

# Utjecaj primarnog i sekundarnog katalizatora na emisiju N<sub>2</sub>O u proizvodnji HNO<sub>3</sub>

---

Stevanović, Milica

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

*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:149:380072>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Milica Stevanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Ljubici Matijašević na zanimljivoj temi i velikoj pomoć prilikom izrade Završnog rada. Također se zahvaljujem Upravi Petrokemije Kutina d.o.o i Upravitelju postrojenja, gosp. Tihomiru Hajbi koji su mi omogućili upoznavanje postrojenja DUKI 1 te pružili praktična znanja i dostupnost materijala nužnih za izradu ovog rada.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Milica Stevanović

UTJECAJ PRIMARNOG I SEKUNDARNOG KATALIZATORA  
NA EMISIJU  $N_2O$  U PROIZVODNJI  $HNO_3$

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Ljubica Matijašević red. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr.sc. Ljubica Matijašević red. prof FKIT

dr.sc. Ante Jukić red. prof FKIT

dr.sc. Vanja Kosar izv. prof FKIT

Zagreb, rujan 2015.

# UTJECAJ PRIMARNOG I SEKUNDARNOG KATALIZATORA NA EMISIJU $N_2O$ U PROIZVODNJI $HNO_3$

## Sažetak

Cilj rada je analizirati proces proizvodnje dušične kiseline, ukazati na probleme uzrokovane emisijom otpadnih plinova te sustavski obraditi tehnološke mogućnosti uklanjanja nastalih problema.

U radu je dan osvrt na dušičnu kiselinu, njene karakteristike kao i upotrebu, zatim je dan detaljan pregled postupaka proizvodnje dušične kiseline sa naglašenim prednostima i nedostacima. Najveći problem je nastajanje dušikovih oksida kao nusprodukata u proizvodnji dušične kiseline koji su štetni za ljudsko zdravlje i okoliš. Nakon što se navodi problem štetnosti dušikovih oksida, obrađuju se načini otklanjanja istih.

Jedan od mogućih načina za uklanjanje ovog problema je modifikacija primarnog katalizatora (katalitičkih mrežica) i upotreba sekundarnog katalizatora za termičku razgradnju  $N_2O$ , u reaktorima u kojima se odvija oksidacija amonijaka sa zrakom.

Za ogledni primjer u radu odabrano je postrojenje za proizvodnju dušične kiseline u Petrokemiji d.d. iz Kutine, za koje su prikazane mogućnosti uklanjanja dušikovih oksida iz otpadnih plinova. Za uklanjanje  $N_2O$  primijenjene su primarne i sekundarne tehnologije, a za uklanjanje  $NO_x$  ugrađena je jedinica za niskotemperaturnu selektivnu katalitičku redukciju. Na kraju su analizirani dobiveni rezultati emisije dušikovih oksida.

Ključne riječi: dušična kiselina, emisije  $NO_x$ , emisije  $N_2O$ , primarni katalizator, sekundarni katalizator, zaštita okoliša

# THE INFLUENCE OF PRIMARY AND SECONDARY CATALYST ON N<sub>2</sub>O EMISSION IN HNO<sub>3</sub> PRODUCTION

## Abstract

The aim of the study is to analyse the process of nitric acid production, to point out the problems caused by the emission of waste gases and systematically process technological possibilities of removing identified problems.

The study presents an overview of nitric acid, its characteristics and use, detailed overview of its production, with prominent advantages and disadvantages. The biggest problem is the formation of nitric oxide as a by-product in the production of nitric acid, which is harmful to human health and to the environment. Once the problem of harmfulness of nitrogen oxides is stated, this study is analysing ways of eliminating it.

One possible way to eliminate this problem is a modification of the primary catalysts (catalytic mesh) and the use of secondary catalyst for thermal decomposition of N<sub>2</sub>O, in reactors in which oxidation of ammonia with air takes place.

As a demonstration example this study is observing production of nitric acid at Petrokemija ltd. Kutina plant, in which possibilities of removing nitrogen oxides from waste gases are presented. For the removal of N<sub>2</sub>O primary and secondary technologies are applied, while for removing NO<sub>x</sub>, unit for low-temperature selective catalytic reduction is built in. Finally, the study is analysing the results of nitrogen oxides emission.

Key words: nitric acid, NO<sub>x</sub> emissions, N<sub>2</sub>O emissions, primary catalyst, secondary catalyst, environmental protection

## Sadržaj:

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Dušična kiselina.....	2
2.2. Povijest proizvodnje dušične kiseline.....	3
2.3. Dobivanje dušične kiseline oksidacijom amonijaka.....	5
2.3.1. Oksidacija amonijaka i nastajanje dušikovog oksida.....	5
2.3.2. Oksidacija NO u NO <sub>2</sub> .....	6
2.3.3. Dimerizacija NO <sub>2</sub> i apsorpcija NO <sub>2</sub> i N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	6
2.4. Industrijski procesi u proizvodnji dušične kiseline .....	7
2.4.1. Monotlačni proces .....	8
2.4.2. Dvotlačni proces .....	10
2.5. Nastajanje dušikovih oksida i utjecaj na okoliš.....	12
2.5.1. Uklanjanje N <sub>2</sub> O .....	13
2.5.2. Uklanjanje NO <sub>x</sub> .....	16
2.5.3. Smjernice za smanjenje emisije dušikovih oksida BAT (NRT) .....	18
3. OGLEDNI PRIMJER.....	19
3.1. Opis procesa proizvodnje dušične kiseline .....	19
3.1.1. Priprema smjese amonijak – zrak .....	21
3.1.2. Okidacija smjese amonijak – zrak .....	21
3.1.3. Oksidacija NO u NO <sub>2</sub> .....	22
3.1.4. Apsorpcija NO <sub>2</sub> .....	23
3.1.5. Izbjeljivanje dobivene dušične kiseline .....	25
3.2. Emisije onečišćujućih tvari u zrak.....	25
3.2.1. Kontrola kvalitete zraka .....	25
3.2.2. Smanjenje emisije dušikovih oksida.....	26

4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
4.1 Uklanjanje NO <sub>2</sub> .....	28
4.2. Uklanjanje N <sub>2</sub> O iz otpadnog plina.....	29
4.3. Emisija N <sub>2</sub> O na postrojenju DUKI 1 za 2013. i 2014. godinu .....	32
5. ZAKLJUČAK .....	34
6. SIMBOLI I SKRAĆENICE .....	35
7. LITERATURA.....	36





## 1. UVOD

Proizvodnja dušične kiseline je energetski intenzivan proces koji se odvija u širokom rasponu temperatura i koji u većem dijelu procesa zahtjeva hlađenje. Proces kojim se dobiva dušična kiselina bazira se na oksidaciji amonijaka te apsorpciji nastalih dušikovih oksida. Prilikom proizvodnje, zbog nepotpune apsorpcije i sporednih reakcija nastaje otpadni plin koji sadrži između ostalog jako štetne za okoliš dušikove okside  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$ .

U radu je dan osvrt na dušičnu kiselinu, njene karakteristike kao i upotrebu, zatim je dan detaljan pregled postupaka proizvodnje dušične kiseline sa naglašenim prednostima i nedostacima. Posebno su obrađene tehnologije uklanjanja dušikovih oksida s osvrtom na utjecaj primarnog i sekundarnog katalizatora na emisije istih. Za razliku od  $\text{NO}_2$  koji je topiv u vodi i emisija se može smanjiti postupkom apsorpcije,  $\text{N}_2\text{O}$  zahtjeva posebne tehnologije. Postoje tri tehnologije uklanjanja  $\text{N}_2\text{O}$ . Primarne se temelje na modifikaciji primarnog katalizatora tj. katalitičkih mreža koje pospješuju oksidaciju amonijaka u reaktoru. Sekundarne podrazumijevaju termičku razgradnju  $\text{N}_2\text{O}$  produljenjem reaktora te katalitičku razgradnju  $\text{N}_2\text{O}$  u reaktoru za oksidaciju. Kod katalitičke razgradnje uvodi se sekundarni katalizator koji se ugrađuje ispod katalitičkih mreža primarnog katalizatora i na taj način smanjuje emisiju  $\text{N}_2\text{O}$ . Tercijarne tehnologije su neselektivna i selektivna katalitička redukcija. Dobra strana tercijarnih tehnologija je ta što se istovremeno mogu uklanjati i  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$ .

U tvornici mineralnih gnojiva Petrokemija d.d. Kutina proizvodnja dušične kiseline se odvija u dva postrojenja: DUKI 1 i DUKI 2. Postrojenje DUKI 1 projektiralo je francusko poduzeće Grande Paroisse. Postrojenje je modificirano s ciljem smanjenja emisija dušikovih oksida.

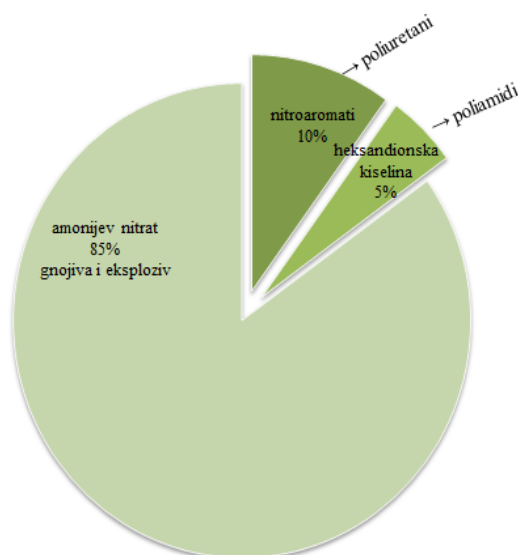
Za uklanjanje  $\text{N}_2\text{O}$  primijenjene su primarne i sekundarne tehnologije, a za uklanjanje  $\text{NO}_x$  ugrađena je jedinica za niskotemperaturnu selektivnu katalitičku redukciju.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Dušična kiselina

Dušična (nitratna) kiselina je pored amonijaka najvažniji spoj nastao iz dušika. Još u starom vijeku Egipćani su proizvodili dušičnu kiselinu i upotrebljavali je za otapanje srebra, a poznato je Lavoisierovo otkriće da je dušična kiselina spoj vode i dušikovog oksida.

Dušična kiselina je jedan od najvažnijih anorganskih spojeva. Proizvodi se u velikim količinama i po proizvodnji kiselina je druga u svijetu, odmah iza sumporne kiseline. Koristi se u proizvodnji lijekova, boja, eksploziva te za nitriranje organskih tvari. U svijetu se godišnje proizvede 60 miliona tona, a u Europi 20 miliona tona dušične kiseline. 85 % dušične kiseline se koristi za proizvodnju amonijevog nitrata, koji se dalje koristi u proizvodnji umjetnih gnojiva i eksploziva. Glavna upotreba dušične kiseline prikazana je na Slici 1<sup>1</sup>.



Slika 1. Upotreba dušične kiseline

Čista dušična kiselina je bezbojna tekućina čije je vrelište 86 °C, a talište -42°C. S vodom se miješa u svim omjerima, a u vodenim otopinama dušična kiselina je potpuno disocirana i pripada najjačim anorganskim kiselinama:



Dušična kiselina nije stabilna i na sobnoj temperaturi se razlaže na NO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> prema reakciji:



Zbog ovog procesa dušična kiselina ovisno o količini otopljenog  $\text{NO}_2$  postepeno mijenja boju od žute, preko crvene do smeđe te se dušična kiselina obojena smeđe naziva dimeća dušična kiselina. Dušična kiselina stvara azeotropnu smjesu s vodom, sastava 68% kiseline i 32% vode. To je ujedno i najkoncentriranija kiselina koja se može dobiti na ovaj način. Crvena dosmeđa dimeća kiselina ima 13 – 17 %  $\text{NO}_2$ . Bijela dimeća kiselina (max. 0.5%  $\text{NO}_2$  i max. 2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) može se dobiti destilacijom smjese  $\text{KNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Djelovanjem dušične kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate nastaju soli dušične kiseline, nitrati. Najvažniji nitrat je  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , amonijev nitrat koji se koristi kao i dušična kiselina u proizvodnji eksploziva i umjetnih gnojiva. Nitrati su topljivi u vodi te se zbog toga teško pronalaze u prirodi.

Dušična kiselina i nitrati u kiselom mediju su jaka oksidacijska sredstva. Zbog kiselinskog i oksidacijskog djelovanja dušična kiselina otapa sve metale osim Au, Pt, Ir i Rh. Oksidacijsko djelovanje temelji se na slijedećoj reakciji:



Navedena reakcija se odvija u prisutnosti tvari kojima je redoks potencijal manji od +0,96V što omogućava odjeljivanje Ag od Au, jer dušična kiselina otapa Cu, Ag, Hg, Ni, ali ne Au i Pt. Smjesa koja jedino može otopiti zlato zove se carska voda ili zlatotopka te se sastoji od jednog dijela koncentrirane  $\text{HNO}_3$  i tri dijela  $\text{HCl}$ . Uz ovu činjenicu također je zanimljivo spomenuti da se neki metali (Al, Fe, Cr) ne otapaju u koncentriranoj  $\text{HNO}_3$  iako su topljivi u razrijeđenoj. Ova pojava, nazvana pasivnost, uzrokuje oksidni zaštitni sloj koji se stvara na površini metala i štiti ga od daljnjeg djelovanja kiseline. Zbog toga se koncentrirana dušična kiselina može prevoziti i skladištiti u željeznim ili aluminijskim posudama<sup>3</sup>.

## 2.2. Povijest proizvodnje dušične kiseline<sup>4-7</sup>

Dušična kiselina je prvi put sintetizirana oko 800. godine, a sintetizirao je alkemičar Jabir ibn Hayyan. Komercijalna proizvodnja dušične kiseline do početka 20. stoljeća provodila se Glauberovim postupkom reakcijom sumporne kiseline s kalijevim ili natrijevim nitratom prema reakciji:



Na sobnoj temperaturi reakcija je reverzibilna, a zagrijavanjem se pomiče udesno, jer se uklanja dušična kiselina. Početkom 20. stoljeća točnije 1903. počinje se u proizvodnji koristiti proces oksidacije dušika zrakom u električnoj peći i otapanje nastalih oksida u vodi. Navedeni proces unatoč neograničenih količina sirovine (zrak) nije bio pogodan zbog prevelike potrošnje energije. Ovaj problem je riješen upotrebom amonijaka kao sirovine za oksidaciju zrakom. Reakcija oksidacije amonijaka zrakom je prvi put izvedena 1798., a Wilhelm Ostwald 1901. provodi reakciju koristeći platinu kao katalizator. 1913. započinje industrijska proizvodnja amonijaka Haber-Bochovim postupkom čiji rezultat su bile dovoljne količine amonijaka da se razvije industrijska proizvodnja dušične kiseline. Prvo postrojenje za proizvodnju dušične kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka je izgrađeno kraj Bochuma u Njemačkoj 1908. Početkom Prvog svjetskog rata pospješuje se razvoj procesa zbog potrebe za eksplozivom. Također, razvoj legura čelika utječe na usavršavanje procesa proizvodnje zbog toga što su keramičke komore u kojima se provodio proces apsorpcije dušikovih oksida u vodi zamijenjene čeličnim kolonama za apsorpciju. Razvoj nehrđajućeg čelika kasnih 1920-tih omogućava primjenu povišenih tlakova. S obzirom na činjenicu da se proces može provoditi pri niskim i visokim tlakovima danas razlikujemo tri osnovna postupka dobivanja dušične kiseline:

- Niskotlačni postupak (oksidacija i apsorpcija se odvijaju pri niskom tlaku; tlak manji od 1,7 bar)
- Kombinirani postupak (oksidacija se odvija pri niskom tlaku, a apsorpcija na povišenom; tlakovi su između 1,7 bara i 6,5 bara)
- Visokotlačni postupak (oksidacija i apsorpcija se odvijaju pri povišenom tlaku; tlak između 6,5 bara i 13 bara)

Osim nekih starijih postrojenja najčešće su u upotrebi kombinirani i visokotlačni postupak.

Danas se sva postrojenja temelje na procesu katalitičke oksidacije amonijaka zrakom kojim se dobiva dušikov monoksid NO. Nakon toga provodi se oksidacija dušikovog monoksida u dušikov dioksid. Dušikov dioksid NO<sub>2</sub> dimerizira u didušikov tetraoksid N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> te se i jedan i drugi otapaju u vodi tvoreći cca 69% dušičnu kiselinu. Ovako dobivena dušična kiselina naziva se slaba, a procesima dehidracije, izbjeljivanja, kondenzacije i apsorpcije slabe dušične kiseline dobiva se HNO<sub>3</sub> visoke kvalitete. Većina američkih postrojenja izgrađena su između 1960. i 2000. godine, a danas postoji 40 aktivnih postrojenja za slabu, a jedna za kiselinu visoke kvalitete.

### 2.3. Dobivanje dušične kiseline oksidacijom amonijaka

Glavni procesi pri proizvodnji dušične kiseline su: pročišćavanje zraka filtracijom, kompresija zraka, miješanje zraka i amonijaka, oksidacija amonijaka zrakom u prisustvu katalizatora, hlađenje, apsorpcija te na kraju zbrinjavanje otpadnih plinova. Sve procese prati bilanciranje energije.

#### 2.3.1. Oksidacija amonijaka i nastajanje dušikovog oksida

Najvažniji proces kod proizvodnje dušične kiseline je katalitička oksidacija  $\text{NH}_3$  zrakom pri čemu nastaju  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$  prema reakcijama:

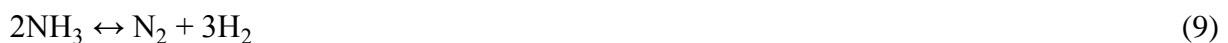


Najčešće korišteni katalizatori su platina i rodij, kao legura i u nekim procesima dodaje se i paladij. Filtracija zraka i uklanjanje sumporovih spojeva iz sirovina za dobivanje amonijaka vrlo su važni procesi, jer različite nečistoće zauzimaju aktivna mjesta na katalizatoru i na taj način predstavljaju katalitičke otrove. Treba napomenuti da se nastala voda kondenzira i upotrebljava u apsorpcijskoj koloni.

Konstante ravnoteže za navedene reakcije pri  $t=900^\circ\text{C}$  su:  $K_1= 10^{-53}$ ,  $K_2= 10^{-61}$ ,  $K_3= 10^{-67}$ .

Vidi se da su vrijednosti jako male pa se može zaključiti da su reakcije praktički ireverzibilne i da je ravnoteža pomaknuta prema nastajanju produkata.

Kao i u svakom realnom sustavu pojavljuju se sporedne reakcije:



S termodinamičkog stajališta ukupna reakcijska entalpija je negativna, stoga se može zaključiti da je proces egzoterman te mu pogoduju niže temperature. Također, reakciji oksidacije amonijaka pogoduju niži tlakovi. Na proces oksidacije utječu 4 radna parametra, a

to su temperatura, tlak, omjer NH<sub>3</sub> i O<sub>2</sub> i vrijeme kontakta reakcijske smjese i katalizatora. U tablici 1. može se vidjeti utjecaj temperature i tlaka na konverziju NO<sup>4,5</sup>.

Tablica 1. Utjecaj temperature i tlaka na konverziju NO<sup>8</sup>.

Vrsta procesa prema tlaku	Temperatura, °C	Konverzija NO, %
Niskotlačni	810-850	97
Kombinirani	850-900	96
Visokotlačni	900-940	95

### 2.3.2. Oksidacija NO u NO<sub>2</sub>

Slijedeći korak u proizvodnji je oksidacija nastalog NO. Naime, u suvišku kisika NO se dalje prevodi u NO<sub>2</sub> prema reakciji:



Ravnotežni sastav navedene reakcije ovisi o temperaturi, tako da porastom temperature može doći do raspada NO<sub>2</sub> u NO i O<sub>2</sub>. Zbog toga je vrlo važno kontrolirati procesne parametre.

Pri temperaturama od oko 800°C ravnoteža je u potpunosti pomaknuta prema reaktantima, dok se hlađenjem na temperature do 100°C ravnoteža pomiče prema produktu. Ova činjenica govori da reakciji nastajanja NO<sub>2</sub> pogoduju niže temperature. Uz temperaturu na proces utječe i tlak. S obzirom da su reaktanti u plinovitom stanju i da se tijekom reakcije smanjuje broj molova zaključuje se da procesu pogoduju viši tlakovi i da će konverzija NO<sub>2</sub> biti veća prilikom većih tlakova<sup>4, 5</sup>.

### 2.3.3. Dimerizacija NO<sub>2</sub> i apsorpcija NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Nakon što je nastao, NO<sub>2</sub> dimerizira prema jednadžbi:

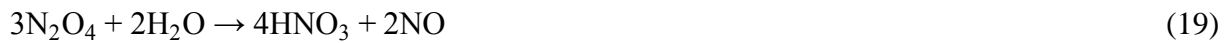
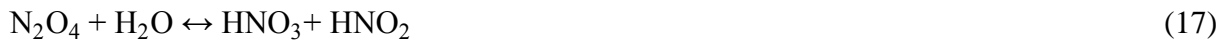


Navedena reakcija je egzotermna.

Plinska smjesa koja sadrži NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, neizreagirani NO i O<sub>2</sub> uvodi se u apsorpcijsku kolonu gdje egzotermnim reakcijama nastaje dušična kiselina:



Također može doći i do apsorpcije  $N_2O_4$  prema slijedećim reakcijama:



Na vrh kolone uvodi se voda potrebna za reakcije nastajanja dušične kiseline koja se izdvaja na dnu kolone cca 69%-tna, dok na vrhu nastaje smjesa neizreagiranih plinova u kojoj je najveći udio dušikovih oksida koje treba obraditi, jer su štetni za okoliš. U reakcijama se može primijetiti nastajanje vrlo nestabilnog  $HNO_2$  koji prelazi u  $HNO_3$ ,  $H_2O$  i  $NO$ . Međutim u tzv. visoko djelotvornoj apsorpciji proces je proveden uz prisustvo veće količine kisika čime je omogućena oksidacija  $HNO_2$  bez nastanka vrlo štetnog  $NO$  prema reakciji:



Apsorpcijske kolone su napravljene od perforiranih hlađenih plitica na način da se osigura što bolji kontakt  $NO_x$ ,  $H_2O$  i  $O_2$  što podrazumijeva velik broj plitica, između 30 i 40 i dovoljan razmak između njih. Na taj način se osigurava dovoljno vrijeme zadržavanja potrebno za oksidaciju  $NO$  u  $NO_2$ . Također treba napomenuti da je za djelotvoran proces potrebno kontrolirati niz procesnih parametara. S obzirom da je reakcija egzotermna pogoduju joj niske temperature. Plitice na kojim se odvija reakcija hlade se rashladnom vodom. Procesu apsorpcije  $NO_x$  u vodi pogoduje povišen tlak. Povišen tlak također utječe na smanjenje sadržaja  $NO_x$  u otpadnom plinu<sup>4,5</sup>.

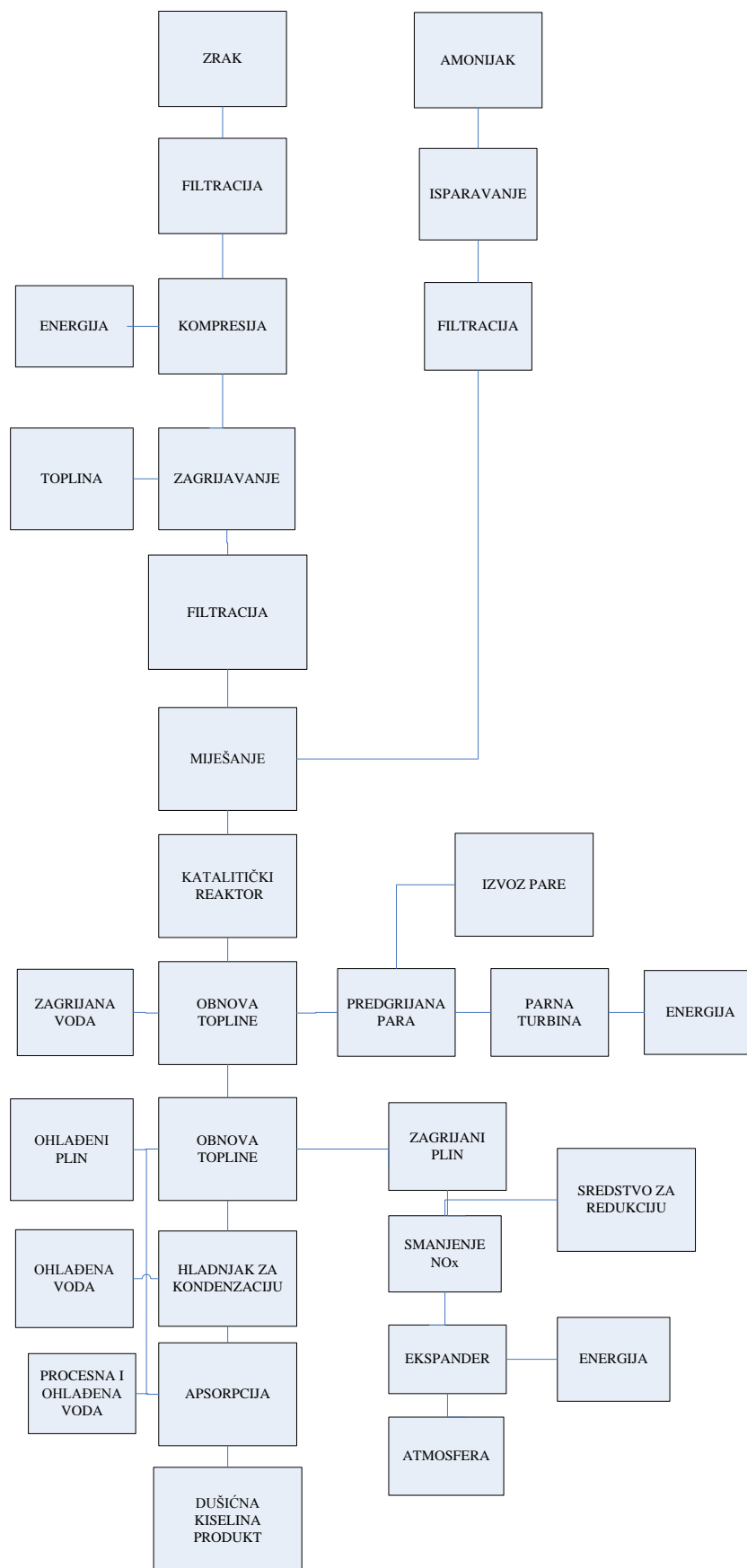
#### 2.4. Industrijski procesi u proizvodnji dušične kiseline

Navedene reakcije pri proizvodnji dušične kiseline su egzotermne tj. predstavljaju reakcije pri kojima se razvijaju velike količine topline te zbog toga ukupnom procesu pogoduju niže temperature. Što se tiče radnog tlaka, niski tlakovi pogoduju oksidaciji amonijaka, dok viši tlakovi odgovaraju procesima koji slijede, oksidacija  $NO$  u  $NO_2$  i apsorpcija. Iz tog razloga razvijena su dva tehnološka procesa, monotlačni i dvotlačni. Monotlačni proces se vodi pri tlaku od oko 10 bara, dok kod dvotlačnog oksidacija amonijaka i  $NO$  na tlaku od oko 5 bara, a apsorpcija  $NO_x$  na oko 10 bara. Ovisno o mogućnostima investicije i zahtjevima proizvodnje bira se proces, a način provedbe procesa varira od postrojenja do postrojenja kao što variraju radni parametri, prije svega tlak i temperatura.



#### 2.4.1. Monotlačni proces

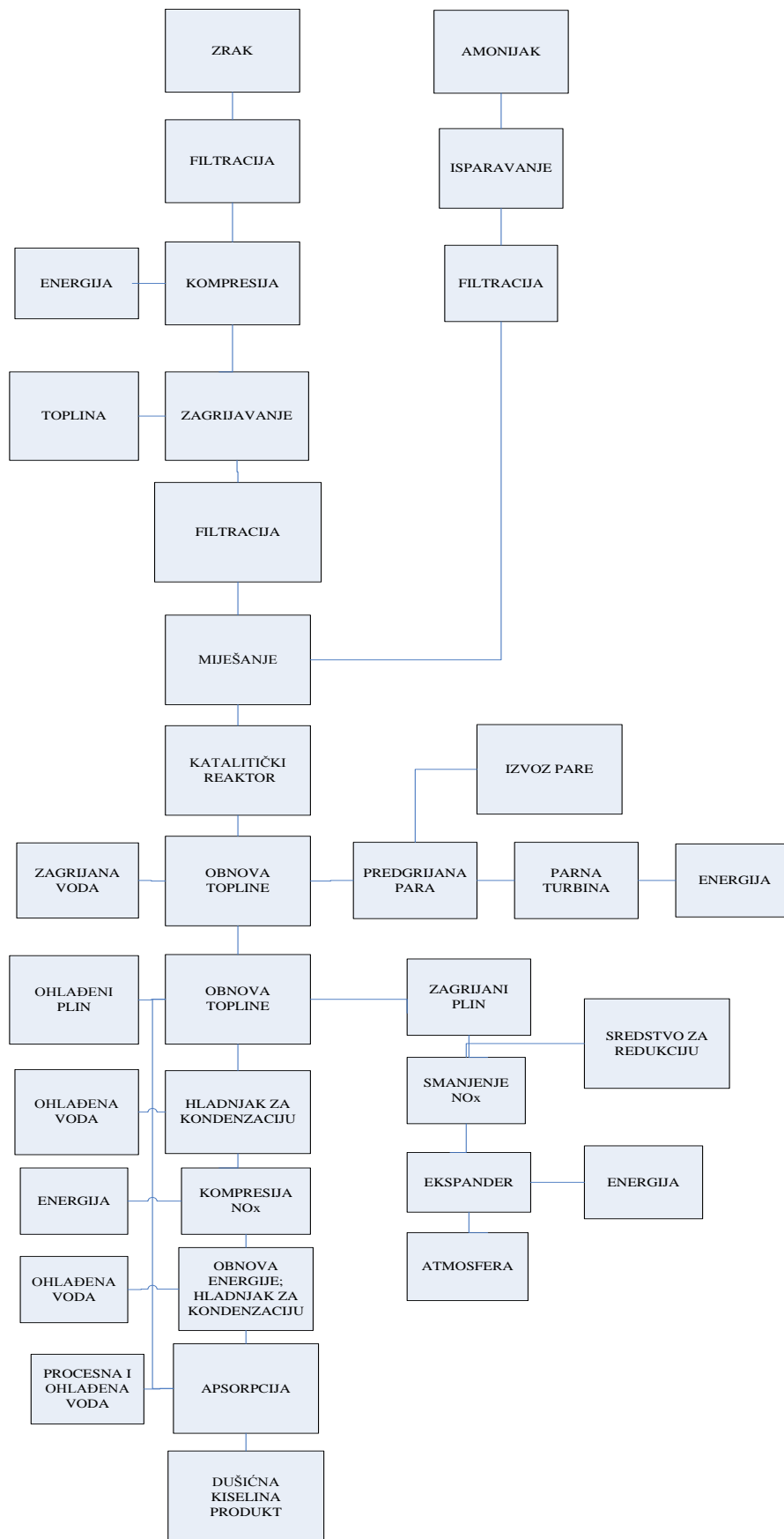
Postrojenje koje je utemeljeno na monotlačnom procesu sadrži odjeljak za isparavanje amonijaka pomoću vode ili kondenzata. Nakon toga slijedi filtracija amonijaka radi uklanjanja hrđe i drugih nečistoća. Uz filtraciju amonijaka bitno je filtrirati i zrak. Visoke čistoće zraka postižu se pomoću dvije ili tri faze filtracije. Nakon pojedinačnog filtriranja amonijaka i zraka neka postrojenja sadrže filtre za pročišćavanje smjese zrak/amonijak. Nakon što se dobila smjesa potrebne čistoće uvodi se u odjeljak za miješanje koji daje visoko homogenu smjesu neophodnu za održavanje dobre funkcije katalizatora. Održavanje radne temperature prilikom oksidacije amonijaka u NO vrlo je važno za konverziju NO stoga je katalitički reaktor napravljen upravo kako bi osigurao što bolje radne uvjete. Treba voditi računa o omjeru zrak/amonijak kako se ne bi prekoračila donja eksplozivna granica amonijaka u zraku. U postrojenju su neizbježni dijelovi povrata topline koji se sastoje od niza izmjenjivača topline. S obzirom da reakcijama pogoduju niže temperature vrlo bitni su rashladni dijelovi. Nakon hlađenja smjesa nastalih plinova uvodi se u apsorpcijski toranj koji se sastoji od plitica. Dijelovi apsorpcijskog tornja opremljeni su unutarnjim hlađenjem za uklanjanje topline nastale reakcijom. Uz navedene dijelove postrojenja postoji još i dio za ekspanziju i parne turbine. Ono što je najbitnije napomenuti je to da je tlak uvijek oko 10 bara i da nema potrebe za kompresijom dušikovih plinova. Na slici 2. prikazana je blok shema monotlačnog procesa.



Slika 2. Blok shema monotlačnog procesa proizvodnje dušične kiseline<sup>5</sup>.

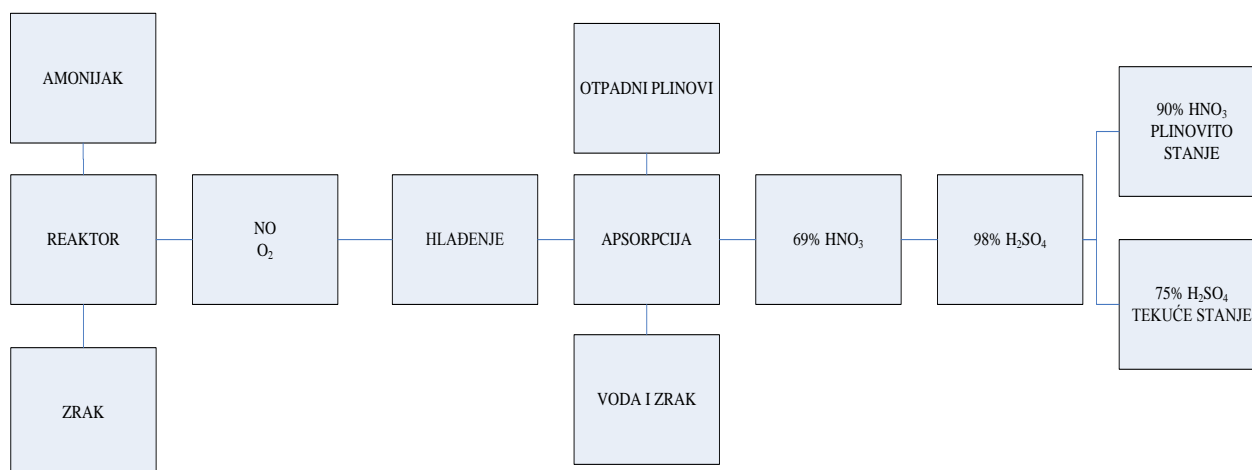
#### 2.4.2. Dvotlačni proces

Dvotlačni proces se razlikuje od monotlačnog upravo, kako i sam naziv kaže, zbog razlike u tlakovima. Naime, plinoviti amonijak i zrak se nakon miješanja uvode u reaktor na tlaku od 5 bara i temperaturi od oko 860°C, nakon čega slijedi katalitička oksidacija amonijaka u NO. Dio navedenog reaktora predstavlja generator pare u kojem nastaje visokotlačna zasićena vodena para (50 bar). Treba napomenuti da su svi procesi proizvodnje dušične kiseline „proizvođači“ visokotlačne vodene pare, i da je potrošnja energije, osim rashladne vode, minimalna. Nakon reaktora/generatora pare nastali plinovi se hlade u izmjenjivačima topline. Postupak je isti kao i kod monotlačnog procesa, a jedina razlika je u tome da prije ulaska nastalih plinova u apsorpcijsku kolonu, plinovi se uvode u kompresor, tlače na približno 10 bara i hlade na približno 55°C. Nastala kiselina sadrži otopljene dušikove okside te se uvodi na vrh kolone za izbjeljivanje gdje u protustruji sa zrakom otopljeni oksidi desorbiraju i izdvajaju se na vrhu kolone. Dušična kiselina koja se izdvaja na dnu kolone za izbjeljivanje predstavlja konačan proizvod. Izdvojeni plinovi na vrhu kolone su jako štetni za okoliš i potrebno ih je obraditi o čemu će više riječi biti u nastavku. Na slici 3. prikazana je blok shema dvotlačnog procesa<sup>2, 4, 5</sup>.



Slika 3. Blok shema dvotlačnog procesa proizvodnje dušične kiseline<sup>5</sup>.

S obzirom da je dobivena dušična kiselina oko 69% u nekim postrojenjima postoji i reaktor u koji se dodaje 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kako bi se na kraju dobila 90% HNO<sub>3</sub> i 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jedan takav proces prikazan je na slici 4.



Slika 4. Blok shema procesa sa dodatkom sulfatne kiseline<sup>6</sup>

## 2.5. Nastajanje dušikovih oksida i utjecaj na okoliš

Nastali otpadni plin na vrhu apsorpcijske kolone sadrži smjesu dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) koji se ubrajaju u glavne zagađivače zraka. U tablici 2. pokazan je uobičajeni sastav otpadnog plina.

Tablica 2. Sastav otpadnog plina

NO <sub>x</sub>	100 do 3500 ppmv
N <sub>2</sub> O	200 do 3500 ppmv
O <sub>2</sub>	1 do 4vol. %
H <sub>2</sub> O	0,3 do 2,0vol. %
N <sub>2</sub>	ostatak

Smjesa sadrži N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tj. dušikove okside koji predstavljaju velik problem za okoliš iz razloga što su uz sumporni dioksid glavni izvor kiselih kiša. Naime, u atmosferi dušikovi oksidi reagiraju s vodenom parom, pri čemu nastaje nitritna i nitratna kiselina pa se na taj način snižava pH kiše čak i ispod 5,6. Kiselost jezera prvi put je primijećena u Skandinaviji, a trenutno prevladava i u istočnoj Kanadi i sjeveroistočnom dijelu

SAD-a gdje je kiselost kiše dosegla pH=3. Ovaj problem nije primarno posljedica kemijske industrije, ali ima veliki utjecaj<sup>5</sup>. Kisele kiše uništavaju floru i faunu te razaraju mnoge materijale kao što su mramor, kamen vapnenac, koža, guma itd. Zbog ove činjenice veliki su godišnji troškovi za obnovu građevina koje su uništene kiselim kišama. NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) i N<sub>2</sub>O imaju različit utjecaj na okoliš kao i mjesto nastajanja u postrojenju. NO može ometati pravilnu funkciju hemoglobina u krvi, a NO<sub>2</sub> smanjuje otpornost organizma prema raznim gripama i infekcijama. Sadržaj navedenih NO<sub>x</sub> posljedica je nepotpune apsorpcije. Izvor N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline je isključivo proces oksidacije amonijaka. N<sub>2</sub>O, koji nije svrstan u neizbježno nastale NO<sub>x</sub>, predstavlja plin koji je jedan od najvećih uzročnika efekta staklenika te također ima velik utjecaj na smanjenje sloja ozona u atmosferi. Doprinos N<sub>2</sub>O efektu staklenika temelji se na njegovoj apsorpciji infracrvenih zraka u atmosferi. Iako nema najveći doprinos globalnom zatopljenju (~ 6%), njegov je potencijal puno veći od dva najvažnija staklenička plina CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. U tablici 3. može se vidjeti utjecaj komponenata na efekt staklenika.

Tablica 3. Potencijal efekta staklenika

Komponenta	Potencijal efekta staklenika
CO <sub>2</sub>	1
CH <sub>4</sub>	21
N <sub>2</sub> O	310

Razlog tomu je vijek trajanja N<sub>2</sub>O u atmosferi koji je oko 150 godina. Posljedica je da je današnja koncentracija N<sub>2</sub>O u atmosferi od oko 310 ppbv, a porast je 0,2 do 0,3% godišnje. Upravo iz svih aspekata kako ekoloških tako i ekonomskih teži se što većem smanjenju koncentracije dušikovih oksida koji se ispuštaju u atmosferu tamo gdje je to moguće<sup>2, 5</sup>.

#### 2.5.1. Uklanjanje N<sub>2</sub>O

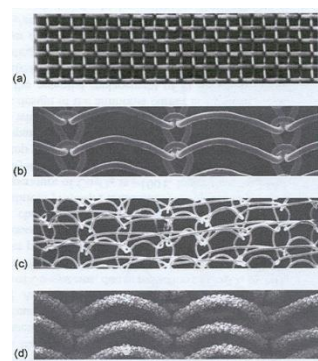
Emisije N<sub>2</sub>O nastaju oksidacijom amonijaka prema slijedećim reakcijama:



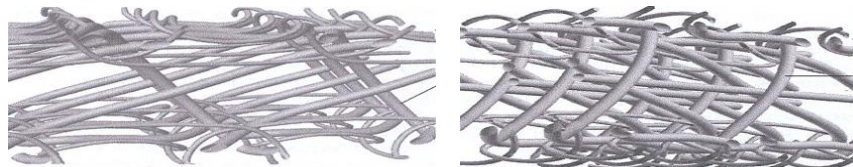
Količina nastalog  $N_2O$  ovisi o uvjetima izgaranja, katalizatoru i izvedbi reaktora gdje se odvija oksidacija tzv. plameniku.

U procesu proizvodnje dušične kiseline postoje četiri mogućnosti smanjenja emisija  $N_2O$ .

1. Sprječavanje nastanka  $N_2O$  prilikom same oksidacije amonijaka na katalitičkoj mrežici što znači modifikaciju katalizatora. Sve do 1990. godine koristile su se obične tkane Pt-Rh mrežice sve dok Johnson Matthey nije uveo pletene. Naime, trodimenzijska geometrija i velika poroznost pletenih mrežica osigurava jednolikiji temperaturni profil duž katalizatora što utječe na nastanak  $N_2O$  i smanjenje emisije. Na slici 5. i 6. prikazane su izvedbe mrežica.

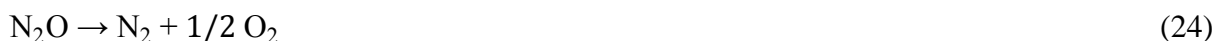


Slika 5. Izvedbe Pt-Rh mrežica<sup>4</sup>.



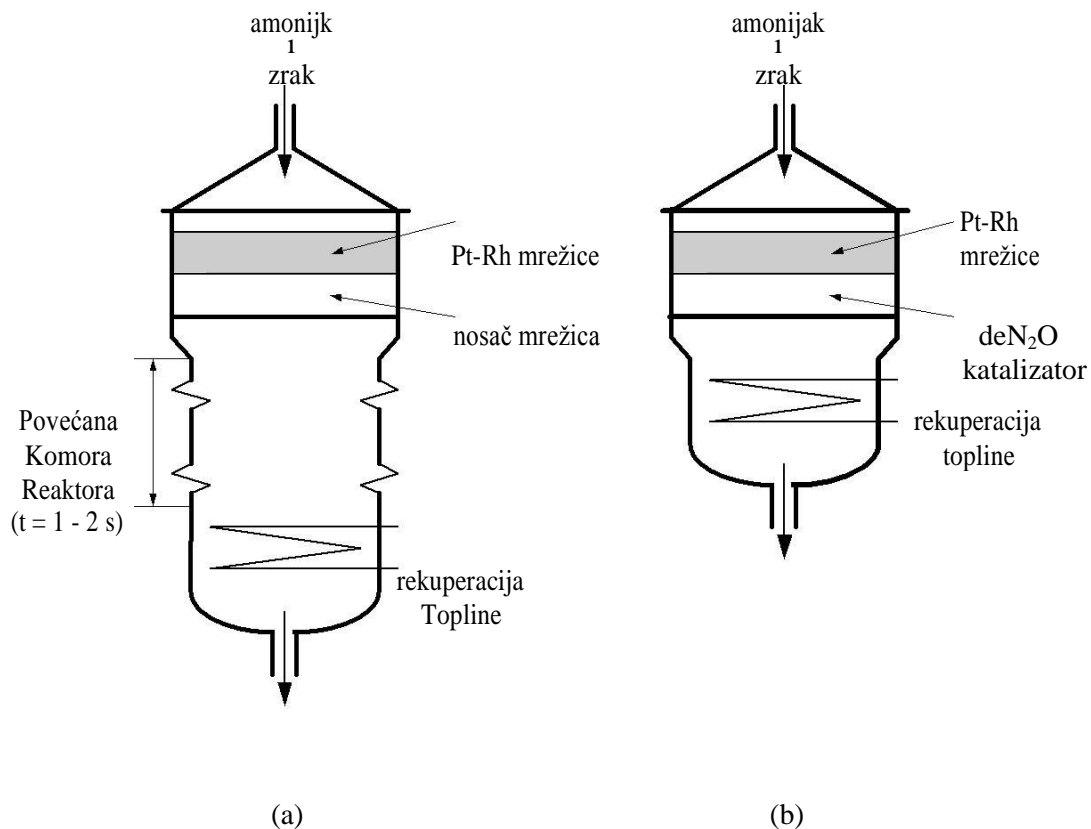
Slika 6. Trodimenzionalna izvedba pletenih mrežica<sup>4</sup>.

2. Druga mogućnost se temelji na termičkoj razgradnji. Naime,  $N_2O$  je na temperaturama između 750 i 950°C termički nestabilan i raspada se na dušik i kisik prema reakciji:



Na temelju navedene reakcije Norsk Hydro je patentirao novi tip reaktora za oksidaciju amonijaka. Dio ispod Pt-Rh mrežica je povećao tako da je vrijeme zadržavanja plinova povećano za 1 do 2 s. Rezultat je bio smanjenje emisije  $N_2O$  za 70 % tj. 200 ppmv  $N_2O$  u otpadnom plinu. Ovaj način smanjenja  $N_2O$  primjenjuje se u novim postrojenjima dok se zbog

velikih investicijskih troškova ne primjenjuje u postojećim, jer je potrebna potpuna zamjena reaktora. U starim postrojenjima umjesto povećanja volumena provodi se selektivna katalitička redukcija na način da se nosač Pt-Rh mrežice zamijeni deN<sub>2</sub>O katalizatorom. Katalizator koji se upotrebljava mora zadovoljiti određene uvjete kao što je relativno visoka aktivnost, odnosno konstanta brzine reakcije te dobra selektivnost. DeN<sub>2</sub>O katalizator mora biti inertan na NO kako ne bi bilo velikih gubitaka u proizvodnji dušične kiseline. Postoji niz proizvođača katalizatora. Najpoznatiji su BASF, Norsk Hydro, Yara i Hereaus. Jedan od novijih je Johnson Matthey Amoxis Hybrid<sup>TM</sup> katalizator koji se postavlja ispod Pt-Rh mrežica i za koga proizvođač tvrdi da smanjuje emisiju N<sub>2</sub>O do 90%. Treba napomenuti da je prosječan vijek katalizatora oko 4 godine.



Slika 7. Povećana komora reaktora za termičku razgradnju N<sub>2</sub>O (a) i reaktor za katalitičku razgradnju N<sub>2</sub>O umjesto nosača mrežica (b) <sup>4</sup>.

3. Postavljanje uređaja za smanjenje N<sub>2</sub>O tzv. DeNO<sub>x</sub> jedinica, na tok otpadnog plina prije plinske turbine. Najveća prednost ovog uređaja je što nemaju utjecaj na kapacitet



proizvodnje te su veoma učinkoviti, jer je uklanjanje N<sub>2</sub>O veće od 99%. Uklanjanje se može provoditi selektivnom (SCR) i neselektivnom katalitičkom redukcijom (NSCR).

4. End-of-pipe rješenje je rješenje na kojem se može primjeniti NSCR, SCR i katalitička razgradnja. Prednost ovog rješenja je ta što ne zahtjeva prilagođavanje stanja otpadnog plina na ulazu u turbinu niti izmjene na samoj turbini.

#### 2.5.2. Uklanjanje NO<sub>x</sub>

Postoje tri najčešća načina uklanjanja dušikovih oksida iz otpadnog plina, a to su apsorpcija u vodi, neselektivna katalitička redukcija (NSCR) i selektivna katalitička redukcija (SCR).

Apsorpcija u vodi je nadogradnja postojećeg procesa apsorpcije. Poboljšanje apsorpcije se postiže povećanjem broja plitica, povećanja tlaka u apsorberu i hlađenjem. Ovaj proces je najmanje u uporabi. Prilikom neselektivne katalitičke redukcije H<sub>2</sub>, prirodni plin ili nafta reagiraju s NO<sub>x</sub> i zaostalim O<sub>2</sub> u otpadnom plinu preko katalizatora. Reakcije kojim se opisuje ovaj proces su slijedeće:



Višak redukcijskog sredstva reducira dušikove okside do N<sub>2</sub>.



Za pravilno odvijanje procesa i dobru funkciju katalizatora bitno je otpadni plin iz apsorbera prethodno zagrijati na najmanje 300°C kada se koristi vodik ili 550°C za metan. Prednosti neselektivne katalitičke redukcije očituje se u znatnom smanjenju emisije N<sub>2</sub>O. Međutim nedostaci su mnogobrojni kao što je oslobađanje NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO. Ukoliko se koristi metan kao redukcijsko sredstvo pojavljuju se neizreagirani ugljikovodici što je također veliki nedostatak ovog procesa, jer i oni znatno utječu na onečišćenje okoliša. Kod metana kao redukcijskog sredstva potrebne su visoke temperature što utječe na velika financijska ulaganja prilikom

rekonstrukcije postrojenja. Zbog navedenih nedostataka NSCR se uglavnom ne koristi u novijim postrojenjima.

U selektivnoj katalitičkoj redukciji amonijak reagira s NO<sub>x</sub> i u manjoj mjeri s O<sub>2</sub> prema reakcijama:



Katalizatori koji se pri tome koriste su Vanadijev pentoksid, Pt, Fe/Cr oksidi i zeoliti. Radna temperatura mora biti veća od 200°C dok tlak nema veliki utjecaj na ukupnu učinkovitost procesa. Prednosti ovog procesa su mnogobrojne kao što je laka dostupnost amonijaka, vrlo učinkovito smanjenje sadržaja NO<sub>x</sub>, mala potrošnja kisika, zanemariv porast temperature otpadnog plina. Nedostaci se očituju u potrošnji energije, jer su potrebne odgovarajuće temperature kako bi se izbjeglo nastajanje amonijevih soli. Iako je velika potrošnja amonijaka u ovom procesu, selektivna katalitička redukcija ima veliku ekonomsku prednost nad drugim procesima. Uhde je na tržište uveo postupak EnviNO<sub>x</sub><sup>®</sup> selektivne katalitičke redukcije N<sub>2</sub>O i NO<sub>x</sub>. Postupak se može odvijati na dva načina ovisno je li ulazna temperatura plinova u plinsku turbinu niska ili visoka. U slučaju niske temperature koristi se reaktor s jednim slojem katalizatora, a kada je temperatura viša postupak se provodi u reaktoru s dva sloja katalizatora. Velika prednost ovih sustava je ta što se mogu vrlo lako uklopiti u već postojeća postrojenja te je vrlo bitno naglasiti da i NSCR i SCR istovremeno mogu provoditi redukciju i N<sub>2</sub>O i NO<sub>x</sub> što smanjuje investicijske troškove. Također postoje alternativni načini za učinkovitu apsorpciju, a to su molekularna sita i mokro ispiranje plina. Prilikom korištenja molekularnih sita otpadni plin se dovodi u kontakt s aktivnim dijelovima molekularnog sita te katalitički oksidira NO do NO<sub>2</sub> koji se selektivno apsorbira. Nakon toga NO<sub>2</sub> se toplinski oslobađa iz sita i vraća u apsorber. Ova metoda je učinkovita međutim zbog velikih energetske i novčanih troškova rijetko se upotrebljava. Mokro ispiranje plina temelji se na ispiranju NO<sub>x</sub> vodenim otopinama alkalijskih hidroksida ili karbonata, amonijaka, uree, kalij permanganata. NO i NO<sub>2</sub> se izdvajaju kao nitrati ili soli nitrata<sup>2, 4, 5</sup>.

### 2.5.3. Smjernice za smanjenje emisije dušikovih oksida BAT (NRT)

Prema *Best Available Technologies* (BAT) ili Najboljim raspoloživim tehnikama (NRT) za smanjenje NO<sub>x</sub> preporučuje se tzv. produžena apsorpcija i selektivna katalitička redukcija. Najveći problemi koji se pokušavaju riješiti pri izgradnji novih postrojenja ili unaprjeđenja starih u proizvodnji dušične kiseline jest smanjenje emisije štetnih plinova i obnova energije. Postoji par kombinacija kojim se pokušavaju riješiti navedeni problemi, a to su monotlačni proces s visokim tlakom te monotlačni proces sa srednjim tlakom u kombinaciji sa selektivnom katalitičkom redukcijom. Postoje i dvotlačni procesi, jedan s dovoljno visokim tlakom kako bi se izbjegla dodatna tehnika za smanjenjem emisija, a drugi dvotlačni proces je u kombinaciji sa selektivnom katalitičkom redukcijom. Koja kombinacija će se primijeniti ovisi o tehničkim i ekonomskim razlozima<sup>5</sup>.

Budući da je emisija N<sub>2</sub>O ozbiljan problem zbog njegova velikog doprinosa globalnom zatopljenju, potrebno je poduzeti određene mjere s ciljem njegova smanjenja. Od potpisivanja protokola u Kyotu godine 1997. te prije njegova stupanja na snagu godine 2005. samo su dvije zemlje potpisnice ugovora prihvatile obaveze smanjenja emisije dušikova (I) oksida, N<sub>2</sub>O, u atmosferu. Prepoznavanjem njegova nepoželjnog učinka na globalno zatopljenje atmosfere, nakon godine 2005. dolazi do značajnog porasta realiziranih projekata s ciljem smanjenja emisije, osobito u industrijskoj proizvodnji dušične kiseline, jer je ona prepoznata kao jedan od najvećih onečišćivača. Smanjenje emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline može se postići u različitim dijelovima procesa, ovisno o primijenjenim dostupnim tehnologijama.

U SAD-u emisija N<sub>2</sub>O pridonosi oko 4,6 % ukupnih emisija stakleničkih plinova u odnosu na CO<sub>2</sub> ekvivalent (2008 g.). Proizvodnja dušične kiseline je treći najveći izvor emisije N<sub>2</sub>O u SAD-u poslije elektrana i industrije kao primarnog te cestovnog i necestovnog prometa kao sekundarnog izvora emisije. Većina tehnologija za uklanjanje N<sub>2</sub>O razvijeno je kako bi se zadovoljile nacionalne obveze ili ciljevi emisije stakleničkih plinova uspostavljene u okviru Kyoto protokola. Na sastanku 2010. g. ECCP (*European Climate Change Programme*) razgovaralo se o referentnim vrijednostima emisije stakleničkih plinova. Te vrijednosti predstavljaju prosječno rješenje od 10% najučinkovitijih postrojenja. Vrijednosti za proizvodnju dušične kiseline su 342 kg CO<sub>2</sub>e/tona ili 1,1 kg N<sub>2</sub>O/tona. Također, IPPC smjernice (*Industrial Pollution Prevention and Control Directive*) dane od strane EC, zemlje članice EU dužne su uspostaviti ograničenja za emisije dušikovih oksida primjenom najbolje dostupnih tehnika<sup>7</sup>.

### 3. OGLEDNI PRIMJER

Za analizu je odabran proces proizvodnje dušične kiseline (DUKI 1) u tvornici mineralnih gnojiva Petrokemija d.d. u Kutini (RH). Glavni proizvodi Petrokemije su mineralna gnojiva (oko 90%) i to jednostavna mineralna dušična gnojiva, jednostavna tekuća mineralna gnojiva i složena (kompleksna) mineralna gnojiva. Dušična kiselina je bazni tehnički proizvod Petrokemije kao što su sumporna kiselina, amonijačna voda, fosforna kiselina, ukapljeni amonijak, fluorosilicijska kiselina. Proizvodnja u Kutini započela je 1968. godine, a ukupni godišnji kapacitet proizvodnje gnojiva u Kutini iznosi 1.350.000,0 tona. Zbog vrlo strogih zahtjeva IPPC smjernica Europske unije ocijenjeno je stanje svih postrojenja radi zadovoljavanja kriterije zaštite okoliša prema Najboljim raspoloživim tehnikama (NRT). Na temelju navedenih procjena utvrđena je potreba za daljnjim ulaganjima na dijelu proizvodnih postrojenja koja se trebaju realizirati do kraja 2017. godine. Ukupna ulaganja procijenjena su na 260 milijuna kuna<sup>9</sup>. Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline je glavni izvor emisija dušikovih oksida koji predstavljaju okolišni problem i na tom postrojenju ulažu se znatna financijska sredstva za smanjenje emisija.

#### 3.1. Opis procesa proizvodnje dušične kiseline<sup>10</sup>.

Proizvodnja dušične kiseline u Petrokemiji d.d. Kutina odvija se u dva postrojenja: DUKI 1 i DUKI 2. Oba postrojenja projektiralo je francusko poduzeće Grande Paroisse. DUKI 1 izgrađeno je 1968. godine u okviru gradnje prve faze, a DUKI 2 1982. godine u drugoj fazi gradnje petrokemijskog kompleksa.

##### *Materijali u procesu*

- ✓ amonijak
- ✓ zrak
- ✓ demineralizirana voda
- ✓ katalizator

Na slici 8. može se vidjeti uzorak sekundarnog katalizatora napravljenog od strane BASF tvrtke.



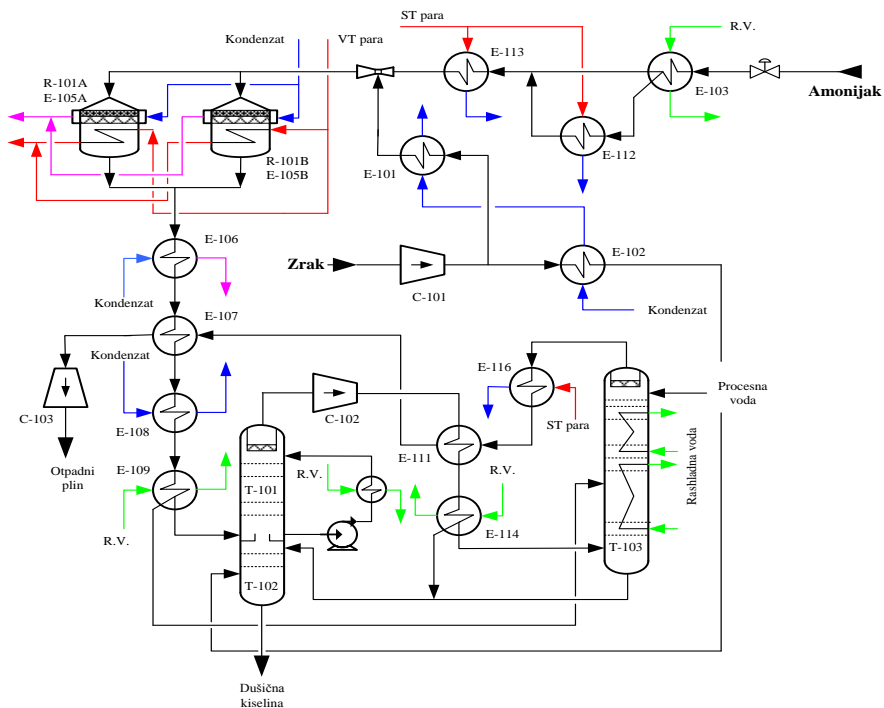
Slika 8. Sekundarni katalizator napravljen od strane tvrtke BASF <sup>16</sup>.

Energenti u procesu

- ✓ vodena para
- ✓ rashladna voda
- ✓ instrumentalni zrak

Proces proizvodnje dušične kiseline počinje oksidacijom amonijaka pri tlaku od 3,0 do 3,5 bara i apsorpcijom dušikovih oksida kod tlaka od 7,0 do 9,0 bara što predstavlja dvotlačni postupak proizvodnje dušične kiseline. Postrojenje se sastoji od dvije potpuno identične i samostalne linije. Projektni kapacitet iznosi 2 x 405 t/dan 100 % dušične kiseline.

Procesna shema prikazana je na slici 9.



Slika 9. Procesna shema proizvodnje dušične kiseline <sup>4</sup>.

Proces proizvodnje može se podijeliti u 6 sekcija:

1. Priprema smjese amonijak – zrak
2. Oksidacija smjese amonijak – zrak tj. oksidacija amonijaka
3. Oksidacija dušikovog monoksida (NO) u dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)
4. Adsorpcija NO<sub>2</sub>
5. Izbjeljivanje dobivene dušične kiseline
6. Smanjenje emisije NO<sub>x</sub> selektivnom katalitičkom redukcijom

### 3.1.1 Priprema smjese amonijak – zrak

Proces proizvodnje počinje prevođenjem tekućeg amonijaka u plinovito stanje u isparivaču amonijaka i komprimiranjem filtriranog zraka. Struje plinovitog amonijaka i zraka dovode se u zajedničku posudu tzv. mješač, čija je osnovna svrha homogeniziranje smjese. Prije dovođenja smjese u mješač amonijak i zrak se čiste od prašine i ulja. Struja amonijaka i zraka je kontrolirana i sastoji se od 10 – 11 % amonijaka u smjesi amonijak – zrak.

### 3.1.2. Oksidacija smjese amonijak – zrak

Dobivena smjesa amonijak – zrak se putem distributora dovodi u reaktor, gdje se provodi spaljivanje, odnosno oksidacija amonijaka s kisikom iz zraka. Oksidacija se odvija vrlo brzo pri tlaku od 3,0 do 3,5 bara jer je potpomognuta primarnim katalizatorom na bazi Pt/Rh, koji je postavljen na ulazu u reaktor, a izveden je u obliku fino ispletenih mreža, što mu daje veliku aktivnu površinu. Brzina protoka smjese je takva da osigurava neophodnu turbulenciju za postizanje najbolje moguće difuzije plinova u katalizator te dovoljno vrijeme kontakta koje je potrebno za nastanak dušikovog (II)-oksida. Oksidacija amonijaka je omogućena kontaktom sa katalitičkim mrežama, a pretpostavlja se da se na katalitičkim mrežama odvija površinska adsorpcija kisika na katalizatoru. Nakon toga provodi se katalitička reakcija amonijaka, vjerojatno putem hidroksilaminskog koraka, pri čemu nastaje imidni radikal NH na površini katalizatora. Posljednji korak je molekularna reakcija kisika sa imidom nakon čega nastaje dušikov (II)-oksid i voda. Reakcija oksidacije je vrlo egzotermna i odvija se prema reakciji:



Toplina oslobođena navedenom reakcijom zajedno sa toplinom predgrijanog zraka, podiže temperaturu katalitičkih mreža na temperaturu od 750 do 850°C. Navedena reakcija je

izuzetno brza, pri čemu nastaje NO koji je termodinamički nestabilan na visokim temperaturama. S obzirom na radne uvjete katalizatora, mogu se pojaviti i druge sekundarne reakcije:



Prva reakcija, reakcija nastajanja NO je dominantna i poželjna, dok su druge dvije jako nepoželjne jer smanjuju stupanj iskorištenja procesa, a zadnja je izvor velikog onečišćenja okoliša.

Također previše topli amonijak u prisutnosti katalitičkih materijala može se raspasti na slijedeći način:



Povećanje temperature katalitičkih mreža (pregrijavanje) i duže vrijeme kontakta uzrokuju reakcije raspada NO prema reakciji:



Treba napomenuti da je smjesa plinova zagrijana na visoke temperature cca 800°C pa se njihova toplina već u reaktoru koristi za proizvodnju i pregrijavanje pare. Također za rad reaktora kod danog tlaka i sa fiksnim protokom tj. vremenom kontakta, neophodno je utjecati na temperaturu katalitičkih mreža kako bi se dobilo maksimalno iskorištenje dušikovog (II)-oksida.

### 3.1.3. Oksidacija NO u NO<sub>2</sub>

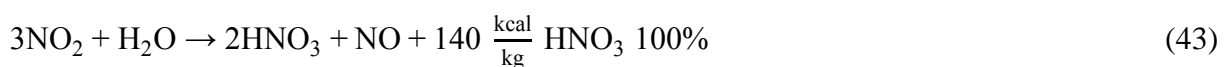
Na izlasku iz reaktora, plinovi se ohlade na pregrijaču pare i parnom kotlu na cca. 330°C te se dalje provode kroz niz izmjenjivača s ciljem da se ohlade. Glavni dušikovi oksidi su NO (dušikov (II)-oksid), NO<sub>2</sub>(dušikov (IV)-oksid), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(dušikov anhidrid), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(dimerski oblik dušikovog (IV)-oksida). NO ne reagira s vodom te se radi toga mora oksidirati do NO<sub>2</sub>. Međutim, isti se spaja sa NO<sub>2</sub> te nastaje N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vrlo malim količinama, koji u kontaktu s vodom daje nitritnu kiselinu. NO<sub>2</sub> je stabilan na temperaturama ispod 200°C, dok na temperaturama ispod 100°C dovoljno brzo nastaje N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Hlađenje plinova potpomaže oksidaciju dušikovog monoksida sa preostalim kisikom u smjesi plinova, u dušikov dioksid prema reakciji:



Prva reakcija je egzotermna nekatalitička reakcija između oksida i kisika. Ova reakcija predstavlja sporu trimolekularnu reakciju, čija se ravnoteža može pokrenuti prema reaktantima kod prosječno visokih temperatura. Započinje kada se plinovi ohlade ispod 500°C. Ubrzava se kada temperatura brzo pada uz istovremeni porast tlaka. Prema drugoj reakciji NO<sub>2</sub> dimerizira. Ravnotežna smjesa se vrlo brzo postiže pri temperaturi okoline, a dimer se često naziva „dušikov peroksid“. Kako bi se izbjegao raspad dušikovog oksida te poboljšala reakcija oksidacije NO, plinovi koji dolaze sa reaktora moraju se ohladiti što je prije moguće. Tijekom hlađenja plinske smjese dolazi i do djelimične kondenzacije pri čemu nastaje 25 %-tna dušična kiselina. Nastali kondenzat šalje se u apsorpcijsku kolonu, a preostala plinska smjesa se komprimira na cca 8 bara i dalje ide u apsorpcijsku kolonu. Treba napomenuti da najveći dio energije reakcija koje se događaju tijekom oksidacije amonijaka koristi se za proizvodnju i pregrijavanje vodene pare, osiguravajući energetska autonomiju procesa pod normalnim uvjetima. Vodena para nastala prilikom oksidacije amonijaka kondenzira se i odvaja od plinova koji se uvode u posudu zvanu niskotlačna oksidacijska kolona.

#### 3.1.4. Apsorpcija NO<sub>2</sub>

Plinska smjesa se uvodi u donji dio apsorpcijske kolone, koja se naziva kolona za pranje i putuje prema vrhu. Plinskoj smjesi sa vrha apsorpcijske kolone protustrujno struji demineralizirana voda i apsorbira plinove pri čemu nastaje dušična kiselina prema reakciji:



Ili detaljnije opisano reakcijama:



Prva reakcija predstavlja ravnotežnu reakciju čija je konstanta ravnoteže:

$$K = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \cdot \frac{a_{\text{HNO}_3}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1 \cdot K_2$$



$K_1 = \frac{p_{NO}}{p_{NO_2}^3}$  je funkcija sastava plina u ravnoteži

$K_2 = \frac{a_{HNO_3}^2}{a_{H_2O}}$  ovisi o aktivitetu  $HNO_3$  u otopini

Za dvije nastale molekule kiseline, oslobodi se jedna molekula NO. Oslobođena molekula NO ponovno oksidira između svakog tavana pri čemu nastaje  $NO_2$  i  $N_2O_4$  koji reagira sa otopinom iz slijedećeg tavana. Omjer NO prema  $NO_2$  u plinu u ravnoteži sa danom koncentracijom kiseline opada kada temperatura raste s obzirom na egzotermnu prirodu reakcije.  $N_2O_4$  je reaktivniji te sukladno tome postotak apsorpcije oksida biti će proporcionalan koncentraciji  $N_2O_4$ .

Reakcija je:



čija je konstanta ravnoteže:

$$K' = \frac{p_{NO}}{p_{N_2O_4}^{1.5}} \cdot \frac{a_{HNO_3}^2}{a_{H_2O}} = K_1 \cdot K_2$$

Konstanta ravnoteže reakcije dimerizacije  $NO_2$  je slijedeća:

$$K_3 = \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2}$$

Kombinacijom navedene reakcije sa  $K_1$  reakcije dobiva se:

$$K_1' = \frac{p_{NO}}{p_{N_2O_4}^{1.5}}$$

Bez obzira na vrstu procesa, rezultat je da se koncentrirana kiselina može dobiti samo ako je sadržaj NO smanjen na najmanju moguću vrijednost u usporedbi sa ukupnom koncentracijom oksida.

Da bi proces apsorpcije bio što potpuniji, apsorpcijska kolona se hladi rashladnom vodom. Za neophodno hlađenje na svakom tavanu nalaze se zmijače sa hladnom vodom. Također tlak poboljšava oksidaciju NO te apsorpciju. Nastala dušična kiselina je koncentracije 60% i ima crvenožutu boju od otopljenih, ali kemijskih nevezanih plinova. Uvjeti koji su uspostavljeni u apsorpcijskoj koloni, tlak od 8 bara i temperatura  $54^\circ C$ , ne omogućavaju apsorpciju dušika i

kisika, koji odlaze prema vrhu kolone. Odatle se provode kroz niz izmjenjivača u kojima hlade dolazeću plinsku smjesu u apsorpcijsku kolonu. Pri tome se oni zagrijavaju i tako zagrijani koriste kao pogonska sila u tzv. ekspanzijskoj turbini. Nakon prolaska kroz turbinu ispuštaju se u atmosferu. Uz neapsorbirani dušik i kisik plinska smjesa koja izlazi iz apsorpcijske kolone sadrži i dio neapsorbiranih dušikovih oksida NO, NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O koji se naziva otpadni plin. Emisija otpadnog plina predstavlja jedini izvor onečišćenja na postrojenju dušične kiseline.

### 3.1.5. Izbjeljivanje dobivene dušične kiseline

Obojena 60 %-tna kiselina ide dalje na vrh kolone za izbjeljivanje. Padajući ona prolazi kroz perforirane tavane, a u protustruji upuhuje se zrak. Zbog velike kontaktne površine, svi kemijski nevezani dušikovi oksidi iz tekuće faze odnose se strujom zraka na komprimiranje, a nakon toga vraćaju se u apsorpcijsku kolonu. Izbijeljena 60 %-tna dušična kiselina pada na dno kolone za izbjeljivanje odakle se odvodi u spremnik kao gotov proizvod.

## 3.2 Emisije onečišćujućih tvari u zrak

### 3.2.1 Kontrola kvalitete zraka

Agencija za zaštitu okoliša razvila je u okviru Informacijskog sustava zaštite zraka u 2014. godini portal *Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj*. Kvaliteta zraka se prvi puta prikazuje koristeći jedinstveni Europski *Common Air Quality Index* (CAQI) i omogućuje širokom krugu javnosti jednostavan uvid u kvalitetu zraka usporediv sa stanjem kvalitete zraka u EU. Zahvaljujući ovom sustavu svakodnevno se mogu pratiti koncentracije tvari koje su najveći onečišćivači zraka diljem RH<sup>12</sup>. Također, prema Pravilniku o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 129/12) GVE za NO<sub>x</sub> iznosi 675 (450) mg/m<sup>3</sup>. Vrijednost u zagradi odnosi se na prijelazne odredbe za GVE prema čl. 163. Uredbe o GVE (NN 21/07, 150/08).

U ukupnoj emisiji u zrak iz Petrokemije d.d., prema podacima iz 2010., kao i ranijih godina, najzastupljeniji su staklenički plinovi CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O s ukupnim udjelom od oko 99%. U razdoblju od 2006. do 2010. ostvaren je opadajući trend za dušikove okside, sumporov dioksid, amonijak, sumporovodik, fluoride i krute čestice odnosno prašinu. U 2010. godini emisije za amonijak, prašinu i dušikov dioksid bile su prekoračene u nekoliko slučajeva na pojedinim ispustima prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07, 150/08). Radi poboljšanja sustava analizirano je stanje i

predviđeno poduzimanje mjera usklađivanja postojećih postrojenja s odredbama Zakona o zaštiti okoliša kako je sadržano u planu prilagodbe prihvaćenom od Europske komisije<sup>9</sup>.

### 3.2.2. Smanjenje emisije dušikovih oksida

Smanjenje emisije NO<sub>x</sub> na postrojenju za proizvodnju dušične kiseline postiže se jedinicom za selektivnu katalitičku redukciju. Ova jedinica je ugrađena u postrojenje početkom 2010. godine, a realizacija projekta je iznosila 10 milijuna kuna. Amonijak se injektira u struju otpadnih plinova, prije SCR reaktora, gdje reagira s dušikovim oksidima uz korištenje katalizatora za iniciranje reakcije na bazi volframovog oksida i vanadijevog pentoksida na nosaču od aluminij oksida, oblika pčelinjeg saća, velike aktivne površine. Selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida amonijakom u sloju katalizatora odvija se prema reakciji:



Kisik koji je prisutan u otpadnom plinu reagira s amonijakom prema reakciji:



Osnovni dijelovi jedinice za redukciju NO<sub>x</sub> su sustav za doziranje amonijaka, mješač čija je uloga homogeniziranje smjese amonijaka i otpadnog plina, reaktor sa katalizatorom koji je u horizontalnoj izvedbi, analizator NO<sub>x</sub> na izlazu iz reaktora i regulacijsko – kontrolni sustav.

Ovim procesom ostvarena je učinkovita selektivna katalitička redukcija u temperaturnom području otpadnog plina od 180 do 230°C. Naime, proces proizvodnje dušične kiseline u Kutini projektiran je tako da je nemoguće postići veće temperature otpadnog plina od 240°C na ulazu u plinsku turbinu. Zbog toga je bilo potrebno ostvariti sustav niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu uz primjenu tekućeg amonijaka.

Emisije starih postrojenja koja nisu opremljena sustavima za smanjenje emisije NO<sub>x</sub> (bez N<sub>2</sub>O) iznose 200 ppmv što je ekvivalent 1,4 kg NO<sub>x</sub> po toni 100 % HNO<sub>3</sub>, a za nova postrojenja iznose oko 100 ppmv što je ekvivalentno 0,65 kg NO<sub>x</sub> (izražen kao NO<sub>2</sub>) po toni 100% HNO<sub>3</sub><sup>5</sup>. Minimalne emisije postignute u modernom postrojenju za apsorpciju dušikovih oksida pri srednjem tlaku su 1000 do 2000 ppmv, a za apsorpciju visokog tlaka iznose 100 do 200 ppmv<sup>5</sup>. Sadržaj NO<sub>x</sub> manji od 100 ppmv može se postići apsorpcijom pri visokom tlaku. Praćenje emisija uključuje mnoge tehnike, a najčešće su fotometrija i kemiluminiscencija.

U tablici 4. mogu se vidjeti podaci o mjerenju emisije u Petrokemiji d.d. Kutina za 2012. i 2013. godinu.

Tablica 4. Usporedba podataka emisije u Petrokemiji d.d. Kutina <sup>13</sup>.

Podaci o mjerenju emisije NO <sub>x</sub> , mg/m <sup>3</sup>			
		2012.	2013.
DUKI 1	Dimnjak M 140002 Linija 1	126	128
	Dimnjak M 140002 Linija 2	125	126
	Dimnjak M 14002	126	-
DUKI 2	Dimnjak M 24102	291	352

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

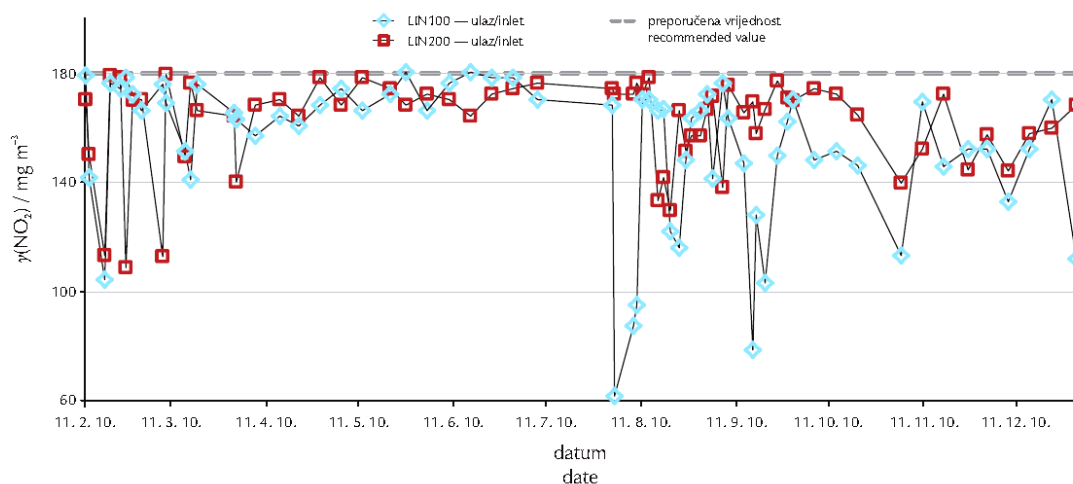
### 4.1. Uklanjanje NO<sub>2</sub>

Uzimajući u obzir pozitivne rezultate dobivene niskotemperaturnom SCR dušikovih oksida kod dizelskih motora s unutarnjim izgaranjem izveden je sličan sustav koji je primjenjen na dušikove okside u proizvodnji dušične kiseline. Za izvedbu sustava uzete su u obzir projektirane procesne veličine, koje su prikazane u tablici 5. Posljedica je ta da su emisijske vrijednosti dušikovih oksida izraženih kao NO<sub>2</sub> u otpadnom plinu u području od 100 do 185 mg m<sup>-3</sup> (pri n.u.).

Tablica 5. Projektirani podaci o karakteristikama otpadnog plina

Procesna veličina	Vrijednost
Q(otpadni plin) , m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	43 500 – 58 000
T(otpadni plin) , °C	180 – 230
p <sub>abs</sub> (otpadni plin), bar	8,70 - 9,0
φ (O <sub>2</sub> , otpadni plin), %	3,0 - 4,0
y (NO), mg m <sup>-3</sup>	max. 442
y (NO <sub>2</sub> ), mg m <sup>-3</sup>	max 430
y (NO + NO <sub>2</sub> kao NO <sub>2</sub> ), mg m <sup>-3</sup>	max. 1100

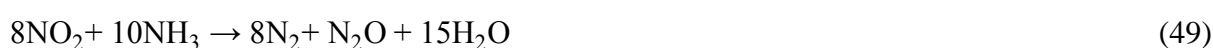
Primjenom navedenih promjena pratile su se masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO<sub>2</sub> u otpadnom plinu pri normalnim uvjetima na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora na obje proizvodne linije za razdoblje od veljače do prosinca 2010. uz izravno dodavanje tekućeg amonijaka te temperaturu otpadnog plina od 180 do 230°C. Rezultati su pokazani na slici 10.



Slika 10. Vremenska promjena koncentracije dušikovih oksida<sup>10</sup>

Iz prikazanih podataka na slici 10. vidljivo je da se primjenom tekućeg amonijaka u navedenom temperaturnom području i odabranim selektivnim heterogenim katalizatorom najveća masena koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO<sub>2</sub> može ograničiti na 185,0 mg m<sup>-3</sup>.

Treba napomenuti da je izravnom primjenom ukapljenog amonijaka omogućen jednostavniji sustav selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu, čime se izbjegava dodatni tehnološki proces isparavanja i predgrijavanja te se ostvaruje ekonomski i energetski učinkovitije smanjenje emisije istih uz zadovoljavanje graničnih vrijednosti propisanih zakonskim odredbama<sup>9</sup>. Prema važećoj zakonskoj regulativi i smjernicama propisanim u Najbolje raspoloživim tehnikama za proizvodna postrojenja, postojeća postrojenja za proizvodnju dušične kiseline moraju udovoljavati graničnoj vrijednosti emisije dušikovih oksida izraženih kao NO<sub>2</sub> od 180,0 mg m<sup>-3</sup>. Radi navedenih zakonskih obveza i zaštite zraka grada Kutine postojeće emisije dušikovih oksida u otpadnom plinu morale su se smanjiti ispod navedene granične vrijednosti. Naime, neobrađeni otpadni plin prije konačnog ispuštanja u atmosferu sadrži najviše 1100,0 mg m<sup>-3</sup> dušikovih oksida izraženih kao NO<sub>2</sub>. U razvoju i realizaciji niskotemperaturne SCR kao isporučilac opreme sudjelovala je tvrtka EnProSol, Inc. Izvođenjem sustava niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline Petrokemije d.d. uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka znatno je poboljšana kakvoća zraka grada Kutine uz minimalna početna financijska ulaganja. Treba napomenuti da u svakoj kataliziranoj reakciji amonijaka nastaje i određena količina N<sub>2</sub>O tako i kod procesa SCR prema reakciji:



Kako je navedeno N<sub>2</sub>O je staklenički plin, koji i inače nastaje u procesu proizvodnje dušične kiseline tijekom oksidacije plinovitog amonijaka na katalizatorskim mrežama izrađenim od slitine platine, paladija i rodija, razvijene su različite tehnologije za smanjenje emisije N<sub>2</sub>O kako bi bile manje od graničnih vrijednosti<sup>11</sup>.

#### 4.2. Uklanjanje N<sub>2</sub>O iz otpadnog plina

Na postrojenju za proizvodnju dušične kiseline tijekom oksidacije amonijaka dolazi do stvaranja bezbojnog stakleničkog plina N<sub>2</sub>O koji je jako štetan dođe li u velikim koncentracijama zajedno s otpadnim plinom u zrak. Od raspoloživih dostupnih tehnologija smanjenja emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline za proizvodne procese Petrokemije posebno su zanimljive primarne i sekundarne tehnologije<sup>14</sup>. Ovisno o procesnim uvjetima –

tlaku, temperaturi, brzini strujanja, opterećenju katalizatora dušikom iz plinovitog amonijaka, njegovoj selektivnosti i aktivnosti tijekom proizvodnje dušične kiseline – moguć je nastanak od 4 do 20 kg N<sub>2</sub>O po toni proizvedene čiste dušične kiseline. Te vrijednosti predstavljaju ekvivalent masene koncentracije N<sub>2</sub>O u otpadnom plinu od 1500 do 5000 mg m<sup>-3</sup> pri n. u. Iz postrojenja se ispušta 56 500 mg m<sup>-3</sup> otpadnog plina po jednoj proizvodnoj liniji, a količina ispuštenog N<sub>2</sub>O iznosi 2553 – 3535 mg m<sup>-3</sup>. Ta je količina veća od graničnih vrijednosti prema NRT-u koje iznose 39 – 589 mg m<sup>-3</sup>.

#### *Utjecaj primarnog katalizatora*

Koncentracija N<sub>2</sub>O u otpadnom plinu se mijenja u ovisnosti o trajanju rada primarnog katalizatora Pt/Rh. U Petrokemiji d.d. primijenjeni selektivni heterogeni katalizator je slijedećih masenih udjela: w(Pt) = 92 % i w(Rh) = 5 % i “hvatači” s masenim udjelima w(Pd) = 95 % i w(Ni) = 5 %. Glavna uloga “hvatača” je smanjenje gubitka Pt i Rh tijekom procesa oksidacije plinovitog NH<sub>3</sub> do dušikovih oksida. Potrebno je naglasiti da produljenjem vremena upotrebe selektivnog heterogenog katalizatora dolazi do sve većeg gubitka Pt te povećanja masenog udjela Rh, koji zbog površinske rekristalizacije prelazi u Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kako Rh ima smanjenu selektivnost s obzirom na NO, produljenom upotrebom selektivnog heterogenog katalizatora dolazi do povećanog stvaranja N<sub>2</sub>O, odnosno do povećanja emisije u otpadnom plinu. U slučaju upotrebe slitine koja sadrži i određenu količinu Pd, dolazi do zadržavanja Pt na površini Pd, čime se smanjuje ukupni gubitak Pt te se onemogućava porast masenog udjela Rh, odnosno učinka rekristalizacije do Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji pozitivno utječe na nastanak N<sub>2</sub>O. Međutim, iako povećani maseni udjeli Pd djeluje pozitivno na smanjenje gubitka plemenitih metala te ujedno i na smanjenje emisije N<sub>2</sub>O u procesu proizvodnje dušične kiseline, povećanje sadržaja ima i negativnu stranu, jer uzrokuje povećanu lomljivost katalitičkih mreža. Emisija N<sub>2</sub>O primjenom primarnih tehnologija na oba postrojenja smanjena je s 12 kg N<sub>2</sub>O na 7 kg N<sub>2</sub>O po toni čiste dušične kiseline.

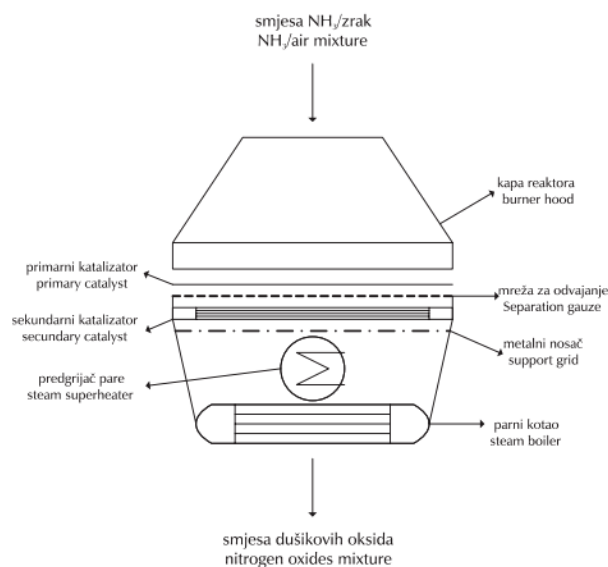
#### *Utjecaj sekundarnog katalizatora*

Primarnim smanjenjem emisije N<sub>2</sub>O omogućeno je daljnje smanjenje sekundarnom tehnologijom na vrijednost od 0,7 kg N<sub>2</sub>O po toni čiste dušične kiseline, odnosno ispod 200 mg m<sup>-3</sup> (pri n. u.). Upotrebom sekundarnog katalizatora vrijednosti emisija N<sub>2</sub>O su unutar granica propisanih mnogim normama.

Budući da je na postrojenju DUKI 1 već ugrađen sustav za SCR NO<sub>x</sub>, a zbog određenih tehnoloških ograničenja primjene tercijarnih tehnologija smanjenja emisije N<sub>2</sub>O, kao najučinkovitiji izbor nametnula se kombinacija primarnih i sekundarnih tehnologija.

### Rješenje

Kao prvi korak smanjenja emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline bila je upotreba poboljšanog primarnog selektivnog heterogenog katalizatora te ostvarivanje svih preduvjeta za postavljanje sekundarnog katalizatora. Kao sekundarna tehnologija za uklanjanje N<sub>2</sub>O odabrana je metoda katalitička dekompozicija N<sub>2</sub>O. Ova tehnika podrazumjeva katalitičku dekompoziciju N<sub>2</sub>O neposredno ispod platinskih katalizatora u reaktoru za oksidaciju amonijaka te je bazirana na činjenici da je N<sub>2</sub>O nestabilan pri visokim temperaturama. Zadržavanjem N<sub>2</sub>O na visokoj temperaturi dovoljno dugo dolazi do njegove djelimične razgradnje na N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Uz primjenu odgovarajućih katalizatora koji selektivno potiču razgradnju N<sub>2</sub>O moguće je smanjiti sadržaj N<sub>2</sub>O za 70 – 90%. Najbitnije je to da katalizatori za uklanjanje N<sub>2</sub>O tzv. DeN<sub>2</sub>O ne smanjuju stupanj iskorištenja konverzije amonijaka. Razvijeno je više tipova katalizatora koji se razlikuju prema aktivnoj komponenti, nosiocu aktivne komponente i fizičkom obliku. 2013. godine na postrojenju DUKI 1 instaliran je sekundarni katalizator na bazi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na nosaču od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Instaliran je u reaktorima neposredno ispod primarnog katalizatora odnosno katalitičkih mreža. Na slici 11. prikazana je shema ugradnje sekundarnog selektivnog katalizatora za redukciju N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline.



Slika 11. Prikaz ugradnje sekundarnog selektivnog katalizatora za redukciju N<sub>2</sub>O



Vrijednost investicije je procijenjena na 29,5 milijuna kuna. Kao što je rečeno katalizatori za uklanjanje  $N_2O$  smještaju se u zonu visoke temperature (oko  $800^\circ C$ ) neposredno ispod postojećih Pt/Rh-katalizatorskih mreža. Kod većine postojećih postrojenja moguće je katalizator  $DeN_2O$  smjestiti u reaktor umjesto dijela Rachigovih prstenova (punila) bez znatnih modifikacija unutrašnjosti reaktora. U kojoj mjeri će modifikacija biti opsežna ovisi o više faktora kao što su stupanj redukcije  $N_2O$ , promjer reaktora, postojeći izgled unutrašnjosti reaktora, protočna brzina u reaktoru te se određuje detaljnim inženjerstvom od slučaja do slučaja. Visine punjenja katalizatora za  $DeN_2O$  kreće se obično od 5 do  $14\text{cm}$ <sup>9, 10, 14, 15</sup>.

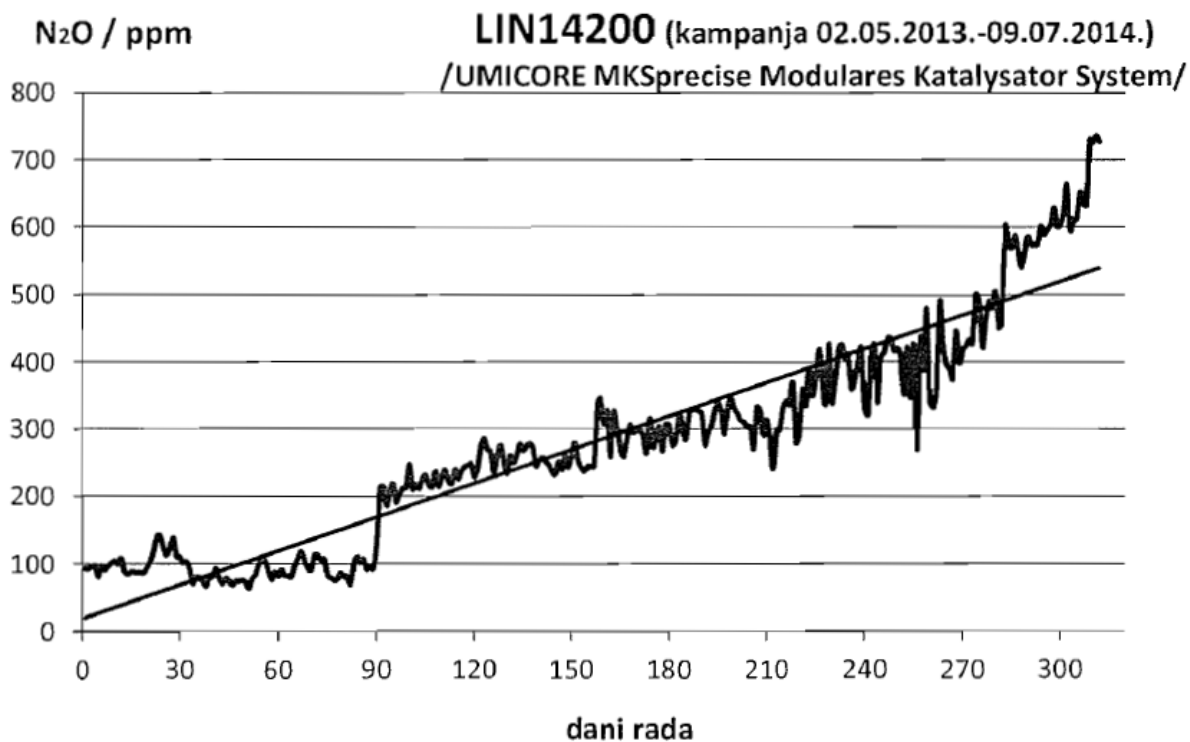
#### 4.3. Emisija $N_2O$ na postrojenju DUKI 1 za 2013. i 2014. godinu<sup>17</sup>.

U daljnjem tekstu dan je osvrt na emisiju  $N_2O$  nakon instalacije novih katalitičkih mreža na LIN14200. Rezultati su prikazani na slici 12., a analiza je provedena na spektrofotometru FT-IR BX (jedna analiza na dan).

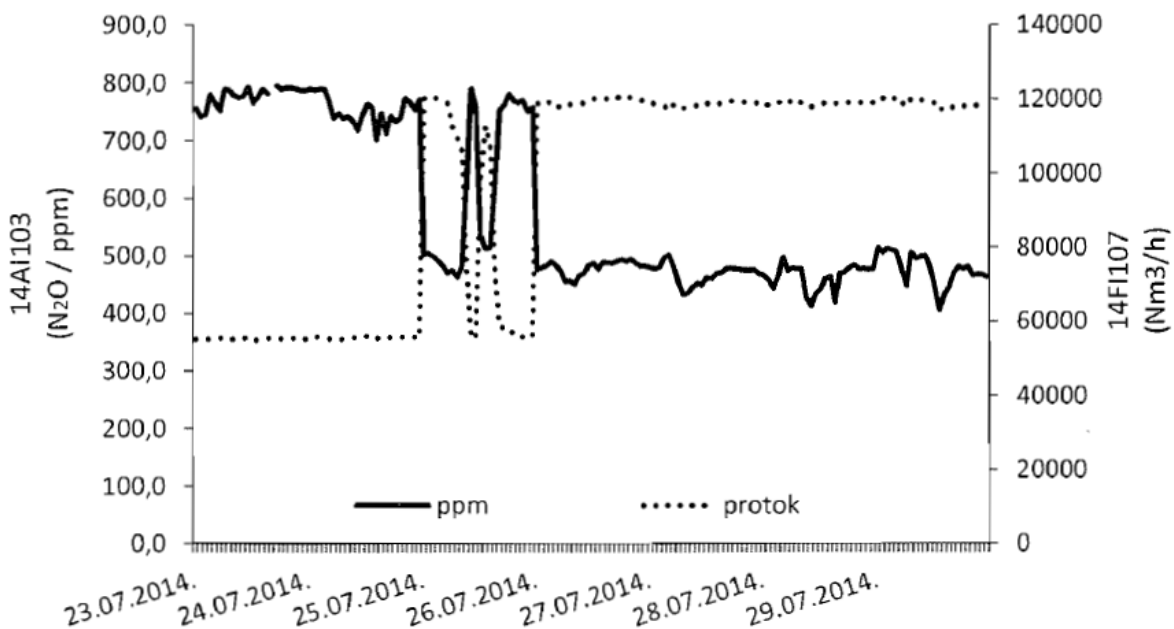
Mjerno mjesto je na dimnjaku otpadnih plinova. Prema prikazanom grafu može se zaključiti da se koncentracija  $N_2O$  povećava s vremenom iz razloga što katalizator ima vijek trajanja najčešće od sedam mjeseci do jedne godine.

Slika 13. prikazuje kretanje emisije  $N_2O$  na LIN14100/200 baziran na podacima satnog prosjeka od 23. do 29. 07. 2014. Na slici je vidljiva prosječna satna emisija  $N_2O$  od 764,4 ppm uz korigirani protok od  $55.555,9\text{ Nm}^3/\text{h}$ . 25.07.2014. slijedi početak primjene novih katalitičkih mreža (*UMICORE MKSprecise Modulares Katalysator System*) te se može uočiti smanjenje emisije  $N_2O$ . U radu obje proizvodne linije ona iznosi, izražena kao prosječna satna vrijednost, od 471,9 ppm uz korigirani protok od  $118.926,0\text{ Nm}^3/\text{h}$ . Uz upotrebu jednostavnih matematičkih funkcija, može se doći do emisije, nakon instaliranih novih mreža uz sekundarni katalizator u iznosu od oko 89,7 ppm.

Dobivene vrijednosti se nalaze unutar granica dopuštene emisije  $N_2O$  što pokazuje učinkovitost primijenjenog postupka.



Slika 12. Kretanje emisije N<sub>2</sub>O na LIN1400 uz sekundarni katalizator u 2013/2014



Slika 13. Kretanje emisije N<sub>2</sub>O na LIN14200 uz sekundarni katalizator

## 5. ZAKLJUČAK

- U radu je dan pregled postupaka za proizvodnju dušične kiseline, njenih karakteristika s naglašenim prednostima i nedostacima. Poseban osvrt dan je na emisiju dušikovih oksida i njihovoj štetnosti na okoliš i ljudsko zdravlje.
- Navedene su mjere za smanjenje emisije dušikovih oksida radi postizanja propisanih graničnih vrijednosti. Koje tehnologije će upotrijebiti određena tvornica ovisi o njihovim ekonomskim i ekološkim ograničenjima.
- Troškovi novog postrojenja s ugrađenom SCR jedinicom  $1000 \text{ td}^{-1}$  procjenjuje se na 0,5 milijuna € ili 1,5% od ukupnog prihoda proizvodnje dušične kiseline. Ovaj trošak uključuje trošak katalizatora za SCR jedinicu. Troškovi održavanja SCR jedinice obično je 2,5 % od kapitalnih troškova.
- Uz odobrenje Uprave Petrokemije omogućeno je upoznavanje postrojenja proizvodnje dušične kiseline DUKI 1, na kojem su provedene mjere za smanjenje emisije NOx.
- Modifikacija reaktora i ugradnja sekundarnog katalizatora je dala dobre rezultate vezane uz smanjenje emisije dušikovih oksida.

## 6. SIMBOLI I SKRAĆENICE

$a$  – koeficijent aktivnosti

$p_{N_2O_4}$  – parcijalni tlak  $N_2O_4$ , bar

$p_{NO}$  – parcijalni tlak NO, bar

$p_{NO_2}$  – parcijalni tlak  $NO_2$ , bar

$t$  – temperatura, °C

BAT – najbolje raspoložive tehnike *eng. Best Available Technologies*

CAQI – indeks kvalitete zraka *eng. Common Air Quality Index*

ECCP – program Europskih klimatskih promjena *eng. European Climate Change Programme*

GVE – granične vrijednosti emisije

IPPC – Industrial Pollution Prevention and Control Directive

NRT – najbolje raspoložive tehnike

NSCR – neselektivna katalitička redukcija *eng. Non Selective Catalytic Reduction*

SCR – selektivna katalitička redukcija *eng. Selective Catalytic Reduction*

## 7. LITERATURA

1. The Essential Chemical Industry,  
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/nitric-acid.html>, 22. 8. 2015.
2. Enviromental Protection Agency, AP42 8.8 Nitric Acid Production,  
<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/final/c08s08.pdf> , 16. 07. 2015.
3. Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija II. dio Kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga, Zagreb 1995.
4. Romac G., Studij zaštite okoliša pri proizvodnji dušične kiseline, Magistarski rad, FKIT, Zagreb 2006.
5. Production of Nitric acid, Booklet No. 2 of 8 European Fertilizer Manufacturers' Association EFMA, Belgium 2000.
6. Chenier J. P., Survey of Industrial Chemistry, University of Winconsin – Eau Claire, 2002.
7. Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from the nitric acid production industry, Enviromental Protection Agency, United States 2010.
8. European Commission Integrated Pollution Prevention and Control, Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, August 2007.
9. Petrokemija d.d. – tvornica gnojiva, Kutina, Kem.Ind. 60(10)(2011) 520-534
10. Hajba T., Proizvodnja gnojiva: Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline, Kutina, interna dokumentacija
11. Zečević N., Ljubičić M., Vdović D., Mikoč K., Herjavec I., Kabljanac Ž., Niskotemperaturna selektivna katalitička redukcija oksida u proizvodnji dušične kiseline primjenom tekućeg amonijaka, Kem. Ind. 60 (11) (2011) 543-549
12. Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj, <http://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>, 28.7. 2015.
13. Agencija za zaštitu okoliša, Godišnja izvješća o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora na teritoriju Republike Hrvatske, <http://www.azo.hr/GodisnjiIzvjestajOPracenjuEmisija>, 28.7. 2015.
14. Zečević N., Čosić L., Primjena primarnih tehnologija smanjenja emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline Petrokemije d.d., Kem. Ind. 62 (1-2) (2013) 13-18
15. Lenoir G., Kopperud T., Oystein N., Yara De-N<sub>2</sub>O Secondary Abatement from Nitric Acid Production – A Proven Technology, International Conference & Exhibition, Nitrogen 2006, Austria 2006.

16. BASF N<sub>2</sub>O Decomposition, The Chemical Company BASF, ANNA Conference October 2010., Noordwijkerhooft, The Netherlands, 2010.
17. Hajba T., Trend emisije N<sub>2</sub>O na postrojenju DUKI 1 kampanja 2013/2014. g., Kutina, interna dokumentacija

#### ŽIVOTOPIS:

Rođena sam 30. 1. 1994. g. u Sarajevu, Bosna i Hercegovina. Završila sam Opću realnu gimnaziju, Katolički školski centar sv. Josip u Sarajevu. Nakon završene srednje škole, 2012. sam upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer Primijenjena kemija u Zagrebu, Republika Hrvatska. Tijekom školovanja bavila sam se raznim volontiranjem te radila mnoge studentske poslove. Također sam sudjelovala na Festivalu znanosti 2015. koji se održavao u Tehničkom muzeju u Zagrebu.