

Selektivni katalitički reaktor na dvotaktnom motoru pogonjen prirodnim plinom

Ćoralić, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:187:805247>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet
University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies

Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies - FMSRI Repository](#)



uniri DIGITALNA
KNJIŽNICA



**SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET**

NIKOLA ĆORALIĆ

**SELEKTIVNI KATALIČKI REAKTOR NA
DVOTAKTNOM MOTORU POGONJEN PRIRODNIM
PLINOM**

ZAVRŠNI RAD

Rijeka, 2023.

**SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET**

**SELEKTIVNI KATALIČKI REAKTOR NA
DVOTAKTNOM MOTORU POGONJEN PRIRODNIM
PLINOM**

**SELECTIVE CATALYTIC REACTOR ON TWO-STROKE
ENGINE DRIVEN BY NATURAL GAS**

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Automatizacija brodskog pogona

Mentor: prof. dr. sc. Vinko Tomas

Komentor: dr. sc. Mile Perić

Student: Nikola Ćoralić

Studijski smjer: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112079952

Rijeka, kolovoz 2023.

Student: Nikola Ćoralić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112079952

IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADI ZAVRŠNOG RADA

Kojom izjavljujem da sam završni rad s naslovom "*Selektivni katalički reaktor na dvotaktnom motoru pogonjen prirodnim plinom*" izradio samostalno pod mentorstvom *prof. dr. sc. Vinka Tomasa* te komentorstvom *dr. sc. Mile Perića*.

U radu sam primijenio metodologiju izrade stručnog/znanstvenog rada i koristio literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao sam i povezao s fusnotama i korištenim bibliografskim jedinicama, te nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Rad je pisan u duhu hrvatskoga jezika.

Student


Nikola Ćoralić

Student: Nikola Ćoralić
Studijski program: Brodostrojarstvo
JMBAG: 0112079952

IZJAVA STUDENTA – AUTORA
O JAVNOJ OBJAVI OBRANJENOG ZAVRŠNOG RADA

Izjavljujem da kao student – autor završnog rada dozvoljavam Pomorskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci da ga trajno javno objavi i besplatno učini dostupnim javnosti u cjelovitom tekstu u mrežnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta.

U svrhu podržavanja otvorenog pristupa završnim radovima trajno objavljenim u javno dostupnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta, ovom izjavom dajem neisključivo imovinsko pravo iskorištavanja bez sadržajnog, vremenskog i prostornog ograničenja mog završnog rada kao autorskog djela pod uvjetima *Creative Commons* licencije CC BY Imenovanje, prema opisu dostupnom na <http://creativecommons.org/licenses/>

Student – autor

Nikola Ćoralić
(potpis)

SAŽETAK

Emisije štetnih plinova s brodova odnosno iz dvotaktnih motora koji se pokreću prirodnim plinom znatno doprinose koncentracijama štetnih supstanci koji zagađuju zrak. No postoje tehnička sredstva i metode pomoću kojih se emisija ovih kemijskih spojeva u značajnoj mjeri može smanjiti u cilju očuvanja zdravlja kao i životne sredine i kao bi se brodski prijevoz razvijao kao održiviji oblik prijevoza.

Pod pojmom štetnih emisija s brodova uglavnom podrazumijevamo sumporne i dušikove okside nesagorene čestice kao i staklenički plinovi. Međutim količina emisija ovisi o tipu goriva pa teško gorivo emitira više zagađujućih materija od lakših derivata nafte. Zbog porasta sve strožijih regulacija koje se tiču tih emisija proizvođači brodskih motora pribjegavaju primjeni novih metoda kao što su primarne ili sekundarne metode poput SCR sustava. Pa ipak cijena je odlučujući faktor u odlučivanju koje će se gorivo i sustav primijeniti u cilju usuglašavanja sa regulacijama emisija.

U ovom završnom radu biti će govora o ispušnim brodskim plinovima, o njihovoj kompoziciji i štetnim supstancama koje se tiču tih emisija kao i načini pomoću kojih se problem emisija može riješiti.

Ključne riječi: emisija, štetni plinovi, brodski motori, SCR sistem, ispušni plinovi

SUMMARY

Emissions of harmful gases from ships or from two-stroke engines powered by natural gas contribute significantly to the concentrations of harmful substances that pollute the air. However, there are technical means and methods by which the emission of these chemical compounds can be significantly reduced in order to preserve health as well as the environment and as ship transport would develop as a more sustainable form of transport.

By the term harmful emissions from ships, we mainly mean sulfur and nitrogen oxides, unburned particles, as well as greenhouse gases. However, the amount of emissions depends on the type of fuel, so heavy fuel emits more pollutants than lighter oil derivatives. Due to the increase in ever stricter regulations concerning these emissions, the manufacturers of bro engines are resorting to the application of new methods such as primary or secondary methods such as the SCR system. And yet the price is a decisive factor in deciding which fuel and system will be used in order to comply with emission regulations.

In this final paper, we will talk about ship exhaust gases, their composition and harmful substances related to these emissions, as well as the ways in which the problem of emissions can be solved.

Keywords: emissions, harmful gases, marine engines, SCR system, exhaust gases

SADRŽAJ

SAŽETAK	I
SADRŽAJ	III
1. UVOD	1
2. EMISIJA ISPUŠNIH PLINOVA BRODSKOG DVOTAKTNOG MOTORA ..	2
2.1. <i>KONTROLA EMISIJA NO_x</i>	3
2.2. <i>UKUPNA KOLIČINA GLOBALNE EMISIJE SUMPORNOG OKSIDA NA MORU IU LUČKIM PODRUČJIMA</i>	6
2.3. <i>KONTROLA EMISIJE CO₂</i>	7
2.4. <i>SMANJENJE EMISIJE NOX₂</i>	8
3. SELEKTIVNA KATALIČKA REDUKCIJA KAO SEKUNDARNA METODA ZA REDUKCIJU EMISIJE NOX	11
3.1. <i>REDUCENTI I KATALIČKE REAKCIJE</i>	13
3.2. <i>POJAM I ZNAČAJKE</i>	17
3.3. <i>KLASIFIKAC IJA SCR SUSTAVA</i>	20
3.6. <i>UTJECAJ ISPUŠNOG PRIRODNOG PLINA NA SCR KATALIZU</i>	26
3.7. <i>POMOĆNI KATALIZATORI</i>	31
3.8. <i>PREDNOSTI i NEDOSTCI SCR KATALIZATORA</i>	32
4. BUDUĆNOST I DALJNI RAZVOJ SCR TEHNOLOGIJE DVOTAKTNIH MOTORA S PRIRODNIM PLINOM	35
5. ZAKLJUČAK	39
LITERATURA	40
POPIS ILUSTRACIJA	42

1. UVOD

Sve do početka naglog industrijskog i urbanog razvoja ljudskog društva koji se u različitim zemljama desio u različito vrijeme smatralo se da su izvori osnovnih komponenti čovjekove okoline, zraka i more neograničeni. Čistog zraka i vode je bilo u obilju, a zagađenja nastala kao produkt čovjekove aktivnosti su bila iako asimilirana i uklanjana zbog izvanredne moći samopročišćivanja tih medija.

Međutim usporedo sa porastom svih vidova aktivnosti suvremenog čovjeka se počinju pojavljivati prvi znakovi upozorenja da predstoji kriza opstanka ne samo okolnih ekosustava nego i čovjeka ako se hitno ne počne voditi briga o kontroli izvora zagađenja. U zrak se svakodnevno izbacuju ogromne količine različitih polutanata, a mora primaju slatno rastuće količine otpadnih voda. To je dovelo do toga da je u izvjesnim sredinama čovjekova okolina ugrožena i oštećena do te mjere da su potrebne hitne akcije za njezino unaprjeđenje kako bi se osigurala podnošljiva radna i životna sredina.

Globalno zatopljenje, odnosno u zadnjih 50-ak godina uočeno postupno povećanje prosječne temperature na Zemljinoj površini, pojava je uzrokovana utjecajem čovjeka na pojačavanje efekta staklenika. Procjenjuje se da je tijekom prošlog stoljeća prosječna temperatura na Zemljinoj površini porasla za oko 0,74 stupnjeva, ali podaci Međuvladinog panela o klimatskim promjenama iz 2022. godine ukazuju na porast ove temperature do 1,5 stupnjeva.

Industrijska revolucija najčešće se povezuje s globalnim zagrijavanjem. Većina uočenog povećanja globalnih prosječnih temperatura od sredine dvadesetog stoljeća su vjerojatno posljedica porasta antropogenih koncentracija stakleničkih plinova.

Staklenički plinovi obično se smatraju, između ostalog, vodenom parom, ugljičnim dioksidom, metanom, klorofluorougljicima, dušikovim oksidom i halonima. Od toga, ispušni plin brodskih motora uključuje više od 5% vodene pare i približno 5% ugljičnog dioksida, koji je sastavni proizvod izgaranja fosilnih goriva. Budući da je količina emitiranog ugljičnog dioksida proporcionalna količini neizgorjelog goriva, može se zaključiti da je klipni motor koji se obično koristi kao izvor brodske propulzije najpovoljniji za atmosferu od poznatih konvencionalnih rješenja. Na to utječe učinkovitost klipnih motora, koja je najveća među svim toplinskim strojevima.

Procjenjuje se da je ukupna količina ugljičnog dioksida koja se emitira u atmosferu izgaranjem goriva oko 26,583 milijuna tona godišnje. Samo približno 2% ove brojke

predstavlja CO₂ iz brodskih motora koji se koriste za pogon brodova od –521 milijuna tona godišnje. Unatoč ovim povoljnim podacima za pomorski promet, sada se želi drastično smanjiti negativan utjecaj pomorskog prometa na atmosfersko onečišćenje.

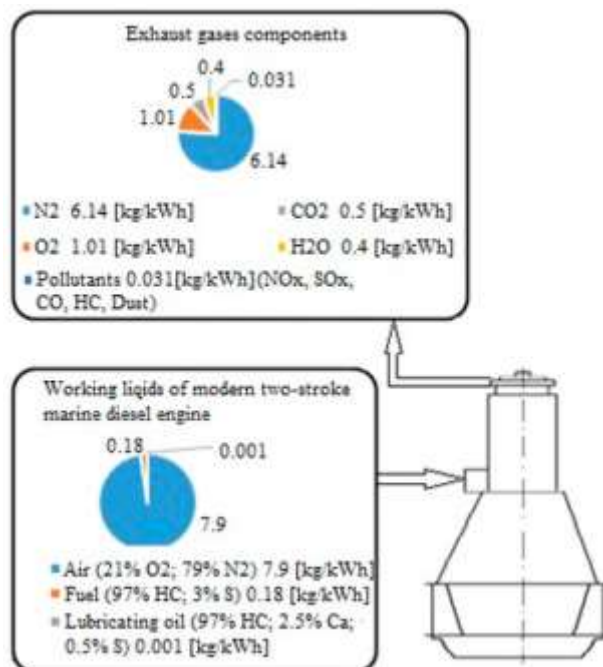
Zaštita atmosfere od onečišćenja s brodova jedno je od najvažnijih područja čovjekove ekološke djelatnosti, koje ima svoju povijest, ali i određena postignuća. Najvažniji su Međunarodna konvencija o sprječavanju onečišćenja s brodova koja se odnosi na sprječavanje onečišćenja morskog okoliša, te kasnije izmjene i dopune Konvencije s Aneksom VI koji se bave smanjenjem emisije dušikovih oksida i sumpornih oksida u atmosfera motorima morskih brodova. Također zabranjuje namjerne emisije tvari koje oštećuju ozonski omotač, regulira spaljivanje brodova i emisije hlapljivih organskih spojeva iz tankera.

Stavak Aneksa VI stupio je na snagu u svibnju 2005. godine. Već u srpnju 2005. godine Odbor za zaštitu morskog okoliša pristao je revidirati MARPOL Konvenciju uvođenjem Annex VI s glavnim ciljem značajnog jačanja ograničenja emisija u svjetlu tehnoloških poboljšanja.

U listopadu 2008. godine Odbor za zaštitu morskog okoliša je usvojio revidirani Aneks VI i pridruženi NO_x Tehnički kodeks iz 2008. godine koji je stupio na snagu 1. srpnja 2010. godine. Odnosili su se na progresivno globalno smanjenje emisija dušikovih oksida, sumpornih oksida i čestica, te smanjenje emisije u područjima kontrole emisija u Baltičkom moru, Sjevernom moru, Sjevernoameričkom Karipskom moru Sjedinjenih Država.

2. EMISIJA ISPUŠNIH PLINOVA BRODSKOG DVOTAKTNOG MOTORA

Ispušni plinovi koje ispuštaju brodski dvotaktni motori sadrže niz produkata izgaranja koji su štetni za okoliš. Sastav ovih plinova ovisi o sadržaju radnih tekućina koje se isporučuju motoru, odnosno o zraku, gorivu i ulju za podmazivanje što je prikazano na slici 1. e procesu izgaranja. Ispušni plinovi koje emitiraju brodski dvotaktni motori sastoje se od dušika , kisika ugljičnog dioksida i vodene pare te zagađivača, uključujući dušikove okside, sumporne okside ugljični monoksid, ugljikovodici i čestične tvari. Specifična emisija toksičnih komponenti ispušnih plinova osnovni je koeficijent onečišćenja atmosfere. Tipična analiza ispušnih plinova modernog dvotaktnog broskog motora koji je pogonjen prirodnim plinom prikazan je na slici 1. ¹



Slika 1. Komponente ispušnih plinova modernog dvotaktnog broskog motora

Izvor: Piotrowski, I.; Witkowski, K. Rad broskih motora s unutarnjim izgaranjem ; Baltic Surveyors Group Ltd.: Gdynia, Poljska., 2022., str. 20.

2.1. KONTROLA EMISIJA NO_x

Dušikovi oksidi nastaju iz dušika i kisika pri visokim temperaturama izgaranja u cilindru. Emisije dušikovih oksida smatraju se kancerogenim spojevima i pridonose

¹Witkowski, K., Istraživanje učinkovitosti odabranih metoda smanjenja emisija toksičnih ispušnih plinova broskih dizelskih motora, Strojarški fakultet, Fakultet pomorskog inženjerstva, 2023., str. 81.

stvaranju fotokemijskog smoga i kiselih kiša je reguliran u VI. Dodatku Međunarodne konvencije o sprječavanju onečišćenja s brodova.²

Dodatak. VI. Marpol Konvencije odnosi se na motore snage preko 130 kW ugrađene na nove brodove izgrađene nakon 1. siječnja 2000. godine i već izgrađene motore koji su podložni značajnim tehničkim promjenama.³

Početna razina emisije dušikovih oksida koju preporučuje Međunarodna pomorska organizacija ovisna o brzini vrtnje koljenastog vratila motora) je sljedeća:

- -17 g/kWh kada je n dizelskog motora manji od 130 o/min;
- $-45 \times n^{-0,2}$ g/kWh kada je $2000 > n > 130$; i
- -9,84 g/kWh kada je $n > 2000$ o/min.⁴

Izmjene i dopune dogovorene od strane Međunarodne pomorske organizacije 2008.godine će postaviti sve strože standarde emisije dušikovih oksida za nove motore, ovisno o datumu njihove ugradnje što je prikazano na tablici 1.

Tablica 1. Maksimalni sadržaj dušikovih oksida prema VI. Aneksu Međunarodne pomorske organizacije

Godina ispušnom plinu	Maksimalni sadržaj dušikovih oksida u		
	$n < 130$	$130 \leq n < 2000$	$n \geq 2000$
2000.	17.0	$45 \times n^{-0,2}$	9.8
2011.	14.4	$44 \times n^{-0,23}$	7.9
2021.	3.4.	$9 \times n^{-0,2}$	1.96

Izvor: Turtar, D., Zagađenje zraka, Svjetlost, Zagreb, 2022., str. 43.

² Woodyard, D. , Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines , 8. izdanje; Heinemann: Butterworth, Malezija; Oxford, 2021., str. 80.

³ Ibidem

⁴ Ibidem

Razina I odnosi se na dizelske motore ugrađene na brodove izgrađene 1. siječnja 2000. godine ili nakon tog datuma i prije 1. siječnja 2011. godine i predstavlja standard dušikovih oksida od 17 g/kWh naveden u izvornom Dodatku VI.⁵

Razina II pokriva motore ugrađene u brodove izgrađene 1. siječnja 2011. godine ili kasnije i smanjuje ograničenje emisije dušikovih oksida na 14,4 g/kWh.⁶

Razina III, koja pokriva motore ugrađene u brodove izgrađene 1. siječnja 2016. godine ili kasnije, smanjuje ograničenje emisija dušikovih oksida na 3,4 g/kWh kada brod radi u određenom ECA. Izvan takvog područja primjenjivat će se ograničenja razine II.⁷

Regionalne vlasti, kao što je kalifornijski Odbor za zračne resurse, postavile su mnogo stroža ograničenja emisija dušikovih oksida i drugih emisija, a Švedska je uvela sustav diferenciranih lučkih pristojbi i naknada za plovni put, zbog čega brodovi s višim emisijama emisija dušikovih oksida plaćaju veće naknade nego brodovi koji su ekološki prihvatljiviji tonaža slične veličine.⁸

Kako bi pokazao sukladnost, motor mora biti certificiran u skladu s tehničkim kodom za dušikov oksid i isporučen s potvrdom o sukladnosti Međunarodne organizacije za sprječavanje onečišćenja zraka Proces certifikacije uključuje mjerenje dušikovih dioksida određeni tip motora, žigosanje komponenti koje utječu na stvaranje dušikovih dioksida i tehničku datoteku koja se isporučuje s motorom.⁹

Motori certificirani prema tehničkim kodovima za dušikove dioksidi imaju tehničku datoteku koja uključuje primjenjivi režim pregleda, koji se naziva postupak provjere emisija dušikovih dioksida u dvotaktnom motoru. Povezana metoda provjere parametara učinkovito određuje komponente motora i raspon postavki koje treba usvojiti kako bi se osiguralo da će se emisije dušikovih dioksida iz danog motora, u referentnim uvjetima, održavati unutar certificirane vrijednosti.¹⁰

⁵ Woodyard, D. , op.cit., str. 81.

⁶ Ibidem

⁷ Ibidem

⁸ ⁸ Woodyard, D. , op.cit., str. 82.

⁹ Ibidem

¹⁰ ibidem

2.2. UKUPNA KOLIČINA GLOBALNE EMISIJE SUMPORNOG OKSIDA NA MORU IU LUČKIM PODRUČJIMA

Studije o onečišćenju sumporom pokazale su da su 1990. godine emisije sumpornog oksida s brodova doprinijele oko 4% ukupnim emisijama u Europi. U 2001. godini takve su emisije predstavljale oko 12% ukupnih, a mogle su narasti i do 18%.¹¹

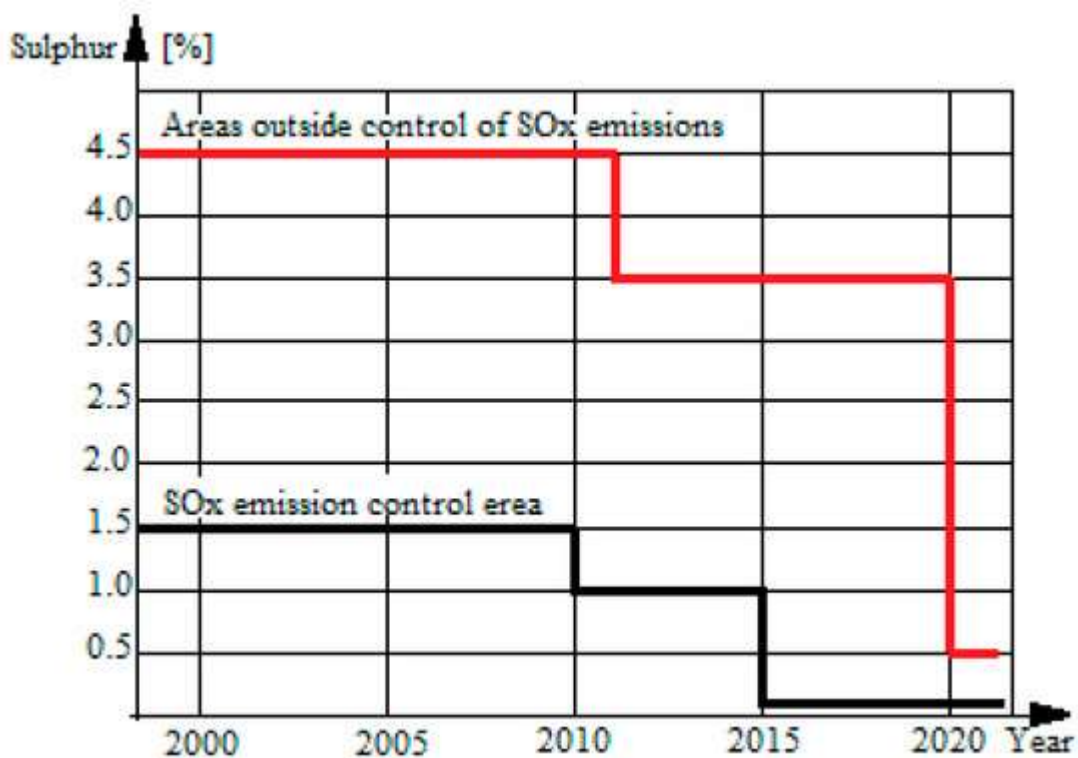
Najjednostavniji pristup smanjenju emisija dušičnih dioksida je spaljivanje bunkera s niskim sadržajem sumpora. Globalno ograničenje sadržaja sumpora u teškom loživom ulju od 4,5% i ograničenje sumpora u gorivu od 1,5% u određenim područjima za kontrolu emisije sumpora, kao što su Baltičko more, Sjeverno more i La Manche, trenutno su propisani od strane Međunarodne pomorske organizacije za smanjenje onečišćenja dušičnih dioksida na moru i u lučkim područjima. 2008. godine Međunarodna pomorska organizacija je odobrila daljnje izmjene i dopune za suzbijanje emisija dušičnih dioksida što je prikazano na slici 2. su sljedeće:

- Ograničenje sumpora u gorivu koje se primjenjuje u područjima kontrole emisija od 1. ožujka 2010. godine iznosilo bi 1% , smanjeno s postojećih 1,5% sadržaja,
- Globalna gornja granica sumpora u gorivu bila bi smanjena na 3,5% (35 000 ppm), smanjena s postojećih 4,5% (45 000 ppm), na snazi od 1. siječnja 2012. godine,
- Ograničenje sumpora u gorivu primjenjivo u ECA-ima od 1. siječnja 2015. godine bilo bi 0,1% (1000 ppm).
- Globalna gornja granica sumpora u gorivu smanjit će se na 0,5% (5000 ppm) od 1. siječnja 2020. godine.

Trenutačno se primjenjuju sva ograničenja.¹²

¹¹ Bernečić, D., Radonja, R., SINOX2 SCR system Training Argilion, Germany, 2021. , str. 62.

¹² Ibidem



Slika 2. Maksimalni sadržaj sumpora u brodskom gorivu prema MARPOL konvenciji

Izvor: Bernečić, D., Radonja, R., SINOX2 SCR system Training Argilion, Germany, 2021. , str. 62.

2.3. KONTROLA EMISIJE CO₂.

Ukupno, 6% emisije ispušnih plinova iz brodskih dvotaktnih motora je ugljični dioksid. Iako je sam po sebi netoksičan, ugljični dioksid doprinosi učinku staklenika (globalno zagrijavanje i klimatske promjene), a time i promjenama u Zemljinoj atmosferi. Ovaj plin je neizbježan produkt izgaranja svih fosilnih goriva, ali emisije iz dizelskih motora, zahvaljujući njihovoj toplinskoj učinkovitosti, najmanje su od svih toplinskih motora. Manja potrošnja goriva znači smanjenu emisiju ugljičnog dioksida

jer je proizvedena količina izravno proporcionalna količini utrošenog goriva, a time i učinkovitosti motora ili postrojenja.¹³

Međunarodna zabrinutost zbog atmosferskog učinka ugljičnog dioksida potaknula je mjere i planove za suzbijanje rasta takvih emisija, a pomorska industrija mora biti spremna za buduće zakone. Trenutačno ne postoje obvezni propisi o emisijama ugljičnog dioksida iz pomorskog prometa, ali se očekuju. Prema međunarodnim sporazumima, poput Protokola iz Kyota i sporazuma Europske unije o stakleničkim plinovima, mnoge su se vlade obvezale na značajno smanjenje ukupnih emisija ugljičnog dioksida.¹⁴

Konferencija stranaka Međunarodne konvencije o sprječavanju onečišćenja s brodova iz 1973. godine kako je izmijenjena Protokolom iz 1978 godine. koji se na nju odnosi, održana od 15. do 26. rujna 1997. godine zajedno s 40. sjednicom Odbora za zaštitu morskog okoliša, donijela je rezoluciju Konferencije 8. o emisijama CO₂ s brodova. Odbor za zaštitu morskog okoliša, na svojoj 59. sjednici u srpnju 2009. godine, složio se da će distribuirati smjernice za dobrovoljnu upotrebu operativnog pokazatelja energetske učinkovitosti broda kako je navedeno u prilogu. Ovaj dokument predstavlja smjernice za korištenje operativnog pokazatelja energetske učinkovitosti za brodove i određuje koji su ciljevi Međunarodne pomorske organizacije pokazatelja emisija CO₂, kako bi se trebao mjeriti učinak CO₂ broda i kako bi se indeks mogao koristiti za promicanje brodskog prijevoza s niskim emisijama, kako bi se pomogao ograničiti utjecaj brodskog prometa na globalne klimatske promjene.¹⁵

2.4. SMANJENJE EMISIJE NOX2

Gorivo dovedeno u cilindre brodskih motora sadrži potencijalnu i kemijsku energiju, koja se procesom izgaranja pretvara u toplinsku energiju. Analiza procesa izgaranja u cilindru i reakcija koje su uključene u dušikov oksid identificirala je tri glavna izvora gdje se dušikovi oksidi koji se neki pretvaraju u dušikov dioksid dajući smjesu dušikovitih oksida toplinski brzi usis. Toplinski dušični oksidi nastaju u ispuhu na

¹³ Witkowski, K. Istraživanje utjecaja odabranih kontrolnih parametara sustava ubrizgavanja brodskog motora na njegovu toksičnost ispušnih plinova, KONES, br.19.,2022., str. 531.

¹⁴ Ibidem

¹⁵ Witkowski, K., op.cit., str. 532.

temperaturama višim od 1500 K. Brzi dušikovi oksidi nastaju u fronti plamena, u kojoj postoji manjak kisika.¹⁶

Raspon toplinske emisije dušikovog oksida ovisi o temperaturi plamena, parcijalnom tlaku kisika u ispuhu (koeficijent viška zraka), vremenu dušika i prisutnosti čestica kisika na visokim temperaturama. Što je viša temperatura pri kojoj se odvija oksidacija i koncentracija kisika u reakcijskom području, to je reakcija oksidacije i koncentracija kisika intenzivnija. Tijekom izgaranja goriva u cilindru motora temperatura prelazi 1600 K pa su uvjeti za stvaranje dušikovog oksida savršeni.¹⁷

Drugu skupinu čine dušikovi oksidi nastali iz dušikovitih spojeva sadržanih u gorivu, koji oksidacijom zapaljivih komponenti tvore dušikov oksid, a potom i molekularni dušik. Stupanj pretvorbe dušika iz goriva u dušikov dioksid ovisi o vrsti goriva i kreće se od 20% do 80%. Više od 90% dušikovitih oksida proizvedenih u motorima s unutarnjim izgaranjem čine dušikov dioksid. Oksidacija dušikovitih dioksida odvija se u izlaznim kanalima motora, uz prisutnost kisika koji se nalazi u kanalima i u atmosferi. Izraz dušikovi oksidi obuhvaća oba spoja.¹⁸

Smanjenje ispušnih emisija dušikovitih dioksida modernih brodskih motora može se postići kroz:

- Primarne mjere;
- Sekundarne mjere; i
- Preinake goriva.¹⁹

Primarno smanjenje emisije ispušnih plinova događa se utjecajem na proces izgaranja goriva u cilindru motora. Svrha ove akcije je napasti problem na njegovom izvoru tijekom procesa stvaranja ispušnih plinova. U praksi, kako bi se smanjila emisija dušikovog oksida, poduzimaju se sljedeći koraci:

- Promjena parametara zraka;
- Promjena parametara ubrizgavanja goriva,
- Dovod vode u cilindar,

¹⁶ Tuhtar, D., Zagađenje zraka i vode, Svjetlost, Zagreb, 2021., str. 68.

¹⁷ Ibidem

¹⁸ Ibidem

¹⁹ Tuhtar, D., op.cit., str. 69.

- Recirkulacija ispušnih plinova.²⁰

Sekundarne mjere potrebne su za primjenu vanjske obrade ispušnih plinova nakon što su napustili cilindre motora. U praksi, uređaji dostupni za tu svrhu uključuju selektivnu katalitičku redukciju odnosno SCR pretvarače.²¹

Smanjenje emisije dušikovih dioksida kroz modifikaciju goriva postiže se, između ostalog, izgaranjem u motoru, emulzijom goriva i vode. Izgaranje alternativnih goriva, uključujući mješavinu dizelskog goriva s biljnim uljima ili njihovim esterima.²²

²⁰ Ibidem

²¹ Ibidem

²² Ibidem

3. SELEKTIVNA KATALIČKA REDUKCIJA KAO SEKUNDARNA METODA ZA REDUKCIJU EMISIJE NOX

Selektivna katalitička redukcija se obično i jednostavno naziva SCR sistem, a razvijala i dobro se je dokazala u industrijskim stacionarnim aplikacijama. Prvi put je primijenjena u termoelektranama u Japanu kasnih sedamdesetih godina nakon čega je uslijedila široka primjena u Europi od sredine osamdesetih godina 20. stoljeća. U Sjedinjenim Američkim državama SCR sustav je uveden devedestih godina 20. stoljeća za plinske turbine nakon čega je uslijedio sve veći broj instalacija za kontrolu dušikovih dioksida iz elektrana na ugljen. S vremenom se uporaba SCR sustava proširila na druge industrijske primjene, uključujući pomoćne kotlove, procesne grijače, plinske turbine i kemijska postrojenja. Daljnje primjene SCR sustava uključuju grijače i kotlove za postrojenja i rafinerije u kemijskoj prerađivačkoj industriji, peći, koksne peći, kao i postrojenja za komunalni otpad i spalionice. Popis goriva koja se koriste u ovim primjenama uključuje industrijske plinove, prirodni plin, sirovu naftu, laku ili tešku naftu i ugljen u prahu i drugo.²³

Korištenje SCR sustava za kontrolu dušikovih dioksida iz mobilnih aplikacija počelo je s brodskim motorima. Velika veličina i obrasci rada u stabilnom stanju pomorskih jedinica učinili su prilagodbu stacionarne SCR tehnologije relativno jednostavnom. Prve SCR jedinice instalirane su 1989. godine i 1990. godine na dva korejska nosača nosivosti 30.000 metričkih tona. Brodovi, koje pokreću dvotaktni MAN B&W dizelski motori od 8 MW, bili su opremljeni SCR sustavom amonijaka dizajniranim za smanjenje dušikovih dioksida od 92%. Ispušni plinovi su prolazili kroz reaktor samo kada su brodovi plovili u vodama koje podliježu propisima o emisiji dušikovih dioksida. 1992. godine u drugom ranom pomorskom SCR projektu, trajekt "Aurora of Helsingborg" koji je vozio između Švedske i Danske bio je opremljen urea SCR sustavom. Trajekt je pokretao motor Wärtsilä tipa 6R32E od 2,4 MW, a SCR reaktor je uključivao tri sloja monolitnih ekstrudiranih SCR katalizatora i jedan sloj

²³ Cobb, D., et al., Primjena tehnologije selektivne katalitičke redukcije (SCR) za smanjenje NOx iz izvora izgaranja u rafinerijama, Environmental Progress, vol. 10, br. 49., 2021., str. 19.

oksidacijskog katalizatora. SCR tehnologija je također razmatrana za lokomotivske dizel motore ²⁴

Od sredine devedesetih godina 20. stoljeća provedeni su brojni razvojni projekti za prilagodbu SCR tehnologije za dizelske motore kamiona i automobila. Nekoliko ranih SCR sustava za motore teških kamiona razvio je i testirao nizozemski TNO dok je Johnson Matthey razvijao svoj Compact SCR-Trap sustav kao uređaj koji uključuje filter čestica kao dio SCR katalizatora. Nije iznenađujuće da su mobilne sustave razvijale i tvrtke s tradicionalnom ekspertizom u stacionarnim instalacijama, kao što su Haldor Topsøe ili Argillon sa svojim automobilskim SCR sustavom nazvanim SINOx. U nekim od ranih testova, SINOx sustav bio je spojen s filtrom čestica uzvodno od SCR katalizatora. Ford je razvio urea SCR sustav za lake uvjete rada koji cilja na ograničenja emisije US EPA Tier 2 Bin 5.²⁵

Mobilna aplikacija motora zahtijevala je prevladavanje nekoliko problema vezanih uz tehnologiju doziranja reducenta u prijelaznim radnim uvjetima, optimizaciju katalizatora, kao i infrastrukturu uree. Neka regulatorna tijela osobito Američka agencija za zaštitu okoliša u početku je bila skeptična u pogledu usklađenosti SCR-a s emisijskim standardima, kako u smislu osiguranja da reducent (urea) bude dostupan zajedno s dizelskim gorivom u cijeloj nacionalnoj distribucijskoj mreži, tako i u smislu da je uvijek pravovremena dopunjuju operatori vozila. U konačnici, SCR sustav se pokazao robusnijom emisijskom tehnologijom od glavne alternativne opcije, adsorbera dušikovih dioksida, te se široko koristi u svim vrstama mobilnih dizelskih motora.²⁶

Otprilike od sredine 2000-ih godina 21. stoljeća, tehnologija urea-SCR postupno se komercijalizirala za kopnene mobilne dizelske motore. Glavni koraci u ovom procesu bili su prihvaćanja SCR tehnologiju kao odgovarajući izbor za ispunjavanje Euro V i JP ograničenja NOx oba jednaka 2 g/kWh za motore teških kamiona i autobusa. Prve komercijalne aplikacije za dizelske kamione lansirao je u studenom 2004. godine Nissan Diesel u Japanu i početkom 2005. godine Daimler, a u Sjedinjenim Američkim Državama većina proizvođača motora uvela je SCR sustave 2010. godine kako bi zadovoljili ograničenje NOx koje propisuje US EPA od 0,2 g/bhp/h za teške motore dok

²⁴ Hug, HT, et al., Naknadna obrada ispušnih plinova izvan ceste: Kombinacija urea-SCR, oksidacijske katalize i zamki, SAE tehnički dokumen, vol.10., br. 42, 2022, str.71

²⁵ Ibidem

²⁶ Lüders, H., R. Backes, G. Hüthwoh et al., Sustav katalizatora sa siromašnim NOx ureom za laka dizel vozila, SAE tehnički dokument, br. 10. 2021., str. 42.

u lakim vozilima, SCR je uveden u neka US EPA Tier 2 vozila, dok su druga koristila adsorbere NOx. U razdoblju od 2012.godine 2015. godine većina modela vozila Tier 2 s adsorberima NOx usvojila je SCR sustav i u Europi je SCR uveden na određenim Euro 5 modelima, s mnogo širom primjenom tehnologije u Euro 6 vozilima, a U necestovnim motorima, tehnologija urea-SCR uvedena je u mnoge modele motora kako bi se zadovoljili američki Tier 4i/EU Stage IIIB i kasniji standardi emisije..²⁷

3.1. REDUCENTI I KATALIČKE REAKCIJE.

Dva oblika amonijaka mogu se koristiti u SCR sustavima, a to su čisti bezvodni amonijak i vodeni amonijak. Također se može primijeniti otopljeni ureu. Sva ta tri reducenta široko su dostupna u velikim količinama.²⁸

Bezvodni amonijak je toksičan, opasan i zahtijeva debele spremnike pod tlakom i cjevovode zbog visokog tlaka pare. Vodena otopina amonijaka, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, manje je opasna i lakša je za rukovanje. Tipični industrijski amonijak, koji sadrži oko 27% amonijaka i 73% vode po težini, ima približno atmosferski tlak pare na normalnim temperaturama i može se sigurno transportirati autocestama u Sjedinjenim Američkim državama i drugim zemljama. Urea je najsigurnija za skladištenje, ali zahtijeva pretvaranje u amonijak toplinskom razgradnjom. Na kraju procesa, pročišćeni ispušni plinovi se šalju u kotao ili kondenzator ili drugu opremu, ili se ispuštaju u atmosferu.²⁹

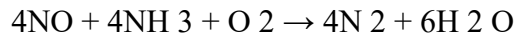
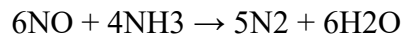
Brojne kemijske reakcije odvijaju se u SCR sustavu amonijaka, kao što je izraženo dolje navedenim jednadžbama. Svi ovi procesi predstavljaju poželjne reakcije koje reduciraju dušikove diokside u elementarni dušik. 2 jednadžba predstavlja dominantni mehanizam reakcije. Reakcije dane jednadžbama (3) do (5) uključuju dušikov dioksid kao reaktant. Put reakcije opisan jednadžbom (5) je vrlo brz. Ova reakcija je odgovorna za poticanje niskotemperaturne SCR pomoću dušikovitih dioksida. Normalno, koncentracije dušikovitih dioksida u većini dimnih plinova, uključujući ispušne plinove

²⁷ Ibidem

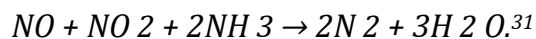
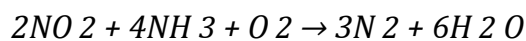
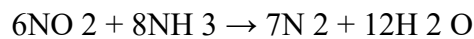
²⁸ Kuternowski, Filip; Staszak, M., "Modeliranje razgradnje uree u selektivnoj katalitičkoj redukciji (SCR) za sustave naknadne obrade ispušnih plinova dizela metodom konačnog volumena". Katalizatori, vol. 10, br.7., 2022., str.749.

²⁹ Ibidem

dizela, su niske. U dizelskim SCR sustavima, razine dušikovih dioksida često se namjerno povećavaju kako bi se poboljšala pretvorba dušikovih dioksida na niskim temperaturama.³⁰



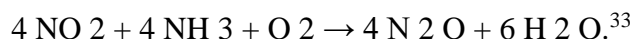
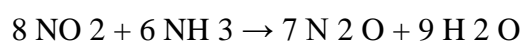
“standardna” SCR reakcija



“brza” SCR reakcija

Gornje reakcije su inhibirane vodom. Vlaga je uvijek prisutna u ispušnim plinovima dizela i drugim dimnim plinovima. Da bi se dobili valjani rezultati, vodena para bi uvijek trebala biti prisutna u laboratorijskim ispitivanjima plina SCR procesa i u modeliranju procesa.³²

Ako se sadržaj NO₂ poveća da premaši koncentraciju NO u plinu za punjenje, također su mogući putevi stvaranja N₂



Neželjeni procesi koji se odvijaju u SCR sustavima uključuju kompetitivne, neselektivne reakcije s kisikom, kojeg sustav ima u izobilju. Ove reakcije mogu ili proizvesti sekundarne emisije ili, u najboljem slučaju, neproduktivno potrošiti amonijak. Djelomična oksidacija amonijaka, opisanim jednadžbama može proizvesti

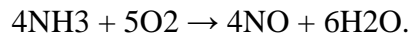
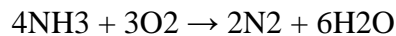
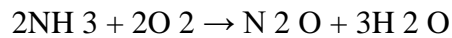
³⁰ Ibidem

³¹ Kuternowski, Filip; Staszak, M. op.cit., str. 750.

³² Willi, R., B. Roduit, R. Koeppel, A. Wokaun, A. Baiker, Selektivna redukcija NO pomoću NH₃ preko komercijalnog katalizatora na bazi vanadije: Parametarska osjetljivost i kinetičko modeliranje", Chem. inž. Sci., 51 (11), 2022., str. 2897.

³³ Ibidem

dušikov oksid (N₂O) odnosno elementarni dušik. Potpuna oksidacija amonijaka, izražena jednadžbom stvara dušikov oksid (NO)



Amonijak također može reagirati s NO₂ stvarajući eksplozivni amonijev nitrat (NH₄NO₃), što je prikazano u $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_2$. Ova se reakcija, zbog svog negativnog temperaturnog koeficijenta, odvija na niskim temperaturama, ispod oko 100-200°C. Amonijev nitrat može se taložiti u krutom ili tekućem obliku u porama katalizatora, što dovodi do njegove privremene deaktivacije.³⁴

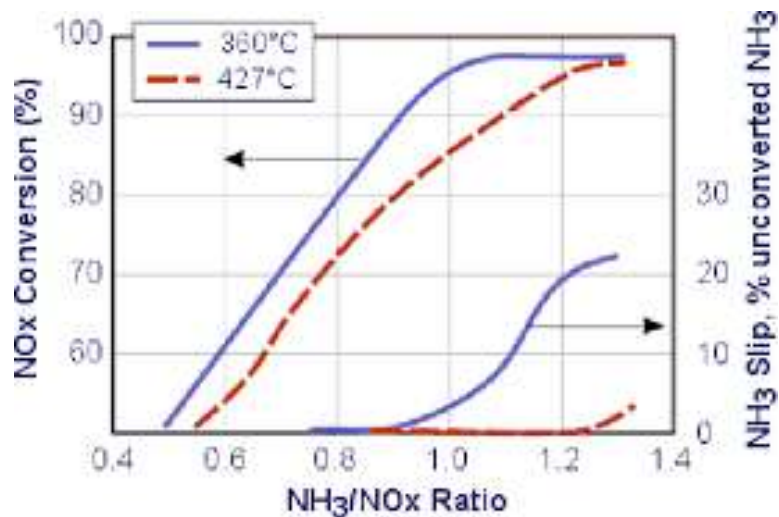
Stvaranje amonijevog nitrata može se izbjeći pazeći da temperatura nikada ne padne ispod 200°C. Tendencija stvaranja NH₄NO₃ također se može minimizirati dovođenjem u struju plina manje od točne količine NH₃ potrebne za stehiometrijsku reakciju s NO_x (molni omjer 1 prema 1). Kada dimni plin sadrži sumpor, kao što je slučaj s ispušnim plinovima dizela, SO₂ se može oksidirati u SO₃ sa sljedećim stvaranjem H₂SO₄ nakon reakcije s H₂O. Ove reakcije su iste kao one koje se odvijaju u dizelu katalizator oksidacije. U drugoj reakciji, NH₃ se spaja sa SO₃ i formira (NH₄)₂SO₄ i NH₄HSO₄. Jednadžbe $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ i $2\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ koje talože i prljaju katalizator, kao i cjevovode i opremu. Na niskim temperaturama ispušnih plinova, općenito ispod 250°C, onečišćenje amonijevim sulfatom može dovesti do deaktivacije SCR katalizatora.³⁵

SCR proces zahtijeva preciznu kontrolu brzine ubrizgavanja amonijaka. Nedovoljna brzina ubrizgavanja rezultira neprihvatljivo niskom konverzijom dušikov dioksida. Previsoka brzina ubrizgavanja rezultira neželjenim ispuštanjem amonijaka u atmosferu. Ove emisije amonijaka iz SCR sustava, poznate kao proklizavanje amonijaka povećavaju se s povećanjem omjera NH₃/NO_x. Prema dominantnoj reakciji SCR, stehiometrijski omjer NH₃/NO_x u SCR sustavu je oko 1. Omjeri veći od 1 značajno povećavaju klizanje amonijaka. Slika 3. prikazuje primjer

³⁴ Koebel, M., G. Madia, M. Elsener, "Selektivna katalitička redukcija NO i NO₂ pri niskim temperaturama", Catalysis Today, 73 (3/4), 2022., str. 239.

³⁵ Ibidem

odnosa između NH_3/NO_x omjer, NO_x konverzija, temperatura i klizanje amonijaka. Klizanje amonijaka smanjuje se s porastom temperature, dok se pretvorba NO_x preko SCR katalizatora može ili povećati ili smanjiti s temperaturom, ovisno o određenom temperaturnom rasponu i sustavu katalizatora.³⁶



Slika 3 . Pretvorba NO_x i klizanje amonijaka za različite omjere NH_3/NO_x

Izvor: Heck, R.- R.J Farrauto, Katalitička kontrola onečišćenja zraka: komercijalna tehnologija, Van Nostrand Reinhold, New York, 2015., str. 20.

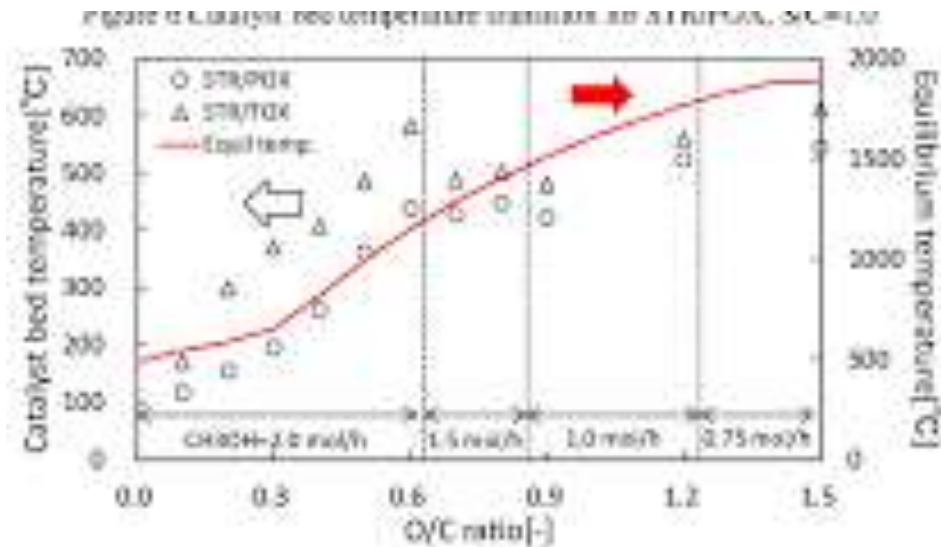
Alfa omjeri između 0,9 i 1 mogu se koristiti za minimiziranje proklizavanja amonijaka, a istovremeno osiguravaju zadovoljavajuće pretvorbe NO_x . Međutim, u primjenama s vrlo zahtjevnim ciljevima performansi dušikovih dioksida SCR sustav mora raditi s alfa omjerima ≥ 1 . U takvim slučajevima, klizanje amonijaka može se kontrolirati pomoću zaštitnog katalizatora (katalizatora oksidacije amonijaka) postavljenog nizvodno od SCR katalizatora.³⁷

U stacionarnim primjenama obično se navodi maksimalno dopušteno klizanje NH_3 , s tipičnom specifikacijom od 5-10 vppm NH_3 . Ograničenje od 10 ppm NH_3 također je primjenjivo u nekim mobilnim SCR aplikacijama. Ove koncentracije amonijaka općenito se ne mogu detektirati ljudskim nosom. SCR reakcije i konverzija

³⁶ Heck, R., Farrauto, R.J., Katalitička kontrola onečišćenja zraka: komercijalna tehnologija, Van Nostrand Reinhold, New York, 2015., str. 20.

³⁷ Ibidem

dušikovog dioksida također su pod utjecajem skladištenja amonijaka u premazu katalizatora. SCR katalizatori mogu pohraniti značajne količine NH_3 na slici 4. posebno na nižim temperaturama. Ovaj pohranjeni amonijak još je jedan izvor reduktora, uz amonijak u plinovitoj fazi, koji je osobito važan u prijelaznom radu motora.³⁸



Slika 4. Skladištenje amonijaka na Cu-zeolit katalizatoru

Izvor: Heck, R.- R.J Farrauto, Katalitička kontrola onečišćenja zraka: komercijalna tehnologija, Van Nostrand Reinhold, New York, 2015., str. 20.

3.2. POJAMI I ZNAČAJKE

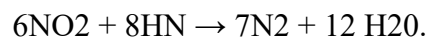
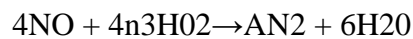
Selektivna katalitička redukcija napredni je sustav tehnologije aktivne kontrole emisija koji smanjuje emisije dušikovih oksida iz ispušne cijevi na gotovo nultu razinu u vozilima i opremi novije generacije. SCR sustav uključuje nekoliko komponenti upakiranih zajedno s drugim dijelovima sustava za kontrolu emisija. Svaki proizvođač ima vlastite varijacije tipa i redoslijeda različitih komponenti u sustavu.³⁹

³⁸ Ibidem

³⁹ Ibidem

Naziva se selektivnim jer smanjuje razine dušikovih oksida koristeći amonijak kao reducent unutar sustava katalizatora. Njegov dizajn je takav da dopušta odvijanje reakcija redukcije dušikovog oksida u oksidirajućoj atmosferi. Selektivna katalitička redukcija podrazumijeva znači pretvaranje dušikovih oksida uz pomoć katalizatora u dvoatomski dušik i vode. Reducent, obično bezvodni amonijak, vodeni amonijak i urea otopina, dodaje se u struju dimnih ili ispušnih plinova i reagira na katalizatoru. Kako se reakcija približava završetku, dušik i ugljikov dioksid u slučaju uporabe uree, nastaju.⁴⁰

Dušični dioksid se pretvara u bezopasna jedinjenja dušik i vodenu paru preko sljedećih formula



NO i NO₂ reagiraju da bi formirali dušikove okside. NH₃ je amonijak. Kisik je neophodan za ove reakcije i njega dovoljno ima u ispušnim plinovima. Temperatura na kojoj se događa smanjenje je vrlo važna. Pretjerano velike temperature ispušnih plinova uzrokuju sagorijevanje amonijaka prije nego on uspije da reagira s dušikom ili dušikovim oksidom. Niske temperature ispušnih plinova vode do parcijalne reakcije i formiranja amonijak sulfata, što šteti katalizatoru.⁴¹

Količina amonijaka koja se koristi u sustavu ovisi o količini dušikovih oksida proizvedenih u motoru, što dalje zavisi od opterećenja. Procesni kompjuter kontrolira čitav sistem i momentalno reagira na promjene, npr. više snage motora znači ubrizgavanje većih količina amonijaka. Količina dušikovih dioksida koju je moguće izvući iz ispušnih plinova vrlo mala količina amonijaka se ne koristi i teče zajedno sa ispušnim plinovima u sustavu. Ona može proći kroz kotao za ispušne plinove.⁴²

Kada se ubrizgava previše amonijaka, neiskorišteni amonijak može reagirati sa sumpor-trioksidom iz ispušnih plinova i posljedično kontaminirati grijane površine kotla otpadne topline sa amonijakom sulfata. Na slici 5. prikazuje se SCR sustav.⁴³

⁴⁰ Ibidem

⁴¹ Luttenberger, A., Rukavina, B., Izazovi u regulaciji onečišćenja zraka s brodova, Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet Rijeka, Rijeka, 2018., str. 40.

⁴² Ibidem

⁴³ Ibidem



Slika 5. SCR sustav

Izvor: Luttenberger, A., Rukavina, B., Izazovi u regulaciji onečišćenja zraka s brodova, Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet Rijeka, Rijeka, 2018., str. 40.

Amonijak može biti u obliku tečnosti, bez vode pod tlakom, miješan sa vodom pod atmosferskim tlakom i uree kao suhi proizvod, rastvoren u vodi prije upotrebe. U ovom sustavu moguće je spustiti vrijednosti dušičnih dioksida za 80% ili 90% u motorima koji su pogonjeni prirodnim plinom.⁴⁴

SCR sustavi su aktivni sustavi. U usporedbi s pasivnim katalizatorima na benzinskim vozilima, SCR sustavi zahtijevaju povremeno nadopunjavanje tekućine za ispušne plinove kako bi se osigurala performanse sustava emisija. Potreba za dolijevanjem DEF-a izravno je povezana s potrošnjom goriva vozila. Nenadopunjavanje DEF spremnika može rezultirati imobilizacijom vozila ili stroja i potrebom za servisiranjem.⁴⁵

⁴⁴ luttenberger, A., Rukavina, B., op.cit., str. 41.

⁴⁵ Ibidem



Slika 6. SCR sustav -sustav selektivne katalitičke redukcije

Izvor: Luttenberger, A., Rukavina, B., Izazovi u regulaciji onečišćenja zraka s brodova, Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet Rijeka, Rijeka, 2018., str. 40.

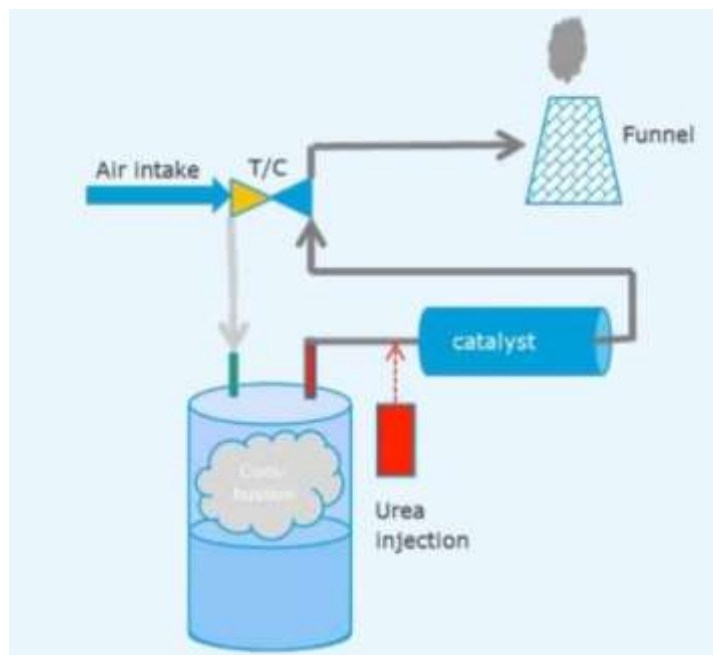
3.3. KLASIFIKAC IJA SCR SUSTAVA

Prema rasporedu SCR sustava, brodski SCR sustav može se podijeliti na visokotlačni SCR sustav smješten ispred turbopunjača i niskotlačni SCR sustav smješten iza turbopunjača.⁴⁶

Visokotlačni SCR sustav se uglavnom ugrađuje prije dizelskog turbopunjača kako bi se u potpunosti povećala reakcijska temperatura SCR. Ovaj SCR sustav ima kompaktan izgled i visoku stopu iskorištenja energije ispušnih plinova, ali ima veliki utjecaj na radne performanse dizelskih motora i turbopunjača. Uglavnom se koristi u dvotaktnim dizelskim motorima niske brzine koji koriste teško ulje s visokim sadržajem sumpora. U visokotlačnom SCR-u, reaktor se nalazi ispred turbopunjača. Dovoljan

⁴⁶ Börnhorst, M.; Deutschmann, O. Napredak i izazovi isporuke amonijaka raspršivačima urea-voda u SCR sustavima. Prog. Energ. Sagorijevanje, br. 87., 2021., str. 10.

ispuh temperature plina treba održavati između 300 i 400 stupnjeva Celzijusa, što bi moglo biti izazovno kada motor radi pri malim opterećenjima i manevrira. Stoga je za dvotaktne motore najvjerojatnije mjesto SCR jedinice prije turbopunjača kako bi se proširio aktivni raspon rada SCR. To ima malo ili nimalo utjecaja na proces izgaranja motora. Moguće je pokrenuti visokotlačne SCR-ove na teško loživo ulje. Na slici 7. prikazan je visokotlačni SCR sustav.⁴⁷



Slika 7. Visokotlačni SCR sustav

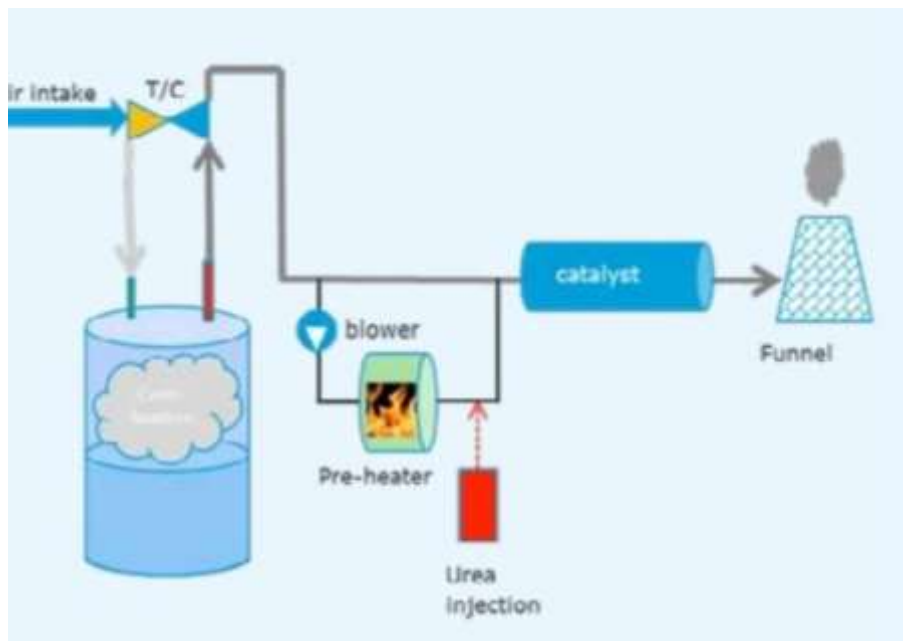
Izvor Börnhorst, M.; Deutschmann, O. Napredak i izazovi isporuke amonijaka raspršivačima urea-voda u SCR sustavima. Prog. Energ. Sagorijevanje, br. 87., 2021., str. 10.

U usporedbi s visokotlačnim SCR sustavom niskotlačni SCR sustav smješten iza turbopunjača ima visoku prilagodljivost i ima manji utjecaj na dizelske motore i turbopunjače. Na široko se koristi u dizelskim motorima srednje i velike brzine. Za dvotaktne motore niske brzine, učinkovitost denitracije niskotlačni SCR sustava je ograničena zbog niske temperature ispušnih plinova. Općenito, u ispušni sustav

⁴⁷ Ibidem

sporohodnih dizelskih motora, odnosno nakon turbopunjača, a prije SCR reaktora, ugrađuje se uređaj za grijanje ispušnih plinova koji povećava temperaturu ispušnih plinova dizelskog motora. Trenutno postoje dvije najčešće korištene metode grijanja: električno grijanje i ubrizgavanje goriva u ispušnu cijev za ponovno paljenje. Oba načina grijanja imaju svoje prednosti, ali njihov ekvivalentni porast potrošnje goriva treba kontrolirati unutar $2,0 \text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$.⁴⁸

U niskotlačnim SCR-ima, reaktor se nalazi nakon turbine. Prethodno zagrijavanje struje ispušnog plina može biti potrebno kako bi se postigla dovoljna temperatura na ulazu u reaktor za katalitičku reakciju. Za predgrijavanje može biti potrebna određena količina energije što je prikazano na slici 8.⁴⁹



Slika 8. Niskotlačni SCR sustav

Izvor Börnhorst, M.; Deutschmann, O. Napredak i izazovi isporuke amonijaka raspršivačima urea-voda u SCR sustavima. Prog. Energ. Sagorijevanje, br. 87., 2021., str. 11.

3.4. KOMPONENTE SCR SUSTAVA

⁴⁸ Han, B.; Shen, Y.; Zhu, S.; Liu, Y.; Shen, S. Promotivni učinak fosforilacije na $\text{CeSn}_{0.8}\text{W}_{0.6}\text{Ox}/\text{TiAl}_{10.2}\text{Si}_{0.1}\text{Oy}$ za NH_3 -SCR NO iz ispušnih plinova brodskog dizela. J. Rijetke Zemlje, br.34 2020., str. 1010

⁴⁹ Ibidem

Najvažnije komponente SCR sustava su:

- Jedinica za doziranje,
- Isparivač/ Jedinica za miješanje,
- Komora reaktora SCR,
- Jedinica za puhanje čađe,
- SCR upravljačka senzorska jedinica,
- Ventilacijski sustav.⁵⁰

Jedinica za doziranje sastoji se od kompaktnog vanjskog sustava za doziranje koji ima spremnik otopine uree i vode. Veličina spremnika ovisi o tome koliko često brod ulazi u područja NOx Tier III i koliko se često SCR koristi. Kapaciteti spremnika uree kreću se od 4 do 10 kubnih metara/MW za veće motore. Područje za upotrebu u moru obično se otapa u vodi koja ima koncentraciju od 32%-40%. Urea je netoksična otopina bez mirisa koja se smatra sigurnom za transport i skladištenje na sobnoj temperaturi i tlaku. Međutim, potreban je poseban oprez pri zimskim temperaturama kako bi se izbjegla kristalizacija. Sustav za rukovanje doziranjem daje redukcijsko sredstvo (otopina uree) na temelju signala zahtjeva za doziranje koji daje SCR i sustav upravljanja i nadzora motora.⁵¹

Jedinica za miješanje je u liniji s ispušnim razvodnikom motora, a njene cijevi su dizajnirane i konstruirane nakon složenih proračuna protoka i intenzivnog testiranja, kako bi se osigurala dobra mješavina otopine uree i vrućih ispušnih plinova. Jedinica za miješanje obično je duga 2 do 6 metara i promjera 500 mm, no veličina može varirati ovisno o veličini motora. Urea iz sustava za doziranje se mjeri i ubrizgava u isparivač ili jedinicu za miješanje. Ubrizgani redukcijski agens (urea) će ispariti i pomiješati se s nadolazećim ispušnim plinom.⁵²

Ovdje se odvija pretvorba NOx u ispušnom plinu u dušik i vodu u prisutnosti katalizatora. SCR reaktor sadrži kazete od materijala supstrata katalizatora. Elementi supstrata rade na ograničenim temperaturama, ako je temperatura ispušnih plinova previsoka, elementi se uništavaju. Ako je temperatura preniska, SCR učinkovitost se

⁵⁰ Tan, L.; Feng, P.; Yang, S.; Guo, Y.; Liu, S.; Li, Z. CFD studije o učincima SCR mješalica na performanse pretvorbe uree i miješanje redukcijskog sredstva. Chem. inž. Postupak. br. , 123, 2018., str. 82

⁵¹ Ibidem

⁵² Ibidem

smanjuje. Element katalizatora sadrži vanadij pentoksid (V_2O_5) koji pomaže reakcijski proces pretvaranja uree i ispušnih plinova u dušik i vodenu paru. Volumen SCR reaktora je obično 1,5-3 kubnih metara/MW instalirane snage.⁵³

Kako bi se spriječilo onečišćenje elemenata reaktora, ugrađen je sustav za ispuhivanje čađe. Otpuhavanje čađe vrši se komprimiranim zrakom od 7 bara.⁵⁴ NO_x senzori mjere koncentraciju NO_x prije SCR reaktora i turbopunjača. Komora reaktora također sadrži izlazne senzore NO_x i senzore izlazne temperature.⁵⁵

Ventilacijski sustav odzračuje SCR reaktor kada je SCR zaobiđen (tj. kada motor radi u Tier-II načinu rada) kako bi se izbjeglo nakupljanje ispušnih plinova i stvaranje čađe u reaktoru. Reaktor se odzračuje svježim zrakom tijekom rada razine II.

Ventil za brtvljenje reaktora koristi se za brtvljenje reaktora tijekom ventilacije kada se SCR ne koristi. Prigušni ventil reaktora nalazi se na izlazu iz reaktora. Prekostrujni ventil reaktora koristi se za premošćivanje reaktora za NO_x Tier II rad ili kvar SCR-a. Prekostrujni ventil cilindra može se koristiti dok motor radi pod djelomičnim opterećenjem za premošćivanje pročišćivača prema turbopunjaču kako bi se povećala temperatura ispušnih plinova.⁵⁶

3.5 SCR KATALIZATORI

Svi današnji dvotaktni motori koji su pogonjeni prirodnim plinom opremljeni su katalizatorom. Njihova masovna ugradnja započela je u SAD-u, gdje su od 1980. godine sva transportna vozila moraju imati ugrađen katalizator. SCR katalizatori su prvi stupanj katalitičkog pretvarača. SCR katalizator sastoji se od nosača i aktivnog katalitičkog sloja koji sadrži plemenite metale kao što su platina, rodij, paladij i dr. Redovito je smješten u prvom ispušnom loncu do motora. Zahvaljujući materijalu od kojeg je napravljen, u njemu se odvija kemijska pretvorba štetnih ispušnih plinova u neškodljive plinove.

Tako se CO pretvara u neotrovan CO₂, HC u H₂O i CO₂, a NO_x se razlažu na O₂ i N₂. Katalizator ne pročišćava ove plinove u potpunosti, ali transformira se oko 90%

⁵³ Tan, L.; Feng, P.; Yang, S.; Guo, Y.; Liu, S.; Li, Z., op.cit., str. 83.

⁵⁴ Ibidem

⁵⁵ Ibidem

⁵⁶ Ibidem

štetnih sastojaka. Pri tome se ne troši, kao s obzirom na to da plinove pretvara i nema nikakvog filtrata godišnje ne dolazi pa ga ne treba često zamijenjivati.⁵⁷

SCR katalizatori izrađeni su od raznih poroznih keramičkih materijala koji se koriste kao nosač, kao što je titanijev oksid, a aktivne katalitičke komponente obično su ili oksidi osnovnih metala (kao što su vanadij, molibden i volfram), zeoliti ili različiti plemeniti metali. Također je razvijen još jedan katalizator na bazi aktivnog ugljena koji je primjenjiv za uklanjanje dušikovih dioksida na niskim temperaturama. Svaka komponenta katalizatora ima prednosti i nedostatke.⁵⁸

Postoji nekoliko vrsta SCR katalizatora:

- Bazni metalni katalizatori, kao što su vanadij i volfram, nemaju visoku toplinsku izdržljivost, ali su jeftiniji i rade vrlo dobro na temperaturnim rasponima koji se najčešće primjenjuju u industrijskim i komunalnim aplikacijama kotlova. Toplinska izdržljivost posebno je važna za automobilske SCR aplikacije koje uključuju upotrebu filtra čestica dizela s prisilnom regeneracijom. Također imaju visok katalizacijski potencijal za oksidaciju SO₂ u SO₃, koji može biti izuzetno štetan zbog svojih kiselih svojstava,
- Zeolit katalizatori imaju potencijal za rad na znatno višim temperaturama od baznih metala katalizatora; mogu izdržati produljeni rad na temperaturama od 900 K (627 °C) i prijelaznim uvjetima do 1120 K (847 °C). Zeoliti također imaju manji potencijal za SO₂ oksidaciju i time smanjiti povezane rizike od korozije,
- Zeolit urea SCR - ovi zamijenjeni željezom i bakrom razvijeni su s približno jednakim učinkom kao i vanadij-urea SCR-ovi ako je udio NO₂ iznosi 20% do 50% ukupnog NO_x. [6] Dvije najčešće geometrije katalizatora koje se danas koriste su saćasti katalizatori i pločasti katalizatori. Saćasti oblik obično se sastoji od ekstrudirane keramike koja je homogeno nanosena kroz nosač ili presvučena na podlogu. Poput raznih vrsta katalizatora, njihova konfiguracija također ima prednosti i

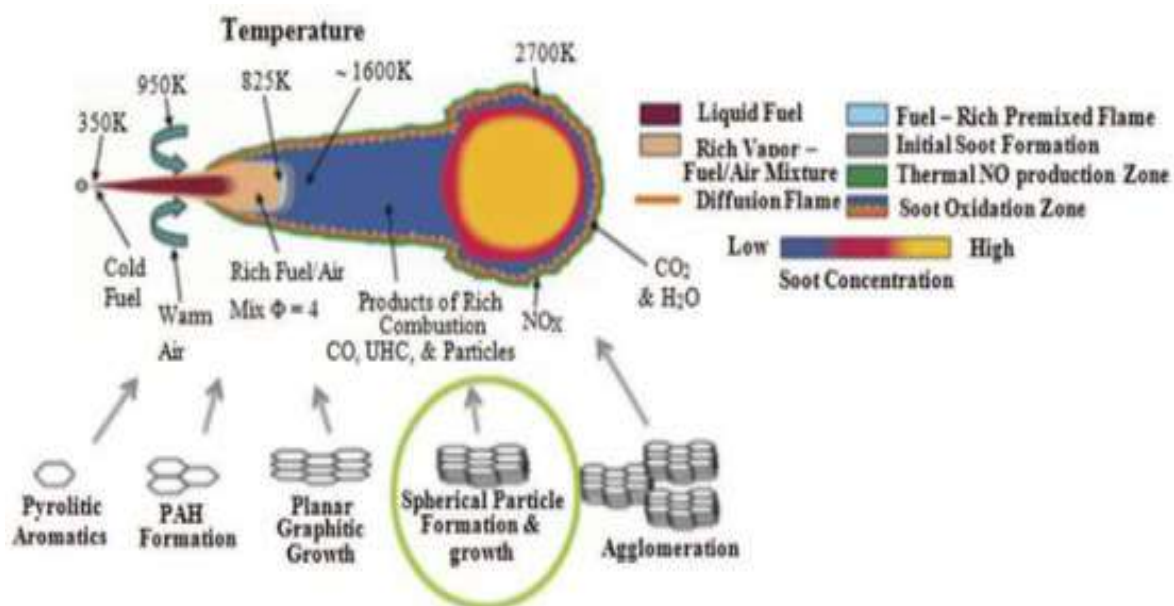
⁵⁷ Ružinski N., Dobrović S. (2005./2006.), Podloge za slušanje predavanja – ko legij 'Ekološka zaštita' Sveučilište u Zagreb - Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb., 2020., str. 37

⁵⁸ Ibidem

nedostatke. Pločasti katalizatori imaju niže padove tlaka i manje su osjetljivi na začepljenje i onečišćenje od sačastih tipova, ali su puno veći i skuplji. Konfiguracije saća su manje od tipova ploča, ali imaju veće padove tlaka i puno se lakše začepljuju. Treća vrsta je valovita, koji obuhvaća samo oko 10% tržišta u primjenama u elektranama.⁵⁹

3.6. UTJECAJ ISPUŠNOG PRIRODNOG PLINA NA SCR KATALIZU

Brzi razvoj društva ne samo da je poboljšao životni standard ljudi, već je i povećao njihovu svijest o zaštiti okoliša. Ogromno morsko područje i unutrašnje rijeke, što bi moglo donijeti velike gospodarske koristi; međutim, brodske emisije neprestano štete zračnom okolišu obalnih gradova. Zagađivači koji se ispuštaju s brodova uglavnom uključuju krute čestice od 10 do 100 milimetara u promjeru i plinovite zagađivače, kao što su NO_x, HC, CO i SO₂. Konceptualni model procesa izgaranja za dizelske motore i proces nastajanja NO_x prikazan je na slici 9.⁶⁰



⁵⁹ Steam: njegovo stvaranje i upotreba. Babcock & Wilcox.

⁶⁰ Vignesh, R.; Ashok, B. Kritički interpretativni pregled trenutnih izgleda i perspektiva sustava selektivne katalitičke redukcije za De-NO_x strategiju u motoru s kompresijskim paljenjem. Fuel 2020., str. 276,

Slika 9. Proces izgaranja za diesel motor i proces stvaranja čađe i NO_x

Vignesh, R.; Ashok, B. Kritički interpretativni pregled trenutnih izgleda i perspektiva sustava selektivne katalitičke redukcije za De-NO_x strategiju u motoru s kompresijskim paljenjem. Fuel 2020 ., str. 276

U isto vrijeme, ispušten je niz zagađivača, kao što je istjecanje ulja iz brodova. Međunarodna pomorska organizacija donijela je stroge propise o emisiji brodskih dizelskih motora. Kako bi se smanjila štetnost emisija motora na ljudsko tijelo, Sjedinjene Države, Švedska, Japan, Rusija i druge zemlje uspostavile su odgovarajuće institucije i sustave nadležnosti. Prema statističkim podacima godišnja emisija CO₂ s oceanskih brodova može doseći 40 milijuna tona, a emisije NO_x također čine jednu trećinu ukupnih svjetskih emisija.

NO_x brodskih motora uglavnom se sastoji od tri vrste: brzi NO_x, toplinski NO_x i NO_x goriva. Termodinamički NO_x nastaje u uvjetima visoke temperature i bogatog kisika. Kada je temperatura cilindra visoka, N₂ i O₂ reagiraju stvarajući NO_x. Brodski motor ima karakteristike velikog opterećenja, visoke temperature i visoke koncentracije kisika, što dovodi do toga da je toplinski NO_x glavni način stvaranja NO_x u ispušnim plinovima brodskih motora. NO_x prouzročit će veliku štetu dišnom, srčanom i bubrežnom sustavu čovjeka. Osim toga, velika količina emisije NO_x uzrokovat će fotokemijski smog.⁶¹

Zbog dugog vijeka trajanja brodova, ozbiljnog starenja sustava naknadne obrade i drugih problema, emisija zagađivača iz motora nastavlja rasti. Stoga je pitanje kako smanjiti brodske emisije postalo hitan problem koji treba riješiti u svijetu. Posljednjih godina sve više pažnje posvećivala emisiji NO_x te su formulirali niz propisa o emisiji. SCR tehnologija smatra najučinkovitijom metodom za uklanjanje NO_x iz ispušnih prirodnih plinova brodskih motora i reakcija SCR katalizatora.⁶²

Budući da su ispušne komponente brodskih motora složene, uključujući SO₂, HC, PM i tako dalje, te će komponente dovesti do blokade SCR katalizatora ili deaktivacije trovanja. Štoviše, visoka temperatura ispušnih plinova i brzina protoka ispušnih plinova imaju određeni učinak na katalizator.

Stoga, kako bi se smanjila emisija NO_x s brodova, potrebno je ne samo poboljšati radnu stabilnost i antitoksičnost SCR sustava, već i smanjiti stvaranje SO₂, PM, HC i druge tvari u ispušnim plinovima; međutim, zbog brze potrošnje fosilnih goriva, brodski

⁶¹ Johnson, TV Pregled dizelskih emisija i kontrole. Int. J. Engine Res. Br. 10 ., 2019., str. 275

⁶² Chen, H.; On, J.; Zhong, X. Izgaranje i emisija motora na prirodni plin: pregled. J. Energy Inst. Br.92 ,2019., 1123

motori imaju tendenciju da koriste prirodni plin kao alternativno gorivo za poboljšanje ekonomičnosti, što bi dovelo do složenijih sastava u ispušnim plinovima brodskih motora. Brodski motori imaju snažnu primjenjivost na prirodni plin i mogu se koristiti izravno uz male izmjene (tlak ubrizgavanja goriva, vrijeme ubrizgavanja i usisni cjevovod itd.) kada se prirodni plin pomiješa sa dizelskim gorivom⁶³

Stoga je proučavanje zakona utjecaja alternativnih vrsta goriva na emisije brodskih motora korisno za smanjenje štetnog učinka brodskih ispušnih plinova na SCR katalizator, kako bi se smanjile emisije NOx iz brodskih motora.⁶⁴

Prirodni plin je vrsta dizelskog alternativnog goriva s bogatim rezervama i niskom cijenom. Korištenje prirodnog plina kao alternativnog goriva za dizelske motore može smanjiti emisiju NOx. Budući da ne sadrži elemente sumpora, korištenje prirodnog plina kao goriva također može smanjiti emisije SOx. Sumpor također može pospješiti stvaranje čestica, tako da korištenje goriva prirodnog plina također može smanjiti emisiju čestica motora.⁶⁵

Glavna komponenta prirodnog plina je metan, a zbog klime, zemljopisnog položaja i drugih čimbenika prirodni plin sadrži i ugljikov dioksid, helij i druge komponente. Jedna od prednosti prirodnog plina kao alternativnog goriva za dizel je to što je prirodni plin u izobilju i široko rasprostranjen. Za razliku od alternativnih goriva, kao što su biodizel i metanol, prirodni plin je široko rasprostranjen, dok se goriva koncentrirana u nekim regijama mogu koristiti samo lokalno.

Tijekom posljednja dva desetljeća, rezerve prirodnog plina koje se mogu iskoristiti povećale su se za oko 50%; do 2021. godine bilo je oko 186 trilijuna kubičnih metara. Trenutačno se prirodni plin uglavnom koristi za grijanje, proizvodnju električne energije itd., a također igra određenu ulogu u pripremi kemijskih sirovina i koristi se kao gorivo. Osim toga, kao učinkovita i čista energija, prirodni plin također može zamijeniti teško loživu ulje koje sadrži sumpor. Budući da prirodni plin ne sadrži elemente sumpora, korištenje prirodnog plina kao goriva može smanjiti emisiju sumpornih oksida. Prisutnost sumpora će pospješiti stvaranje PM, tako da prirodni plin kao gorivo može smanjiti emisiju PM motora.

⁶³ Ibidem

⁶⁴ Ibidem

⁶⁵ Chen, H.; On, J.; Zhong, X., op.cit., str. 1124.

Osim toga, prirodni plin se uglavnom sastoji od jednostavnih ugljikovodika, što će također dovesti do manje emisije PM. Utvrđeno je da u usporedbi s dizelskim motorima većina motora na prirodni plin proizvodi niže emisije NO_x. Glavni razlog je taj što motori na prirodni plin koriste siromašno izgaranje i temperatura cilindra je tada niska, kako bi se spriječilo stvaranje toplinskog NO_x. Trenutno, goriva koja sadrže prirodni plin koja se koriste u praktičnoj primjeni uglavnom uključuju čisti prirodni plin, mješavinu prirodnog plina i benzina i mješavinu prirodnog plina dizela.⁶⁶

Trenutno se prirodni plin primjenjuje u transportu. Za upotrebu je potrebno oko 5 milijuna vozila na prirodni plin. Utvrđeno je da kada je otvorenost ventila 80% i brzina vrtnje 1500–5500 okretaja u minuti u usporedbi s benzinskim gorivom, dodatak stlačenog prirodnog plina značajno smanjuje emisije HC i CO₂, ali se emisija NO_x povećava za oko 40,84%.

U usporedbi s benzinom, u emisijama motora s dva goriva, CO smanjen za 80%, CO₂ smanjen za 20%, HC smanjen za 50% i NO_x emisija je povećana za 33%. Budući da je temperatura paljenja prirodnog plina visoka i teško ga je zapaliti kompresijom, ljudi kombiniraju sustav dvostrukog goriva dodavanjem cilindra prirodnog plina, ali dva sustava za opskrbu gorivom ne mogu se koristiti u isto vrijeme.

Osim toga, dvostruki sustav goriva na prirodni plin i benzin ima još jedan nedostatak. Oktanski broj prirodnog plina veći je od oktanskog broja benzina, ali kada je motor napunjen prirodnim plinom, vozilo ne može poboljšati toplinsku učinkovitost povećanjem omjera kompresije i ne može zadovoljiti zahtjeve otpornosti benzina na eksploziju što je veći oktanski broj količine benzina, to je bolja otpornost na eksploziju, a tada motor može koristiti veći omjer kompresije). Kako bi zadovoljili te potrebe, ljudi su dizajnirali vozila na čisti prirodni plin.⁶⁷

Mješavine dizela i prirodnog plina obično se koriste u teškim vozilima ili brodovima. U usporedbi s dizelskim motorima, motori na dva goriva emitiraju manje NO_x. Dizelski motor s dvostrukim gorivom na prirodni plin ima dva oblika izgaranja: jedan pali zapaljeni dizelski sprej bez prethodnog miješanja, a drugi pali prirodni plin koji je prethodno pomiješan. Kada se usvoji prva metoda, stvorit će se velika količina toplinskog NO_x i brzog NO_x.

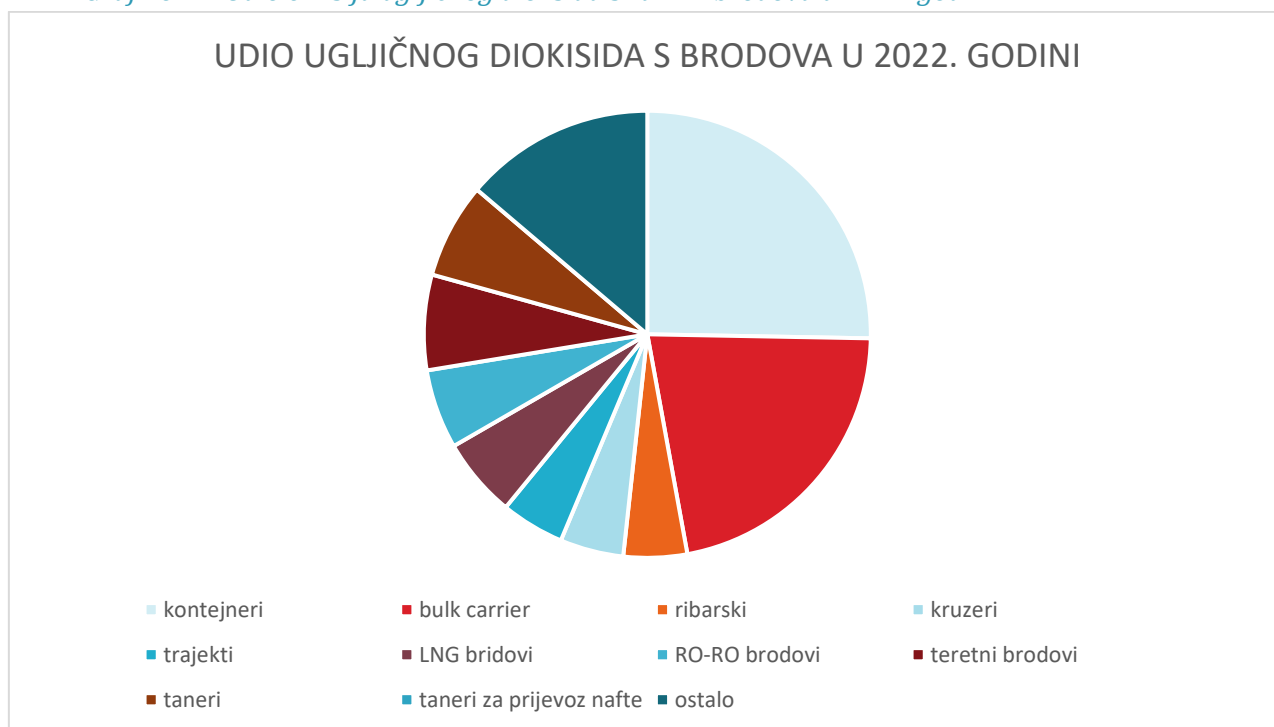
⁶⁶ Liu, B.; Huang, Z.; Zeng, K.; Chen, H.; Wang, X.; Miao, H.; Jiang, D. Eksperimentalna studija o emisijama motora sa paljenjem pomoću svjećice koji koristi mješavine prirodnog plina i vodika. *Energy Fuels* 2019., str. , 273

⁶⁷ Ibidem

Kada se usvoji potonja metoda, samo malo NO_x se stvara pod djelomičnim opterećenjem ili niskim opterećenjem, dok je pod velikim opterećenjem izlaz no uvelike povećan zbog povećanja temperature izgaranja. Unatoč tome, količina goriva koja se koristi za paljenje je vrlo mala, tako da će korištenje hibridnog dizelskog goriva na prirodni plin i dalje emitirati manje NO_x nego dizelski motor; međutim, zbog efekta proreza, mješavina prirodnog plina i zraka lako proizvodi više HC emisija.⁶⁸

Iako je prirodni plin potencijalno alternativno gorivo, on je staklenički plin, a njegov potencijal globalnog zatopljenja je oko 30 do 85 puta veći od ugljičnog dioksida. Osim toga, ugljični dioksid koji ispuštaju brodovi čini oko 2,5-3,5% svjetske flote. U grafikonu 1. Udio emisija ugljičnog dioksida s raznih brodova u 2022. godini.⁶⁹

Grafikon 1. Udio emisija ugljičnog dioksida s raznih brodova u 2022. godini



Izvor: Liu, B.; Huang, Z.; Zeng, K.; Chen, H.; Wang, X.; Miao, H.; Jiang, D. Eksperimentalna studija o emisijama motora sa paljenjem pomoću svječice koji koristi mješavine prirodnog plina i vodika. Energy Fuels 2019., str., 273

⁶⁸ Ibidem

⁶⁹ Ibidem

Kako bi riješili ovaj problem, znanstvenici su pokušali komprimiranom prirodnom plinu dodati vodik. Utvrđeno je da s povećanjem udjela vodika u gorivu prirodnog plina, udio ugljičnog dioksida u emisijama brzo opada. Liuovi daljnji eksperimenti pokazuju da upotreba prirodnog plina s mješavinom vodika kao goriva također može smanjiti emisije.⁷⁰

Prirodni plin je učinkovit i čist energent sa širokom rasprostranjenošću i bogatim rezervama. Budući da ne sadrži elemente sumpora, može učinkovito smanjiti emisije SO₂. Štoviše, korištenje prirodnog plina također može učinkovito smanjiti sadržaj čestica u ispušnim plinovima. Osim toga, siromašno izgaranje motora na prirodni plin također će smanjiti sadržaj NO_x u emisijama.⁷¹

Upotreba tehničkih sredstava za poboljšanje karakteristika goriva ili za obradu ispušnih plinova također može učinkovito riješiti problem zagađenja emisijama. Učinak smanjenja emisija možemo postići poboljšanjem fizičkih svojstava goriva, poput smanjenja viskoznosti, ili poboljšanjem kemijskih svojstava, poput dodavanja viška vodika. Upotreba SCR tehnologije za obradu ispušnih plinova također može uvelike smanjiti sadržaj onečišćujućih tvari u ispustu.⁷²

3.7. POMOĆNI KATALIZATORI

Za kontrolu plinovitih emisija razvio se je dizelski oksidacijski katalizator koji je mogao osigurati određeni stupanj kontrole emisije dizelskih čestica putem oksidacije organske frakcije dizelskih čestica. No ovaj sustav nije bio dovoljan za ispunjavanje sve strožih standarda dizelskih emisija pa je stvorena selektivna katalitička redukcija kao suvremena učinkovita tehnologija koji se regulira redukcija dušikovih oksida.⁷³

Dizelski oksidacijski katalizator je katalizator dizajniran i posebno za dizel motore i opremu za smanjenje emisija ugljičnog monoksida, ugljikovodika i čestica. To je jednostavan, jeftin i ne zahtijeva održavanje i prikladan je za sve vrste i primjene dizelskih motora.⁷⁴

⁷⁰ Liu, B.; Huang, Z.; Zeng, K.; Chen, H.; Wang, X.; Miao, H.; Jiang, D., op.cit., str. 274.

⁷¹ Ibidem

⁷² Ibidem

⁷³ Majewski, A.M., Doc aplikacije, Serija tehničkih radova, br.1., 2020., str. 10.

⁷⁴ Ibidem

Moderni katalizatori sastoje se od monolitnog saćastog supstrata obloženog metalnim katalizatorom platinske skupine, pakiranog u spremnik od nehrđajućeg čelika. Saćasta struktura s mnogo malih paralelnih kanala predstavlja visoko katalitičko kontaktno područje za ispušne plinove.

Kako vrući plinovi dolaze u dodir s katalizatorom, nekoliko zagađivača ispušnih plinova pretvara se u bezopasne tvari: ugljični dioksid i vodu. Dizelski oksidacijski katalizator se primjenjuje kao pomoćni katalizator u suvremenim sustavima selektivne katalitičke redukcije, ali njegova se uloga promijenila. Glavna funkcija dizelskog oksidacijskog katalizatora kao pomoćnog katalizatora je stvaranje dušikovog dioksida i služi kao podrška SCR-u sustavu.⁷⁵

U svom kapacitetu pomoćnog katalizatora u sustavu selektivne katalitičke redukcije dizelski oksidacijski katalizator ima dvije funkcije. Prvenstveno se koriste kao katalizatori za stvaranje dušikovih oksida i kao katalizatori za zagrijavanje za toplinsko upravljanje naknadne obrade sustava selektivne katalitičke redukcije. Povećani NO₂ i omjer /NO_x potiče pasivnu regeneraciju dizelskog oksidacijskog katalizatora (oksidaciju čađe prikupljene u filtru) i može poboljšati učinkovitost smanjenja NO_x u SCR katalizatorima.

Uloga katalizatora zagrijavanja je oksidacija ugljikovodika uvedenih putem ubrizgavanja dizelskog goriva u ispušni sustav ili naknadnog ubrizgavanja u motor kako bi se povećala temperatura ispušnih plinova i omogućila aktivna regeneracija dizelskog oksidacijskog katalizatora. Ako su obje ove funkcije potrebne na određenom motoru, obično se kombiniraju u jednom dizelskom oksidacijskom katalizatoru u zonskim premazom dviju formulacija dizelskog oksidacijskog katalizatora.⁷⁶

3.8. PREDNOSTI i NEDOSTCI SCR KATALIZATORA

Kako bi se osiguralo kontinuirano uklanjanje NO_x i izbjeglo začepljenje, posebno se moraju obratiti pozornost na temperaturu ispušnih plinova. Temperatura je najveće ograničenje SCR-a. Svi motori imaju razdoblje tijekom pokretanja u kojem su

⁷⁵ Ibidem

⁷⁶ Majewski, A.M., op.cit., str.11.

temperature ispušnih plinova preniske, a katalizator mora biti prethodno zagrijan kako bi došlo do željenog smanjenja NO_x kada se motor prvi put pokrene, posebno u hladnim klimatskim uvjetima. Iz toga proizlaze određene prednosti i nedostaci SCR katalizatora:⁷⁷

Najvažnije prednosti SCR katalizatora su:

- Veći prinos redukcije NO_x u usporedbi sa SNCR
- Relativno jednostavna instalacija
- Usklađenost s Tier III NO_x je moguća.
- Vrlo učinkovito uklanjanje NO_x za većinu opterećenja motora (60-90%)
- SCR-ovi imaju sve veću referentnu bazu s više od 300 instalacija.⁷⁸

Ugradnja tehnologije usklađene s NO_x Tier III bila je korisna osim postizanja sukladnosti s propisima o emisijama. Dokazivanje prednosti poduzeća osiguravanju održivog poslovanja postalo je sve važnije. Neke dodatne prednosti uključuju izravne financijske koristi, budući da glavne luke nude značajne popuste na lučke pristojbe. Jedan od često korištenih pokazatelja učinka za utjecaj brodarstva na okoliš je Indeks brodarstva za okoliš (ESI), koji koriste velike luke za izračun lučkih naknada.⁷⁹

Najvažniji nedostaci SCR katalizatora:

- Za relativno visoke sadržaje SO₃ proces se mora izvoditi na relativno visokoj temperaturi kako bi se izbjegla kondenzacija,
- Kod uključivanja "visoke prašine" dimni plinovi su opterećeni NH₃,
- Troškovni aspekti katalizatora,
- Mogućnost začepljenja i trovanja katalizatora,
- Kod sklopke "s malo prašine" potrebno je zagrijavanje dimnih plinova,
- Katalizator može patiti od erozije uzrokovane dimnim plinovima,
- Visoki investicijski troškovi u usporedbi sa SNCR,
- Prilično intenzivno ulaganje.⁸⁰

⁷⁷ Ibidem

⁷⁸ Majewski, A.M., op.cit., str.12.

⁷⁹ Ibidem

⁸⁰ Majewski, A.M., op.cit., str.123.

Najznačajnija komplikacija je stvaranje amonijevog sulfata i amonijevog bisulfata iz sumpora i sumpornih spojeva kada se koriste goriva s visokim sadržajem sumpora, kao i nepoželjna oksidacija SO izazvana katalizatorom .⁸¹

⁸¹ Ibidem

4. BUDUĆNOST I DALJNI RAZVOJ SCR TEHNOLOGIJE DVOTAKTNIH MOTORA S PRIRODNIM PLINOM

Stupanjem na snagu Pariškog sporazuma situacija sa smanjenjem ugljika je sumorna. Emisija ugljika iz elektroprivrede čini gotovo polovicu ukupnih emisija, a elektroenergetika na ugljen postat će glavni cilj smanjenja emisije ugljičnog dioksida. Konvencionalni zagađivači zraka više nisu obvezujući čimbenik za razvoj energetike na ugljen, a smanjenje emisije ugljika postat će važan ograničavajući čimbenik. Kompanije za proizvodnju električne energije na ugljen odabrat će čišće tehnologije proizvodnje električne energije s niskim udjelom ugljika.

Elektroprivrede će uvelike povećati instalirani kapacitet nove energije, ali takve napojne točke imaju karakteristike povremene, fluktuirajuće, antivrsne regulacije i niske točnosti predviđanja i pouzdanosti kapaciteta. Stoga je veliki udio novih izvora energije povezan s elektroenergetskom mrežom, zbog čega je rad elektrana na ugljen s dubokim vršnim smanjenjem i niskim opterećenjem norma s obzirom na to da je izgaranje fosilnih goriva kao što su ugljen, nafta i prirodni plin glavni izvor emisija NO_x, kontrola emisije oko NO_x bit će dugoročna zadaća.⁸²

SCR tehnologija je široko korištena u NO_x kontroli elektrana na ugljen, industrijskih peći (stacionarni izvori), dizel vozila i prekooceanskih brodova. Srž SCR tehnologije je SCR katalizator. Trenutačni komercijalni SCR katalizatori uglavnom se sastoje od V₂O₅ -WO₃ /TiO₂, koji pokazuju izvrsnu konverziju NO_x i dobru otpornost na trovanje u rasponu od 300-420 °C.

Ovaj raspon radne temperature sličan je temperaturi ispušnih plinova elektrana na ugljen. Stoga je SCR tehnologija od svoje prve primjene 1970-ih prva masovnije primijenjena u elektranama na ugljen. Međutim, još uvijek postoje neki problemi u korištenju katalizatora na bazi V. Na primjer, V₂O₅ je vrlo lako sublimirati, a proizvest će veliku biološku toksičnost nakon ulaska u vanjski okoliš. Temperaturni radni prozor katalizatora je relativno uzak, velika količina N₂O se stvara na visokoj temperaturi, a katalizator ima lošu stabilnost na visokim temperaturama.

Osim toga, kako bi se zadovoljila radna temperatura katalizatora, SCR katalitička jedinica općenito se ugrađuje prije elektrofiltera za ispuštanje dimnih plinova i uređaja za odsumporavanje elektrane na ugljen. Stoga će katalizator postupno biti otrovan

⁸² Bond, G.C., Kataliza i plin, Hinus, Zagreb, 2022., str. 155.

alkalijskim/zemnoalkalijskim metalima, fosforom, teškim metalima i letećim pepelom u dimnom plinu.⁸³

Kako bi se riješili gore navedeni problemi, SCR katalizator se pomiče nakon uređaja za uklanjanje prašine i odsumporavanje, ali će u isto vrijeme temperatura dimnih plinova pasti ispod 250°C, što zahtijeva da SCR katalizator ima dobru učinkovitost denitracije na niskoj temperaturi. Osim toga, postoje mnoge industrijske peći (čelik, cement, staklo) čije su emisije ispušnih plinova znatno niže od termoelektrana na ugljen, što dodatno čini razvoj niskotemperaturnih SCR katalizatora s izvrsnim učinkom denitracije hitnom potrebom za kontrolom ispušnih plinova i poboljšati atmosferski okoliš.⁸⁴

Kako bi se nosilo s transformacijom ugljično neutralnih poduzeća, udio novih energetske instaliranih kapaciteta raste, a dolaze novi problemi i poteškoće. S jedne strane, instalirani kapacitet toplinske energije pokazuje novu normalu lokalnog prekoračenja i broj sati iskorištenja se smanjuje iz godine u godinu; s druge strane, nasumičnost i volatilitnost proizvodnje vjetra i solarne energije su velike, a potrošnja velikih razmjera veliki je izazov sveobuhvatnom kapacitetu prilagodbe sustava električne mreže. Stoga će fleksibilno napajanje postati rijedak resurs. Energija na ugljen postala je glavna snaga uključena u vršnu regulaciju, regulaciju frekvencije i regulaciju napona u elektroenergetskom sustavu kroz fleksibilnu tehnološku transformaciju⁸⁵

Postrojenje odstupa od izvorno projektiranih uvjeta rada pri malom opterećenju, a parametri dimnih plinova znatno se razlikuju od onih pri normalnom radu pod velikim opterećenjem, što nepovoljno utječe na rad različite opreme u elektranama na ugljen. Na primjer, povećanje stvarne radne potrošnje ugljena jedinice, utjecaj na hlađenje kotla, smanjenje sposobnosti kontrole NOx sustava za denitrifikaciju i povećanje količine ubrizgavanja amonijaka i stvaranja amonijevog hidrogen sulfata⁸⁶

To ne samo da značajno povećava troškove rada jedinice, već predstavlja i veći sigurnosni rizik za rad kotla, katalizatora, predgrijača zraka i sustava elektrofiltera. Dubinska vršna regulacija i ultraniska emisija onečišćujućih tvari imaju određene tehničke kontradikcije. Uz tehnologiju stabilizacije izgaranja kotlova s niskim

⁸³ Ibidem

⁸⁴ Ibidem

⁸⁵ Ibidem

⁸⁶ Bond, G.C., op.cit., str. 156.

opterećenjem i spajanje toplinske elektrolize, transformacija rada denitrifikacijskih postrojenja sa širokim opterećenjem također je jedan od ključnih zadataka u transformaciji fleksibilnosti termoenergetskih jedinica.

Temperatura dimnih plinova niža je od minimalne temperature od 300 °C za siguran rad tradicionalnog V₂O₅ /WO₃-TiO₂ katalizatori. Nova situacija dubokog smanjenja vršnog opterećenja pri niskom opterećenju jedinica na ugljen i niskotemperaturne denitrifikacije u neenergetskim industrijama zahtijeva razvoj novih katalizatora širokotemperaturne denitrifikacije i odgovarajućih procesa kako bi se zadovoljili najnoviji nacionalni standardi emisije onečišćujućih tvari.⁸⁷

Među mnogim tehnologijama kontrole NO_x SCR tehnologija trenutno je najučinkovitija i međunarodno priznata tehnologija eliminacije NO_x. Među njima, katalizator je ključan u ovoj tehnologiji. Stoga su razvoj visokoučinkovitih SCR katalizatora i dubinska studija njihovih aktivnih mjesta od velikog teorijskog i društvenog značaja za usmjeravanje dizajna novih SCR katalizatora i njihovo uvođenje na tržište. S obzirom na troškove rada elektrana na ugljen i važnost zaštite okoliša, regeneracija dezaktiviranih katalizatora je nužna. Konzultiranjem i čitanjem velikog broja literature, ovaj rad sažima trenutna žarišta istraživanja SCR katalizatora i iznosi probleme i izazove s kojima se susreću trenutni SCR katalizatori.

Trenutačno je SCR tehnologija najzrelija i najučinkovitija tehnologija za rješavanje emisija dušikovog oksida i naširoko se koristi u brodograđevnoj industriji. U budućnosti će standardi emisije dušikovih oksida postajati sve stroži i od velike je važnosti proučavati učinkovitije tehnologije denitracije. U isto vrijeme, zbog razvoja pomorskih tehnologija za uštedu energije, termička učinkovitost sporohodnog dizelskog motora kontinuirano se poboljšava, zbog čega mu temperatura ispuha stalno pada.

Pod dvostrukim ograničenjima goriva s visokim sadržajem sumpora i niske temperature ispušnih plinova, SCR sustavi dvotaktnih motora male brzine neizbježno će žrtvovati dio ekonomičnosti motora kako bi se postigla veća učinkovitost denitrifikacije i radna pouzdanost. Za visokotlačne SCR proizvode, razvijat će se u smjeru minijaturizacije, integracije i visoke učinkovitosti te bi se u budućem razvoju mogao integrirati u motor. Za niskotlačne SCR proizvode, usredotočit će se na

⁸⁷ Ibidem

istraživanje niskotemperaturnih katalizatora i učinkovitosti razgradnje uree kako bi se poboljšala učinkovitost denitracije i životni vijek niskotlačni SCT proizvodi.⁸⁸

⁸⁸ Ibidem

5. ZAKLJUČAK

Izraz selektivna katalitička redukcija ili SCR sustav koristi se za opisivanje kemijske reakcije u kojoj se štetni dušikovi oksidi u ispušnim plinovima pretvaraju u vodu i dušik. U kombinaciji s internim tehnologijama motora, kao što je recirkulacija ispušnih plinova mogu se postići iznimno niske emisije dušikovih oksida uz nisku potrošnju goriva. Kako bi se uskladili sa sve strožim standardima emisije diljem svijeta, proizvođači motora prisiljeni su ne samo značajno smanjiti emisije čestica već i emisije dušikovih oksida. To se postiže korištenje naknadne obrade ispušnih plinova sa SCR katalizatorom. Vrlo niske granice dušikovitog oksida mogu učiniti nužnim korištenje takvog SCR sustava, budući da naknadno uklanja gotovo 90% dušikovitog oksida proizvedenog tijekom procesa izgaranja iz ispušnog plina. Ovisno o primjeni, moguće su čak i veće stope smanjenja. Dodatna prednost SCR sustava je smanjenje emisije čestica do 60%. To često znači da se ovisno o primjenjivom standardu emisije može eliminirati potreba za dodatnim filtrom dizelskih čestica u ispušnom sustavu.

U procesu izgaranja unutar cilindra, osim odnosa između proizvodnje dušikovitog oksida i čestica, postoji odnos između potrošnje prirodnog plina i dušikovih oksida. Općenito govoreći, visoke temperature izgaranja dovode do ekonomične potrošnje goriva i niske razine čestica, iako uz veću proizvodnju dušikovitog oksida. Budući da SCR katalizator naknadno uklanja dušikov oksid iz ispušnog plina, razvojni inženjeri to mogu koristiti za konfiguriranje procesa izgaranja za iznimno nisku potrošnju prirodnog plina, a pritom ostaju unutar zakonskih ograničenja emisije.

LITERATURA

1. Bernečić, D., Radonja, R., SINOX2 SCR system Training Argilion, Germany, 2021.
2. Börnhorst, M.; Deutschmann, O. Napredak i izazovi isporuke amonijaka raspršivačima urea-voda u SCR sustavima. Prog. Energ. Sagorijevanje, br. 87., 2021., str. 10. - 13.
3. Bond, G.C., Kataliza i plin, Hinus, Zagreb, 2022.
4. Cobb, D., et al.,. Primjena tehnologije selektivne katalitičke redukcije (SCR) za smanjenje NO_x iz izvora izgaranja u rafinerijama, Environmental Progress, vol. 10, br. 49., 2021., str. 19. - 22.
5. Chen, H.; On, J.; Zhong, X. Izgaranje i emisija motora na prirodni plin: pregled. J. Energy Inst. Br.92 ,2019., str. 1123 - 1127.
6. Han, B.; Shen, Y.; Zhu, S.; Liu, Y.; Shen, S. Promotivni učinak fosforilacije na CeSn_{0.8}W_{0.6}O_x/TiAl_{0.2}Si_{0.1}O_y za NH₃-SCR NO iz ispušnih plinova brodskog dizela. J. Rijetke Zemlje, br.34 2020., str. 1010 - 1012
7. Heck, R., Farrauto, R.J., Katalitička kontrola onečišćenja zraka: komercijalna tehnologija”, Van Nostrand Reinhold, New York, 2015.,
8. Hug, HT, et al.,Naknadna obrada ispušnih plinova izvan ceste: Kombinacija urea-SCR, oksidacijske katalize i zamki, SAE tehnički dokumen, vol.10., br. 42, 2022, str.71. - 75.
9. Johnson, TV Pregled dizelskih emisija i kontrole. Int. J. Engine Res. Br. 10 ,, 2019., str. 275 - 278.
10. Koebel, M., G. Madia, M. Elsener,Selektivna katalitička redukcija NO i NO₂ pri niskim temperaturama”, Catalysis Today, 73 (3/4), 2022., str. 239. - 245.
11. Kuternowski, Filip; Staszak, M., "Modeliranje razgradnje uree u selektivnoj katalitičkoj redukciji (SCR) za sustave naknadne obrade ispušnih plinova dizela metodom konačnog volumena" . Katalizatori, vol. 10 , br,7., 2022., str.749. - 755.
12. Liu, B.; Huang, Z.; Zeng, K.; Chen, H.; Wang, X.; Miao, H.; Jiang, D. Eksperimentalna studija o emisijama motora sa paljenjem pomoću svjećice koji koristi mješavine prirodnog plina i vodika. Energy Fuels 2019., str. , 273 - 278.

13. Lüders, H., R. Backes, G. Hüthwoh et al., Sustav katalizatora sa siromašnim NOx ureom za laka dizel vozila, SAE tehnički dokument, br. 10., 2021.
14. Luttenberger, A., Rukavina, B., Izazovi u regulaciji onečišćenja zraka s brodova, Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet Rijeka, Rijeka, 2018.
15. Majewski, A.M., Doc aplikacije, Serija tehničkih radova , br.1., 2020., str. 10. - 13.
16. Ružinski N., Dobrović S. (2005./2006.), Podloge za slušanje predavanja – ko legij 'Ekološka zaštita ' Sveučilište u Zagreb - Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb,, 2020.
17. Steam: njegovo stvaranje i upotreba. Babcock & Wilcox.
18. Tuhtar, D., Zagađenje zraka i vode, Svjetlost, Zagreb, 2021.
19. Tan, L.; Feng, P.; Yang, S.; Guo, Y.; Liu, S.; Li, Z. CFD studije o učincima SCR mješalica na performanse pretvorbe uree i miješanje redukcijskog sredstva. Chem. inž. Postupak. br. , 123, 2018., str. 82 - 85.
20. Vignesh, R.; Ashok, B. Kritički interpretativni pregled trenutnih izgleda i perspektiva sustava selektivne katalitičke redukcije za De-NO x strategiju u motoru s kompresijskim paljenjem. Fuel 2020.
21. Witkowski, K., Istraživanje učinkovitosti odabranih metoda smanjenja emisija toksičnih ispušnih plinova brodskih dizelskih motora, Strojarski fakultet, Fakultet pomorskog inženjerstva, 2023.
22. Witkowski, K. Istraživanje utjecaja odabranih kontrolnih parametara sustava ubrizgavanja brodskog motora na njegovu toksičnost ispušnih plinova, KONES, br.19.,2022.
23. Willi, R., B. Roudit, R. Koeppel, A. Wokaun, A. Baiker, Selektivna redukcija NO pomoću NH3 preko komercijalnog katalizatora na bazi vanadije: Parametarska osjetljivost i kinetičko modeliranje", Chem. inž. Sci., 51 (11), 2022., str. 2897 - 2905.
24. Woodyard, D. , Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines , 8. izdanje; Heinemann: Butterworth, Malezija; Oxford, 2021.

Popis slika

Slika 1. Komponente ispušnih plinova modernog dvotaktnog brodskog motora.....	3
Slika 2. Maksimalni sadržaj sumpora u brodskom gorivu prema MARPOL konvenciji	7
Slika 3 . Pretvorba NOx i klizanje amonijaka za različite omjere NH ₃ /NOx	16
Slika 4. Skladištenje amonijaka na Cu-zeolit katalizatoru	17
Slika 5. SCR sustav	19
Slika 6. SCR sustav -sustav selektivne katalitičke redukcije	20
Slika 7. Visokotlačni SCR sustav	21
Slika 8. Nisokotlačni SCR sustav	22
Slika 9. Proces izgaranja za diesel motor i proces stvaranja čađe i NO _x	27