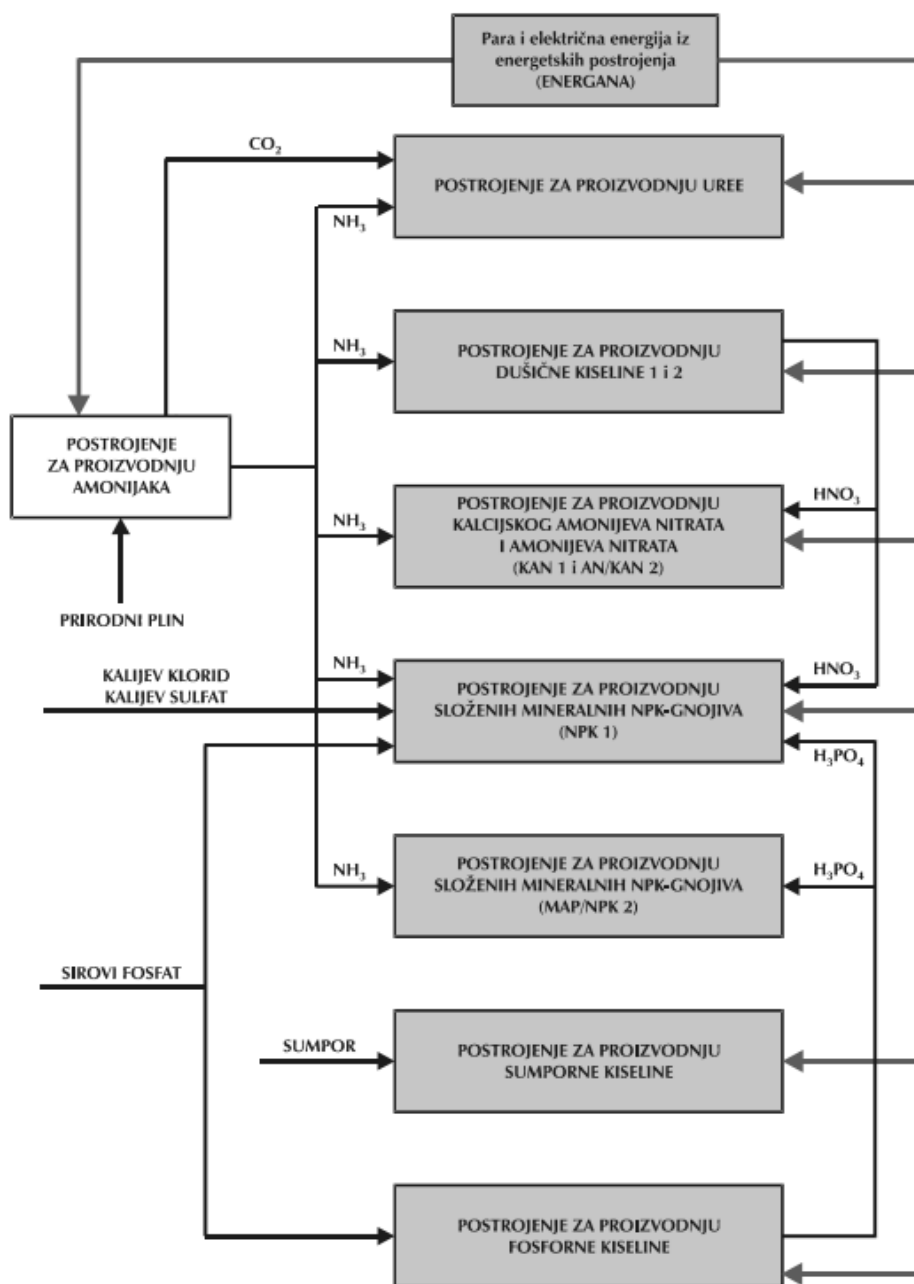
Petrokemija d.d. u svom asortimanu nudi¹¹:

1. Jednostavna kruta anorganska gnojiva s primarnim makrohranjivima
 - a) Dušičnim (N)
 - b) Dušično-sumpornim (N-S)
 - c) Kalijevim (K)
2. Složena kruta anorganska gnojiva s makrohranjivima
 - a) Dušično-fosforno-kalijevim (N-P-K)
 - b) Dušično-fosforom (N-P)
 - c) Fosforno-kalijevim (P-K)
3. Jednostavno tekuće anorgansko gnojivo s dušičnim makrohranjivom (UAN)

Zajedničke karakteristike svim navedenim mineralnim gnojivima su ujednačenost granula, velik udio hranjiva, visoka topljivost u vodi te usklađenost fizikalno-kemijskih svojstava sa specifikacijama kvalitete Europske unije¹¹.

Na slici 5. prikazana je tehnološka povezanost procesa proizvodnje gnojiva u Petrokemiji d.d. Uz već prethodno navedena postrojenja za proizvodnju amonijaka, AMONIJA-2, i uree, UREA-2, Petrokemije d.d. ima još četiri postrojenja za proizvodnju mineralnih gnojiva i četiri postrojenja za proizvodnju kiselina (dušične, sumporne i fosforne). Važno je navesti i još dva postrojenja koja djeluju u sklopu tvornice. Postrojenje za preradu i obradu vode koje se koristi za proizvodnju demineralizirane vode, u rashladnim sustavima i procesnim postrojenjima.

Drugo postrojenje je Energana koje čine tri generatora pare, a služi za proizvodnju toplinske i električne energije. Generatori pare lože se prirodnim plinom¹¹.



Slika 5. Tehnološka povezanost procesa proizvodnje gnojiva u Petrokemiji d. d.¹⁰

4. POTROŠNJA PRIRODNOG PLINA U PETROKEMIJSKOJ INDUSTRIJI

4.1. Energetska bilanca prirodnog plina Republike Hrvatske

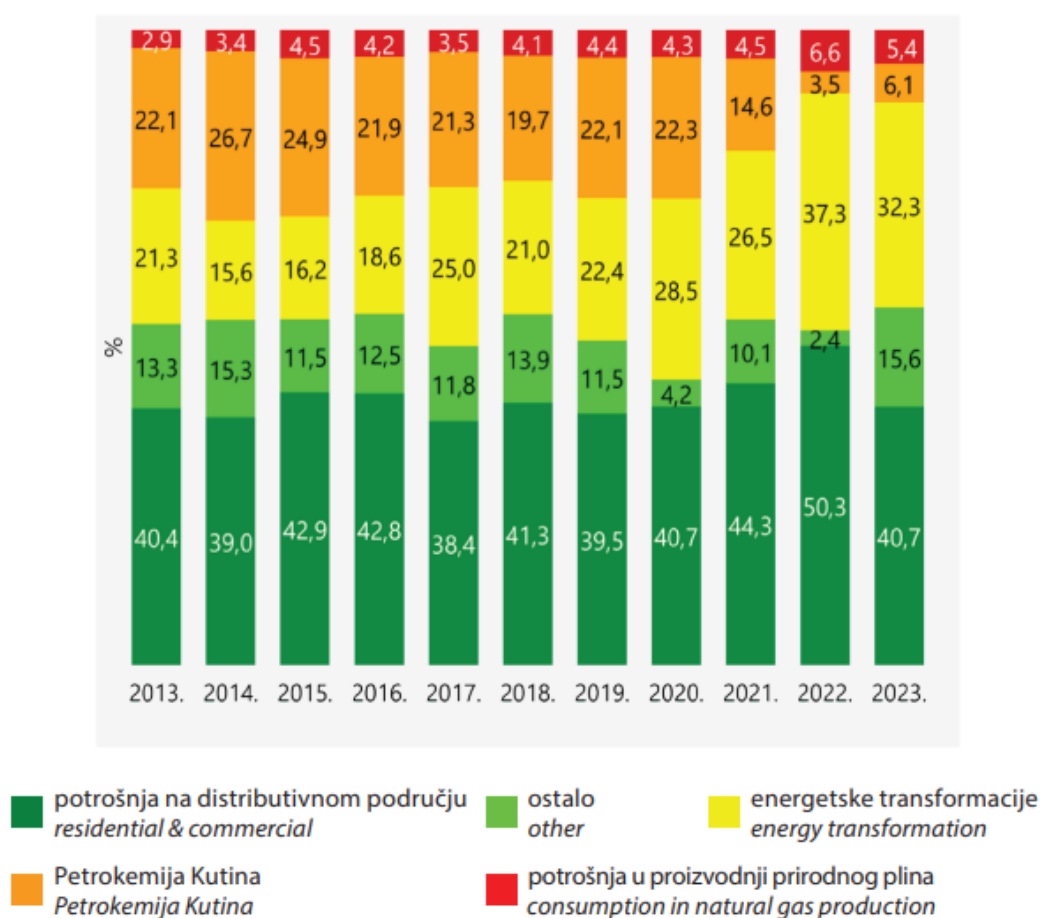
Proizvodnja i potrošnja prirodnog plina u Republici Hrvatskoj značajno su porasle nakon otkrića vlastitih izvora, posebno nakon otkrića najvećeg plinskog polja Molve 1981. godine⁴. Danas se prirodni plin proizvodi na sveukupno 28 proizvodnih polja Panonije i Jadrana⁵. Na slici 6. vidljivo je kako je Republika Hrvatska u 2022. godini proizvela 745 milijuna m³ prirodnog plina čime je podmirila 29,6 % domaćih potreba. Uvoz prirodnog plina iznosio je 3021,5 milijuna m³, a izvoz 1062,2 milijuna m³. U periodu između 2017. i 2022. godine primjećuje se pad u proizvodnji od 12,9 %, dok je uvoz i dalje u konstantnom porastu⁵. Ta razlika još je i veća u odnosu na 2006. godinu kada je proizvodnja prirodnog plina podmirivala rekordnih 94,3 % domaćih potreba²¹. Ukupna potrošnja prirodnog plina je stabilna s nešto manjim oscilacijama u brojkama kroz godine.

Millijuna m ³ / Million cubic meters	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.	2022.	2022./21. %	2017.-22. %
Proizvodnja / Indigenous production	1.483,5	1.230,1	1.028,9	849,0	745,9	745,0	-0,1	-12,9
Uvoz / Imports	1.818,3	1.589,2	2.003,4	2.143,7	2.290,6	3.021,5	31,9	10,7
Izvoz / Exports	199,7	113,3	72,3	52,5	126,2	1.062,0	741,5	39,7
Saldo skladišta / Stock changes	-93,8	64,5	-52,0	100,5	-4,4	-174,8	-	-
Ukupna potrošnja / Inland consumption	3.008,3	2.770,5	2.908,0	3.040,7	2.905,9	2.529,7	-12,9	-3,4
Energetske transformacije / Transformation sector	980,2	807,2	840,3	1.001,5	932,7	1.004,6	7,7	0,5
- termoelektrane / main activity producer electricity	5,3	0,5	0,5	5,6	4,3	7,6	76,7	7,5
- javne toplane / main activity producer CHP	745,6	583,0	636,1	783,5	736,4	833,3	13,2	2,2
- industrijske toplane / autoproducer CHP	76,2	63,3	72,0	80,8	68,7	53,4	-22,3	-6,9
- javne kotlovnice / main activity producer heat	54,8	53,8	51,8	53,0	53,6	45,2	-15,7	-3,8
- rafinerije / oil refineries	98,3	106,6	79,9	78,6	69,7	65,1	-6,6	-7,9
Potrošnja za pogon / Energy sector	197,5	205,1	212,6	204,7	197,9	175,2	-11,5	-2,4
- proizvodnja nafte i plina / oil and gas extraction	90,6	89,5	103,6	84,2	99,0	127,3	28,6	7,0
- rafinerije / oil refineries	106,9	115,6	109,0	120,5	98,9	47,9	-51,6	-14,8
Gubici / Distribution losses	32,2	30,0	31,5	34,1	67,9	45,2	-33,4	7,0
Neenergetska potrošnja / Non-energy consumption	493,6	427,7	500,6	475,7	316,0	61,5	-80,5	-34,1
Neposredna potrošnja / Total final consumption	1.304,8	1.300,5	1.323,0	1.324,7	1.391,4	1.243,2	-10,7	-1,0
Promet / Transport sector	5,1	5,1	4,8	3,7	4,8	4,3	-10,4	-3,4

Slika 6. Energetska bilanca prirodnog plina u Republici Hrvatskoj⁵

Potrošnja energije dijeli se na opću potrošnju, potrošnju u industriji te potrošnju u prometu. Te tri energije zajedno čine neposrednu potrošnju energije. Ako se neposrednoj potrošnji dodaju neenergetska potrošnja i kategorija ostalo dobiva se iznos ukupne potrošnje energije. U neenergetsku potrošnju pribraja se potrošnja energenata koji se koriste kao sirovina za daljnje

proizvode²². Kod Republike Hrvatske se neenergetska potrošnja prvenstveno odnosi na petrokemijsku industriju, točnije potrošnju prirodnog plina Petrokemije d.d. U 2023. godini raspoloživost prirodnog plina za domaću potrošnju iznosila je 2 589,9 milijuna m³. Od toga je Petrokemija d.d. iskoristila 159,3 milijuna m³, odnosno u postotku 6,1 % (slika 7.), što je bio blagi porast u odnosu na 2022. godinu s 3,5 %. Značajniji pad potrošnje plina u petrokemijskoj industriji Republike Hrvatske prvi put je primijećen 2021. godine kada je iznosio 14,6%. U prethodnih pet godina taj se iznos kretao oko 20 %²³.



Slika 7.Struktura potrošnje prirodnog plina²³

4.2. Energetska bilanca prirodnog plina u Europskoj uniji

U Europskoj uniji prirodni plin je, nakon nafte, drugi najveći izvor energije. Prema podacima EUROSTAT-a, u 2023. godini potražnja za prirodnim plinom u zemljama članicama pala je za 7,1 % u odnosu na 2022. godinu²⁴. Pad u potražnji, koji je zabilježen i 2021. godine, najvećim dijelom prouzročen je ruskom invazijom na Ukrajinu što je rezultiralo povećanjem cijena na europskom tržištu. Uz to obnovljivi izvori energije bilježe veliki trend rasta i postepeno zamjenjuju fosilna goriva. Smanjenje potražnje za prirodnim plinom rezultiralo je i smanjenjem uvoza prirodnog plina za 18,8 %. Proizvodnja unutar Europske unije također bilježi trend pada u 2023. godini i to za 18,6 % u odnosu na prethodnu godinu. Iako je Nizozemska zadržala prvo mjesto kao najveći proizvođač plina, zabilježila je pad od 35,5 % u proizvodnji. Slijede ju Rumunjska s povećanjem proizvodnje za 1,4 % te Njemačka sa smanjenjem od 10,7 %²⁴. Smanjenje ukupne potrošnje prirodnog plina u Europskoj uniji imalo je direktan utjecaj i na neenergetsku potrošnju. U tablici 1., koja je napravljena prema podacima EUROSTAT-a, vidljiv je pad u potrošnji u periodu od 2018. do 2022 godine. Iako je pad potrošnje prisutan i u najrazvijenijoj članici Europske Unije, Njemačkoj, ona i dalje ima 40 puta veću potrošnju od Hrvatske.

Tablica 1. Neenergetska potrošnja prirodnog plina zemalja članica Europske unije izražena u tisućama tona ekvivalentne nafte²⁵

	Hrvatska	Europska unija (27 zemalja)	Francuska	Italija	Njemačka
2018.	354	14 607	1131	616	3007
2019.	414	15 193	1109	643	3431
2020.	395	14 731	1001	653	2848
2021.	264	14 337	1021	664	2885
2022.	52	10 382	872	550	2206

Kemijska industrija Europske unije već drugu godinu zaredom ostvaruje pad u proizvodnji. U 2023. godini kemijski sektor zabilježio je pad od 8,0 %, dok je u 2022. godini pad bio nešto manji i iznosio 6,3 %, u odnosu na prethodnu godinu. Najveći pad bilježi se u petrokemijskom proizvodnji (10,6 %) te u proizvodnji polimera (10,5 %). Istovremeno EU bilježi pad uvoza (21 %) i izvoza (7 %) kemijskih proizvoda. Za takav negativan trend zaslužna je energetska kriza obilježena porastom troškova energenata i sirovina te nedostatak potražnje za proizvodima kemijskog sektora²⁶.

4. ZAKLJUČAK

Iz ovog rada vidljivo je kako je glavni faktor u potrošnji prirodnog plina u petrokemijskoj industriji Republike Hrvatske tvrtka Petrokemija d.d. Ona je ujedno i najveći potrošač plina u Hrvatskoj s oko 20 % ukupne potrošnje plina²³.

Petrokemija d.d. je 2020. godine ostvarila neto dobit od 35 milijuna eura²⁷. Nakon što je ostvarila jedan od najboljih rezultata u svojoj povijesti u narednim godinama tvrtka se suočila s nizom problema. 2022. godine većinski vlasnik Petrokemije postaje turska tvrtka Yildirim. Uz to problemi s visokim cijenama prirodnog plina i nepovoljni uvjetima na tržištu mineralnih gnojiva prisilili su upravu Petrokemije na gašenje proizvodnih postrojenja. U periodu od godine dana Petrokemija je nekoliko puta ponovo pokretala i gasila svoju proizvodnju, a prema posljednjim podacima početak proizvodnih procesa najavljen je za rujan 2024. godine.²⁸ Također se navodi kako su u periodu obustave proizvodnje provedeni remontni na proizvodnim postrojenjima.

Za proizvodnju mineralnih gnojiva, Petrokemija d.d., troši u rasponu od 60 000 m³ do 80 000 m³ plina na sat²⁷. Prema podacima iz financijskog izvještaja Petrokemije d.d. cijena prirodnog plina u 2021. godini iznosila je 46,48 EUR/MWh, što je u odnosu na isti period prethodne godine porast za 366 % (9,98 EUR/MWh)²⁹. Zbog nepovoljnih cijena plina na tržištu, koji je ključan za proizvodnju sirovina, trošak Petrokemije d.d., u takvim uvjetima, čini gotovo 80 % u ukupnim troškovima. S tim brojkama nije moguće osigurati pozitivno poslovanje.

Osnovni pokazatelj gospodarskih aktivnosti neke zemlje je potrošnja energije. Prirodni plin u Republici Hrvatskoj eksploatira se sa 17 proizvodnih polja Panona i 11 proizvodnih polja Jadrana čime se podmiruje 29,6 % domaćih potreba. Ukupna potrošnja prirodnog plina iznosila je 2 529,7 milijuna m³. Od toga je neenergetska potrošnja iznosila 61,5 milijuna m³ koju, kao najveći potrošač prirodnog plina u svrhu proizvodnje petrokemijskih proizvoda, predvodi Petrokemija d.d.⁵.

Iako hrvatska kemijska industrija ima dugu i bogatu povijest proizvodnje s godinama nije ostala konkurentna na europskom tržištu. Zbog problema s ovisnošću o uvoznim sirovinama, visokim troškovima energije i logistike te nedovoljnim ulaganjima u inovacije, taj status do danas je zadržala samo kutinska Petrokemija. Analizom potrošnje prirodnog plina ustanovljeno je da je petrokemijska industrija osjetljiva na promjene cijena plina uzrokovane društveno-političkim faktorima. Trendovi u potrošnji prirodnog plina ukazuju na potrebu za diversifikacijom energetske izvora kako bi se smanjila ovisnost o uvoznim energentima te poboljšala energetska sigurnost države. Budućnost petrokemijske industrije u Republici Hrvatskoj, a

samim time i neenergetske potrošnje prirodnog plina, ovisit će o sposobnosti prilagodbe novim tržišnim uvjetima, modernizaciji proizvodnje i daljnjim ulaganjima u održive tehnologije, a sve to s ciljem povećanja energetske učinkovitosti.

5. LITERATURA

1. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3_predavanje_Energetika_premaUE_prema_3_pred_u_Power_pointu%5B1%5D.pdf (pristup 29. kolovoza 2024.)
2. <https://www.hep.hr/plin/o-nama/o-plinu/1533> (pristup 29. kolovoza 2024.)
3. Janović, Z.: Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str. 1.-9., 161.-229.
4. Perković, Tvrtko i Filip Krunić. "Bogata povijest proizvodnje prirodnog plina u Hrvatskoj." *Nafta i Plin* 41., br. 167. (2021): 39-45.
5. Republika Hrvatska, Ministarstvo gospodarstva, Godišnji energetske pregled, Energija u Hrvatskoj 2022., str. 119.-139.
6. <https://tehnika.lzmk.hr/kemijska-industrija/> (pristup 30. kolovoza 2024.)
7. <https://www.statista.com/statistics/1260037/global-petrochemical-production-capacity/> (pristup 30. kolovoza 2024.)
8. <https://tehnika.lzmk.hr/petrokemijski-proizvodi/> (pristup 30. kolovoza 2024.)
9. ARM, Vida. "Hrvatska petrokemija." *Polimeri* 24, br. 1 (2003): 38-39.
10. "Petrokemija d. d. – tvornica gnojiva, Kutina." *Kemija u industriji* 60, br. 10 (2011): 520-534.
11. https://petrokemija.hr/Portals/0/Dokumenti_Kompanija/Financije/NefinancijskoIzvjescje_2023.pdf?ver=2024-07-09-143611-730 (pristup 1. rujna 2024.)
12. <https://www.tportal.hr/biznis/clanak/top-10-najvecih-hrvatskih-izvoznika-20120615> (pristup 2. rujna 2024.)
13. <https://petrokemija.hr/hr-hr/Povijest> (pristup 1. rujna 2024.)
14. Faraguna, F. i A. Jukić. "Novi petrokemijski procesi na temelju izravne pretvorbe metana." *Kemija u industriji* 64, br. 1-2 (2015): 27-37.
15. <https://www.statista.com/statistics/1266378/global-ammonia-production/#:~:text=Ammonia%20production%20has%20remained%20fairly,approximately%2064.6%20million%20metric%20tons> (pristup 1. rujna 2024.)
16. [https://mingo.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/OUZO-postoje%C4%87e/Tehnicko-tehnolosko_rjesenje_\(Petrokemija\).pdf](https://mingo.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/OUZO-postoje%C4%87e/Tehnicko-tehnolosko_rjesenje_(Petrokemija).pdf) (pristup 2. rujna 2024.)

17. <https://www.statista.com/statistics/1287028/global-urea-production/#:~:text=The%20global%20production%20of%20urea,to%20produce%20complex%20NPK%20fertilizers> (pristup 2. rujna 2024.)
18. Lisac, H., Lj. Matijašević i I. Dejanović. "Proces obrade vode postrojenja za dobivanje uree." *Kemija u industriji* 56, br. 9 (2007): 441-448.
19. <https://tehnika.lzmk.hr/mineralna-gnojiva/> (pristup 2. rujna 2024.)
20. Gugić, Josip, Marko Duvančić, Marko Šuste, Ivo Grgić i Slaven Didak. "Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Republici Hrvatskoj." *Agroeconomia Croatica* 4, br. 1 (2014): 32-39.
21. Republika Hrvatska, Ministarstvo gospodarstva, Godišnji energetske pregled, Energija u Hrvatskoj 2006., str. 135.-145.
22. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/4_predavanje_Energetika_premaUE_prema_3_pred_u_Power_pointu%5B2%5D.pdf (pristup 3. rujna 2024.)
23. Hrvatska stručna udruga za plin, Plinsko gospodarstvo Republike Hrvatske u 2023. godini
24. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural_gas_supply_statistics#Consumption_trends (pristup 4. rujna 2024.)
25. https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy_balances/enbal.html?geo=EU27_2020&unit=KTOE&language=EN&year=2022&fuel=fuelMainFuel&siiec=TOTAL&details=0&chartOptions=0&stacking=normal&chartBal=&chart=&full=0&chartBalText=&order=DESC&siiecs=&dataset=nrg_bal_s&decimals=0&agregates=0&fuelList=fuelElectricity,fuelCombustible,fuelNonCombustible,fuelOtherPetroleum,fuelMainPetroleum,fuelOil,fuelOtherFossil,fuelFossil,fuelCoal,fuelMainFuel (pristup 4. rujna 2024.)
26. Rašić I. „Kemijski sektor u EU-27“, *Sektorske analize*, br. 111 (2024): 19-24
27. https://www.novolist.hr/novosti/gospodarstvo/pocela-proizvodnja-u-kutinskoj-petrokemiji-doznajemo-detalje/?meta_refresh=true (pristup 6. rujna 2024.)
28. <https://petrokemija.hr/hr-hr/Naslovna/Vijesti/ArticleId/2341/oamid/439> (pristup 6. rujna 2024.)
29. https://petrokemija.hr/Portals/0/Dokumenti_Kompanija/Financije/IzvjescePetrokemija2021.pdf?ver=2022-02-23-120107-053 (pristup 7. rujna 2024.)