

# Primjena primarnih tehnologija smanjenja emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline Petrokemije d. d.

KUI – 3/2013  
Prispjelo 19. ožujka, 2012.  
Prihvaćeno 6. studenog, 2012.

N. Zečević\* i L. Čosić

Petrokemija d. d., Profitni centar Proizvodnja gnojiva,  
44 320 Kutina, Hrvatska

U industrijskoj proizvodnji dušične kiseline oksidacijom plinovitog amonijaka Ostwaldovim postupkom kao neželjeni proizvod nastaje bezbojni dušikov(I) oksid, N<sub>2</sub>O. 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. Smanjenje emisije N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiseline može se postići u različitim dijelovima procesa, ovisno o primijenjenim dostupnim tehnologijama. 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. Navedene tehnologije omogućuju smanjenje emisije N<sub>2</sub>O primjenom poboljšanih selektivnih heterogenih katalizatora u fazi oksidacije plinovitog amonijaka. Kao selektivni heterogeni katalizatori u primarnim tehnologijama upotrebljavaju se plemeniti metali u obliku mreža, dok je u slučaju sekundarnih tehnologija kao katalizator odabran Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nosaču u obliku granula. U radu je prikazana primjena primarnih tehnologija smanjenja emisija N<sub>2</sub>O na oba postrojenja za proizvodnju dušične kiseline u odnosu na konvencionalne selektivne heterogene katalizatore te priprema za ugradnju sekundarnih selektivnih katalizatora. 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. 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.). Primijenjenim tehnologijama smanjenja emisije N<sub>2</sub>O iz postrojenja za proizvodnju dušične kiseline Petrokemije zadovoljit će se buduće granične vrijednosti emisija.

Ključne riječi: *Dušična kiselina, dušikov(I) oksid, emisija*

## Uvod

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. Naime, tijekom proizvodnje dušične kiseline oksidacijom plinovitog amonijaka pomoću selektivnog heterogenog katalizatora izrađenog od plemenitih metala, kao najvažniji sporedni produkt uz ostale dušikove okside nastaje i nepoželjni N<sub>2</sub>O. Dušikov(I) oksid je staklenički plin i jednoj toni N<sub>2</sub>O po stakleničkom učinku odgovara 310 tona ugljikova(IV) oksida, CO<sub>2</sub>, pri čemu tijekom proizvodnje dušične kiseline ovisno o uvjetima u postrojenju obično nastaje od 4 do 20 kg N<sub>2</sub>O po toni čiste dušične kiseline.<sup>1,2</sup> Ovisno o položaju unutar procesa proizvodnje dušične

kiseline, smanjenje emisije N<sub>2</sub>O može se postići primarnim, sekundarnim i tercijarnim tehnologijama.<sup>3</sup> Primarne tehnologije smanjenja emisije N<sub>2</sub>O odnose se na poboljšanje osnovnog katalizatora za proizvodnju dušične kiseline, sekundarne tehnologije koriste se mogućnošću postavljanja dodatnog katalizatora u područje nakon primarnog katalizatora, dok tercijarne metode djeluju na otpadni plin prije i/ili poslije plinskog ekspandera koristeći se selektivnim ili neselektivnim metodama redukcije N<sub>2</sub>O.<sup>3,4,5,6,7</sup> Svaka primijenjena metoda smanjenja emisije N<sub>2</sub>O ima prednosti i nedostatke s obzirom na procesne uvjete proizvodnje dušične kiseline. Zbog toga, kod odabira tehnologije smanjenja emisije N<sub>2</sub>O, potrebno je uzeti u obzir sve moguće tehnološko-tehničke čimbenike, istodobno zadovoljavajući optimalna financijska ulaganja. Budući da proizvodna postrojenja dušične kiseline Petrokemije d. d. imaju određena tehnološka ograničenja primjene tercijarnih tehnologija smanjenja emisije N<sub>2</sub>O, kao najučinkovitiji izbor nametnula se kombinacija primarnih i sekundarnih tehnologija. 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, čime će se ispuniti budući zakonski uvjeti s obzirom na emisiju onečišćujućih tvari u atmosferu.

\* Autor za dopisivanje: Nenad Zečević, dipl. inž.  
e-pošta: nenad.zecevic@petrokemija.hr

## Eksperimentalni dio

Učinkovitost primarnog selektivnog heterogenog katalizatora na smanjenje emisije  $N_2O$  provjeravana je na dva postrojenja za proizvodnju dušične kiseline. Oba postrojenja primjenjuju Ostwaldov dvotlačni proces oksidacije plinovitog amonijaka pomoću katalitičkih mreža izrađenih od slitina plemenitih metala platinske skupine. Proizvodnja dušične kiseline na postrojenju 1 provodi se na dvije proizvodne linije, od kojih svaka ima dva reaktora s proizvodnim kapacitetom od  $405 \text{ t d}^{-1}$  čiste dušične kiseline po proizvodnoj liniji, dok se u postrojenju 2 upotrebljava jedan reaktor s ukupnim proizvodnim kapacitetom od  $450 \text{ t d}^{-1}$  čiste kiseline. Tehnološko-tehničke karakteristike reaktora za proizvodnju dušične kiseline prikazane su u tablici 1. Uspoređene su koncentracije  $N_2O$  u otpadnim plinovima između klasičnog primarnog selektivnog heterogenog katalizatora izvedenog u obliku mreža s masenim udjelima  $w(\text{Pt}) = 92 \%$  i  $w(\text{Rh}) = 8 \%$  te poboljšanog sustava također izvedenog u obliku mreža s prosječnim mase-

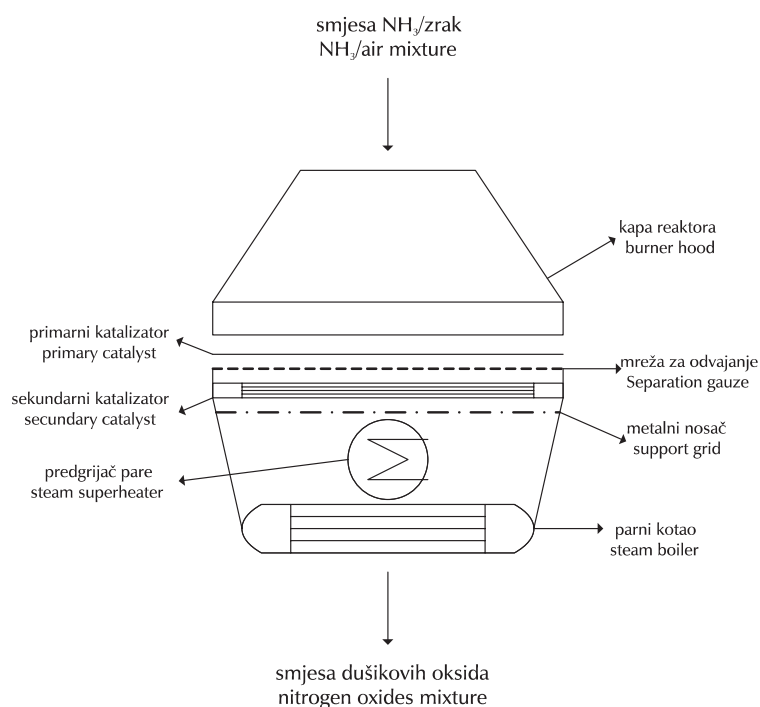
Tablica 1 – Karakteristike reaktora za proizvodnju dušične kiseline na postrojenjima 1 i 2

Table 1 – Characteristics of reactors for nitric acid production in plants 1 and 2

Tehnološko-tehnička karakteristika reaktora Technical-technological characteristics of reactor	Postrojenje 1 Plant 1	Postrojenje 2 Plant 2
broj reaktora number of reactors	2	1
dnevni proizvodni kapacitet po reaktoru / t daily production capacity per reactor / t	202,5	450,0
ukupna proizvodnja za vrijeme korištenja / t overall campaign production / t	145 800	135 000
razdoblje korištenja katalizatora / d campaign duration / d	360	300
opterećenje katalizatora dušikom (pri n. u.) / $\text{t m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ loading of catalyst with nitrogen (at n. c.) / $\text{t m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	4,73	10,50
$p_{\text{abs}}$ / bar	3,35	3,85
$\theta(\text{smjesa } \text{NH}_3/\text{zrak}) / ^\circ\text{C}$ $\theta(\text{NH}_3/\text{air mixture}) / ^\circ\text{C}$	145,0	182,0
$\theta(\text{reakcija}) / ^\circ\text{C}$ $\theta(\text{reaction}) / ^\circ\text{C}$	780,0	850,0
promjer reaktora / mm reactor diameter / mm	3672,0	3672,0
$\eta(\text{oksidacija}) / \%$ $\eta(\text{oxidation}) / \%$	96,0	95,0
položaj Raschigovih prstenova Raschig rings position	iznad katalizatora above catalyst	ispod katalizatora below catalyst

nim udjelima  $w(\text{Pt}) = 56 \%$ ,  $w(\text{Pd}) = 40 \%$  i  $w(\text{Rh}) = 4 \%$ . Karakteristike poboljšanog sustava na oba proizvodna postrojenja prikazane su u tablici 2. Odabrani poboljšani sustav primarnog selektivnog heterogenog katalizatora je sustav FTC Plus. Koncentracije  $N_2O$  u otpadnom plinu određivane su kemiluminiscencijskim analizatorom Eco Physics CLD 62 s pripadajućom fotodiodom. Mjerno područje laboratorijskog analizatora za dušikove okside u otpadnom plinu je od 0 do  $10\,000 \text{ mg m}^{-3}$  (pri n. u.).

Na temelju dobivenih rezultata pomoću primarnog sustava za smanjenje emisije  $N_2O$ , napravljeni su proračuni za izradu i ugradnju sekundarnog sustava. Sekundarni sustav sastoji se od selektivnog heterogenog katalizatora izrađenog od  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na nosaču od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u obliku granula budući da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u temperaturnom području od  $700$  do  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pokazuje izuzetnu selektivnost s obzirom na redukciju  $N_2O$ .<sup>11,12</sup> Sekundarni katalizator smješten je u odgovarajuću košaru koja se nalazi ispod primarnog katalizatora. Budući da se u postrojenju 2 već upotrebljavaju Raschigovi prstenovi smješteni ispod primarnog selektivnog katalizatora za homogenu raspodjelu plinske smjese, samo će se Raschigovi prstenovi zamijeniti granulama koje će sadržavati odgovarajući udjel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . U slučaju postrojenja 1 napravljeni su statički i tehnološko-tehnički proračuni opterećenja reaktora, jer se Raschigovi prstenovi moraju zamijeniti, ukloniti iz područja kape reaktora te postaviti sekundarni katalizator ispod primarnog katalizatora uz postizanje homogene raspodjele plinske smjese. Shematski prikaz postavljanja sekundarnog selektivnog heterogenog katalizatora u reaktor za proizvodnju dušične kiseline prikazan je na slici 1, dok su u tablici 3 prikazane njegove tehnološko-tehničke karakteristike.



Slika 1 – Shematski prikaz ugradnje sekundarnog selektivnog heterogenog katalizatora za redukciju  $N_2O$  u proizvodnji dušične kiseline

Fig. 1 – Schematic of secondary selective heterogeneous catalyst installation for the abatement of  $N_2O$  in nitric acid production

T a b l i c a 2 – Karakteristike poboljšanog sustava primarnog selektivnog heterogenog katalizatora FTC Plus

T a b l e 2 – Characteristics of improved primary selective heterogeneous catalyst system FTC Plus

Karakteristike sustava FTC Plus Characteristics of FTC Plus System	Postrojenje 1 Plant 1	Postrojenje 2 Plant 2
broj katalitičkih mreža number of catalytic gauzes	6	14
promjer katalitičke mreže / mm diameter of catalytic gauze / mm	3672,0	
w(Pt) / %	57,8	54,2
w(Pd) / %	38,4	41,7
w(Rh) / %	3,8	3,5
w(Ni) / %	0,0	0,6
broja mreža za odvajanje number of separation gauzes	3	7
materijal mreže za odvajanje separation gauze material	SS 304 L	
μ(Pt) / mg t <sup>-1</sup>	22,0	20,0
μ(Pd) / mg t <sup>-1</sup>	20,0	44,0
μ(Rh) / mg t <sup>-1</sup>	3,2	4,5

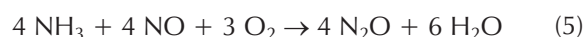
T a b l i c a 3 – Karakteristike sekundarnog heterogenog katalizatora za redukciju N<sub>2</sub>O u proizvodnji dušične kiselineT a b l e 3 – Characteristics of secondary heterogeneous catalyst for N<sub>2</sub>O abatement in nitric acid production

Karakteristika sekundarnog katalizatora Characteristics of secondary catalyst	Postrojenje 1 Plant 1	Postrojenje 2 Plant 2
oblik katalizatora catalyst shape	granule spherical pellets	
sastav composition	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nosač) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (carrier)	
mehanička stabilnost mechanical strength	izvršna excellent	
m(katalizator u reaktoru) / kg m(catalyst in reactor) / kg	500 – 1500	
h(katalizator) / mm h(catalyst) / mm	30 – 100	
Δp / mbar	3	
θ(katalizator) / °C θ(catalyst) / °C	700 – 800	
razdoblje korištenja katalizatora / d campaign duration / d	1000	

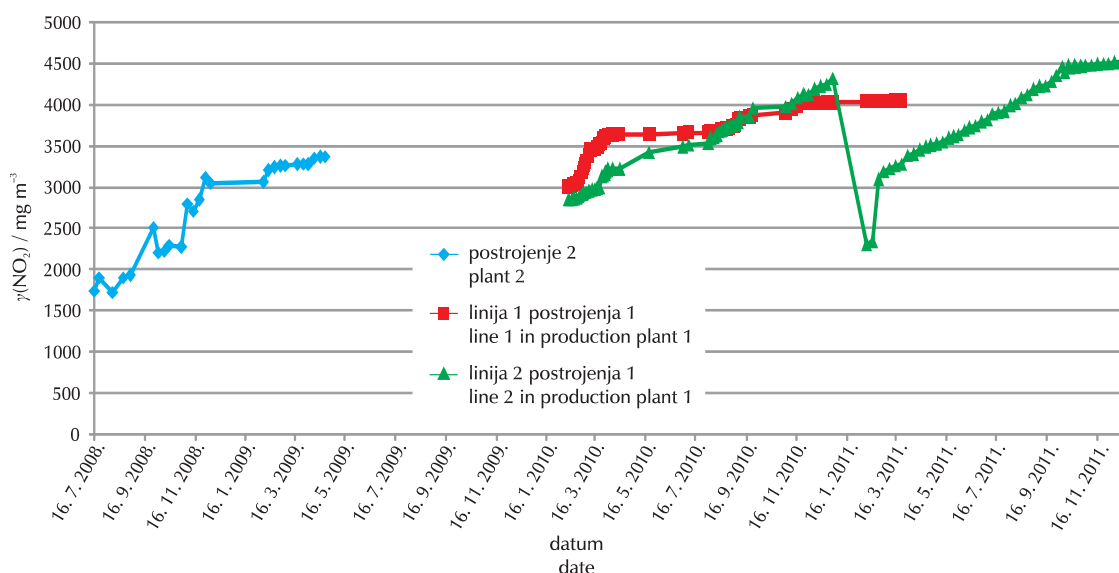
Kao što je vidljivo iz tablice 3, ostvarena je minimalna vrijednost pada tlaka kroz sloj katalizatora od 3 mbar i mehanička stabilnosti uz prihvatljivo vrijeme života katalizatora.

## Rezultati i rasprava

Uz glavnu reakciju (1) nastanka dušikova(II) oksida oksidacijom plinovitog amonijaka pomoću selektivnog heterogenog katalizatora izrađenog od slitine plemenitih metala platininske skupine pojavljuju se i sporedne neželjene reakcije u kojima je glavni produkt staklenički plin N<sub>2</sub>O. Ovisno o procesnim uvjetima u reaktoru, reakcija (1) pokazuje iskorištenje u prosjeku oko 96 %, reakcija (2) je zastupljena s oko 2 %, dok na reakcije (3), (4) i (5) otpada preostalih 2 %.<sup>7,8</sup> Dakle, 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.



Osim toga na reakciju (1) najviše utječe selektivnost odabranog heterogenog katalizatora, odnosno kvalitativno-kvantitativan sastav i aktivna površina, koja se postiže odgovarajućom izvedbom tkanja katalitičke mreže. U slučaju klasičnog selektivnog heterogenog katalizatora izvedenog od slitine s masenim udjelima w(Pt) = 92 % i w(Rh) = 8 %, postiže se selektivnost s obzirom na NO u prosjeku od 94 % do najviše 95 %. Pri tome je potrebno 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.<sup>5,6,7,8</sup> Navedena činjenica potvrđuje se rezultatima dobivenim tijekom dvije godine praćenja na postrojenju 1 na obje proizvodne linije i postrojenju 2. Rezultati emisije N<sub>2</sub>O dobiveni upotrebom selektivnog heterogenog katalizatora s masenim udjelom w(Pt) = 92 % i w(Rh) = 8 % tijekom 2010. i 2011. na liniji 1 i 2 postrojenja 1 te rezultati emisije N<sub>2</sub>O na postrojenju 2 uz primjenu selektivnog heterogenog katalizatora s masenim udjelima w(Pt) = 92 % i w(Rh) = 5 % i "hvatača" s masenim udjelima w(Pd) = 95 % i w(Ni) = 5 % u razdoblju od srpnja 2008. do travnja 2009. prikazani su na slici 2. Na liniji 1 postrojenja 1 prikazani su rezultati upotrebe katalizatora od veljače 2010. do ožujka 2011., dok su na liniji 2 postrojenja 1 prikazani rezultati razdoblja upotrebe katalizatora od veljače 2010. do siječnja 2011. i od siječnja 2011. do prosinca 2011. Razdoblje upotrebe katalizatora je vrijeme od početka njegove upotrebe, pa do trenutka zamjene novim katalizatorom.



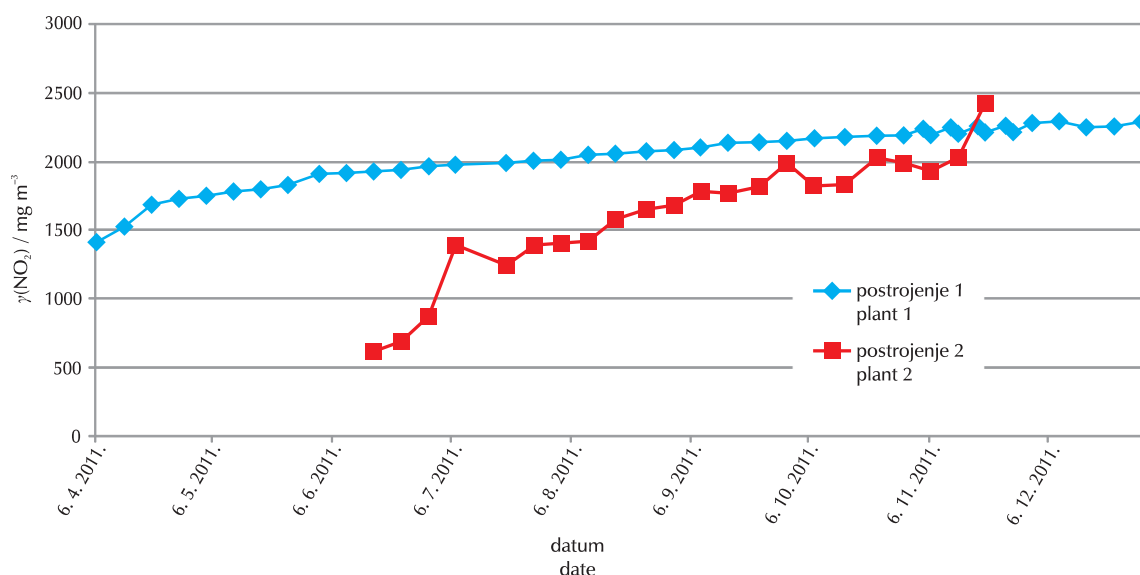
Slika 2 – Masena koncentracija  $N_2O$  u otpadnom plinu (pri. n. u.) tijekom proizvodnje dušične kiseline na linijama 1 i 2 postrojenja 1 uz primjenu selektivnog heterogenog katalizatora s masenim udjelima  $w(Pt) = 92\%$  i  $w(Rh) = 8\%$  u razdoblju od siječnja 2010. do prosinca 2011. te na postrojenju 2 uz primjenu selektivnog heterogenog katalizatora s masenim udjelima  $w(Pt) = 92\%$  i  $w(Rh) = 5\%$  i "hvatača" s masenim udjelom  $w(Pd) = 95\%$  i  $w(Ni) = 5\%$  u razdoblju od srpnja 2008. do travnja 2009.

Fig. 2 – Mass concentration of  $N_2O$  in tail gas (at n. c.) during nitric acid production in plant 1 – lines 1 and 2 with selective heterogeneous catalyst with mass fractions  $w(Pt) = 92\%$  and  $w(Rh) = 8\%$  in the period from January 2010 to December 2011, and in plant 2 with the selective heterogeneous catalyst with mass fractions of  $w(Pt) = 92\%$  and  $w(Rh) = 5\%$  and catchment system with mass fractions of  $w(Pd) = 95\%$  and  $w(Ni) = 5\%$  in the period from July 2008 to April 2009.

Iz slike je vidljivo da se masena koncentracija u početku razdoblja upotrebe katalizatora blago smanjuje, da bi nakon toga uslijedio porast vrijednosti, što je u suglasnosti sa sve većim gubitkom Pt i povećanjem udjela Rh, odnosno  $Rh_2O_3$  koji djeluje neselektivno na oksidaciju  $NH_3$  do  $NO$ . Isto tako vidljiv je ponovljeni uzorak smanjenja emisije  $N_2O$  nakon zamjene katalizatora i početka razdoblja upotrebe na liniji 2 postrojenja 1. Navedeni porast nije toliko izražen u slučaju primjene sustava selektivnog heterogenog katalizatora, koji osim Pt i Rh sadrži i određenu količinu Pd koji ima funkciju zadržavanja Pt, što je slučaj kod postrojenja 2. Naime, 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  $Rh_2O_3$  koji pozitivno utječe na nastanak  $N_2O$ .<sup>9,10</sup> Na istoj slici prikazani su rezultati emisije  $N_2O$  postrojenja 2 u slučaju primjene sustava selektivnog heterogenog katalizatora, koji se sastoji iz dva dijela, u razdoblju od srpnja 2008. do travnja 2009. Prvi dio sačinjava sedam slojeva katalitičkih mreža s  $w(Pt) = 92\%$  i  $w(Rh) = 8\%$ . Drugi dio koji je smješten ispod katalitičkih mreža naziva se "hvatač" i sastoji se od tri sloja s  $w(Pd) = 95\%$  i  $w(Ni) = 5\%$ . Glavna uloga "hvatača" je smanjenje gubitka Pt i Rh tijekom procesa oksidacije plinovitog  $NH_3$  do dušikovih oksida. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se u slučaju primjene sustava bez Pd ostvaruju vrijednosti emisija  $N_2O$  koje su veće u usporedbi s primjenom sustava s "hvatačem" u obliku mreža izrađenih od Pd tijekom cijelog razdoblja upotrebe katalizatora. Kod sustava koji primjenjuje "hvatače" izrađene od Pd postižu se vrijednosti koje su uvijek ispod  $3400\text{ mg Nm}^{-3}$ . Primjenom sustava bez Pd postižu se veće koncentracije čije se maksimalne vrijednosti emisija zadržavaju ispod  $4750\text{ mg m}^{-3}$  pri n. u.. Osim što sustavi u kojima se upotrebljava Pd djeluju na smanjenje gubitka Pt

iz prvih slojeva mreža te tako zadržavaju sadržaj Rh na početnoj razini, ujedno djeluju i selektivno na smanjenje emisije  $N_2O$ , odnosno smanjuju doprinos reakcija (3), (4) i (5). Međutim, iako povećani maseni udjeli Pd djeluje pozitivno na smanjenje gubitka plemenitih metala te ujedno i na smanjenje emisije  $N_2O$  u procesu proizvodnje dušične kiseline, povećanje sadržaja ima i negativnu stranu, jer uzrokuje povećanu lomljivost katalitičkih mreža.<sup>9,10</sup> Zbog procesnih uvjeta temperature, tlaka i brzine u reaktoru, povećana lomljivost katalitičkih mreža može imati negativan utjecaj s obzirom na gubitak plemenitih metala. Dakle, potrebno je naći optimalan odnos između Pt, Pd i Rh osiguravajući maksimalnu selektivnost s obzirom na nastajanje  $NO$ , te ujedno minimiziranje gubitka plemenitih metala i nastanka  $N_2O$  uz zadržavanje mehaničke stabilnosti katalitičkih mreža na zadanim procesnim uvjetima. Razvijeni sustav katalitičkih mreža koji uzima u obzir sve navedene čimbenike je sustav FTC Plus, čije su karakteristike prikazane u tablici 2. Iz te tablice vidljivi su prosječni maseni udjeli plemenitih metala u sustavu FTC Plus od  $w(Pt) = 56\%$ ,  $w(Pd) = 40\%$  i  $w(Rh) = 4\%$ . Razlika navedenog sustava u odnosu na druge sustave s "hvatačima" je taj da je sadržaj Pd u sustavu raspoređen parcijalno kroz svih šest, odnosno 14 slojeva, pri čemu maseni sadržaj Pd proporcionalno raste od prve prema posljednjoj katalitičkoj mreži. Takva izvedba osigurava mehaničku stabilnost uz maksimalnu selektivnost s obzirom na reakciju (1). Ujedno se postiže znatno smanjenje gubitka Pt i Rh, čime se osigurava da omjer Pt prema Rh ostane približno konstantan tijekom cijelog razdoblja primjene sustava. Rezultati primjene sustava FTC plus na liniji 1 postrojenja 1 i postrojenju 2 u razdoblju od ožujka 2011. do prosinca 2011. prikazani su na slici 3. Iz prikazanih rezultata vidljivo je očito smanjenje emisije  $N_2O$  u usporedbi s rezultatima prikazanim na slici 2. Prosječno ostvarene vrijednosti na po-





Slika 3 – Masena koncentracija N<sub>2</sub>O u otpadnom plinu (pri. n. u.) tijekom proizvodnje dušične kiseline na postrojenjima 1 i 2 uz primjenu selektivnog heterogenog katalizatora s masenim udjelima w(Pt) = 56 %, w(Pd) = 40 % i w(Rh) = 4 % u razdoblju od travnja 2011. do prosinca 2011.

Fig. 3 – Mass concentration of N<sub>2</sub>O in tail gas (at n. c.) during nitric acid production in plants 1 and 2 with the selective heterogeneous catalyst with mass fractions w(Pt) = 56 %, w(Pd) = 40 % and w(Rh) = 4 % in the period from April 2011 to December 2011

strojenju 1 iznose oko 2000 mg m<sup>-3</sup> pri n. u., dok su na postrojenju 2 oko 1600 mg m<sup>-3</sup> pri n. u. Ostvarene vrijednosti pokazuju prosječno smanjenje emisije N<sub>2</sub>O na postrojenju 1 za 50 %, a na postrojenju 2 za oko 55 %. Vidljivo je da upotreba povećanog masenog sadržaja Pd u sustavu katalitičkih mreža pokazuje pozitivan učinak na smanjenje emisije N<sub>2</sub>O u usporedbi s klasičnim sustavom bez Pd te sustavom u kojem se upotrebljava manja količina Pd za zadržavanje Pt i Rh s ciljem njihova smanjenog gubitka.

Odabranim tehnološkim rješenjem stvoreni su preduvjeti za postavljanje sekundarnog selektivnog heterogenog katalizatora, čija je funkcija daljnja redukcija N<sub>2</sub>O na razinu propisanu najbolje raspoloživim tehnikama, odnosno u područje od 39 do 589 mg m<sup>-3</sup> (pri n.u.).<sup>3</sup> Sekundarni selektivni heterogeni katalizatori imaju prosječnu učinkovitost smanjenja N<sub>2</sub>O od 90 %, što znači da će se u slučaju oba postrojenja za proizvodnju dušične kiseline postizati prosječne vrijednosti emisija N<sub>2</sub>O od oko 200 mg m<sup>-3</sup>, odnosno oko 160 mg m<sup>-3</sup> pri n. u. Nakon svake treće promjene primarnog katalizatora uslijediti će zamjena sekundarnog katalizatora. Ujedno postavljenjem sekundarnog katalizatora postići će se zadovoljavanje graničnih vrijednosti emisija N<sub>2</sub>O iz postrojenja za proizvodnju dušične kiseline propisanih najbolje raspoloživim tehnikama, čime će se zadovoljiti i buduće propisana zakonska regulativa. Ostvarenim smanjenjem emisija N<sub>2</sub>O iz postrojenja za proizvodnju dušične kiseline ostvarit će se manji troškovi i u dijelu trgovanja emisijskim kvotama CO<sub>2</sub>, budući da je N<sub>2</sub>O isto tako uključen u plan praćenja emisije stakleničkih plinova iz industrijskih postrojenja.

## Zaključak

S obzirom na dostupnost različitih tehnologija smanjenja emisija N<sub>2</sub>O iz proizvodnje dušične kiseline, za postrojenja Petrokemija d. d. odabrane su primarne i sekundarne teh-

nologije. U prvoj fazi smanjenja emisije N<sub>2</sub>O primijenjen je poboljšani sustav primarnog selektivnog heterogenog katalizatora FTC Plus, kojim se uspješno smanjila prosječna emisija N<sub>2</sub>O na oba postrojenja za proizvodnju dušične kiseline za oko 50 % u usporedbi s klasičnim primarnim katalizatorom. Navedenim smanjenjem ostvareni su preduvjeti za postavljanje sekundarnog heterogenog katalizatora izvedenog u obliku granula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s katalizatorom Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kojim se postiže selektivna redukcija N<sub>2</sub>O od 90 % u temperaturnom području od 700 do 800 °C. Kombinacijom sustava FTC Plus i sekundarnog katalizatora ostvarit će se prosječne emisije N<sub>2</sub>O iz oba postrojenja za proizvodnju dušične kiseline od 150 mg m<sup>-3</sup>, odnosno 200 mg m<sup>-3</sup> (pri n. u.), čime će se zadovoljiti granične vrijednosti emisija propisanih najbolje raspoloživim tehnikama. Smanjenjem emisija N<sub>2</sub>O iz postrojenja za proizvodnju dušičnih kiselina ostvarit će se potrebni uvjeti za dobivanje okolišne dozvole uz postizanje minimalnih dodatnih troškova vezanih za trgovanje emisijskim kvotama stakleničkih plinova, budući da N<sub>2</sub>O 310 puta više doprinosi globalnom zatopljenju no ista količina CO<sub>2</sub>.

## Popis simbola i kratica

### List of symbols and abbreviations

- n. u. – normalni uvjeti, 101 325 Pa i 273,15 K
- n. c. – normal conditions, 101 325 Pa i 273.15 K
- h* – visina, mm  
– height, mm
- m* – masa, kg  
– mass, kg
- p*<sub>abs</sub> – apsolutni tlak, bar  
– absolute pressure, bar
- Δ*p* – pad tlaka, mbar  
– pressure drop, mbar

- w – maseni udjel, %  
 – mass fraction, %
- $\gamma$  – masena koncentracija, mg m<sup>-3</sup>  
 – mass concentration, mg m<sup>-3</sup>
- $\eta$  – učinkovitost reakcije, %  
 – reaction efficiency, %
- $\theta$  – temperatura, °C  
 – temperature, °C
- $\mu$  – gubitak metala po proizvedenoj čistoj dušičnoj kiselini, mg t<sup>-1</sup>  
 – metal net losses per produced pure nitric acid, mg t<sup>-1</sup>

## Literatura

## References

1. J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C. A. Johnson (ur.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
2. J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. Lim, K. Treanton, I. Mamaty, Y. Bonduki, D. J. Griggs, *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Vol. 3. Reference Manual*, Intergovernmental Panel on Climate Change/OECD/IEA/UK Meteorological Office, Bracknell, 1996.
3. *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry*, Booklet No. 2 of 8, Production of Nitric Acid, European Fertilizer Manufacturer's Association, Bruxelles, 2000.
4. J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Noolijn, Formation and Control of N<sub>2</sub>O in Nitric Acid production: Where we stand today, *Appl. Catal. B-Environ.* **44** (2) (2003) 117–151.
5. G. Kongshaug, L. Hørnevik, E. Fareid, Ø. Nirisen (Norsk Hydro AS), Decomposition of N<sub>2</sub>O in gas mixtures, EP 359286 B1, 16. rujna, 1988.
6. M. Schwefer, R. Maurer, M. Groves, Reduction of Nitrous Oxide Emissions from Nitric Acid Plants, *Conf. Proceedings "Nitrogen 2000"*, Beč, 2000., str. 60–81.
7. M. C. E. Groves, A. Sasnow, Uhde EnviNOx Technology for NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O Abatement: A Contribution to Reducing Emissions from Nitric Acid Plants, *J. Integr. Environ. Sci.* **7** (1) (2010) 211–222.
8. V. P. Kolenikov, A. G. Taraykin, L. N. Nevyantseva, Reduction of (NO<sub>x</sub> + N<sub>2</sub>O) on Different Catalysts in Their Joint Presence in the Nitrous Gas, *Catalysis in Industry* **1** (2) (2009) 134–138.
9. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, T. Tomas, Characterization of Catalyst and Catchment Gauzes Used in Medium- and Low-Pressure Ammonia Oxidation Plants, *J. Mater. Sci.* **27** (3) (1992) 685–691.
10. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, T. Tomas, Morphological and Chemical Changes in Palladium Alloy Gauzes Used for Platinum Recovery in High-Pressure Ammonia Oxidation Plants, *Surf. Interface Anal.* **14** (9) (1989) 529–536.
11. M. Riezak, M. Inger, S. Witkowski, M. Wilk, A. Kotarba, Z. Sojka, Selective N<sub>2</sub>O Removal from the Process Gas of Nitric Acid Plants over Ceramic 12CaOx7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Catal. Lett.* **126** (1) (2008) 72–77.
12. G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the N<sub>2</sub>O Decomposition in the Nitric Acid Industry, *Catal. Tod.* **137** (2) (2008) 403–409.

## SUMMARY

### Application of Primary Abatement Technology for Reduction of N<sub>2</sub>O Emission in Petrokemija Nitric Acid Production

N. Zečević\* and L. Čosić

Industrial nitric acid production by oxidation of gaseous ammonia with Ostwald procedure produces an unwanted by-product – colorless nitrous oxide, N<sub>2</sub>O. As emission of N<sub>2</sub>O represents a very serious problem due of its huge contribution to global warming, certain measures focused on its maximum reduction should be undertaken. Minimization of N<sub>2</sub>O emission in nitric acid production can be achieved in different parts of the process flow, depending on the applied available technologies. For the abatement of N<sub>2</sub>O emissions in Petrokemija's nitric acid production processes from the list of the best available technologies chosen were primary and secondary abatement technologies. The mentioned ensures reduction of N<sub>2</sub>O by use of improved selective heterogeneous catalysts in the step of gaseous ammonia oxidation. Precious metals in the shape of gauzes are used as selective heterogeneous catalyst in primary technology, while in the case of secondary technology the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support in the shape of spherical pellets is chosen. Shown is the application of primary technology for the abatement of N<sub>2</sub>O in both nitric acid production facilities and their comparison with classical heterogeneous catalyst and preparation for the installation of secondary selective catalyst. N<sub>2</sub>O emissions with the application of primary technology in both production facilities were reduced from 12 kg of N<sub>2</sub>O to 7 kg of N<sub>2</sub>O per ton of pure HNO<sub>3</sub>. With the primary reduction in N<sub>2</sub>O emissions the foundation was established for further reduction with the secondary technology to the final value of 0.7 kg of N<sub>2</sub>O per ton of pure HNO<sub>3</sub>, which represents mass concentration in the tail gas below 200 mg m<sup>-3</sup> (at n. c.). With the applied technologies for the abatement of N<sub>2</sub>O emissions in Petrokemija's nitric acid production the future prescribed emission limit value will be satisfied.