

Troškovi emisija ugljičnog dioksida iz odabranog izvora

Božić, Vlatka

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:165469>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vlatka Božić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vlatka Božić

**TROŠKOVI EMISIJA UGLJIČNOG DIOKSIDA IZ ODABRANOG
IZVORA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Igor Sutlović

Članovi ispitnog povjerenstva: : prof. dr. sc. Veljko Filipan

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, lipanj 2023.

Željela bih zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima na podršci koju su mi pružali tijekom fakultetskih dana. Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Igoru Sutloviću na znanju, potpori i susretljivosti koju je iskazao tijekom pisanja ovoga rada. Nadalje, zahvaljujem gospodinu Damiru Miletiću koji mi je izašao u susret i velikodušno prenio svoje znanje i iskustvo vezano za rad postrojenja - Petrokemija Kutina.

SAŽETAK

EU je u posljednjih nekoliko desetljeća implementirala nove mehanizme s ciljem što efikasnije kontrole utjecaja čovjeka na okoliš. Jedan od takvih mehanizama je „Cap and trade“ sustav ugljikovog dioksida prema kojemu svaka članica sustava dobiva određenu količinu besplatnih emisijskih dozvola. Prekomjernu emisiju stakleničkih plinova, svaka članica je dužna dodatno platiti. Ovaj rad se bavi analizom izravne i neizravne emisije stakleničkih plinova iz odabranog izvora – postrojenja Petrokemije d.d.. U Petrokemiji Kutina, proizvode se mineralna gnojiva, bentonitna glina i čađa. Međutim, proizvodnja čađe je u zastoju od 2009. godine. Kapaciteti proizvodnje iznose 1.350.000 tona za gnojiva, 32.000 tona za čađu i 60.000 tona za glinu. Petrokemija izvozi svoje proizvode u bliža regionalna tržišta poput Slovenije, Crne Gore i Bosne i Hercegovine, kao i u dvadesetak drugih zemalja. Ova tvrtka posjeduje certifikate za sustave upravljanja kvalitetom (ISO 9001) i upravljanja okolišem (ISO 14001). Uz opis svakog podpostrojenja prikazan je način izračuna za preliminarnu besplatnu dodjelu emisijskih jedinica, a preliminarna ukupna količina emisijskih jedinica se izračunava zbrajanjem dodjela svih podpostrojenja. Ukoliko zbrojimo pojedine dodjele besplatnih emisijskih jedinica za svako podpostrojenje, dobivamo ukupnu količinu besplatnih emisijskih jedinica za postrojenje Petrokemije d.d.. Kada zbrojimo izravnu i neizravnu emisiju ovog postrojenja te od nje oduzmemo ukupnu količinu besplatnih emisijskih jedinica, dobit ćemo troškove emisije ugljičnog dioksida za postrojenje Petrokemija Kutina.

Ključne riječi: *emisija, Petrokemija Kutina, ugljični dioksid, besplatne emisijske jedinice*

ABSTRACT

In the last few decades, the EU has implemented new mechanisms with the aim of more effective control of human impact on the environment. One such mechanism is the "Cap and trade" system, according to which each member of the system receives a certain amount of free emission permits. Each member is obliged to pay additionally for the excessive emission of greenhouse gases. This paper deals with the analysis of direct and indirect emissions of greenhouse gases from a selected source - the plant of Petrokemija d.d.. Mineral fertilizers, bentonite clay and carbon black are produced at Petrokemija Kutina. However, carbon black production has been at a standstill since 2009. Production capacities are 1,350,000 tons for fertilizer, 32,000 tons for carbon black and 60,000 tons for clay. Petrokemija exports its products to nearby regional markets such as Slovenia, Montenegro and Bosnia and Herzegovina, as well as to twenty other countries. This company has a certificate for quality management systems (ISO 9001) and environmental management (ISO 14001). Along with the description of each sub-installation, the method of calculation for the preliminary free allocation of emission units is presented, and the preliminary total amount of emission units is calculated by adding up the allocation of all sub-installations. If we add up the individual free emission units for each sub-plant, we get the total amount of free emission units for the Petrokemija d.d. plant. When we add up the direct and indirect emissions of this plant and subtract the total amount of free emission units from it, we will get the carbon dioxide emission costs for the Petrokemija Kutina plant. .

Key words: *emission, Petrokemija Kutina, carbon dioxide, free emission units*

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PROIZVODNJA.....	2
2.1. Proizvodnja Petrokemije d.d. - općenito	2
2.2. Proces proizvodnje amonijaka.....	2
2.3. Proces proizvodnje uree.....	11
3. SIROVINE I PROIZVODI.....	14
3.1. Osnovni podatci o sirovinama i proizvodima.....	14
4. SUSTAV TRGOVANJA EMISIJSKIM JEDINICAMA.....	18
4.1. Petrokemija d.d. u sustavu trgovanja emisijski jedinicama.....	18
5. SUSTAV TRGOVANJA DOZVOLAMA ZA EMISIJU UGLJIKOVOG DIOKSIDA (EU ETS)	19
5.1. Cap and trade	19
6. EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA ZA POJEDINIŠ PODPOSTROJENJA.....	19
6.1. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje za proizvodnju amonijaka.....	19
6.2. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod – dušična kiselina	22
6.3. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvodnju ugljene čađe.....	23
6.4. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za toplinu.....	25
6.5. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za gorivo.....	27
7. UKUPNA EMISIJA STAKLENIČKIH IZ PETROKEMIJE KUTINA.....	29
7.1. Izravna emisija stakleničkih plinova Petrokemije Kutina	29
7.2. Ukupni troškovi emisije ugljičnog dioksida iz Petrokemije d.d.....	30
7.3. Smanjenje emisija stakleničkih plinova	31
8. ZAKLJUČAK	33
LITERATURA	34
ŽIVOTOPIS.....	35

1. UVOD

Kroz čitavu povijest čovječanstva, ljudi su pokušavali svoju okolinu prilagoditi svojim potrebama. Najveći utjecaj čovjeka na okoliš bio je vidljiv nakon prve industrijske revolucije. Iako tehnološki i gospodarski napredak utječe na razne segmente okoliša, ovaj rad se koncentrira na proizvodnju mineralnih gnojiva koja predstavlja izvor emisije ugljikovog dioksida. Upotreba mineralnih gnojiva važna je za segment poljoprivrede. U nastavku se analizira proces proizvodnje amonijaka i uree u postrojenju Petrokemija d.d. koji se dalje koriste u procesu proizvodnje gnojiva. Naime, izgaranje fosilnih goriva, transformacije energije, poljoprivredne aktivnosti i slične djelatnosti, uvelike doprinose nakupljanju prekomjernih emisija u atmosferi. Sve to doprinosi pojačavanju „efekta staklenika“ te pregrijavanju nižih slojeva atmosfere. Kako bi se što učinkovitije kontrolirala odgovornost ljudi prema utjecaju na okoliš, uvedene su određene klimatske i energetske politike. Primjer takve politike je „Cap and trade“ sustav prema kojemu svaka članica sustava dobiva određenu količinu besplatnih emisijskih dozvola. Prekomjernu emisiju stakleničkih plinova, dužna je dodatno platiti. Za analizu ovoga rada, posebno je zanimljiv industrijski objekt Petrokemija d.d. koji se bavi proizvodnjom mineralnih gnojiva, čađe, gline i ostalih proizvoda.

2. PROIZVODNJA

2.1. Proizvodnja Petrokemije d.d. - općenito

U sklopu ovog postrojenja, proizvode se mineralna gnojiva, bentonitna glina i čađa. Međutim, od 2009. godine, proizvodnja čađe je u fazi zastoja. Ukoliko se kao osnova uzme 330 dana godišnje, kapaciteti proizvodnje iznose 1.350.000 t za proizvodnju gnojiva, 32.000 t za proizvodnju čađe i 60.000 t za proizvodnju gline.

Svoje proizvode Petrokemija izvozi u susjedne zemlje kao što su Slovenija, Crna Gora i Bosna i Hercegovina, ali i u druge. Na taj način pruža važan oslonac poljoprivredi tih zemalja, ali i domaćim poljoprivrednim aktivnostima unutar Republike Hrvatske.

Ova tvrtka posjeduje certifikat za sustav upravljanja kvalitetom te certifikat za sustav upravljanja okolišem .¹

2.2. Proces proizvodnje amonijaka

Procesi sinteze amonijaka se prema ukupnom tlaku reakcijske smjese mogu podijeliti na:

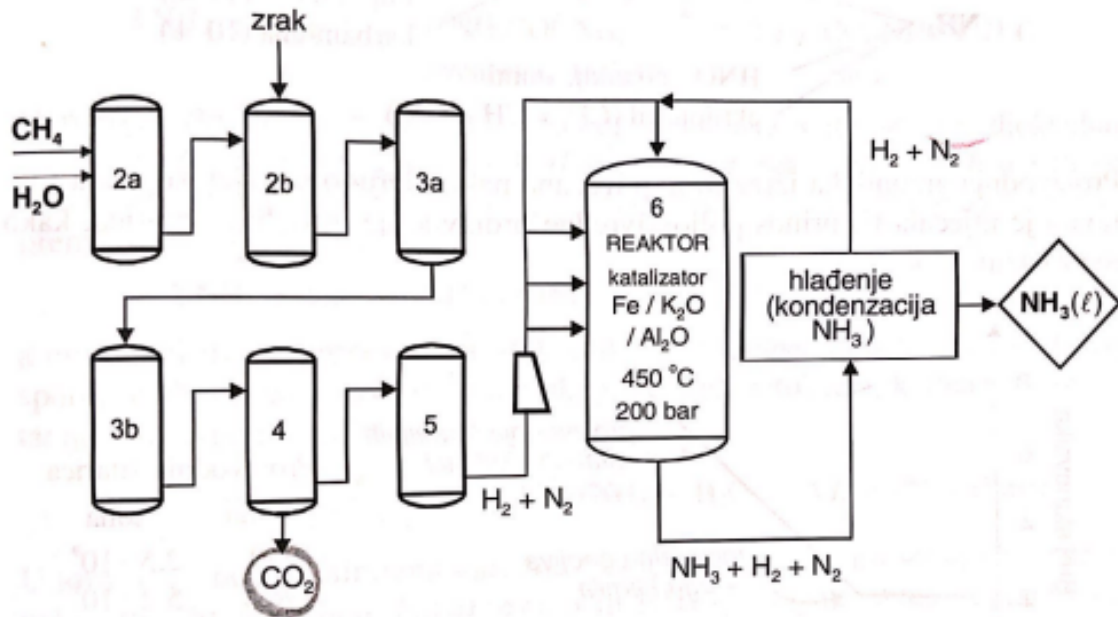
- Niskotlačne (tlak iznosi od 100 do 150 bara)
- Srednjetačne (tlak iznosi od 200 do 500 bara)
- Visokotlačne (tlak iznosi od 800 do 1000 bara).

Niskotlačni procesi se rijetko koriste obzirom da se njima dobiva mala iskoristivost amonijaka, oko 8 do 13 %.

Srednjetačni proces se još naziva i Kellegovim procesom. Ovim procesom se proizvodi amonijak u Petrokemiji Kutina, tvornici mineralnih gnojiva u Hrvatskoj. Slika 1. daje prikaz srednjetačnog procesa proizvodnje amonijaka.

Visokotlačni proces se naziva još i Claudeovim postupkom. Podrazumijeva Haber-Boschov proces koji se provodi pri temperaturi od 500°C i tlaku od 1000 bara. Ovaj se proces rijetko

upotrebljava zbog visokih troškova pri visokom tlaku, iako je iskoristivost amonijaka visoka te iznosi oko 40%.²



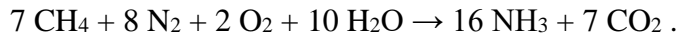
Slika 1. Shema srednjetačnog procesa proizvodnje amonijaka ²

Kao polazna sirovina za proizvodnju amonijaka u ovom se postrojenju koristi zemni plin. Njegov sastav može varirati unutar dozvoljenih granica. Nominalni kapacitet ovog pogona je 1360 metričnih tona amonijaka po radnom danu.²

Ukupni proces je podijeljen radi pojednostavljenja. Proces proizvodnje amonijaka se provodi kroz šest reakcija:

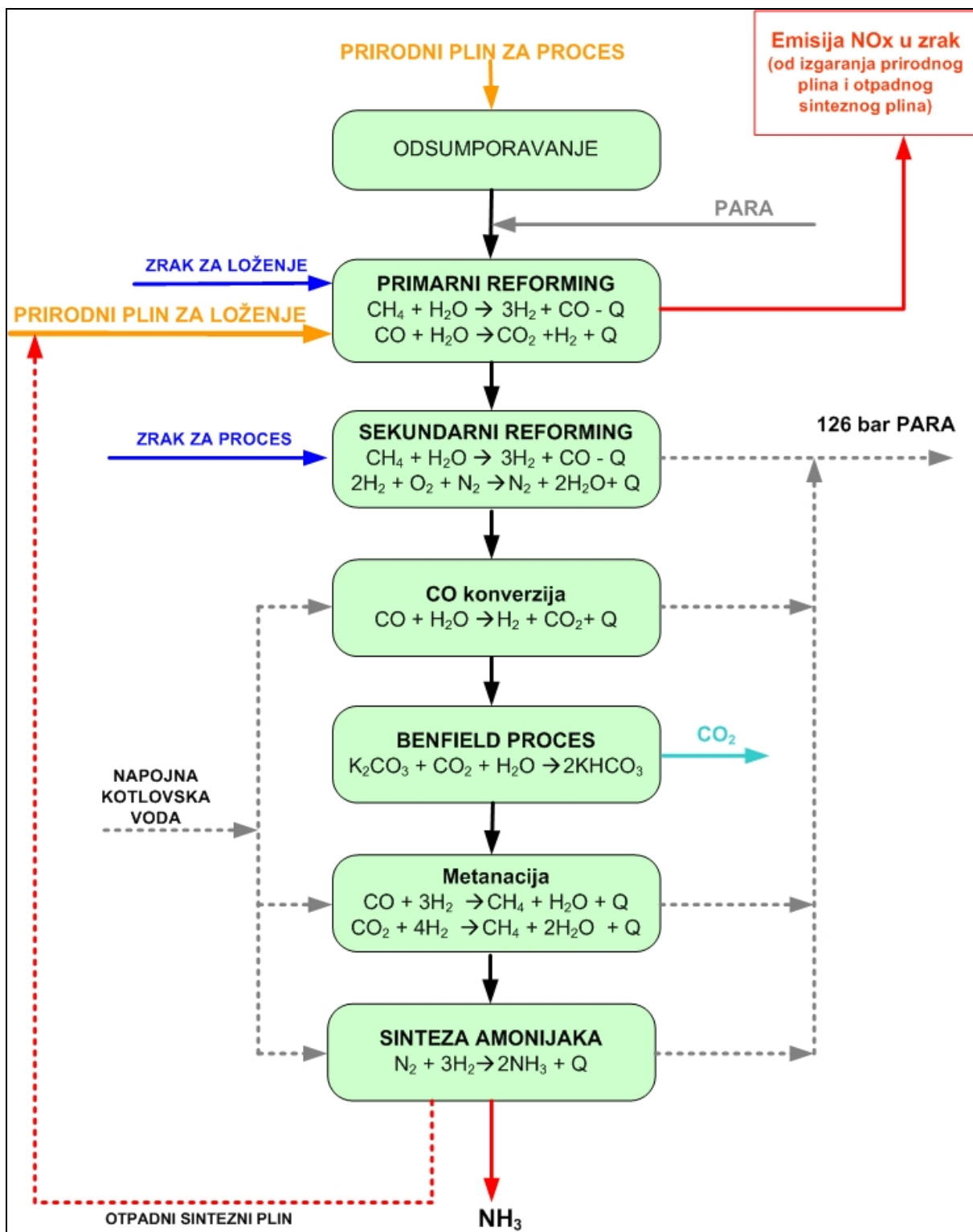
- (1) odvajanja sumporovih spojeva iz prirodnog plina,
- (2) parnog reformiranja metana,
- (3) konverzije ugljikova monoksida u ugljikov dioksid,
- (4) uklanjanja ugljikova dioksida,
- (5) metanacije ostatnog CO i CO_2 ,
- (6) procesa izravne sinteze amonijaka.

Ukupna reakcija svih stupnjeva stehiometrijski se može iskazati kao:

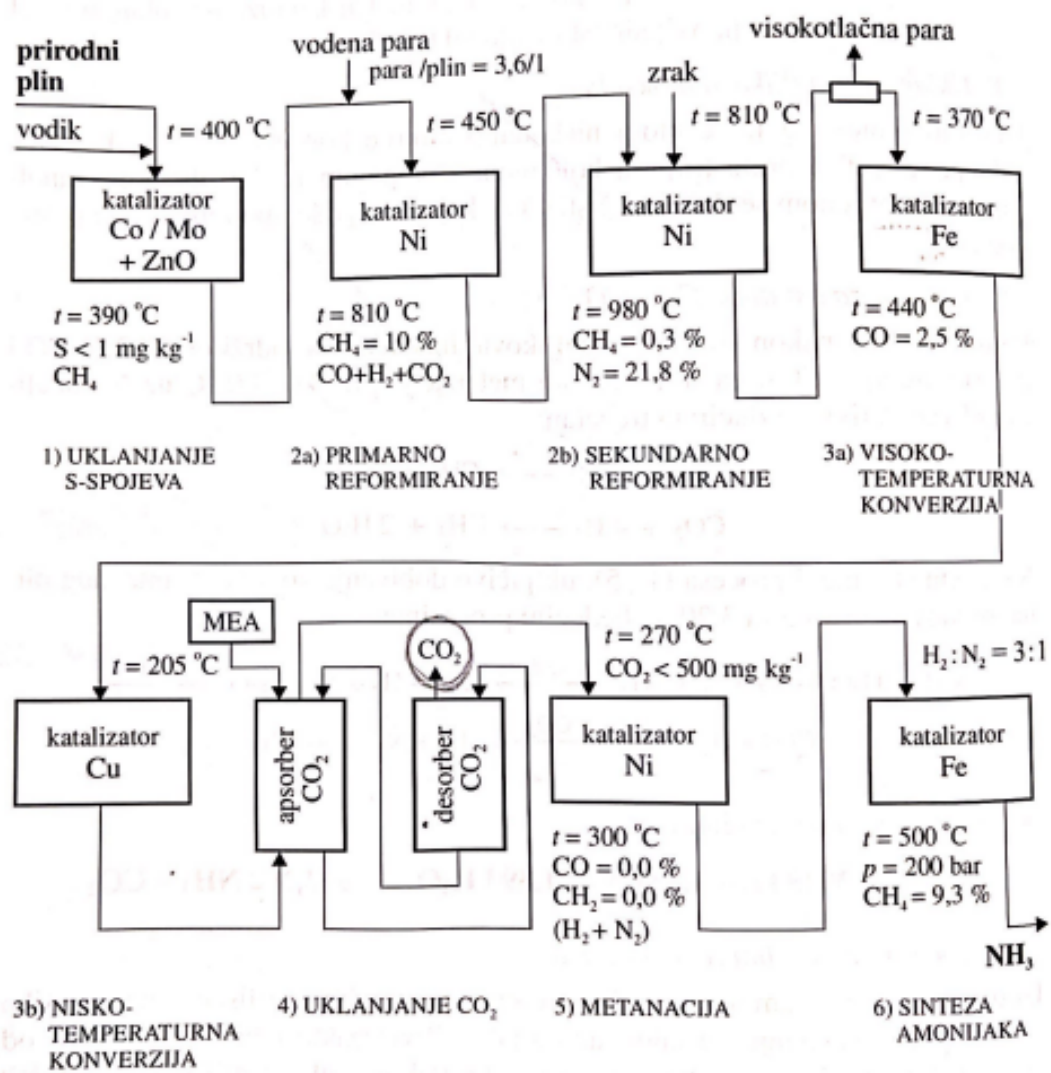


Temeljne sirovine za sintezu amonijaka, vodik i dušik, dobivaju se posebnim postupcima u zasebnim proizvodnim jedinicama. Vodik je za početna laboratorijska istraživanja dobivan elektrolizom vode, a zatim iz vodenog plina ($\text{CO} + \text{H}_2$) procesom uplinjavanja koksa. Katalitičkom pretvorbom odvojenog CO reakcijom hidracije s vodenom parom ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) uz Fe/ Cr katalizator povećava se prinos na vodik. Danas se dobiva isključivo procesom parnog reformiranja prirodnog plina, metana, s vodenom parom uz Ni katalizator, ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$).²

Opisani proces proizvodnje amonijaka iz sinteznog plina prikazan je blok dijagramom na slici 2. i prikazom tijeka proizvodnje na slici 3. u nastavku.



Slika 2. Blok dijagram proizvodnje amonijaka iz sinteznog plina ¹



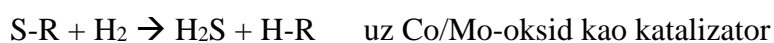
Slika 3. Prikaz proizvodnje amonijaka od sinteznog plina²

Proces se odvija sljedećim redoslijedom:

1) Odvajanje sumporovih spojeva iz prirodnog plina

Sumporovi spojevi se uklanjaju prirodnome plinu dok udio sumpora ne bude manji od 1 mg kg⁻¹. Proces se provodi u dva stupnja:

1a) Hidrosulfurizacija metana



Uvjeti procesa: tlak oko 20-40 bara i temperatura 350-400 °C. Kod visokih tlakova te uz prisustvo vodika Co/Mo ili Ni/Mo dolazi do razgradnje organskih spojeva te nastaje sumporovodik.²

1b) Odvajanje H₂S

Sumporovodik koji je nastao u 1a) se odvaja oksidacijom do elementarnog sumpora ili reakcijom s krutim ZnO. To se odvija unutar dva desulfurizatora, a ukupna količina ZnO katalizatora mora omogućiti nominalno 6 mjeseci rada po posudi. Sadržaj sumpora u plinu iznosi oko 30 mg/Nm³.⁴

1) Parno reformiranje metana (dobivanje vodika)



Pretvorba metana s vodom uz dobivanje sinteznog plina je endotermna reakcija.

Proces se odvija u dva stupnja:

2a) Primarno reformiranje

Smjesa vodene pare i metana se prvo predgrijava uz pomoć izmjenjivača topline s izlaznim dimnim plinom do 400°C. Potom se zagrijava na 800°C u cijevnom reaktoru. Plin prolazi prema dolje kroz katalizator na bazi nikla. Pri tome se postiže konverzija iz metana u sintezni plin od oko 90%, a proces se provodi u primarnoj reforming peći. Pri primarnom reformiranju se koristi zemni plin koji se prvo provodi kroz odvajač kondenzata, a potom se komprimira na 4,3 MPa. Peć primarnog reformera ima sposobnost postići maksimalnu toplinsku efikasnost. Toplina se iz dimnih plinova, koji su dovedeni u obliku prirodnog plina i zraka za loženje, rekuperira te se koristi za predgrijavanje smjese plin-para.²

2b) Sekundarno reformiranje se provodi u sekundarnoj reforming peći:

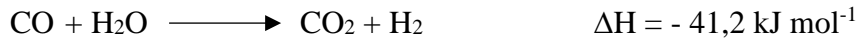


U cijevnom reaktoru se smjesa sinteznog plina (uz Ni kao katalizator) miješa sa zrakom u odgovarajućem omjeru koji omogućuje oslobađanje stehiometrijskog udjela dušika u reakcijskome plinu. Količina zraka je unaprijed određena količinom dušika koji se koristi za sintezu amonijaka.

Istovremeno se odvija reakcija metana i vodene pare pod 2a) dok se ne postigne potpuna konverzija metana u vodeni plin od oko 99,6%.¹

Toplina koja se oslobodi se potom koristi za dobijanje zasićene vodene pare na 12,6 MPa. Visokotlačna vodena para je potrebna za pogon parne turbine koja pokreće visokotlačne kompresore za potrebe drugog procesa o kojemu ovdje nije riječ.²

2) Pretvorba ugljikova monoksida u ugljikov dioksid



Riječ je o provođenju supstitucione konverzije. Obzirom da je ona povratna reakcija, visoke temperature pogoduju brzini reakcije, a niske ravnoteži. Proces se provodi u dva stupnja, dok se u svakom stupnju koristi drugačiji katalizator. Uz ugljikov dioksid nastaje i ekvivalentna količina vodika.²

3a) Visokotemperaturna pretvorba (konverzija) ugljikova monoksida u ugljikov dioksid

Pretvorba CO se provodi pri 450°C visokotemperaturnim procesom uz upotrebu Fe kao katalizatora do konverzije od oko 97% tj. volumnog udjela CO manjeg od 3%.

3b) Niskotemperaturna pretvorba (konverzija) ugljikova monoksida u ugljikov dioksid

Provodi se pri temperaturi od oko 225°C uz upotrebu Cu kao katalizatora dok se volumni udio CO ne smanji na manje od 0,2%.²

Prije uklanjanja CO₂, potrebno je ohladiti izlaznu struju. Shema hlađenja se provodi kroz dva stupnja. Sintezni plin sadrži vodu koja se kondenzira unutar Benfield rebojlera. Nastali ukupni kondenzat se potom odvodi na striper procesnog kondenzata. Sirovi plin se koristi pri zagrijavanju vode kotla, dok se novonastali kondenzat odvaja u gornjem dijelu separatora. Sirovi plin prolazi dalje u apsorber CO₂.⁴

3) Uklanjanje ugljikova dioksida

U protustrujnim kolonama, uz pomoć otopine K₂CO₃ ili monoetanol-amina, izlaznim se plinovima uklanja CO₂. Proces uklanjanja se provodi kroz dva stupnja preko kontakta plina s Benfield otopinom pomoću kolona s punilima. Benfield otopina sadrži vodenu otopinu kalijevog karbonata te ugljikov dioksid. Tijekom procesa se dodaju različiti aditivi s ciljem održavanja pjenjenja unutar određene granice te kako bi se spriječila korozija. Nakon absorpcije, provodi se regeneracija “obogaćene Benfield otopine” u koloni za stripiranje pri niskom tlaku. “Siromašna Benfieldova otopina” se radi ponovne upotrebe vraća na vrh apsorbera. Kontaktom sinteznog plina s djelomično regeniranom Benfield otopinom u primarnom stupnju apsorbera, izdvaja se većina ugljikovog dioksida. U sekundarnom stupnju,

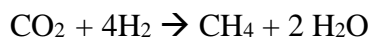
plin dolazi u kontakt sa "siromašnom Benfield otopinom". Potom se „siromašna“ i „polusiromašna“ otopina (sadrži 85% količine kalijeva karbonata i ugljikovog dioksida) miješaju te se odvođe s dna apsorbera u obliku novonastale „bogate“ otopine.³

„Bogata otopina“ se provodi kroz dvije hidrauličke turbine, a potom ulazi u striper ugljikovog dioksida. Tekućina koja je prošla „flash destilaciju“ prolazi kolonom. Ugljikov dioksid ulazi u kolonu za stripiranje koja se sastoji od dva nivoa.

U gornjoj sekciji ugljikov dioksid se odvaja od kondenzata te se potom koristi kao sirovina prilikom proizvodnje uree. Ostatak ugljikovog dioksida se oslobađa u atmosferu, dok se kondenzat vraća u sekciju za pranje stripera.³

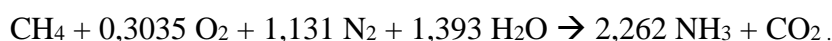
4) Metanacija ostatnog CO i CO₂

Nakon absorpcije CO₂, plinska smjesa sadrži oko 0,2 % CO i do 500 mg kg⁻¹ CO₂.



Proces se provodi u tzv. metanatoru pri temperaturi od oko 300°C . Metanator predstavlja posudu sa slojem katalizatora na bazi nikla. Nikal ubrzava reakciju ugljikovog monoksida i ugljikovog dioksida s vodikom pri čemu, kao produkti reakcije, nastaju metan i voda. Riječ je o egzotermnoj reakciji. Temperatura sinteznog plina raste s 589 K na 608 K. Ukupna količina ugljikovih oksida iznosi manje od 10 ppm na izlazu iz posude.²

Ukupna reakcija ovih pet stupnjeva procesa uz dobivanje vodika iz sinteznog plina se može prikazati kao:



5) Proces izravne sinteze amonijaka

Procesom izravne sinteze, amonijak se može dobiti reakcijom stehiometrijske smjese dušika i vodika pri čemu se odvaja nastali amonijak.

Općenito, proces se provodi pri visokom tlaku i temperaturi pri čemu dolazi do redukcije ugljika u čeliku. Čelik gubi mehanička svojstva. Prvotni reaktori su izrađivani od čeličnih cijevi koje su bile male trajnosti. Problem je riješen od strane C. Boscha koji je izradio reaktor prema načelu „cijev-u-cijevi“. Pri tome je unutarnji dio izrađen od mekog čelika s manjim sadržajem

ugljika, a time i neosjetljivog na vodik. Između dva sloja ne dolazi do redukcije vodika zbog blagih uvjeta, a bočni prolazi omogućili su izlaz nakupljenog vodika.²

Sintezni plin se komprimira. Plin koji se sastoji od vodika, dušika, metana i argona pri 2,6 MPa i 306 K, tlači se na oko 5,2 MPa. Kondenzirana voda, koja je nastala prethodnim stupnjem metanacije, odvaja se u posudu za odvajanje. Bočna struja sa prvog stupnja kompresora se vraća na desulfurizaciju (crvena crtkana linija na slici 2). Tamo se upotrebljava kao izvor vodika. Ostatak tog izlaznog toka se hladi uz pomoć rashladne vode. Izlazni tok plina se komprimira na 9,6 MPa te se hladi u hladnjaku, a potom i uz pomoć rashlađenog amonijaka. Preostala vodena para u izlaznom toku niskotlačnog kućišta se kondenzira i prikuplja u posudu za odvajanje. Obzirom da se voda odvaja u dva stupnja, nastaje amonijak s niskim sadržajem vode. Sintezni plin se komprimira u visokotlačnom kućištu na oko 20,0 MPa.

Plin koji sadrži 13,2% amonijaka se hladi uz pomoć rashladne vode na 306 K, zatim rashladnim amonijakom na 286,3 K te izmjenom topline sa sekundarnim plinom na 279,5 K. Plin se miješa sa svježim sinteznim plinom te se hladi prije ulaska u separator amonijaka. U separatoru se odvaja kondenzirani amonijak. Plinu se po izlasku iz separatora smanjuje sadržaj amonijaka na oko 1,7%, predgrijava se, komprimira te se uvodi u konverter.²

U ovome se slučaju koristi sintezni konverter s fiksnom košarom koji se sastoji od izmjenjivača topline i visokotlačnog plašta koji sadrži katalitičku sekciju. Ova katalitička sekcija sadrži tri sloja. Katalizator je potrebno održavati na unaprijed propisanoj temperaturi. Kako bi se to postiglo, hladni plin se uvodi između pojedinih slojeva. Konverter ukupno sadrži 67,6 m³ katalizatora. Izmjenjivač topline se nalazi iznad katalitičke sekcije. U njemu se, uz pomoć vruće struje izreagiranog plina, predgrijava svježi plin. Napojna struja ulazi na dnu konvertera. Pri tome plin ima ulogu rashladnog medija te preuzima toplinu na samom vrhu konvertera. Temperatura se potom smanjuje uvođenjem hladnog napojnog plina. Uz pomoć katalizatora na bazi željeza, dolazi do spajanja dušika i vodika pri čemu nastaje amonijak pri tlaku od 20,8 MPa. Izlazni tok sadrži 13,2% amonijaka. Efluent na visokoj temperaturi prolazi izmjenjivačem topline te zagrijava svježi tok na ulazu. Nakon toga se efluent hladi na 316 K te se mali dio odvodi. Taj odvojeni tok se upotrebljava za ispiranje prilikom regulacije koncentracije metana i argona. Ako se ove komponente ne bi odvojile iz sustava, one bi se akumulirale u sustav i smanjile efektivni tlak sinteze što bi onda smanjilo proizvodnju. Plin koji se koristi za propuhivanje se hladi i služi za rekuperiranje tekućeg amonijaka. Amonijak koji se rekuperira sakuplja se i spaja s gotovim proizvodom – tekućim amonijakom. Većina inertnih plinova koji se otapaju u tekućini pri visokom tlaku se odvodi u ispusnu posudu. Kao gorivo se koristi para

pomiješana s plinovima za propuhivanje. Po izlasku iz ispuse posude, tekućina se dijeli na dva toka. 18% tekućeg toka se odvodi u rashladnu posudu na 240 K, dok se ostatak odvodi u drugu posudu na 260 K.⁴

2.3. Proces proizvodnje uree

Prva sinteza uree provedena je 1828. godine od strane Friedricha Wöhlera.



Sinteza se odvijala od amonijaka i izocijanske kiseline preko amonijeva cijanata do uree. Urea danas predstavlja najzastupljenije dušično gnojivo, a na području Republike Hrvatske se proizvodi u Petrokemiji Kutina odakle se izvozi u zemlje diljem svijeta.²

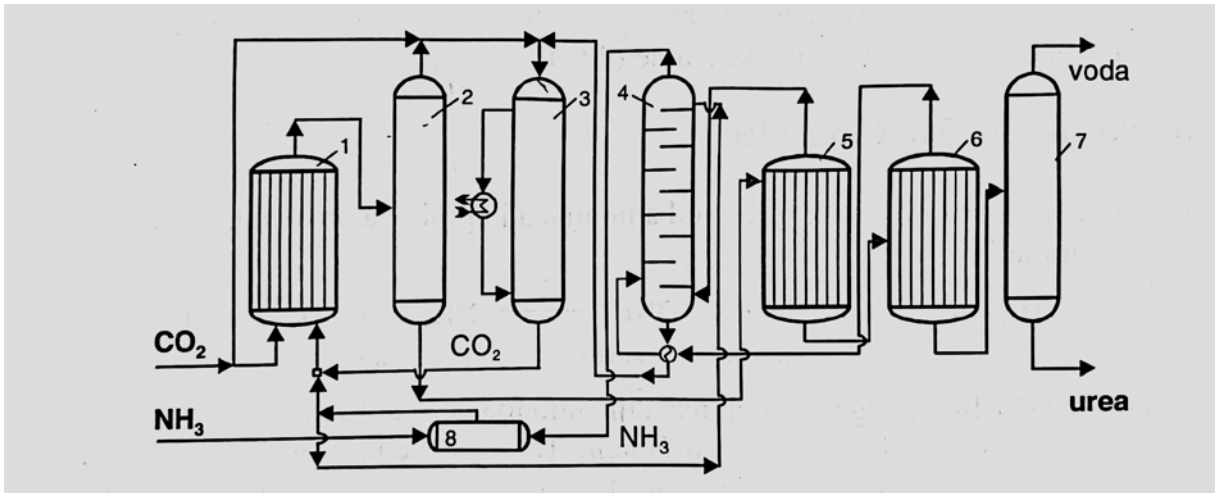
Današnja proizvodnja uree se provodi kroz sljedeća dva stupnja:



Optimalni uvjeti za provođenje su temperatura 170°C i tlak 140 bara. Riječ je o egzotermnoj reakciji koja se provodi s velikim stehiometrijskim viškom amonijaka. Nastaje amonijev karbamat.

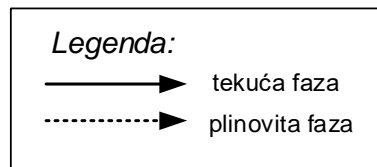
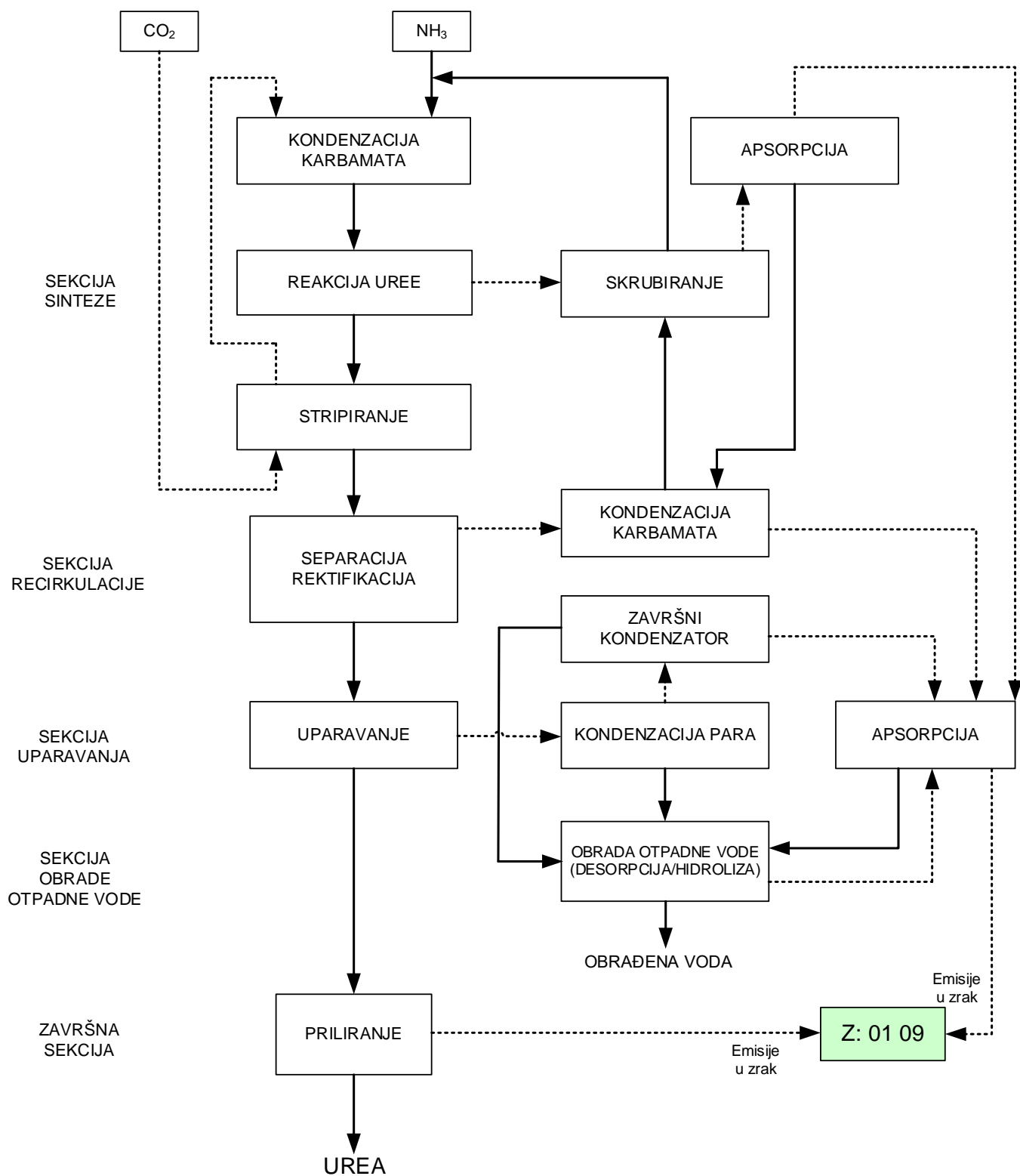


Optimalni uvjeti provođenja drugog stupnja su tlak 100-200 bara i temperatura 160-180°C. Međutim, reakcija se odvija vrlo brzo već pri 160°C. Ovaj stupanj proizvodnje uree podrazumijeva endotermnu reakciju kojom se amonijevu karbamatu dodaje višak CO₂ ili NH₃, a ravnoteža se pomiče prema nastanku uree. Novonastala otopina uree je dobro otapalo za neizreagirane NH₃ i CO₂. Sam proces je moguće unaprijediti do iskoristivosti od 85% optimizacijom toplinskog toka. Slika 4. daje shematski prikaz proizvodnje uree unutar postrojenja Petrokemija Kutina.²



Slika 4. Shema procesa dobivanja uree ²

Na početku procesa dolazi do odvojenog tlačenja amonijaka i ugljikovog dioksida u omjeru 4:1. Oni se potom odvoje u reaktor gdje nastaje karbamat. Novonastala smjesa amonijaka, uree, amonijeva karbamata i vode se hladi i odvoje na desorpciju. Na vrhu kolone se odvaja višak amonijaka. Vodena para se odvoje u reaktore 5 i 6 uz dovođenje ugljikovog dioksida. Urea se potom odvaja postupkom otparavanja ili kristalizacijom iz otopina. Konačni proizvod se dobiva u praškastom obliku ili u obliku granula.²



Slika 5. Blok dijagram proizvodnje uree ¹

3. SIROVINE I PROIZVODI

3.1. Osnovni podatci o sirovinama i proizvodima

Amonijak (NH₃)

Amonijak je plin koji je lakši od zraka i vrlo topljiv u vodi. Pri normalnom tlaku i temperaturi je intenzivnog oštrog mirisa te nema boju. Vrlo je toksičan i nadražljiv. Talište amonijaka je na 195,5 K, a vrelište na 238 K. Najvećim dijelom se koristi za proizvodnju umjetnih gnojiva. Amonijak koji se proizvodi unaprijed opisanim postupkom u Petrokemiji Kutina sadržavat će iduće udjele:

NH ₃	99,5% tež.
H ₂ O	0,5%
Ulje	10 ppm.

Ugljikov dioksid (CO₂)

Ugljikov dioksid pripada skupini stakleničkih plinova koji uzrokuju efekt staklenika te su na taj način nužni pri reguliranju temperature na Zemlji. Međutim, povećavanjem koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi, dolazi do pojave sve učestalijih klimatskih poremećaja.

Pri standardnim uvjetima, ugljikov dioksid je plin bez boje i mirisa. Dobro je topljiv u vodi te je 1,53 puta teži od zraka. Sublimira na temperaturi od 194,6 K. Nije otrovan, ali pri većim koncentracijama nastaje ugljična kiselina te dolazi do nadraživanja sluznice. Ugljikov dioksid koji se proizvodi u Petrokemiji Kutina, ima sljedeće karakteristike:

CO ₂	98%
Sumpor	15 mg/Nm ^{3.4}

Zemni plin

Zemni plin je smjesa ugljikovodika male molekulske mase. Pri standardnim uvjetima, ovo je plin bez boje i slabog mirisa. Osobine zemnog plina ovise o njegovom sastavu. Tako se temperatura samozapaljenja može kretati od 755 do 866 K, a granica eksplozivnosti iznosi od

3,8% do 17 %. Zemni plin koji se proizvodi prema opisanoj Kellegovoj metodi može imati karakteristike unutar granica prikazanih Tablicom 1. u nastavku.

Tablica 1. Granične vrijednosti sastava zemnog plina koji se koristi u Petrokemiji Kutina ⁴

	Plin 1	Plin 2
Metan	92,4	85,0
Etan	3,4	4,3
Propan	0,1	3,7
Dušik i ugljikov dioksid	4,1	7,0
Ukupno % mol.	100,0	100,0
Ukupni sumpor		
Max. mg/Nm³	30,0	100,0
Očekivano mg/Nm³	3,0	30,0

Sintezni plin

Sintezni plin podrazumijeva smjesu vodika, dušika, argona i metana. Sastav sinteznog plina koji se dobiva iz zemnog plina čiji je sastav prikazan prethodnom tablicom ima karakteristike prikazane Tablicom 2.

Tablica 2. Sastav sinteznog plina koji se upotrebljava u Petrokemiji d.d.⁴

H ₂	75 - 76% vol.
N ₂	24 - 25% vol.
CH ₄	0,3 – 0,5
Ar	0,2 - 0,3
CO ₂	0,0 ppm
CO	0,0 ppm

Dušik

Dušik je bezbojni plin koji se u prirodi većinom javlja u slobodnom obliku kao jedan od glavnih sastojaka zraka. Ovaj plin je bez boje, mirisa i okusa. Ne gori i ne podržava gorenje. Vrelište

mu je na 78 K, a talište na 63 K. Ovaj plin je slabo kemijski reaktivan, a u vodi je slabo topljiv. U sklopu proučavanog postrojenja, najbitniji način dobivanja dušikovih spojeva iz slobodnog dušika iz atmosfere je sinteza amonijaka. U sklopu proučavanog postrojenja, dušik koji je u upotrebi mora biti u skladu s karakteristikama prikazanim Tablicom 3. koja slijedi.

Tablica 3. Sastav dušika koji se koristi u postrojenju Petrokemije d.d.⁴

Sumpor	nula
Ukupno CO ₂ , CO i O ₂	80 ppm mjerenog kao O ₂
Kisik	manje od 10 ppm
Vodik	0,5 %
Kloridi	nula
Amonijak	max 0,1 vol.%.

Fosfati

Fosfati predstavljaju zajednički naziv za soli fosforne kiseline. U sklopu ovoga postrojenja se prvenstveno koriste za pripremu kotlovske vode. U tom je slučaju najčešće korišten natrijev trifosfat (Na₃PO₃). Talište ovog spoja iznosi 895 K. Javlja se u obliku bijelog kristaličnog praha te je slabo toksičan. Moguće ga je kupiti u obliku bezvodnog ili kalciniranog s cca 50% vode.⁴

Sumporna kiselina

U procesima ovoga postrojenja, pretežno se koristi 98%-tna sumporna kiselina. Općenito, ova kiselina se može miješati s vodom u različitim omjerima. Riječ je o vrlo korozivnoj i gustoj tekućini. Vrlo je reaktivna. Talište sumporne kiseline je na 283 K, a vrelište na 588-611 K.

Hidrazin

Hidrazin je eksplozivna i dimljiva tekućina pri standardnome tlaku i temperaturi. Pokazuje svojstva kancerogenosti i otrovnosti. Najčešće se koristi u obliku vodene otopine. Topiv je u vodi. Talište ove tekućine je na 275 K, a vrelište na 386,6 K. Točka samozapaljenja je na 543 K. Proces sagorijevanja je vrlo egzoterman. U sklopu ovog postrojenja, koristi se 35%-na otopina za pripremu kotlovske vode.⁴

Demineralizirana voda

Demineralizirana voda je voda iz koje su uklonjeni minerali. Takva pročišćena voda koja se koristi u procesima Petrokemije Kutina odgovara karakteristikama prikazanim Tablicom 4. u nastavku.

Tablica 4. Sastav demineralizirane vode koja se koristi u procesima Petrokemije Kutina ⁴

Ukupno otopljenih krutina	0,025 ppm max
SiO ₂	0,02 ppm max
Željezo	0,02 ppm max
Bakar	0,003 ppm max
Ulje	0,5 ppm max
Permanganat	5,0 ppm max
Pph	9,0 – 9,2 ppm max

Tablica 5. prikazuje osnovne sirovine i proizvode koji se koriste u sklopu Petrokemije Kutina.

Tablica 5. Pregled osnovnih sirovina po proizvodima Petrokemije d.d. ⁴

Organizacijska cjelina	Proizvod / intermedijer	Sirovina
Proizvodnja gnojiva	Amonijak (NH ₃)	prirodni plin, zrak
	Urea	amonijak (NH ₃), ugljikov dioksid (CO ₂)
	UAN	Urea, amonijev nitrat
	Dušična kiselina (HNO ₃)	zrak, NH ₃ , voda
	Kalcijev amonijev nitrat (KAN)	NH ₃ , HNO ₃ , dolomit-CaMg(CO ₃) ₂
	Amonijev nitrat (AN)	NH ₃ , HNO ₃
	Sumporna kiselina (H ₂ SO ₄)	sumpor, zrak, voda
	Fosforna kiselina (H ₃ PO ₄)	fosfat, H ₂ SO ₄ , voda
	Fluorosilicijska kiselina (H ₂ SiF ₆)	sporedni proizvod u proizvodnji H ₃ PO ₄
	Monoamonijev fosfat (MAP)	NH ₃ , H ₃ PO ₄
	NPK gnojivo	fosfat, NH ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , KCl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , MgO, MAP/DAP, dolomit, kvarcni pijesak, K ₂ SO ₄
	Petrokemijas (AS) Amonijev sulfonitrat (ASN)	amonijak (NH ₃), H ₂ SO ₄ i Barrett otopina
Proizvodnja čađe	čađa, pigment	antracensko ulje, pirolitičko ulje, dekantirano ulje, loživo ulje (LUS II)
Proizvodnja glina i tekućih gnojiva	Bentoniti i dodaci za ljevarstvo, stelja za kućne ljubimce "Felina" i dodaci stočnoj hrani	sirova bentonitna glina
	Tekuća gnojiva Sredstva za čišćenja	kruta gnojiva; H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄

4. SUSTAV TRGOVANJA EMISIJSKIM JEDINICAMA

4.1. Petrokemija d.d. u sustavu trgovanja emisijski jedinicama

Petrokemija d.d. je obveznik ishodaženja dozvole za emisije stakleničkih plinova. Industrijski objekt i CO₂(e) postrojenje (Petrokemija d.d.) uključeni su u sustav trgovanja emisijskim jedinicama te su ukupne granice industrijskog objekta identične granicama postrojenja.

Postrojenja uključena u sustav trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova obvezni su ishoditi određenu dozvolu. Obveza se odnosi na emisiju stakleničkih plinova. Uredbe definiraju način trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova. U slučaju Petrokemije to je emisija: ugljikova dioksida (CO₂) i diduškova oksida (N₂O).

Sastavni dio dozvole za emisije stakleničkih plinova je Plan praćenja emisije stakleničkih plinova koji se izrađuje sukladno odredbama Uredbe Komisije (EU) br. 601/2012 i važećim uputama Europske komisije, a temeljem čega se izrađuje godišnje izvješće o emisijama stakleničkih plinova koje verificira akreditirani verifikator.

Tablicom 6. prikazane su djelatnosti u sklopu kojih dolazi do emisije stakleničkih plinova.¹

Tablica 6. Popis djelatnosti uslijed kojih dolazi do emisije stakleničkih plinova u Petrokemiji d.d. ¹

Djelatnosti	Staklenički plinovi
1. Izgaranje goriva u postrojenjima ukupne nazivne ulazne toplinske snage iznad 20 MW (osim postrojenja za spaljivanje opasnog ili komunalnog otpada)	ugljikov dioksid
18. Proizvodnja čađe uključujući karbonizaciju organskih tvari kao što su ulja, katran, ostaci nakon krekiranja i destilacije u slučaju da se koriste jedinice za izgaranje ukupne nazivne ulazne toplinske snage iznad 20 MW	ugljikov dioksid
19. Proizvodnja dušične kiseline	ugljikov dioksid dušikov oksid
22. Proizvodnja amonijaka	ugljikov dioksid

5. SUSTAV TRGOVANJA DOZVOLAMA ZA EMISIJU UGLJIKOVOG DIOKSIDA (EU ETS)

5.1. Cap and trade

EU je implementirala Europski sustav trgovanja emisijama (EU ETS). ETS se temelji na sustavu ograničenja i trgovine. Ovaj sustav regulira emisiju stakleničkih plinova (GHG) u atmosferu. Cap and trade podrazumijeva da vlada ograničava količinu plinova koji se ispuštaju u okoliš dodjeljivanjem određene količine dozvola svakoj industriji koja je dio sustava. Pri tome je dopušteno izravno ili neizravno trgovanje licencijama. Dozvole se izdaju jednom godišnje, prema unaprijed definiranim kriterijima. Svaka dozvola dopušta tvrtki da emitira jednu tonu emisija.¹⁰

Ukupni iznos gornje granice podijeljen je na naknade. Ako industrija godišnje emitira manje CO₂, može prodati preostale dozvole za emisiju industriji koja emitira više od dopuštene granice. Ako tvrtka godišnje emitira više CO₂ od dopuštene vrijednosti, postoje dvije mogućnosti ili kupiti dodatne dozvole od druge tvrtke koja emitira manje CO₂ za tu godinu ili platiti kaznu ovisno o količini prekoračene emisije CO₂.

Krajnji cilj ovog mehanizma je smanjiti emisije stakleničkih plinova prisiljavanjem nekih tvrtki da smanje emisije CO₂ ili plate kaznu ako to ne učine. Na taj način je svakoj tvrtki omogućeno da odabere najisplativiju i najučinkovitiju kombinaciju kupnje i prodaje kako bi u konačnici doprinijela smanjenju emisije CO₂.¹¹

6. EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA ZA POJEDINIH PODPOSTROJENJA

6.1. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje za proizvodnju amonijaka

Proces proizvodnje amonijaka je prethodno opisan. Ulazi, izlazi i emisije tijekom ovoga procesa su prikazane Tablicom 7.

Tablica 7. Ulazi, izlazi i emisije iz podpostrojenja za proizvodnju amonijaka ¹

ULAZI	IZLAZI	EMISIJE
<input type="checkbox"/> prirodni plin <input type="checkbox"/> para (4, 40 i 120 bar) <input type="checkbox"/> električna energija	<input type="checkbox"/> amonijak <input type="checkbox"/> CO ₂	<input type="checkbox"/> emisije iz prirodnog plina (CO ₂)

U konačan proces proizvodnje amonijaka su uključeni svi izravni i neizravni procesi koji doprinose njegovoj proizvodnji uz međuproizvod vodik. Međutim, referentom vrijednošću nije obuhvaćena proizvodnja amonijaka iz drugih međuproizvoda. Ukupna potrošnja električne energije unutar granica sustava se uzma u obzir kod neizravnih emisija.⁴

Proračun za ovo podpostrojenje obuhvaća:

- izravne emisije CO₂,
- CO₂ koji se koristi kao sirovina u procesima proizvodnje (u Petrokemiji d.d. se koristi kao sirovina za proizvodnju uree, a manji dio se prodaje izvan granica postrojenja),
- emisije CO₂ nastale proizvodnjom pare.

Proračun za ovo podpostrojenje ne obuhvaća:

- izvoz mjerljive topline (u Petrokemiji d.d. nema izvoza topline iz ovog podpostrojenja),
- neizravne emisije iz potrošnje el. energije.

Ovom podpostrojenju je, prema unaprijed definiranom pravilu, uračunata i ona količina plina koja se koristi za grijanje ureda unutar samog postrojenja.

Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje za proizvodnju amonijaka se izračunava na sljedeći način:

$$(1) F_{p,k} = \frac{Em_{izravne} + Em_{Neto\ uvezena\ toplina}}{Em_{izravne} + Em_{Neto\ uvezena\ toplina} + Em_{neizravne}} \times BM_p \times HAL_p \times CLEF_{p,k}$$

Pri čemu vrijedi da je:

- $F_{p,k}$ - godišnja preliminarna dodjela za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod koje proizvodi amonijak u godini k (EUA)
- BM_p - referentna vrijednost za amonijak (EUA/jedinica proizvoda); vrijednost je moguće pronaći u dokumentu Europske komisije o klimatskim promjenama za trenutno razdoblje ⁶
- HAL_p - povijesna razina aktivnosti, aritmetička srednja vrijednost godišnje proizvodnje tijekom referentnog razdoblja koja je utvrđena prikupljenim referentnim podacima (jedinica proizvoda); egzaktnu vrijednost je moguće pronaći u dokumentu Delegirane uredbe komisije EU ⁷
- $CLEF_{p,k}$ - primjenjivi faktor izloženosti istjecanju ugljika za proizvod p unutar godine k ; vrijednost je moguće pronaći u Dokumentu o usklađenoj metodologiji besplatne dodjele za EU ETS (2020.) ⁸
- $Em_{izravne}$ - izravne emisije unutar granica sustava proizvodnje amonijaka tijekom referentnog razdoblja (uključuju i emisije iz proizvodnje topline unutar tog postrojenja obuhvaćenog ETS-om koja je potrošena unutar granica sustava procesa proizvodnje amonijaka, ne uzimaju u obzir emisije iz proizvodnje el. energije te uvoz i izvoz topline iz drugih postrojenja obuhvaćenih ETS-om ili izvan njega)
- $Em_{neto\ uvezena\ toplina}$ - emisije iz svake neto mjerljive topline koju je podpostrojenje za proizvodnju amonijaka uzelo iz nekih drugih postrojenja koja su obuhvaćena ETS-om i drugih postrojenja koja nisu obuhvaćena ETS-om tijekom referentnog razdoblja
- $Em_{neizravne}$ - neizravne emisije iz potrošnje el. energije unutar granica sustava proizvodnje amonijaka tijekom referentnog razdoblja. ⁴

$$Em_{neizravne} = \text{potrošnja el. energije} \times 0,376$$

Pri čemu vrijedi:

potrošnja el. energije - ukupna potrošnja električne energije unutar granica sustava proizvodnje amonijaka tijekom referentnog razdoblja (MWh).

$$Em_{neizravne} = 36660,208 \text{ MWh} \times 0,376 = 13\,784,23821 \text{ MWh}$$

Račun:

$$F_{p,k} = \frac{163\,428,0\text{ CO}_2\text{ eq} + 56\,485,0\text{ CO}_2\text{ eq}}{163\,428,0\text{ CO}_2\text{ eq} + 56\,485,0\text{ CO}_2\text{ eq} + 12\,188\,023,43\text{ CO}_2\text{ eq}} \times 23\,958\,607 \left(\frac{\text{EUA}}{\text{jedinica proizvoda}} \right) \times 1,619\text{ jedinica proizvoda} \times 1$$

$$F_{p,k} = 687\,479,5054\text{ EUA}$$

Izračun je napravljen po približnim vrijednostima pojedinih faktora obzirom da točne vrijednosti za postrojenje Petrokemije d.d. nisu javno dostupni podatci.

Prema podacima EPA-e (Američke agencije za zaštitu okoliša) za 2021. godinu, emitira se 884.2 CO₂ eq po MWh.⁴

6.2. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod – dušična kiselina

Podpostrojenje s referentnom vrijednošću za dušičnu kiselinu se sastoji od sljedećih pogona:

- (DUKI 1) Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline 1,
- (DUKI 2) Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline 2.

Ulazi, izlazi i emisije iz ovog podpostrojenja su prikazani u Tablici 8. koja slijedi.

Tablica 8. Ulazi, izlazi i emisije za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za dušičnu kiselinu¹

ULAZI	IZLAZI	EMISIJE
<input type="checkbox"/> zrak <input type="checkbox"/> para <input type="checkbox"/> voda <input type="checkbox"/> amonijak <input type="checkbox"/> električna energija	<input type="checkbox"/> dušična kiselina <input type="checkbox"/> para	<input type="checkbox"/> emisije iz kemijske reakcije oksidacije amonijaka (N ₂ O i NO _x)

Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje za proizvodnju dušične kiseline se izračunava na sljedeći način:

$$(2) F_{p,k} = BM_p \times HAL_p \times CLEF_{p,k}$$

$$F_{p,k} = 4\,614\,965 \left(\frac{\text{EUA}}{\text{jedinica proizvoda}} \right) \times 0,302 \text{ jedinica proizvoda} \times 1$$

$$F_{p,k} = 1\,393\,719,43 \text{ EUA}$$

Pri čemu vrijedi da je:

- $F_{p,k}$ - godišnja preliminarna dodjela za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod koje proizvodi dušičnu kiselinu u godini k (EUA)
- BM_p - referentna vrijednost za dušičnu kiselinu (EUA/jedinica proizvoda)
- HAL_p - povijesna razina aktivnosti, aritmetička srednja vrijednost godišnje proizvodnje tijekom referentnog razdoblja koja je utvrđena prikupljenim referentnim podacima (jedinica proizvoda)
- $CLEF_{p,k}$ - primjenjivi faktor izloženosti istjecanju ugljika za proizvod p unutar godine k

Međutim, prema Uredbi FAR- Čl. 16., st. 2. ukoliko podpostrojenje od podpostrojenja koje proizvodi dušičnu kiselinu preuzima mjerljivu toplinu, tada preliminarna dodjela onome podpostrojenju koje prima toplinu mora biti umanjena prema sljedećoj formuli:

$$\text{Smanjenje preliminarne dodjele} = BMH \cdot HAL_{T, \text{toplina dušične kiseline}}$$

Pri čemu vrijedi da je:

BMH - referentna vrijednost za toplinu (EUA/TJ)

$HAL_{T, \text{toplina iz dušične kiseline}}$ - godišnji povijesni uvoz iz podpostrojenja koja proizvode dušičnu kiselinu, tijekom referentnog razdoblja.

6.3. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvodnju ugljene čađe

U sklopu ovog podpostrojenja se proizvodi čađa i drugi oblici ugljika koji nisu nigdje drugdje razvrstani. Ulazi, izlazi i emisije iz ovog podpostrojenja su prikazani u Tablici 9. u nastavku.

Tablica 9. Ulazi, izlazi i emisije iz podpostrojenja s referentnom vrijednošću za proizvodnju ugljene čađe ¹

ULAZI	IZLAZI	EMISIJE
<input type="checkbox"/> prirodni plin <input type="checkbox"/> ugljikovodična sirovina <input type="checkbox"/> para (4, 12, 40 bar) <input type="checkbox"/> električna energija	<input type="checkbox"/> ugljena čađa	<input type="checkbox"/> emisije iz ugljikovodične sirovine i ugljene čađe (CO ₂) <input type="checkbox"/> emisije iz prirodnog plina (CO ₂)

Čađa predstavlja čisti elementarni ugljik (>96%) koji se javlja u obliku koloidalnih čestica. Ovakve čestice nastaju nepotpunim izgaranjem ili toplinskim razlaganjem plinovitih ili tekućih ugljikovodika u kontroliranim uvjetima.

Granice sustava referentne vrijednosti za čađu u uputi definiraju sljedeće:

„Obuhvaćeni su svi procesi izravno ili neizravno povezani s proizvodnjom pečne čađe, kao i dorada, pakiranje i spaljivanje na baklju. Kod određivanja neizravnih emisija, uzima se u obzir ukupna potrošnja električne energije unutar granica sustava. Faktor zamjenjivosti se izračunava uzimajući u obzir električne uređaje poput crpki i kompresora s nazivnom snagom iznad 2 MW.“ ¹

Emisije koje je potrebno posebno uzeti u obzir:

- Emisije CO₂ koje podrazumijevaju izgaranje otpadnog plina. Za izgaranje otpadnog plina oksidacijski faktor iznosi 100%.
- Emisije CO₂ koje su nastale izgaranjem goriva koriste se za suspaljivanje u sušionicima, za proizvodnju topline te za održavanje baklje u pripravnosti.
- Emisije koje podrazumijevaju kupljenu toplinu od vanjskih dobavljača.

Emisije koje se ne uzimaju u obzir:

- izvoz mjerljive topline,
- neizravne emisije iz potrošnje el. energije.

Dodatne emisije koje se također uzimaju u obzir:

1. Emisije iz plina spaljenog na baklji;
2. Emisije iz izgaranja goriva nužnog za rad baklje koje se pojavljuje u sljedeće dvije vrste:
 - goriva potrebna za održavanje pilot plamena
 - goriva potrebna za uspješno spaljivanje plina na baklji.

Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za ugljenu čađu izračunava se prema formuli (1).

Međutim, od 2009. godine ovo postrojenje za proizvodnju čađe je u zastoju te stoga za njega nema nikakvih dostupnih podataka.

6.4. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za toplinu

Proizvodnja mjerljive topline podpostrojenja podrazumijeva sumu proizvedene topline nastale :

- iz goriva
- egzotermnom reakcijom.

Za prijenos topline se koristi para, a procjena entalpije vraćenog kondenzata nije izvediva. Neto mjerljiva toplina se određuje kao oduzeta toplina kondenzata uz pretpostavku da su svi kondenzati vraćeni s entalpijom za 90°C ($h=0,377$ GJ/t).

Podpostrojenje ne uključuje:

- mjerljivu toplinu proizvedenu u podpostrojenju s referentnom vrijednošću za proizvod - dušična kiselina
- mjerljivu toplinu proizvedenu u podpostrojenju s referentnom vrijednošću za proizvod – amonijak

Za ovo podpostrojenje mjerljive topline ne uključuje toplinu koja je potrošena u:

- a) podpostrojenjima s referentnom vrijednošću za proizvod:
 - dušična kiselina,
 - amonijak,
 - ugljena čađa.

- b) pomoćnim instalacijama koje su koristile mjerljivu toplinu prilikom proizvodnje pomoćnih medija (za podpostrojenja s referentnom vrijednošću za proizvode: dušična kiselina, amonijak i ugljena čađa)
- c) režijskoj potrošnji postrojenja
- d) proizvodnji električne energije
- e) bilanciranoj neto toplini viška pare ispuštene u zrak.¹

Ulazi, izlazi i emisije ovog podpostrojenja su prikazani u tablici 10. u nastavku.

Tablica 10. Ulazi, izlazi i emisije iz podpostrojenja s referentnom vrijednošću za proizvodnju topline ¹

ULAZI	Fizičke jedinice	IZLAZI	EMISIJE
<input type="checkbox"/> goriva: <input type="checkbox"/> prirodni plin <input type="checkbox"/> LUS (ne obuhvaća goriva za proizvodnju mjerljive topline koja se koristi u proizvodnji el.energije kao niti prirodni plin potrošen u proizvodnji sumporne kiseline koji pripada BMg) <input type="checkbox"/> mjerljiva toplina (za vlastitu potrošnju proizvođača mjerljive topline)	<input type="checkbox"/> Energetska postrojenja: Energana- Kotao 1, Kotao 2, Kotao 3 turbogeneratorski set (TN 56101) redukcijska stanica 120/40 bar (RS1) <input type="checkbox"/> Energetska postrojenja: Kotlovnica 1 <input type="checkbox"/> kotao otpadne topline	<input type="checkbox"/> mjerljiva toplina <input type="checkbox"/> proizvodi	<input type="checkbox"/> od izgaranja prirodnog plina (CO ₂) <input type="checkbox"/> od izgaranja loživog ulja(CO ₂)

Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za toplinu izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$(3) F_{h,k} = BM_h \times HAL_h \times CLEF_{h,k}$$

$$F_{h,k} = 4\,319\,936 \frac{\text{EAU}}{\text{TJ}} \times 47,3 \text{ TJ/godišnje} \times 0,3$$

$$F_{h,k} = 61\,299\,891,84 \frac{EAU}{\text{godišnje}}$$

Pri čemu vrijedi:

- $F_{h,k}$ - godišnja preliminarna dodjela za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod koje proizvodi toplinu u godini k (EUA/godišnje)
- BM_h - referentna vrijednost za toplinu (EUA/TJ)
- HAL_h - povijesna razina aktivnosti, aritmetička srednja vrijednost godišnje proizvodnje tijekom referentnog razdoblja koja je utvrđena prikupljenim referentnim podacima (TJ/godišnje)
- $CLEF_{h,k}$ - primjenjivi faktor izloženosti istjecanju ugljika za toplinu unutar godine k .

6.5. Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za gorivo

Goriva poput prirodnog plina, propan-butana i acetilena se troše i za izravno grijanje bez medija za prijenos topline na pogonima.

Ovo podpostrojenje ne uzima u obzir sljedeće:

- energetski sadržaj goriva za proizvodnju mjerljive topline koje se upotrebljava za proizvodnju električne energije,
- energetski sadržaj goriva koje se koristi za proizvodnju mjerljive topline,
- energetski sadržaj prirodnog plina koje se koristi u podpostrojenjima s referentnom vrijednošću za proizvod,
- energetski sadržaj prirodnog plina za grijanje poslovnog prostora.

Ulazi, izlazi i emisije ovoga podpostrojenja su istaknuti u tablici 11. koja slijedi.¹

Tablica 11. Ulazi, izlazi i emisije iz podpostrojenja s referentnom vrijednošću za proizvodnju goriva ¹

ULAZI	Fizičke jedinice	IZLAZI	EMISIJE
-------	------------------	--------	---------

<input type="checkbox"/> gorivo (energetski sadržaj) <input type="checkbox"/> prirodni plin <input type="checkbox"/> acetilen <input type="checkbox"/> propan- butan	<i>Prirodni plin:</i> <input type="checkbox"/> NPK 1 (procesne peći /granulatori- za sušenje gnojiva- linija 1- i procesne peći /granulatori- za sušenje gnojiva- linija 2 <input type="checkbox"/> MAP/NPK 2 (peć sušionika za sušenje gnojiva) <input type="checkbox"/> SUKI (peć za spaljivanje sumpora i procesna peć za grijanje konvertera) <input type="checkbox"/> KAN 1 (prerada dolomita) (procesne peći za sušenje dolomita <input type="checkbox"/> Proizvodnja glina-(procesna peć Mlin 1, procesna peć Mlin 2 i procesna peć Felina) <input type="checkbox"/> Gumarska radionica <i>Acetilen:</i> <input type="checkbox"/> laboratoriji Kontrola kvalitete <input type="checkbox"/> Uređaj za zavarivanje <i>Propan-butan:</i> <input type="checkbox"/> Laboratorij <input type="checkbox"/> radionice Održavanja	<input type="checkbox"/> proizvodi	<input type="checkbox"/> od prirodnog plina <input type="checkbox"/> od acetilena <input type="checkbox"/> od propan butana
---	---	------------------------------------	---

Preliminarna dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za gorivo izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$(4) F_{f,k} = BM_f \times HAL_f \times CLEF_{f,k}$$

$$F_{f,k} = 2\,680\,713 \text{ EUA/TJ} \times 56,1 \text{ TJ/godišnje} \times 0,3$$

$$F_{f,k} = 45\,116\,399,79 \text{ EUA/godišnje}$$

Pri čemu vrijedi:

- $F_{f,k}$ - godišnja preliminarna dodjela za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za proizvod koje proizvodi gorivo u godini k (EUA/godišnje)
- BM_f - referentna vrijednost za gorivo (EUA/TJ)
- HAL_f - povijesna razina aktivnosti, aritmetička srednja vrijednost godišnje potrošnje goriva tijekom referentnog razdoblja koja je utvrđena prikupljenim referentnim podacima (TJ/godišnje)

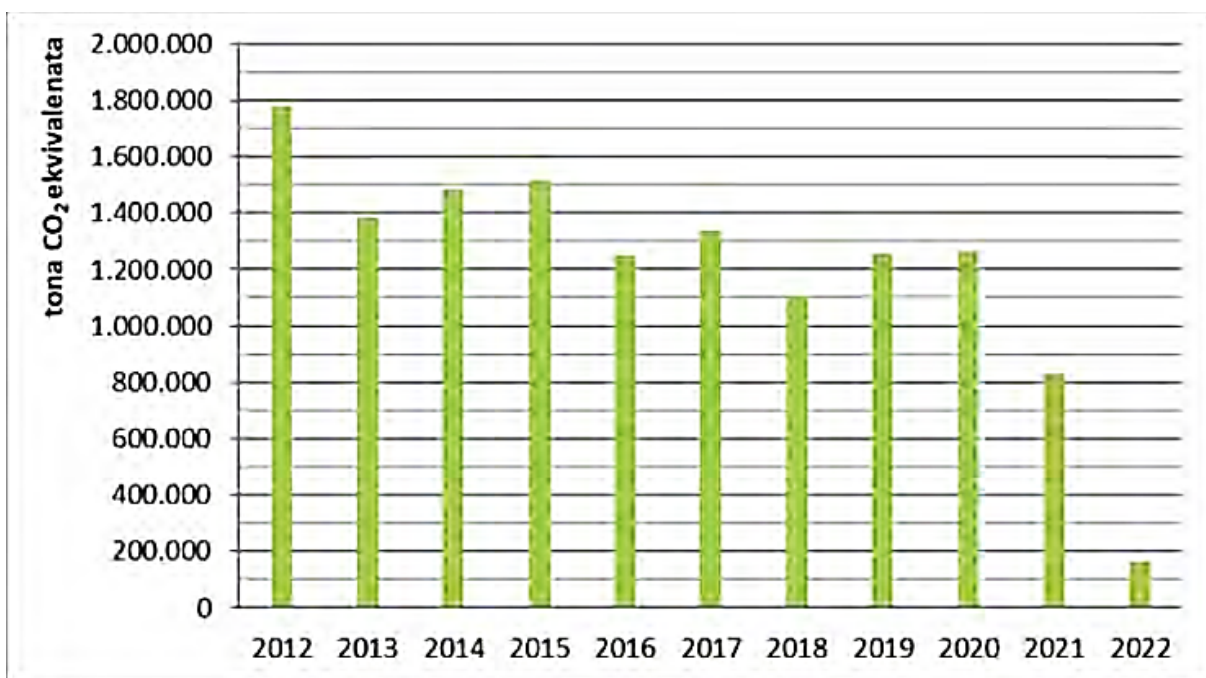
CLEF_{f,k} - primjenjivi faktor izloženosti istjecanju ugljika za toplinu unutar godine *k* .

7. UKUPNA EMISIJA STAKLENIČKIH IZ PETROKEMIJE KUTINA

7.1. Izravna emisija stakleničkih plinova Petrokemije Kutina

Izravne emisije stakleničkih plinova prikazane su na slikama 4. i 5. koje slijede u nastavku. Tijekom 2022. godine ukupno je ostvarena izravna emisija od 163.428,0 tona ekvivalenta CO₂. U 2022. godini je proizvodnja puno niža od one u 2021. godini. U skladu s tim je ostvareno i smanjenje emisije stakleničkih plinova u 2022 . u odnosu na emisije iz 2021. Najzastupljeniji staklenički plinovi prilikom emisije u atmosferu iz postrojenja Petrokemije d.d. su ugljikov dioksid (CO₂) i didušikov oksid (N₂O). Ovi plinovi čine oko 99 % ukupnih emisija u zrak. 2022. godine u ukupnoj emisiji stakleničkih plinova CO₂ čini 92,5 %, a N₂O čini 7,5 %.

Emisije iz procesa izgaranja određuju se mjerenjem količine potrošenog goriva te analize goriva. Koristi se online procesni analizator operatora transportnog sustava i faktor za preračun ovisno o vrsti goriva.⁵



Slika 6. Izravne emisije stakleničkih plinova tijekom 2022. godine iz postrojenja Petrokemije kutina ⁵

7.2. Ukupni troškovi emisije ugljičnog dioksida iz Petrokemije d.d.

Prethodno su izračunate vrijednosti dodjela besplatnih emisijskih jedinica za podpostrojenje s referentnom vrijednošću za amonijak, dušičnu kiselinu, ugljenu čađu, toplinu i gorivo. Obzirom da nisu javno dostupne točne vrijednosti pojedinih elemenata formule, predstavljene su okvirne konačne vrijednosti.

Ukoliko zbrojimo pojedine dodjele besplatnih emisijskih jedinica za svako podpostrojenje, dobivamo sljedeće:

$$F_{uk,k} = F_{p1,k} + F_{p2,k} + F_{p3,k} + F_{h,k} + F_{f,k}$$

$$F_{uk,k} = (687479,5054 + 1393719,43 + 0 + 61299891,84 + 45116399,79) \text{ EUA/godišnje}$$

$$F_{uk,k} = 108\,497\,490.6 \text{ EUA/godišnje}$$

Obzirom da je 1 EUA ekvivalentno emisije jedne tone ugljikovog dioksida ekvivalentnog, moguće je preračunati besplatno dodjeljene emisijske jedinice u tone ekvivalenta CO₂.

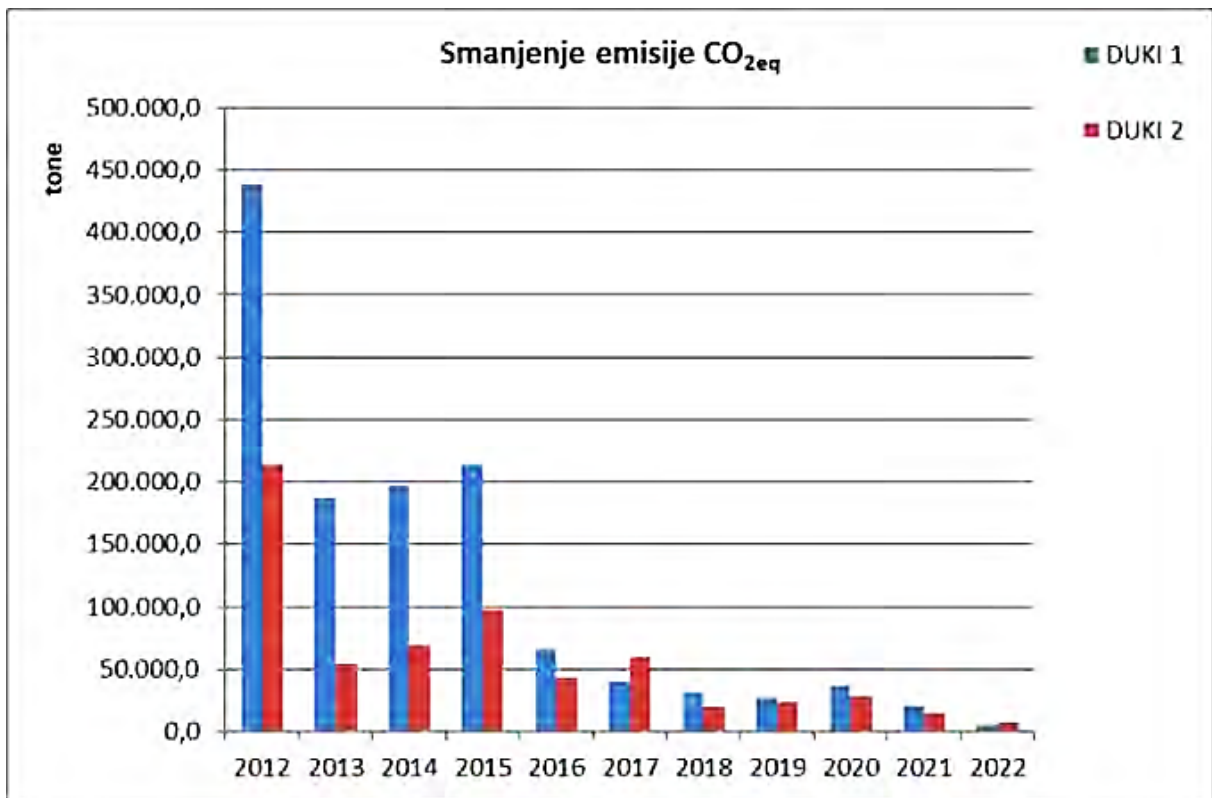
Stoga 108 497 490.6 EUA/godišnje odgovara emisiji 108 497 490.6 tona CO₂ eq. Izravne emisije stakleničkih plinova od strane Petrokemije d.d. za 2022.godinu su iznosile 163 428 000 tona ekvivalenta CO₂. Obzirom da ukupne neizravne emisije stakleničkih plinova nisu javno dostupni podatci, nije moguće točno izračunati troškove Petrokemije. Međutim, poznato je da ovo postrojenje u prosjeku za prekomjernu emisiju stakleničkih plinova izdvaja godišnje oko 20 do 25 milijuna kuna. Cijene EU dozvola za emisiju CO₂ svakog dana variraju. Tako su na dan 19. svibnja 2023. godine iznosile 94,375 eura po dozvoli. Ukoliko uzmemo u obzir ovu vrijednost, moguće je izračunati da Petrokemija d.d. neizravnom emisijom prekoračuje besplatno dodjeljene emisijske jedinice za 3 5158,35984 tona CO₂ eq te je iste dužna platiti oko 3 318 070,21 eura, odnosno oko 25 milijuna kuna.

7.3. Smanjenje emisija stakleničkih plinova

Posljednjih godina je Petrokemija d.d provela uvela provedbu mjera za smanjivanje emisija stakleničkih plinova prilikom izravnih emisija stakleničkih plinova. Ovo se prvenstveno odnosi na smanjivanje emisija za procese proizvodnje dušične kiseline koja se proizvodi u postrojenjima DUKI 1 i DUKI 2.

U studenom 2012. godine su ugrađeni sekundarni katalizatori za smanjivanje emisija N₂O na postrojenju DUKI 2, dok su 2013. godine isti ugrađeni na postrojenju DUKI 1. Međutim, tehnički problemi su rezultirali time da nisu dobiveni očekivani rezultati smanjenja emisija stakleničkih plinova. Stoga su 2016. godine napravljene rekonstrukcije povećavanjem sloja sekundarnog katalizatora. Ovo je rezultiralo očekivanim smanjenjem emisija.⁵

Ukupno ostvareno smanjenje emisije u 2022. godini u usporedbi s 2012. godinom iznosi 88 % za postrojenje DUKI 2 te 89 % za postrojenje DUKI 1. Za postrojenje DUKI 1 je smanjenje emisije jednako kao prethodnih godina, dok je za postrojenje DUKI 2 to smanjenje veće u odnosu na prethodnu godinu.⁵



Slika 7. Smanjenje emisija CO₂ eq za postrojenja DUKI 1 i DUKI 2 za razdoblje od 2012. do 2022. godine ⁵

8. ZAKLJUČAK

Snažan gospodarski rast u posljednja dva stoljeća je rezultirao rastućom potražnjom za sirovinama, a posebno energijom što je imalo snažan utjecaj na okoliš. Jedan od najizraženijih ekoloških problema je globalno zatopljenje koje se javlja kao posljedica povećane emisije stakleničkih plinova. Posljednjih nekoliko desetljeća prošlog stoljeća, pod vodstvom Ujedinjenih naroda i Svjetske meteorološke organizacije, napravljeni su ključni koraci u definiranju energetske i klimatske stabilnosti za buduće stoljeće. Predložena su tri mehanizma za postizanje ovog cilja, a jedan od njih je trgovanje emisijama CO₂, tzv. *Cap and trade* mehanizam. Na taj je način EU nastojala motivirati zagađivače da smanje emisije stakleničkih plinova u okoliš. U skladu s ovim mehanizmom, svaka članica sustava dobiva određenu količinu besplatnih emisijskih dozvola. Prekomjernu emisiju stakleničkih plinova, dužna je dodatno platiti. Jedan od industrijskih objekata u Republici Hrvatskoj koji podliježe ovom mehanizmu je i Petrokemija d.d. koja se bavi proizvodnjom mineralnih gnojiva, čađe, gline i ostalih proizvoda. Emisije stakleničkih plinova primarno nastaju u procesima izgaranja tj. proizvodnje energije i amonijaka (emisija CO₂) i procesu proizvodnje dušične kiseline (emisija N₂O). Uz opis svakog podpostrojenja prikazan je način izračuna za preliminarnu besplatnu dodjelu emisijskih jedinica, dok se preliminarna ukupna količina emisijskih jedinica za postrojenje izračunava zbrajanjem dodjela svih podpostrojenja. Ukoliko zbrojimo pojedine dodjele besplatnih emisijskih jedinica za svako podpostrojenje, dobivamo da je ukupna količina besplatnih emisijskih jedinica za ovo postrojenje 108497490,6 EUA/godišnje. Tijekom 2022. godine ukupno je ostvarena izravna emisija od 163.428,0 tona ekvivalenta CO₂. U 2022. godini je proizvodnja puno niža od one u 2021. godini. U skladu s tim je ostvareno i smanjenje emisije stakleničkih plinova u 2022. u odnosu na emisije iz 2021. Obzirom da ukupne neizravne emisije stakleničkih plinova nisu javno dostupni podatci, nije moguće točno izračunati troškove Petrokemije. Međutim, poznato je da ovo postrojenje u prosjeku za prekomjernu emisiju stakleničkih plinova izdvaja godišnje oko 20 do 25 milijuna kuna. Cijene EU dozvola za emisiju CO₂ svakog dana variraju. Tako su na dan 19. svibnja 2023. godine iznosile 94,375 eura po dozvoli. Ukoliko uzmemo u obzir ovu vrijednost, moguće je izračunati da Petrokemija d.d. neizravnom emisijom prekoračuje besplatno dodjeljene emisijske jedinice za 3 5158,35984 tona CO₂ eq te je iste dužna platiti oko 3 318 070,21 eura, odnosno oko 25 milijuna kuna. Ovim radom je utvrđeno da ukupna količina besplatnih emisijskih jedinica nažalost nije dovoljna te da se ona svake godine prekoračuje. Dodatni troškovi Petrokemije d.d. zbog prekomjerne emisije CO₂ u prosjeku iznose 20 000 000 do 25 000 000 kuna.

LITERATURA

1. Živković, N., Vidalin, I., Opis postrojenja Petrokemije d.d., Petrokemija Kutina, 01-05-9-609 (2019)
2. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb (2005) 221-228
3. Grgić, Ivan; Hrnčević, Lidia. European Union emissions trading system // Nafta i plin, 40(2020) 163– 164, 70-82. (ISSN 2718-3114)
4. Balen, V., Knjiga Pro (Mapa tehnološki projekt 1), Zagreb, 1980., str. 1.-34.
5. Žmegač, D.Ž.. (2022) Nefinancijsko izvješće Petrokemija, d.d. . Grupa Petrokemija za 2022. godinu. Kutina: Petrokemija Kutina
6. Update of benchmark values for the years 2021 – 2025 of phase 4 of the EU ETS, European commission directorate – general climate action, Updated final version issued on 12 October 2021
7. Delegirana uredba komisije (EU) 2019/331, članak 10.a Direktive 2003/87/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, Službeni list Europske unije, 2019.
8. Guidance on determining the allocation at installation level, Guidance Document n°2 on the harmonised free allocation methodology for the EU ETS (2020), European commission directorate – general climate action, Directorate B - European and International Carbon Markets, 2020
9. <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gases-equivalencies-calculator-calculations-and-references> (pristup 23.5.2023.)
10. <https://climatechange.novascotia.ca/nova-scotias-cap-trade-program> (pristup 19.5.2023.)
11. Tumara, Dražen. Methodology of carbon dioxide emission calculation (master's degree thesis). University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2015.

ŽIVOTOPIS

Vlatka Božić [REDACTED] Odrasla je u Vukovaru gdje je završila Osnovnu školu Dragutina Tadijanovića, a 2011. godine, kao učenik generacije, upisuje opći smjer Gimnazije Vukovar. Maturirala je 2015. godine s odličnim uspjehom. U međuvremenu je stekla diplomu engleskog jezika na B2 razini u privatnoj školi stranih jezika u Vukovaru. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku stručnu praksu odradila je u Plivi, na odjelu Istraživanje i razvoj. 2021. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.