

# Amonijak kao alternativno gorivo budućnosti

---

Šupraha, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:375079>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

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



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**AMONIJAK KAO ALTERNATIVNO GORIVO BUDUĆNOSTI**

Rijeka, studeni 2022.

Luka Šupraha

0069074207

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**AMONIJAK KAO ALTERNATIVNO GORIVO BUDUĆNOSTI**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Senčić

Rijeka, studeni 2022.

Luka Šupraha

0069074207

**SVEUČILIŠTE U RIJECI**  
**TEHNIČKI FAKULTET**  
**POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE**

Rijeka, 14. ožujka 2022.

Zavod: **Zavod za termodinamiku i energetiku**  
Predmet: **Goriva, maziva i voda**  
Grana: **2.11.02 procesno energetska strojarstvo**

## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Luka Šupraha (0069074207)**  
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**  
Modul: **Procesno i energetska strojarstvo**

Zadatak: **Amonijak kao alternativno gorivo budućnosti/Amonia as alternative future fuel**

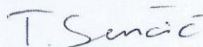
### Opis zadatka:

U kontekstu dekarbonizacije brodskog transporta, jedno od alternativnih goriva je amonijak. Opisati svojstva ovog goriva te ih usporediti sa ostalim gorivima. Opisati načine dobivanja, skladištenja i upotrebe amonijaka, s naglaskom na svojstva kod izgaranja. Projektirati sustav goriva preookeanskog broda s pogonskim sustavom snage 10 MW. Izraditi smještajni nacrt strojarne te shemu sustava goriva.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

  
Zadatak utučen pristupniku: 21. ožujka 2022.

Mentor:



Izv. prof. dr. sc. Tomislav Senčić

Predsjednik povjerenstva za  
diplomski ispit:



Prof. dr. sc. Kristian Lenić

## **IZJAVA**

Ovom izjavom potvrđujem da sam ja, Luka Šupraha, samostalno izradio diplomski rad pod nazivom “Amonijak kao alternativno gorivo budućnosti” uz stručno mentorstvo izv. prof. dr. sc. Tomislava Senčića.

---

Luka Šupraha

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Tomislavu Senčiću na pruženoj pomoći, savjetima, materijalima koji su mi pomogli u pisanju ovog rada te na strpljenju, iznimno brzom odgovaranju na mailove i konstantnoj dostupnosti za konzultacije.*

*Isto tako, zahvaljujem se i svim ostalim profesorima i asistentima Tehničkog Fakulteta u Rijeci na znanju koje su mi prenijeli tijekom studiranja.*

*Veliko hvala cijeloj mojoj obitelji, posebice roditeljima i bratu te djevojci na neizmjernom strpljenju i podršci u lijepim, ali i u onim teškim trenucima tijekom studija.*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. KLIMATSKE PROMJENE I CO<sub>2</sub></b> .....	2
<b>3. SVOJSTVA AMONIJAKA</b> .....	8
<b>3.1. Općenito o amonijaku</b> .....	8
<b>3.2. Povoljna svojstva amonijaka kao goriva</b> .....	9
<b>3.3. Dobivanje amonijaka</b> .....	12
<b>4. ZNANOST I TEHNOLOGIJA IZGARANJA AMONIJAKA</b> .....	14
<b>4.1. Najnovija istraživanja i razvoj u korištenju amonijaka kao goriva u Japanu</b> .....	14
<b>4.2. Karakteristike plamena homogene smjese amonijaka i zraka</b> .....	18
<b>4.3. Usporedbe karakteristika plamena između smjesa amonijak/zrak i metan/zrak</b> .....	19
<b>4.4. Povećanje brzine izgaranja smjese amonijak/zrak</b> .....	22
<b>4.5. Kemijska kinetika oksidacije amonijaka</b> .....	25
4.5.1. Kinetika plamena siromašnog amonijaka .....	25
4.5.2. Kinetika plamena bogatog amonijaka .....	25
<b>4.6. Smanjenje emisija izgaranja iz plinske turbine na amonijak</b> .....	26
<b>4.7. Eksperimentalno istraživanje plamenova amonijaka stabiliziranih na modelu vrtložnog plamenika</b> .....	28
<b>4.8. Dvostupanjsko izgaranje u komori izgaranja s niskim NO<sub>x</sub> za smjesu amonijak/zrak</b> .....	29
<b>4.9. Razvoj plinske turbine na amonijak koja koristi dvostupanjsko izgaranje s niskom emisijom NO<sub>x</sub></b> .....	29
<b>5. AMONIJAK ZA BUDUĆNOST ČISTE ENERGIJE</b> .....	31
<b>5.1. Amonijak kao učinkovit prijenosnik vodika</b> .....	31
5.1.1. Proizvodnja amonijaka na čist način .....	32
5.1.2. Amonijak za proizvodnju vodika .....	35
<b>5.2. Amonijak za direktnu proizvodnju električne energije u gorivnim člancima</b> .....	36
5.2.1. NH <sub>3</sub> -SOFC gorivni članci .....	41
5.2.2. Problemi NH <sub>3</sub> -SOFC-a za proizvodnju električne energije .....	43
<b>6. DVOTAKTNI MOTOR KOJI RADI NA AMONIJAK</b> .....	44
<b>6.1. Uloga amonijaka u procesu dekarbonizacije brodskog transporta</b> .....	44
6.1.1. Prijelaz prema proizvodnji zelenog amonijaka .....	47
6.1.2. Elektroliza vode .....	48
6.1.3. Odvajanje dušika iz zraka .....	48
<b>6.2. Izazovi i prednosti brodskih goriva na amonijak</b> .....	48

<b>6.3.</b>	<b>Trendovi u brodskim gorivima i regulativne inicijative</b> .....	49
<b>6.4.</b>	<b>Predviđanje budućeg goriva</b> .....	49
<b>6.5.</b>	<b>CO<sub>2</sub>/GHG regulativa</b> .....	49
<b>6.6.</b>	<b>Proces razvoja prvog dvotaktnog dvogorivnog motora na amonijak</b> .....	50
6.6.1.	Osnova motora.....	51
6.6.2.	Sustav za opskrbu gorivom .....	52
<b>6.6.</b>	<b>Dvogorivni dvotaktni motor koji kao gorivo koristi dizel i amonijak</b> .....	54
<b>6.7.</b>	<b>Tehnologije za smanjenje emisija</b> .....	56
<b>6.8.</b>	<b>Tehnologija selektivne katalitičke redukcije</b> .....	56
<b>7.</b>	<b>PRORAČUN SUSTAVA GORIVA</b> .....	59
<b>7.1.</b>	<b>Dimenzioniranje spremnika goriva</b> .....	61
7.1.1.	Unutarnji promjer spremnika.....	61
7.1.2.	Dopušteno naprezanje spremnika .....	62
7.1.3.	Debljina stijenke spremnika .....	62
7.1.4.	Duljine spremnika.....	63
<b>7.2.</b>	<b>Gubici spremnika</b> .....	65
7.2.1.	Toplina koja ulazi u spremnik .....	66
7.2.2.	Masa isparenog amonijaka .....	68
7.2.3.	Koeficijent isparivanja amonijaka .....	69
<b>7.3.</b>	<b>Potrošnja goriva</b> .....	69
<b>7.4.</b>	<b>Dimenzioniranje cjevovoda</b> .....	70
7.4.1.	Glavni cjevovod prema motorima (CJM) .....	71
7.4.2.	Cjevovod prema glavnom motoru 1 (CJ1) .....	74
7.4.3.	Cjevovod prema glavnom motoru 2 i pomoćnom motoru (CJ2+P).....	75
7.4.4.	Cjevovod prema glavnom motoru 2 (CJ2) .....	76
7.4.5.	Cjevovod prema pomoćnom motoru (CJP).....	77
<b>7.5.</b>	<b>Pumpa goriva</b> .....	78
<b>7.6.</b>	<b>Ekonomska isplativost</b> .....	83
<b>8.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	88
	<b>POPIS LITERATURE</b> .....	89
	<b>POPIS KRATICA</b> .....	91
	<b>POPIS OZNAKA</b> .....	93
	<b>POPIS SLIKA</b> .....	96
	<b>POPIS TABLICA</b> .....	98
	<b>SAŽETAK</b> .....	99



<b>ABSTRACT</b> .....	100
<b>PRILOZI</b> .....	101

## 1. UVOD

Većina današnje energetske potražnje snabdijeva se fosilnim gorivima koja imaju izrazito negativan utjecaj na okoliš. Na globalnoj je razini sve alarmantnija situacija u pogledu naftnih resursa i emisije polutanata. Nužne su promjene. Potrebna je analiza i reorganizacija energetskih izvora u cilju održivog razvoja civilizacije te smanjenja nastalih nepovoljnih efekata poput povećanja prosječne globalne temperature, porasta razine morske vode i sve učestalije pojave kiselih kiša. U tom pogledu, u posljednjih nekoliko godina aktualan je postao amonijak kao bezugljično gorivo i potencijalna prekretnica u tranziciji ka niskougljičnoj ekonomiji.

Unatoč brojnim preprekama u korištenju amonijaka, provedene su razne studije u posljednjih nekoliko godina kako bi se omogućila implementacija amonijaka u suvremene energetske sustave.

U ovom će radu biti opisana svojstva amonijaka kao obične tvari te kao goriva koje se može koristiti u preookeanskim brodovima. Biti će prikazana istraživanja o znanosti i tehnologiji izgaranja amonijaka što uvelike govori o njegovoj primjenjivosti kao budućeg goriva. Amonijak se može koristiti i za direktnu proizvodnju električne energije putem gorivnih ćelija. Detaljnije će se prikazati kako amonijak utječe na proces dekarbonizacije unutar pomorstva.

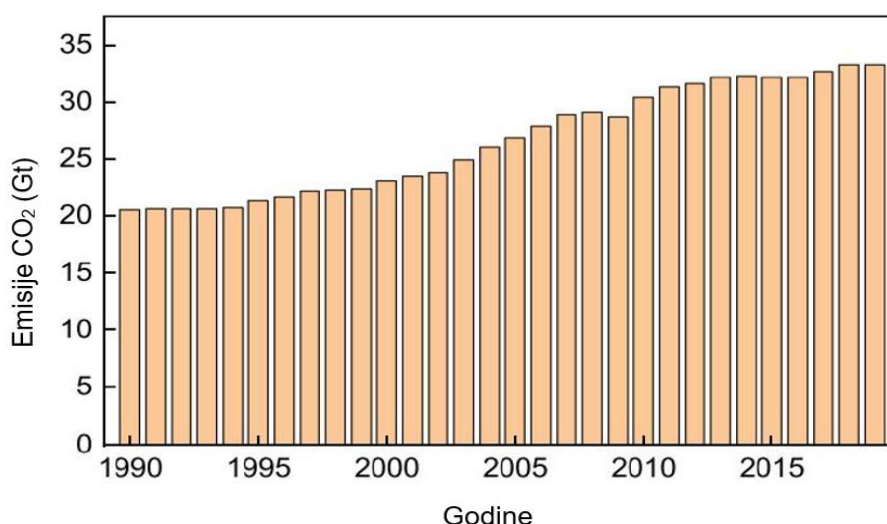
## 2. KLIMATSKE PROMJENE I CO<sub>2</sub>

Fosilna su goriva uključena u gotovo svaki aspekt današnjeg društva. Koriste se u brojne svrhe, a jedna od njih je i proizvodnja električne energije. Izgaranjem fosilnih goriva na bazi ugljika dolazi do emisije stakleničkog plina CO<sub>2</sub>, odnosno dolazi do emisije ugljikovog dioksida, što, uz mnoštvo ostalih nepovoljnih čimbenika, dovodi i do otapanja ledenjaka te porasta razine mora.

Ako se određene mjere ne poduzmu odmah te ako se klimatske promjene ne zaustave do 2050. godine bi moglo doći do:

- 400 000 preranih smrtnih slučajeva uzrokovanih onečišćenjem zraka
- 90 000 smrtnih slučajeva godišnje uzrokovanih toplinskim valovima
- smanjenja količine vode u južnim regijama Europe za 40%
- poplavljanja obalnih područja te izloženosti 2,2 milijuna ljudi poplavama
- značajnih financijskih gubitaka u gospodarstvu (190 milijardi eura godišnje) [1]

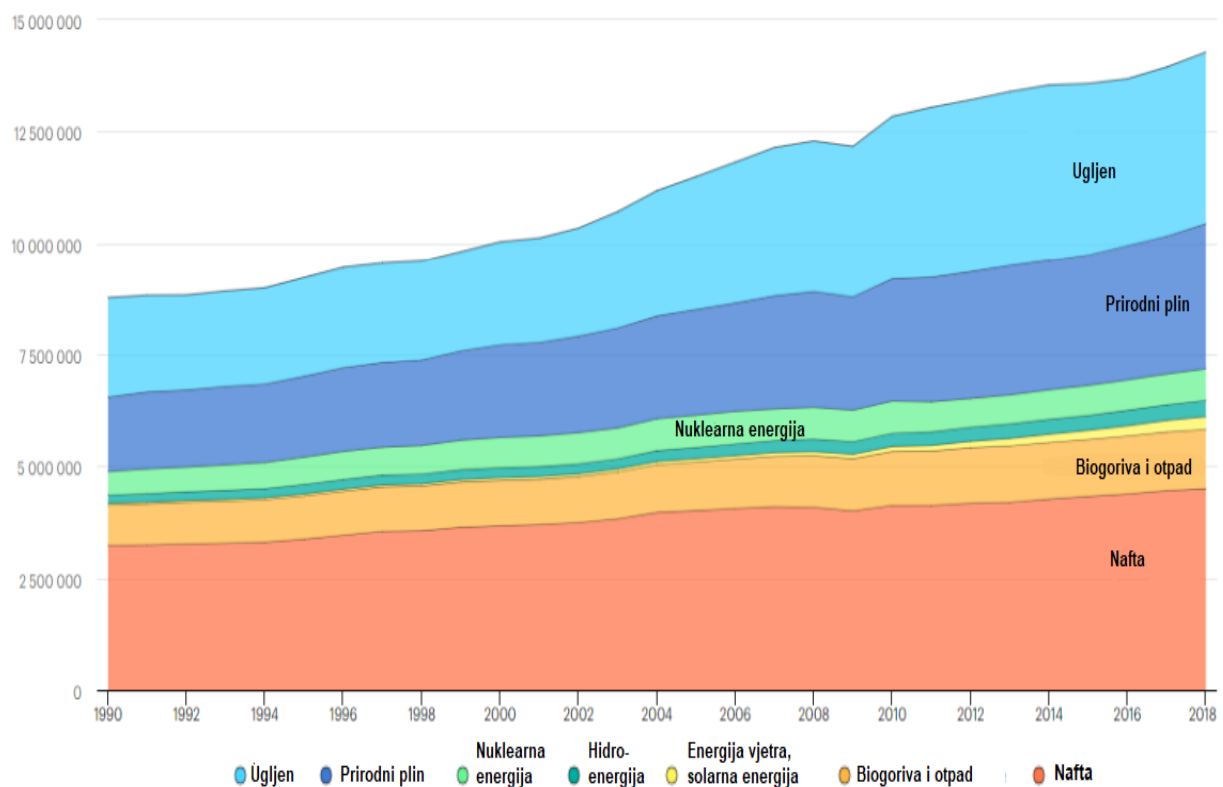
Ipak, ohrabrujući podaci dolaze od strane Međunarodne agencije za energiju (IEA – International Energy Agency) koja je objavila prikaz kojim je vidljivo da su se globalne emisije CO<sub>2</sub> smanjile u odnosu na 2019. godinu. Moguće da je to posljedica smanjenja proizvodnje određenih tvornica, manjak prometa (kako cestovnog tako i pomorskog) uzrokovanih krizom korona virusa na globalnoj razini. Ipak iz slike 2.1. vidljivo je kako je od 1990-e do 2019.godine zabilježen velik porast u emisiji CO<sub>2</sub>.



Slika 2.1. Emisije CO<sub>2</sub> povezane s energetske sektorom od 1990. do 2019. Godine [2]

Iako je podatak, kako se emisija CO<sub>2</sub> smanjila, utjecaj stakleničkih plinova na atmosferu nije prestao, jer sam podatak da je 2019. godine u atmosferu ispuštena količina od 33 giga tone CO<sub>2</sub> je poražavajuć. Zemlje diljem svijeta (pogotovo one zemlje s najjačom industrijom koje su ujedno i najveći zagađivači) su pod sve većim povećalom i pod sve većim pritiskom da smanje emisije stakleničkih plinova. Došlo je i vrijeme da se te emisije smanje te da se analitički i istraživački radovi pretvore u konkretna djela.

Prema podacima Međunarodne agencije za energiju (vidljivo iz slike 2.1.) uočeno je da su se emisije CO<sub>2</sub> ujednačile 2019-e godine s obzirom na 2018-u godinu. Prvenstveno je to posljedica sve veće upotrebe obnovljivih izvora energije u proizvodnji električne energije (najviše iz sunca i vjetra) kao i zamjenom goriva (zamjena fosilnih goriva kao što su ugljen ili prirodni plin s alternativnim, čistijim gorivima). U međuvremenu je zabilježen porast svjetskog gospodarstva za 2,9% čime je dokazano kako svjetsko gospodarstva može rasti na održiv način uz ublaženi utjecaj na okoliš. [3]



Slika 2.2. Ukupna opskrba primarnom energijom prema vrsti energenata na globalnoj razini [3]

Porastom broja stanovnika jasno je kako je i potreba za energijom porasla (više stanovnika troši više energije). Opskrba primarnom energijom je od 1973. godine do 2018. godine porasla za 134%, a potrošnja krajnje energije porasla je u tom razdoblju za 112%. [3]

Posljedice veće opskrbe energijom reflektiraju se porastom globalne temperature, a taj porast utječe na promjene količine oborina, povećanje intenziteta i učestalosti nesvakidašnjih meteoroloških pojava, smanjenje ledenih površina, podizanje razine mora, smanjenje zaliha pitke vode, povećanje površine pustinja te na povećanje opasnosti od bolesti i izumiranja niza bioloških vrsta.

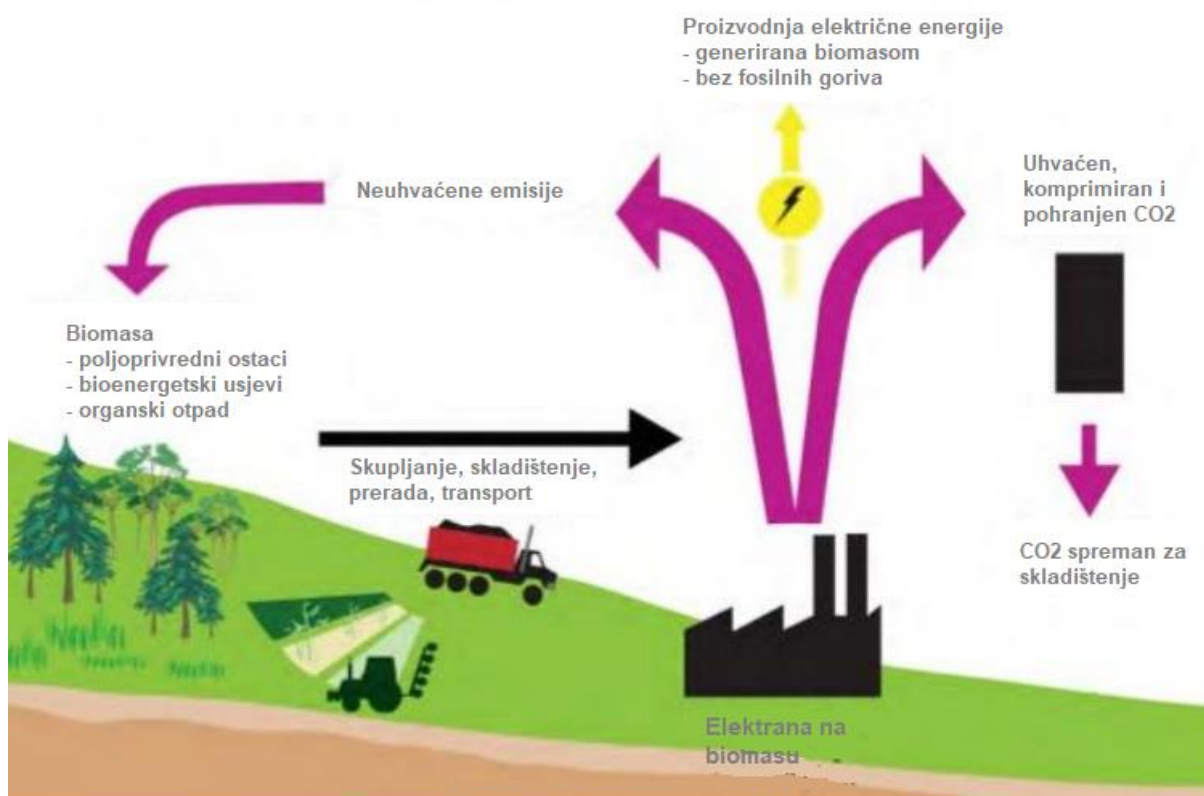
Kyotski protokol je prihvaćen u Japanu 1997. godine na trećoj konferenciji zemalja članica UNFCCC-a. Cilj takvog protokola bio je smanjenje emisija stakleničkih plinova za 5% u periodu od 2008. do 2012. godine u odnosu na referentnu 1990. godinu. Nije odmah stupio na snagu, već se to dogodilo 2005. godine nakon ratifikacije država koje su odgovorne za 55% emisija štetnih plinova (14 država). Europska Unija se obvezala da će smanjiti emisije za 8%. Bilo je potrebno smanjiti emisije stakleničkih plinova, a u njih se ubrajaju ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), dušikov oksid (N<sub>2</sub>O), fluorirani i perfluorirani ugljikovodici (HFC-i i PFC-i) te sumporov heksafluorid (SF<sub>6</sub>). Ipak protokolu nisu pristupile neke od najvećih zemalja svijeta i jedni od najvećih zagađivača, a to su SAD, Kina, Indija i Brazil. [3]

12.12.2015. godine sastavljen je Pariški sporazum o klimatskim promjenama (COP21) kojeg je prvotno potpisalo 195 država svijeta, a provedba tog sporazuma započela je 2020. godine. Države su postigle dogovor i napravile sporazum da će povećanje prosječne globalne temperature zadržati ispod 2 °C u odnosu na predindustrijske razine (predindustrijsko razdoblje od 1850.-1900. godine). To je bila gornja granica, iako su se dogovorili kako će se ulagati sredstva i naponi da se taj porast ograniči samo na 1,5 °C. Kako bi to bilo ostvarivo moraju se znatno smanjiti emisije stakleničkih plinova. Od svih zemalja potpisnica sporazuma COP21 traži se da pokažu svoje ciljeve izražene u brojkama koje bi doprinjele smanjenju emisija. [4]

Ukoliko se porast takve temperature želi zadržati na 1,5 °C biti će potrebno upotrijebiti neke od tehnologija prikupljanja i pohranjivanja CO<sub>2</sub>. Jedna od njih je tehnologija CCS, tj. Carbon Capture and Storage, odnosno hvatanje i skladištenje ugljika. To je proces hvatanja CO<sub>2</sub> prije no što on uđe u atmosferu, nakon čega ga se transportira i skladišti stoljećima, pa čak i tisućljećima. Ugljični dioksid se obično "hvata" iz velikih izvora ili tvornica kao što su elektrane na biomasu ili kemijske tvornice, te se nakon toga skladišti u podzemnoj geološkoj formaciji. Cilj ovakvog postupka je

sprječavanje ispuštanja ugljičnog dioksida iz industrije s namjerom ublažavanja klimatskih promjena.

Postoje još neki načini brige o ugljičnom dioksidu. Jedan od njih je BECCS (Bio Energy Combined with Carbon Capturing and Storage) koji je zapravo u sebi sadrži proces CCS. Dio emisija CO<sub>2</sub> koje nastaju radom energetske postrojenja se hvata, komprimira i pohranjuje (u podzemnim spremnicima, napuštenim plinskim ili naftnim ležištima, napuštenim ugljenokopima). Jasno je kako se sve emisije ugljičnog dioksida neće moći uspješno skladištiti i pohraniti. Stoga se ostatak emisija koje se ne uspiju riješiti pomoću metode CCS (neuhvaćene emisije CO<sub>2</sub>) treba zbrinuti na način da se taj CO<sub>2</sub> apsorbira u poljoprivredne kulture i šumske površine, odnosno da se ugljični dioksid pohranjuje u biljnom svijetu (vegetaciji). Primjenom takvih postrojenja došlo bi se do neto-negativne emisije CO<sub>2</sub> pri čemu bi se on izvlačio iz atmosfere i time bi se njegova koncentracija smanjivala. Na takav način bi se uspio zadržati porast globalne temperature na vrijednostima ispod 2 °C do 2100. godine. [3]

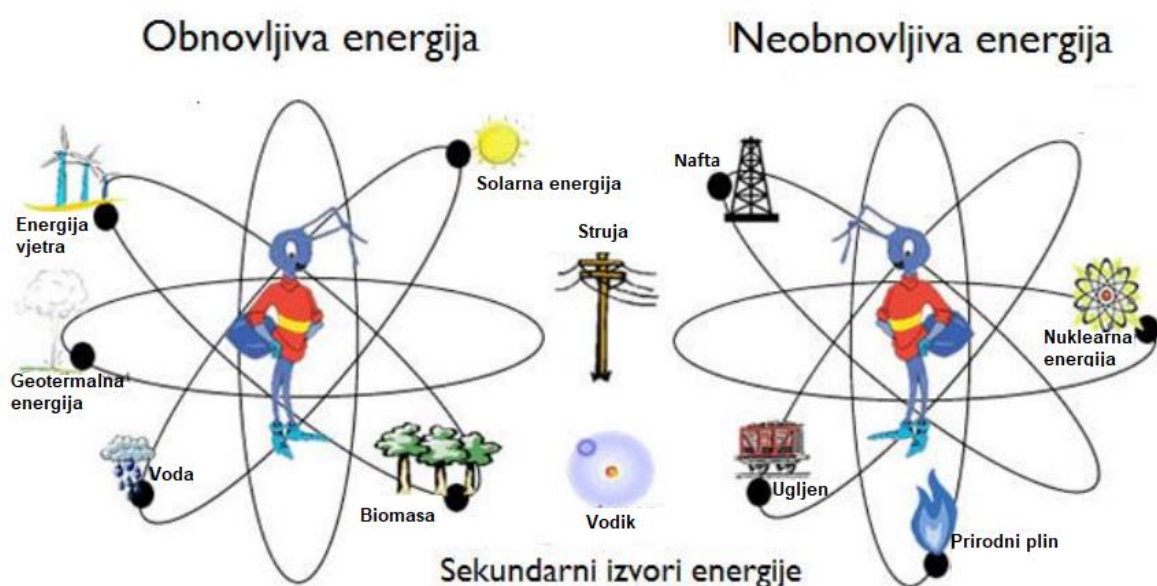


Slika 2.3. BECCS proces [3]

Većina država definirala je ciljeve za smanjenje emisija stakleničkih plinova u budućnosti. Primjera radi, Japanska vlada je postavila svoj cilj smanjenja od 26,0% emisije stakleničkih plinova do fiskalne godine 2030. u odnosu na zabilježene emisije u 2013. godinu (smanjenje od

25,4% u odnosu na zabilježene emisije u 2005. godini). Kao dugoročni cilj, Japanska je vlada postavila cilj smanjenja emisija stakleničkih plinova od čak 80% do 2050. godine. [4]

U prošlosti, izgaranje je bilo glavni izvor energije za industrijske i ljudske aktivnosti. Uloženi su mnogi napori kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova pomoću poboljšane efikasnosti opreme za izgaranje. Međutim, to nije bilo dovoljno, stoga je za postizanje niske emisije potrebno koristiti alternativna bezuglična goriva pri proizvodnji električne energije i u industrijskim sektorima koji koriste sustave izgaranja, tj. potrebno je zamijeniti značajan postotak neobnovljivih izvora energije (ugljen, nafta, prirodni plin i nuklearno gorivo) sa obnovljivim izvorima energije. U današnje vrijeme gotovo svi pribjegavaju primjeni obnovljivih izvora, a to su sunčeva energija, energija vjetra, vodne snage (energija vodotokova, valova, morskih struja, plime i oseke) i biomasa (biogoriva, šumska i poljoprivredna biomasa, te otpad koji se može pretvoriti u gorivo koje se koristi za proizvodnju toplinske, a u nekom kogeneracijskom postojenju i električne energije). Njihova je proizvodnja povremena jer ovisi o vanjskim čimbenicima (ima li vjetra ili nema, je li sunčano ili oblačno) stoga je takvu energiju potrebno skladištiti u baterijama ili u kemijskom obliku pri čemu je kemijsko skladištenje ekonomičnije u usporedbi s baterijama te također omogućuje zamjenu fosilnih goriva s gorivima bez ugljika, poput vodika. Vodik se može proizvesti obnovljivim putem kao što je elektroliza vode te se može koristiti u sustavima izgaranja, u gorivnim člancima i kao reagens u kemijskoj sintezi. Međutim, skladištenje i transport vodika glavni su problemi za njegovu održivu upotrebu, posebice u zemljama u kojima nema cjevovoda za prirodni plin koji se može iskoristiti za transport vodika pomiješanog s prirodnim plinom.



Slika 2.4. Obnovljivi i neobnovljivi izvori energije [3]

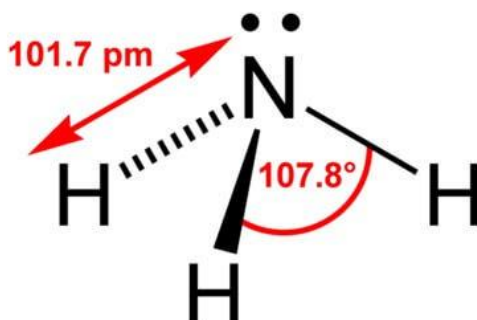
Nedavno je Međunarodno energetska udruženje (International Energy Association - IEA) objavilo vrijedno izvješće o načinima i strategijama za iskorištavanje obnovljive energije u industrijskom sektoru. Zaključak izvješća je da je amonijak trenutno jedan od najatraktivnijih nositelja energije sa značajnim ekonomskim prednostima. [4]



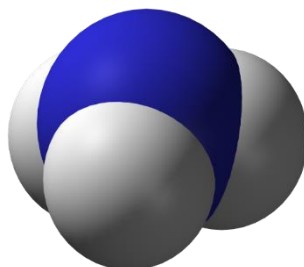
### 3. SVOJSTVA AMONIJAKA

#### 3.1. Općenito o amonijaku

Amonijak, koji predstavlja spoj dušika i vodika, alternativno je gorivo budućnosti. Sastoji se od jednog atoma dušika i tri atoma vodika. Amonijak je bezbojan plin koji je lakši od zraka (gotovo je dva puta lakši od zraka) te ima svojstven oštar miris. Oblik molekule sličan je trigonalnoj piramidi, a vrh te piramide čini atom dušika. Stoga se može reći kako molekula amonijaka ima trigonsko-piramidalnu strukturu koja daje molekuli polarni moment zbog čega je amonijak dobro topiv u vodi. Topivost amonijaka u vodi veća je nego kod svih ostalih plinova pa tako jedan volumen vode može apsorbirati 1200 volumena  $\text{NH}_3$  pri  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Atom dušika ima jedan slobodni elektronski par stoga amonijak ima bazična svojstva i ponaša se kao baza što znači da u vodenoj otopini preuzima proton od molekule vode i time nastaju hidroksidni anion i amonijev anion ( $\text{NH}_4^+$ ) čiji je oblik gotovo jednak pravilnom tetraedru. pH – vrijednost otopine govori o tome do kojeg će stupnja amonijak stvarati amonijeve ione (npr. pri pH-vrijednosti 7 disocirano je 99% molekula amonijaka). [5]



Slika 3.1. Građa molekule amonijaka [9]



Slika 3.2. Amonijak se sastoji od tri atoma vodika i jednog atoma dušika [5]

Toplinska svojstva amonijaka slična su onima propana u vidu temperature vrenja i tlaka kondenzacije što amonijak čini atraktivnim u vidu nositelja energije. U zadnjih 100-njak godina koristi se kao gnojivo, rashladno sredstvo i kemijska sirovina.

Jedan od najzastupljenijih procesa u petrokemijskoj industriji proces je proizvodnje amonijaka. U današnje je vrijeme sve veća potražnja za amonijakom što se ogledava u sve većim proizvedenim količinama na godišnjoj bazi.

Zbog njegove široke i raznovrsne primjene proces proizvodnje amonijaka predstavlja veliko energetska, ali i ekonomsko opterećenje cjelokupnih petrokemijskih postrojenja.

Amonijak se najviše upotrebljava kao gnojivo u poljoprivrednom sektoru čime je doprinio drastičnom povećanju proizvodnje hrane čime je intenziviran rast globalnog stanovništva. Isto tako, koristi se i kao sirovina za industrijske proizvode te kao rashladno sredstvo. U svijetu se godišnje proizvede oko 180 milijuna tona amonijaka i on predstavlja po proizvodnji drugu kemikaliju na svijetu. U današnje vrijeme većina komercijalne proizvodnje amonijaka koristi reformirani vodik iz prirodnog plina i dušik odvojen iz zraka. Amonijak je nužan pri selektivnoj katalitičkoj redukciji dušičnih oksida NO<sub>x</sub> kao kemijski dodatak pri čemu mnoštvo velikih termoelektrana ima napravljene spremnike amonijaka u tu svrhu. [4]

Amonijak predstavlja bezugljično alternativno gorivo i moguće rješenje u tranziciji prema niskougličnoj ekonomiji, ali kinetika izgaranja je i dalje aktualan istraživački problem.

### **3.2. Povoljna svojstva amonijaka kao goriva**

Amonijak, s molekularnom formulom NH<sub>3</sub>, ne sadrži ugljik. Lako se može razgraditi na plinsku smjesu od 75% vodika i 25% dušika nudeći visok učinak i čistu proizvodnju H<sub>2</sub> s nultom emisijom CO<sub>2</sub>. Nasuprot tome, uobičajena konvencionalna goriva na bazi ugljika, kao što su metanol (CH<sub>3</sub>OH) i metan (CH<sub>4</sub>) neizbježno bi proizvodila CO<sub>2</sub> u procesu proizvodnje električne energije ili vodika.

Tablica 3.1. Toplinska svojstva i osnovne karakteristike izgaranja amonijaka i ugljikovodičnih goriva

Gorivo	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Temperatura vrenja pri 1 atm (°C)	-33.4	-253	-161	-42.1
Tlak kondenzacije pri 25°C (atm)	9.90	N/A	N/A	9.40
Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	18.6	120	50.0	46.4
Granica zapaljivosti (omjer ekvivalencije)	0.63 ~1.40	0.10 ~7.1	0.50 ~1.7	0.51 ~2.5
Adijabatska temperatura plamena (°C)	1800	2110	1950	2000
Maksimalna laminarna brzina izgaranja (m/s)	0.07	2.91	0.37	0.43
Minimalna temperatura samozapaljenja (°C)	650	520	630	450

Tablica 3.1. prikazuje usporedbu toplinskih svojstava i karakteristika izgaranja pojedinih plinovitih goriva uključujući amonijak, vodik, metan i propan. [4]

Iz tablice je vidljivo kako je za ukapljivanje vodika potrebno spustiti temperaturu vrlo nisko, čak do  $-252,9$  °C. S druge strane, zahtjevi skladištenja amonijaka slični su zahtjevima za skladištenje propana.

Amonijak je u tekućem stanju pri 9,90 atm na sobnoj temperaturi od (20 °C) ili pri temperaturi od  $-33,4$  °C pri atmosferskom tlaku što ukazuje na veći potencijal amonijaka kao nositelja energije i vodika. Isto tako, metan ima vrelište na  $-161$  °C stoga je amonijak lakše skladištiti u tekućem obliku.

Iz prethodno navedene tablice vidljivo je kako su temperatura vrenja i tlak kondenzacije amonijaka gotovo jednaki kao kod propana što znači da se transportni brodovi projektirani za propan mogu koristiti i pomoću amonijaka što će biti i dokazano u daljnjem dijelu rada.

Njegova relativno visoka volumetrijska gustoća energije od  $11,38$  GJ/m<sup>3</sup> daje mu prednost za korištenje kao čisto gorivo u usporedbi s drugim tipičnim gorivima (moguće očitati iz tablice 3.2.).

Tablica 3.2. Usporedba volumetrijskih gustoća energije pojedinih goriva [2]

Gorivo	Volumetrijska gustoća energije (GJ/m <sup>3</sup> )
Vodik (H <sub>2</sub> )	2.15
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	15.58
Metan (CH <sub>4</sub> )	9.77
Amonijak (NH <sub>3</sub> )	11.38

Tablica 3.3. prikazuje učinak amonijaka na ljudsko zdravlje u ovisnosti o koncentraciji u zraku. Amonijak je, kao i većina kemikalija opasan kada ga se udiše, a kada se čovjek izloži koncentraciji između 2000 i 3000 ppm u zraku unutar pola sata može doći do smrtnog slučaja. Ako se pak naiđe na koncentraciju veću od 5000 ppm može doći do teške štete za ljudski organizam i brze smrti. [2]

Tablica 3.3. Učinak izloženosti amonijaku na zdravlje ljudi u ovisnosti o koncentraciji amonijaka u zraku [2]

Učinak	Koncentracija amonijaka u zraku (ppm)
Osjetljiv njuhom	20-50
Nije štetan pri duljem izlaganju	50-100
Izaziva jaku iritaciju oči, uši, nosa i grla, ali bez dugotrajnih posljedica pri kratkom izlaganju	400-700
Pri izlaganju duljem od pola sata može biti smrtonosan	2000-3000
Uzrokuje gušenje te dovodi do brze smrti	5000-10000

Amonijak ima oštar i prodoran miris što pri njegovoj upotrebi postaje prednost zbog toga što se takav miris lako detektira običnim njuhom već pri koncentracijama od 20 ppm u zraku, što omogućuje brzo i trenutačno poduzimanje preventivnih mjera.

Amonijak nije zapaljiv i ima relativno usku granicu eksplozivnosti (16-25% u zraku). Vjerojatnost da amonijak izazove izgaranje i eksploziju smatra se znatno manjom nego kod drugih tekućih i plinovitih goriva. Amonijak se na globalnoj razini koristi više od 100 godina te su njegova proizvodnja i rukovanje pomno proučeni stoga su opasnosti i rizici koji su povezani s njim kao s gorivom ograničeni, te se mogu kontrolirati. [4]

Postojeće svjetske infrastrukture omogućile bi brzi prijelaz amonijaka za njegovu primjenu kao goriva. Amonijak se koristi za proizvodnju gnojiva više od jednog stoljeća stoga je dobro uspostavljena njegova infrastruktura za transport i skladištenje diljem svijeta. Primjera radi, može se spomenuti tvrtka Qatar Fertilizer Company u Mesaieedu u Kataru koja je izgradila dva

spremnika koji mogu skladištiti do 50 000 tona amonijaka. Samo u SAD-u ima 10 000 skladišta amonijaka koja su uglavnom smještena u Iowi gdje je dostupni ukupni skladišni kapacitet amonijaka 800 000 tona.

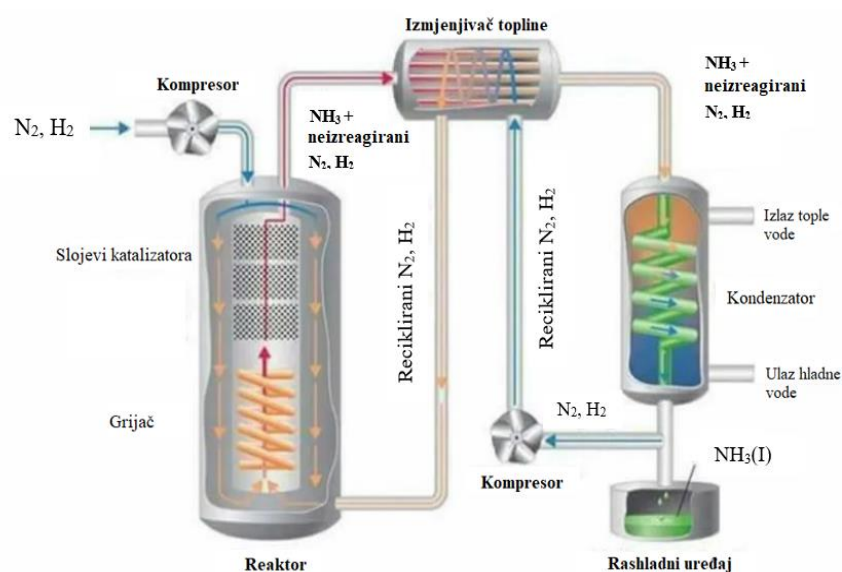
Ova dobro uhodana industrija proizvodnje, skladištenja, transporta i korištenja amonijaka, čini ga prikladnim kandidatom za zamjenu fosilnih goriva uz minimalna ulaganja i s povećanim povjerenjem zbog poznavanja i dobro uhodanih procesa.

### 3.3. Dobivanje amonijaka

Amonijak se proizvodi Haber – Boschovim postupkom koji se prvi put koristio 1909.godine. Metodu izravne sinteze amonijaka iz vodika i dušika razvio je njemački fizikalni kemičar Fritz Haber koji je dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1918. godine zbog osmišljavanja ovakvog procesa koji je proizvodnju amonijaka učinio ekonomski isplativom. Nakon njega Carl Bosch ovu je metodu pretočio u veliku industriju upotrebom katalizatora i visokotlačnih metoda. [6]

Haber-Boschov proces je bio prvi kemijski proces koji je za kemijsku reakciju koristio visoki tlak. Takav proces izravno spaja dušik iz zraka s vodikom djelovanjem metalnog katalizatora (željeza) pod visokim tlakom (od 10 do 20 MPa) i relativno visokom temperaturom (400-500 °C). Željezni katalizator omogućuje izvođenje procesa na nižoj temperaturi no što bi to inače bilo izvedivo. Što je viša temperatura i što je korišteni tlak viši biti će veći udio amonijaka u smjesi.

Reakcija procesa glasi:  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$



Slika 3.3. Haber-Boschov proces [7]

Zahvaljujući molekularnom sastavu  $\text{NH}_3$  bez ugljika i sumpora, njegovo izgaranje u motoru stvara gotovo nulte emisije  $\text{CO}_2$  i  $\text{SO}_x$ . Kada se gleda iz perspektive samog nastajanja amonijak postaje ugljično neutralno gorivo kada se proizvodi iz obnovljivih izvora energije kao što je električna energija proizvedena iz hidroelektrana, vjetra ili iz solarne energije. Isto tako, emisija onečišćujućih tvari koje su povezane s ugljikom (čada, neizgoreni ugljikovodici (HC), ispuštanje metana i ugljikov monoksid (CO)) biti će gotovo eliminirana.

Mogu se razlikovati 3 vrste amonijaka po načinu na koji utječu na okoliš: [7]

1. **Smeđi (sivi) amonijak** koji je proizveden klasičnim načinom iz vodika koji se dobiva parnim reformiranjem prirodnog plina. Takav proces proizvodi velike emisije  $\text{CO}_2$ .
2. **Plavi amonijak** je također proizveden klasičnim putem ali se koristi tehnologija izdvajanja i skladištenja  $\text{CO}_2$  (CCS)
3. **Zeleni amonijak** nije proizveden klasičnim putem već se energija dobiva iz obnovljivih izvora energije.

Načini dobivanja i korištenje ovih triju vrsta amonijaka biti će objašnjeni u jednom od sljedećih poglavlja ovog rada.

## 4. ZNANOST I TEHNOLOGIJA IZGARANJA AMONIJAKA

Toplina izgaranja amonijaka i maksimalna laminarna brzina izgaranja plamena homogene smjese NH<sub>3</sub>/zrak iznose oko 40% odnosno 20% onih za tipična ugljikovodična goriva kao što je prikazano u tablici 3.1. Nadalje, raspon zapaljivosti za smjesu NH<sub>3</sub>/zrak je uži, a temperatura paljenja viša, što ukazuje da je amonijak slabo zapaljiv. Temperatura plamena smjese amonijaka/zraka niža je, a prijenos topline zračenjem iz plamena također je niži nego kod plamena ugljikovodičnih goriva zbog nedostatka ugljika. Dodatni izazov izgaranja smjese NH<sub>3</sub>/zrak odnosi se na visoku emisiju NO<sub>x</sub> goriva. [4]

Međutim, valja napomenuti da NO<sub>x</sub> nije konačni produkt izgaranja amonijaka jer je ukupna reakcija izgaranja amonijaka glasi:  $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , kada se uzme u obzir Gibbsova slobodna energija produkata izgaranja.

Unatoč ovim poznatim izazovima povezanim s amonijakom kao gorivom, od 1940-ih se pokušava koristiti amonijak kao gorivo.

Tijekom Drugog svjetskog rata amonijak je dodan u ugljeni plin koji se koristio za pogon omnibusa. Već u 1960-im godinama NASA-in X-15 zrakoplov na raketni pogon koristio je tekući amonijak i tekući kisik. Osim toga, američka vojska imala je istraživački projekt za razvoj plinske turbine na amonijak, ali projekt nije bio uspješan zbog vrlo niske učinkovitosti izgaranja amonijaka. Amonijak se nakon toga više nije istraživao kao gorivo za sustave izgaranja, ali je korišten za istraživanje proizvodnje i redukcije NO<sub>x</sub>, posebno u 1970-ima. U 1990-ima obnovljeno je zanimanje za korištenje amonijaka kao izvora energije za rješavanje problema globalnog zatopljenja, a istraživanja o korištenju amonijaka za klipne motore i plinske turbine, posebice korištenjem mješavina goriva amonijak/vodik i amonijak/prirodni plin, ponovno su pokrenuta. [4]

### 4.1. Najnovija istraživanja i razvoj u korištenju amonijaka kao goriva u Japanu

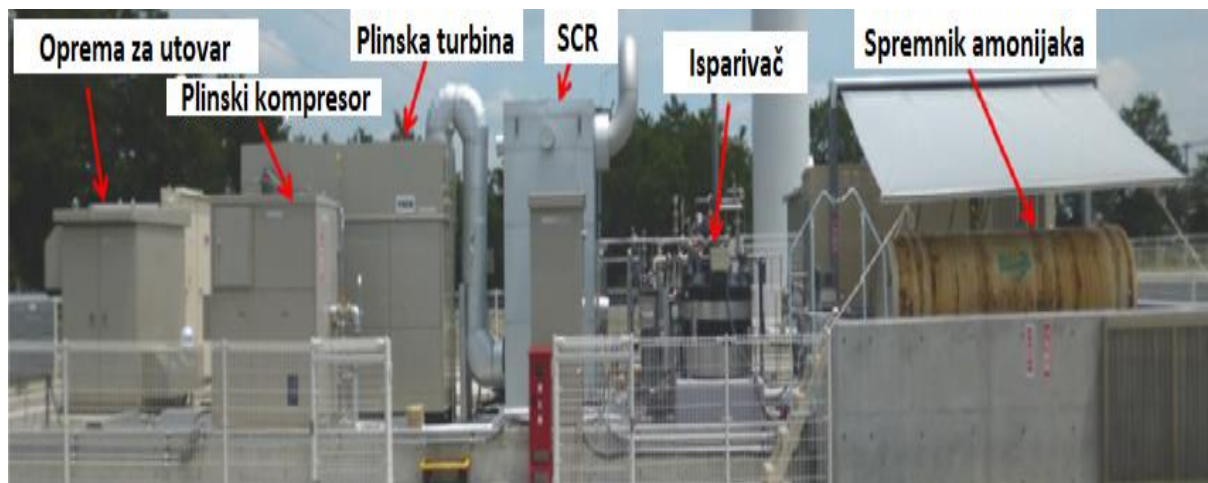
Od 1990-ih u Japanu su financirani različiti nacionalni projekti o korištenju vodika, a 2014. godine pojavio se novi nacionalni projekt pod nazivom „Međuministarski strateški program za promicanje inovacija (SIP): Nositelji energije”

Projekt uključuje podprojekte za proizvodnju amonijaka korištenjem novog katalizatora, korištenje vodika disociranog amonijakom kao i izravnu upotrebu amonijaka u plinskim

turbinama, klipnim motorima, industrijskim pećima te suspaljivanje amonijaka u izgaranju ugljenog praha za proizvodnju električne energije.

U 2011. godini, nakon nesreće u nuklearnoj elektrani Fukushima, zatvorene su sve nuklearne elektrane u Japanu. Od 2012. godine oko 85% električne energije u Japanu je proizvedeno izgaranjem fosilnih goriva. Nizak postotak proizvodnje obnovljive energije u Japanu povezan je s malom kopnenom površinom i visokom gustoćom naseljenosti i doprinosi tome da se više od 90% ukupnih energetske potreba Japana uvozi kao fosilna goriva iz drugih zemalja. Ova situacija se neće promijeniti u dogledno vrijeme unatoč zahtjevu za smanjenjem emisija stakleničkih plinova, pa je pitanje uvoza vodika pomoću odgovarajućeg medija za pohranu postalo sve važnije. Japanske energetske organizacije utvrdile su da su tri nositelja vodika koji najviše obećavaju tekući vodik, organski hidridi (tj. metil cikloheksan) i amonijak. Provede se studije o njihovom transportu i korištenju u Japanu. [4]

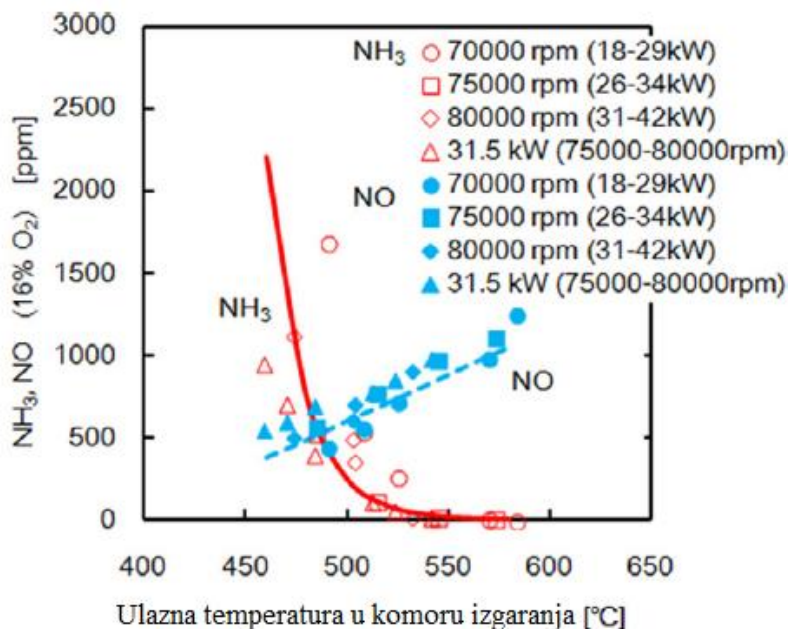
U nastavku su opisana postignuća prethodno spomenutog projekta projekta SIP koja se odnose na tehnologiju izgaranja amonijaka. Institut za obnovljivu energiju u Fukushimi uspio je proizvesti energiju pomoću mikroplinske turbine koja se puni amonijakom/kerolinom, amonijakom/metanom i čistim amonijakom.



*Slika 4.1. Prikaz ispitnog sustava mikroplinske turbine na amonijak*



Sustav plinske turbine koristi ciklus regeneracije topline za povećanje stabilnosti plamena i učinkovitosti izgaranja i sastoji se od isparivača  $\text{NH}_3$ , plinskog kompresora i drugih komponenti (vidljivo na slici 4.1.).



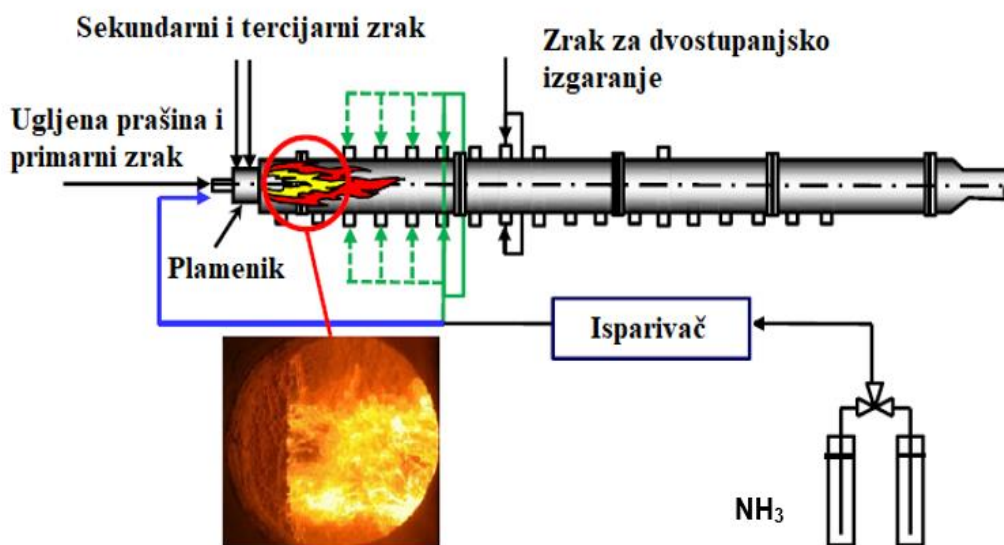
Slika 4.2. Varijacija u emisijama  $\text{NO}_x$  i  $\text{NH}_3$  na izlazu iz komore izgaranja ovisno o temperaturi na ulazu u komoru za jednu mikro plinsku turbinu s amonijakom kao gorivom

Slika 4.2. prikazuje varijacije emisija  $\text{NO}_x$  i  $\text{NH}_3$  na izlazu iz komore izgaranja u ovisnosti o temperaturi na ulazu u komoru izgaranja za mikro plinsku turbinu koja se pokreće pomoću čistog amonijaka. Ovo ložište zapravo je prototip koji je izvorno dizajniran za rad na kerozinu kao gorivu, a zatim je kasnije modificiran na rad s amonijakom. Stoga je SCR sustav (sustav selektivne katalitičke redukcije) instaliran nakon plinske turbine kako bi se smanjila koncentracija  $\text{NO}_x$  u ispušnom plinu s oko 1000 ppm na manje od 10 ppm (part per million).

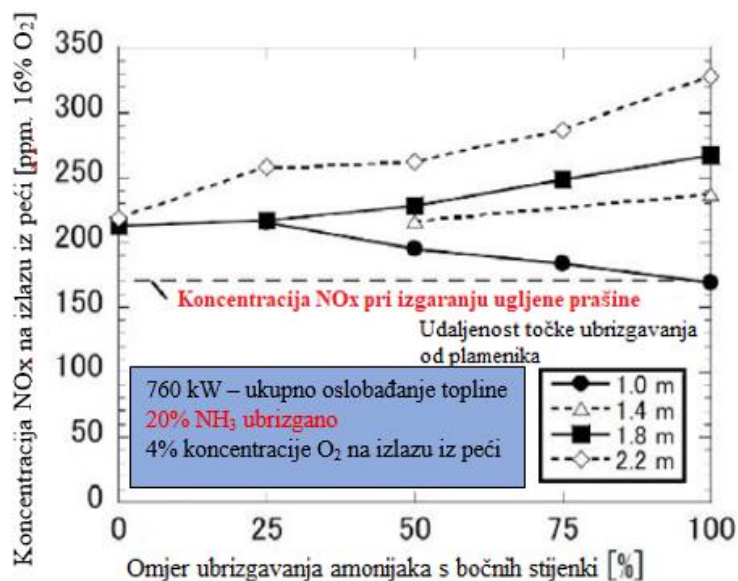
Kada se kao gorivo koristi samo amonijak ili amonijak/metan, postignuta je proizvodnja električne energije od 41,8 kW. Učinkovitost izgaranja za rad s amonijakom kao jedinim gorivom bila je oko 95%, a zaostali  $\text{NH}_3$  mogao se koristiti kao aditiv za SCR sustav.

Ovaj prototip pokazao je da je CIT (eng. combustion inlet temperature), odnosno temperatura na ulazu u komoru izgaranja prevladavajući parametar za emisije i učinkovitost izgaranja u radu plinske turbine. Što se s većom temperaturom ulazi u komoru izgaranja, to je veća emisija  $\text{NO}_x$ .

Središnji istraživački institut za elektroprivredu (The Central Research Institute of Electric Power Industry – CRIEPI), izveo je pokuse izgaranja ugljenog praha s amonijakom pomoću horizontalne ispitne peći s jednim plamenikom. Amonijak je ubrizgan u peć iz nekoliko otvora za ubrizgavanje (Sl. 4.3.) kako bi se testiralo kako emisije NO<sub>x</sub> variraju s geometrijskim rasporedom položaja ubrizgavanja. Rezultati pokazuju da se maksimalna emisija NO<sub>x</sub> nije povećala sa suubrizgavanjem amonijaka u peć pri malim omjerima. Lokacija otvora za ubrizgavanje amonijaka utjecala je na razinu emisije NO<sub>x</sub> kao što je prikazano na slici 4.4. Što je udaljenost točke ubrizgavanja nizvodno od plamenika veća, veća je i emisija NO<sub>x</sub>. To je vidljivo za udaljenost od 2,2 m nizvodno od plamenika kada je krajnja emisija NO<sub>x</sub> za gotovo 175 ppm veća nego kada se amonijak ubrizgava na 1,0 m nizvodno od plamenika. Za slučaj s otvorom za ubrizgavanje 1,0 m nizvodno od plamenika, utvrđeno je da je emisija NO<sub>x</sub> usporediva s izgaranjem ugljenog praha bez ubrizgavanja amonijaka. To sugerira da se ubrizgani amonijak ponašao i kao aditiv za selektivnu katalitičku redukciju (SCR) te kao gorivo za oslobađanje topline, što ukazuje na značajan potencijal korištenja amonijaka za proizvodnju energije izgaranjem ugljenog praha za izravno smanjenje emisije stakleničkih plinova.



Slika 4.3. Shema horizontalne peći na ugljenu prašinu i fotografija plamena [4]



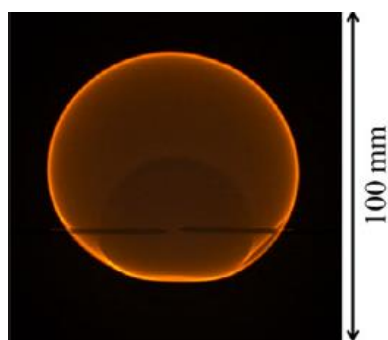
Slika 4.4. Emisija NOx iz peći i učinak otvora za ubrizgavanje amonijaka [4]

Grupa sa Sveučilišta Osaka koristila je mješavine amonijaka/prirodnog plina (u omjeru 1:5) kao gorivo u ispitnoj peći od 10 kW koristeći zrak obogaćen kisikom (maksimalno 30% O<sub>2</sub>). Niska emisija NOx koja je manja od 150 ppm, što predstavlja japanski regulatorni standard, postignuta je podešavanjem otvora za ubrizgavanje sekundarnog zraka. Ovaj eksperiment pokazao je potencijal korištenja amonijaka kao goriva za proizvodnju topline u industrijskim primjenama. Važno je napomenuti da je više od 20% energije potrošene u industrijskim sektorima za proizvodnju topline, pa je stoga smanjenje emisija CO<sub>2</sub> iz industrijskih peći još jedan ključan pristup za smanjenje emisija stakleničkih plinova u ovom sektoru. [4]

#### 4.2. Karakteristike plamena homogene smjese amonijaka i zraka

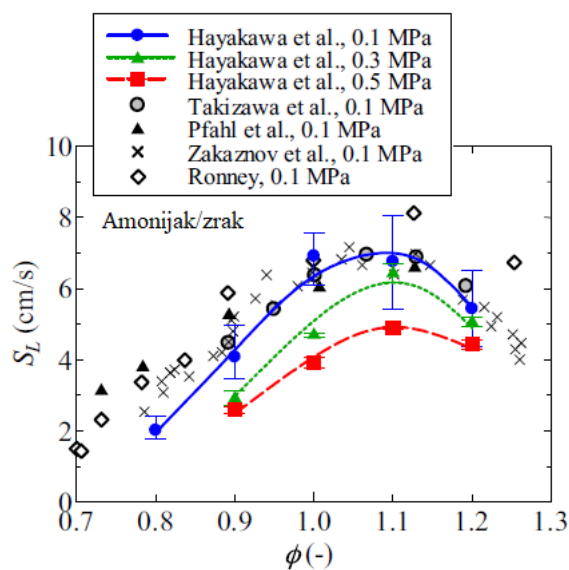
U ovom odjeljku predstavljene su temeljne karakteristike plamena amonijaka i njegove kemije izgaranja. Dobro poznavanje tih karakteristika potrebno je za razumijevanje izgaranja amonijaka u različitim primjenama i za daljnji razvoj takve tehnologije.

Slika 4.5. prikazuje laminarni plamen prethodno izmješane smjese NH<sub>3</sub>/zrak koji se sferno širi. Na slici se može opaziti narančasti plamen.



Slika 4.5. Fotografija laminarnog plamena prethodno izmiješane smjese  $\text{NH}_3$ /zrak koji se širi sferno

Slika 4.6. prikazuje eksperimentalne podatke o laminarnoj brzini izgaranja,  $S_L$ , prethodno pomiješane smjese  $\text{NH}_3$ /zrak u ovisnosti o omjeru ekvivalencije,  $\phi$ . Vrijednost  $S_L$  je maksimalna oko  $\phi = 1,1$ . Najveća vrijednost laminarne brzine izgaranja plamena  $\text{NH}_3$ /zrak je oko 7 cm/s, što je oko 1/5 od plamena  $\text{CH}_4$ /zrak.



Slika 4.6. Nerazvučena laminarna brzina izgaranja plamena  $\text{NH}_3$ /zrak,  $S_L$ , u ovisnosti o omjeru ekvivalencije,  $\phi$ . [4]

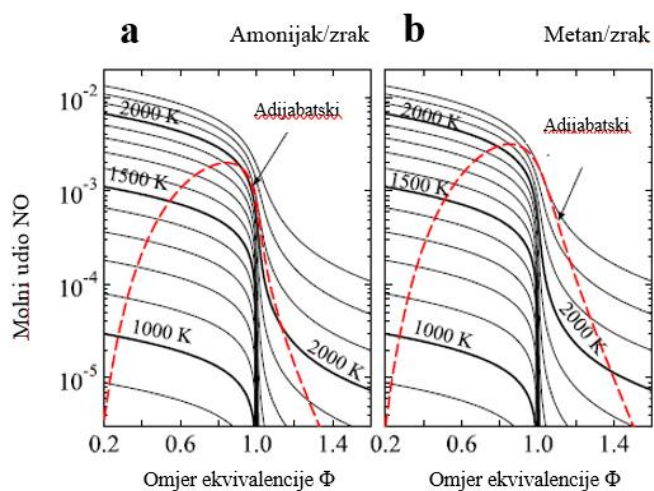
### 4.3. Usporedbe karakteristika plamena između smjese amonijak/zrak i metan/zrak

Značajke plamena homogene smjese  $\text{NH}_3$ /zrak razmatraju se u nastavku u usporedbi s plamenom smjese  $\text{CH}_4$ /zrak.

Detaljni reakcijski mehanizam koji su razvili znanstvenici Mathieu i Petersen korišten je za nerazvučenu jednodimenzionalnu (1D) simulaciju plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ , dok je GRI Mech 3.0 korišten za simulaciju plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$ . Dobiveni su rezultati u vidu volumetrijske stope otpuštanja topline plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  koja je niža nego kod plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$ . Debljina plamena prethodno pomiješane smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  je veća od debljine plamena smjese  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  zbog manje brzine izgaranja smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ .

Još jedna važna značajka je NO profil preko plamena. Budući da se dušični oksid stvara uglavnom putem goriva NO u plamenu amonijaka, koncentracija NO brzo raste u reakcijskoj zoni i postupno opada dalje od te zone. Međutim, u slučaju plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$ , koncentracija NO postupno raste u zoni nakon plamena jer se NO uglavnom proizvodi toplinski putem Zeldovicheva mehanizma.

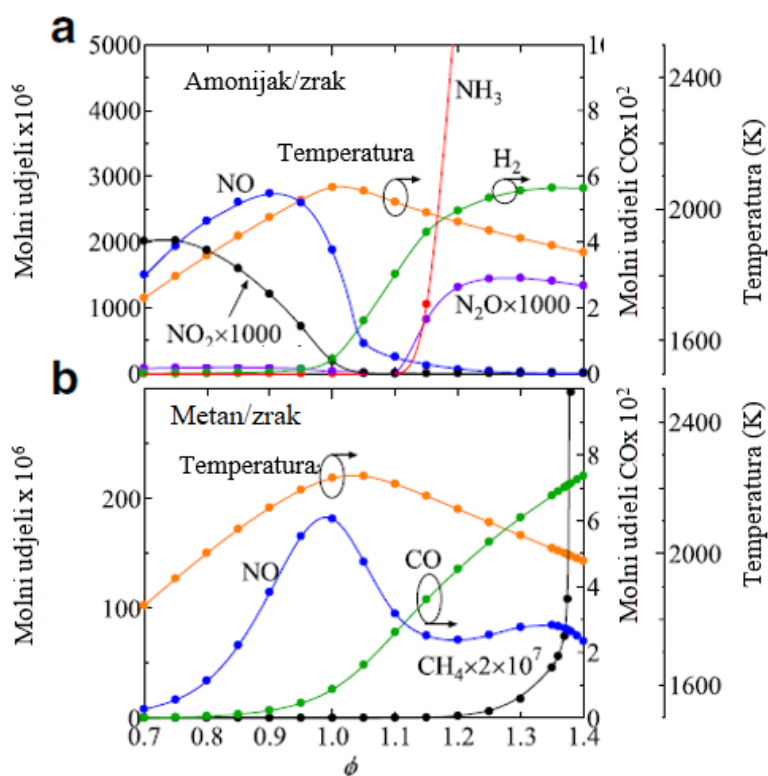
Slika 4.7. prikazuje molne udjele NO pri kemijskoj ravnoteži plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  i  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  i pri tlaku od 0,1 MPa. Molni udio NO u plamenu smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  pri adijabatskim uvjetima bio je niži nego u plamenu  $\text{CH}_4/\text{zrak}$ . Na izlazu iz stvarnog ložišta, međutim, koncentracija NO iz plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  vjerojatno je viša od one iz plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  zbog konačnog razmjera ložišta.



Slika 4.7. Varijacije molnog udjela NO pri zadanim temperaturama i adijabatskim temperaturama plamena s omjerima ekvivalencije za: (a)  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ ; (b)  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  [4]

Procjena karakteristika emisije NO pomoću proračuna ravnoteže je nedostatna za realističnu procjenu koncentracije NO u plamenu amonijaka i stoga su karakteristike emisije procijenjene iz nerastegnutih 1D simulacija plamena. Slika 4.8. prikazuje molne udjele kemijskih vrsta u produktom plinu 40 mm nizvodno od položaja maksimalne brzine otpuštanja topline. Molni udio

NO u plamenu smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  mnogo je veći od onog u plamenu  $\text{CH}_4/\text{zrak}$ .  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  također su ucrtani na slici 4.8. jer oni značajno doprinose ukupnom  $\text{NO}_x$ .



Slika 4.8. Značajke emisije u ovisnosti o omjeru ekvivalencije pri 0,1 MPa i 40 mm nizvodno od položaja najveće stope otpuštanja topline: (a)  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ ; (b)  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  [4]

Međutim, molni udjeli  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  niski su u usporedbi s  $\text{NO}$  (vidljivo je kako su oni na slici 4.8. pomnoženi s 1000). Stoga je smanjenje  $\text{NO}$  glavni izazov za postizanje izgaranja s niskom razinom  $\text{NO}_x$  u plamenu smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ . Količina neizgorjelog  $\text{CH}_4$  u produktom plinu iz bogatog plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  je vrlo niska, ali molarni udio neizgorenog  $\text{NH}_3$  brzo raste u plamenu bogate smjese  $\text{NH}_3/\text{zraka}$ .

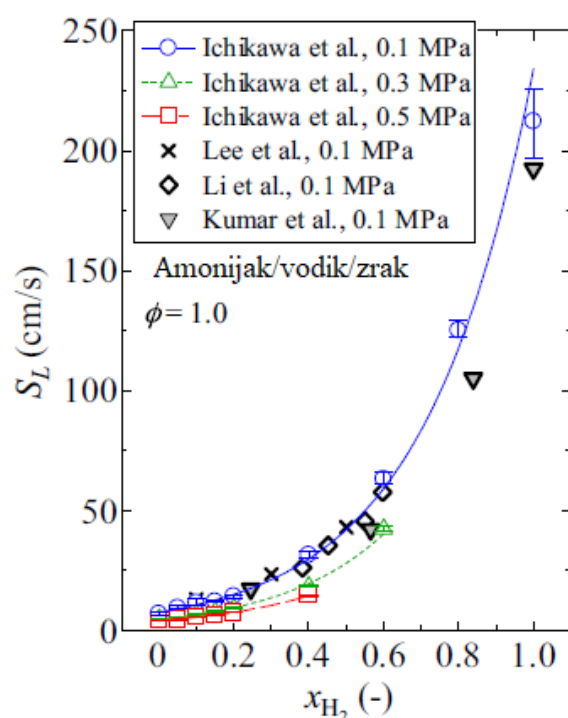
Dakle, postoji kompromis u odnosu između emisije  $\text{NO}$  i neizgorenog  $\text{NH}_3$ , te je stoga potrebno istovremeno smanjenje emisije  $\text{NO}$  i neizgorenog  $\text{NH}_3$  kako bi se amonijak koristio kao gorivo.

Ukupna emisija  $\text{NO}$  i  $\text{NH}_3$  postiže minimum oko  $\phi = 1,1$  i korištenje ovog blago bogatog stanja može paralelno smanjiti  $\text{NO}$  i neizgorjeli  $\text{NH}_3$ . Osim toga, bogata smjesa ima relativno visok udio  $\text{H}_2$  i korisna je za dvostupanjsko izgaranje u komori plinske turbine koja koristi amonijak. Maksimalna temperatura plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  je oko 100-200 K niža od temperature plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  pri istom omjeru ekvivalencije.

#### 4.4. Povećanje brzine izgaranja smjese amonijak/zrak

Mala brzina izgaranja plamena  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  čini pojačanje plamena važnim za uspješnu primjenu amonijaka kao goriva. Dodavanje vodika je razuman pristup za istovremeno postizanje izgaranja bez ugljika i pojačanja plamena.

Slika 4.9. prikazuje promjenu laminarne brzine izgaranja s dodatkom vodika. Ovdje apscisa,  $x_{\text{H}_2}$ , predstavlja volumetrijski udio vodika u binarnom gorivu koje sadrži amonijak i vodik.



Slika 4.9. Odnos između brzine laminarnog izgaranja i volumetrijskog udjela vodika u binarnom gorivu amonijaka i vodika [4]

Zbog visoke reaktivnosti vodika, brzina laminarnog izgaranja eksponencijalno raste s  $x_{\text{H}_2}$ , a brzina laminarnog izgaranja postaje istog reda veličine kao i kod plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  na oko  $x_{\text{H}_2} = 0,4$ .

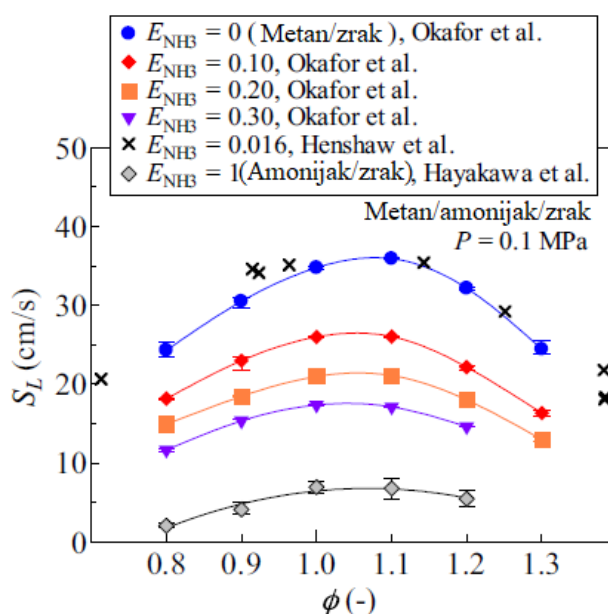
Mørch i suradnici te znanstvenici Frigo i Gentili proučavali su primjenu goriva  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  u motorima s paljenjem svjećicom. Robusni motorni ciklusi unaprijeđivani su s povećanjem sadržaja vodika u gorivu. Budući da se vodik može lako proizvesti toplinskom razgradnjom amonijaka, nije potrebno dodatno skladištenje vodika kada se kao gorivo koristi smjesa  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ .

Nakon toga su znanstvenici Comotti i Frigo upotrijebili katalizator na bazi rutenija za proizvodnju vodika iz amonijaka i upotrijebili ga za rad motora na paljenje svjećicom. [4]

Miješanje amonijaka s konvencionalnim ugljikovodičnim gorivima rezultira gorivima s većom brzinom plamena, većom brzinom otpuštanja topline i većim intenzitetom zračenja od čistog amonijaka, te manjom emisijom CO<sub>2</sub> od ugljikovodika. Ugljikovodična goriva s mješavinom amonijaka također su važna sa stajališta postupnog pomaka prema društvu bez ugljika.

Provedeno je nekoliko temeljnih studija o karakteristikama izgaranja mješavina ugljikovodičnih goriva i amonijaka. Henshaw i suradnici te Okafor i suradnici mjerili su laminarne brzine izgaranja plamena mješavine goriva CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> za različite omjere ekvivalencije.

Slika 4.10. prikazuje smanjenje laminarnih brzina izgaranja plamena smjese CH<sub>4</sub>/zrak s povećanjem koncentracije NH<sub>3</sub>.



Slika 4.10. Varijacija brzine nerastegnutoh laminarnog izgaranja s dodatkom amonijaka u plamenu CH<sub>4</sub>/zrak [4]

Isto tako, znanstvenici Zietz, Baumgärtel i Bockhorn su mjerili laminarne brzine izgaranja plamena smjese C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/NH<sub>3</sub>/zrak te se također očitava smanjenje brzine izgaranja s porastom koncentracije NH<sub>3</sub>.

Znanstvenici Henshaw, Jojka, Slefarski i Valera-Medina izmjerili su karakteristike emisija smjese CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/zrak. Iako je samo 4-5% volumne mase NH<sub>3</sub> dodano u metan (CH<sub>4</sub>), koncentracija NO u ispušnim plinovima znatno je porasla i dosegla neprihvatljive razine od 4000 ppm na izlazu iz plamenika.

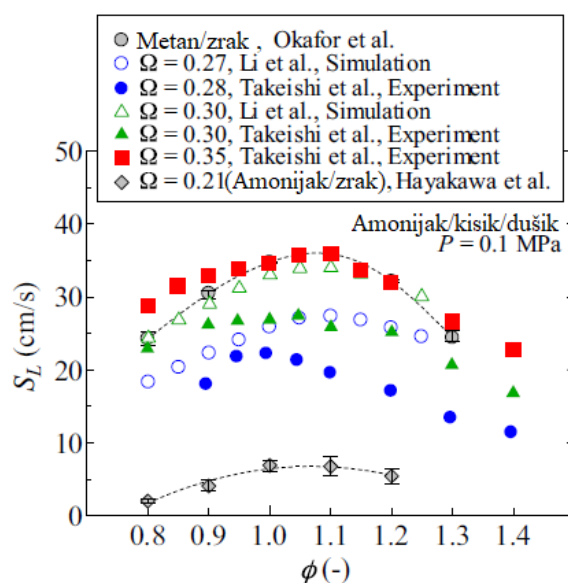


Također je proučavana primjena mješavine ugljikovodičnih goriva i amonijaka u motorima s unutarnjim izgaranjem. Numeričke studije pokazale su potencijal primjene dvostrukih goriva dizel-amonijak u motorima s kompresijskim paljenjem.

Kao što je prethodno spomenuto, demonstrirana je proizvodnja energije korištenjem plinske turbine s čistim amonijakom ili s mješavinom  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ . Rezultati pokazuju da su smjese  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  imale za posljedicu širi raspon radne snage, veću učinkovitost izgaranja i veću toplinsku učinkovitost od mješavine  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  zbog pojačanog izgaranja amonijaka dodatkom metana. Emisija HCN (hidrogen cijanida) od oko 20 ppm zabilježena je pri uvjetima niske radne snage od 15 kW gdje je razina emisije neizgorenog  $\text{NH}_3$  bila oko 60 ppm. Međutim, uz potpuno izgaranje amonijaka u uvjetima visoke radne snage, emisija HCN bila je zanemariva.

Još jedan pristup povećanju brzine izgaranja plamena je pojačanje struje oksidansa kroz obogaćivanje kisikom.

Takeishi i suradnici mjerili su laminarnu brzinu izgaranja plamena amonijaka iz plamenika s prorezima za različite koncentracije kisika u struji oksidansa kao što je prikazano na slici 4.11.



Slika 4.11. Varijacije laminarne brzine izgaranja plamena smjese  $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$  u ovisnosti o omjeru ekvivalencije [4]

Ovdje  $\Omega$  predstavlja koncentraciju  $\text{O}_2$  u smjesi  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Ovi eksperimentalni rezultati pokazuju da se laminarna brzina izgaranja približava brzini plamena  $\text{CH}_4/\text{zrak}$  kada je koncentracija  $\text{O}_2$  u smjesi  $\text{O}_2/\text{N}_2$  bila 0,35, a to predstavlja omjer smjese koji se obično koristi u industrijskim pećima obogaćenim kisikom.

## 4.5. Kemijska kinetika oksidacije amonijaka

Kemija oksidacije amonijaka opsežno je proučavana tijekom posljednjih nekoliko desetljeća uglavnom zbog svoje važnosti za stvaranje NO<sub>x</sub> u gorivu i selektivne katalitičke redukcije NO<sub>x</sub> (SCR) korištenjem amonijaka kao redukcijskog sredstva. Jedan od važnih radova kojim se pokušava opisati oksidacija amonijaka s detaljnom kinetikom je rad Millera i suradnika. Miller i suradnici su računalno istraživali niz plamenika stabiliziranih i slobodno širećih NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plamenova i predložili detaljnu kinetiku oksidacije NH<sub>3</sub> s 22 kemijska sastojka i 98 elementarnih reakcija. U siromašnim i umjereno bogatim uvjetima, njihov model zadovoljavajuće predviđa profile vrsta koje su izmjerili MacLean i Wagner, Green i Miller te Fenimore i Jones, te brzinu gorenja koju su izmjerili Murray i Hall. Model, međutim, ne uspijeva na zadovoljavajući način predvidjeti mjerenja u uvjetima bogatog plamena.

Razumijevanje oksidacije amonijaka poboljšano je od prvotnih radova Millera i suradnika, a kinetički modeli poboljšani su u sveobuhvatnosti i točnosti tijekom godina. Unatoč tome, put reakcija koji su predložili Miller i suradnici ostaju relevantne za razumijevanje kemije oksidacije amonijaka te stvaranja i ponovnog sagorijevanja goriva NO.

### 4.5.1. Kinetika plamena siromašnog amonijaka

Obilje O/H radikala pogoduje pretvorbi NH<sub>i</sub> u NO i može pospješiti redukciju NO pomoću NH<sub>i</sub> radikala. Budući da su O/H radikali u izobilju u siromašnim plamenovima, siromašni plamenovi amonijaka imaju visoku koncentraciju NO koja ima vrhunac oko omjera ekvivalencije od 0,9.

### 4.5.2. Kinetika plamena bogatog amonijaka

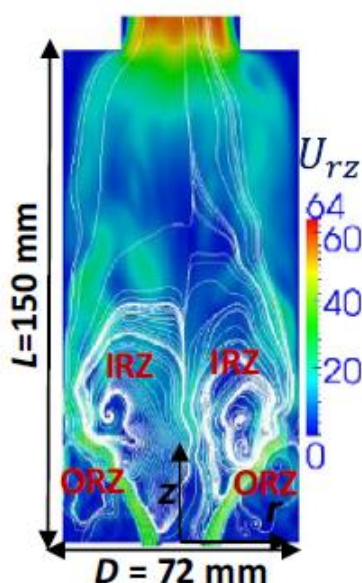
Koncentracija O/H radikala opada kako plamen postaje bogatiji, ali relativna koncentracija H u skupu O/H radikala u plamenu raste. Niža koncentracija O/H radikala u plamenu bogatom amonijakom dovodi do niže proizvodnje NO iz oksidacije NH<sub>i</sub>. Ovo pojašnjava nižu koncentraciju NO u bogatim uvjetima.

Unatoč velikom broju studija o kinetici oksidacije amonijaka još uvijek postoje velike razlike u predviđanju karakteristika izgaranja amonijaka u različitim kinetičkim mehanizmima. Uz interes amonijaka kao alternativnog goriva postoji potreba za više rada na optimizaciji i validaciji kinetičkih modela u širem obimu.

#### 4.6. Smanjenje emisija izgaranja iz plinske turbine na amonijak

Pri izgaranju ugljikovodika, upotreba siromašne smjese jedna je od tehnika izgaranja u plinskim turbinama koje najviše odgovaraju zadovoljavanju striktnih zakonskih ograničenja vezanih uz emisiju onečišćujućih tvari pri izgaranju. Međutim, siromašne turbulentne fronte plamena, koje su karakteristične pri nižim brzinama izgaranja u odnosu na stehiometrijsko izgaranje, dovode do nestabilnosti izgaranja. Često korišteni način stabiliziranja siromašnih plamenova je korištenje vrtložnog toka koji stvara unutarnju recirkulaciju sa zonom niske brzine i tako poboljšava usidrenje plamena. Štoviše, recirkulacija kontinuirano dovodi vruće izgorjene plinove i aktivne radikale u svježu neizgorenu smjesu.

Nedavne numeričke i eksperimentalne studije od strane Somarathnea i Hayakawae o turbulentnim brzinama fronti plamenova homogene smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  pokazale su da recirkulirajući tok uzvodno od komore izgaranja rezultira stabilnim izgaranjem turbulentnih fronti plamenova smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  pod visokim intenzitetom i pod visokim tlakom.

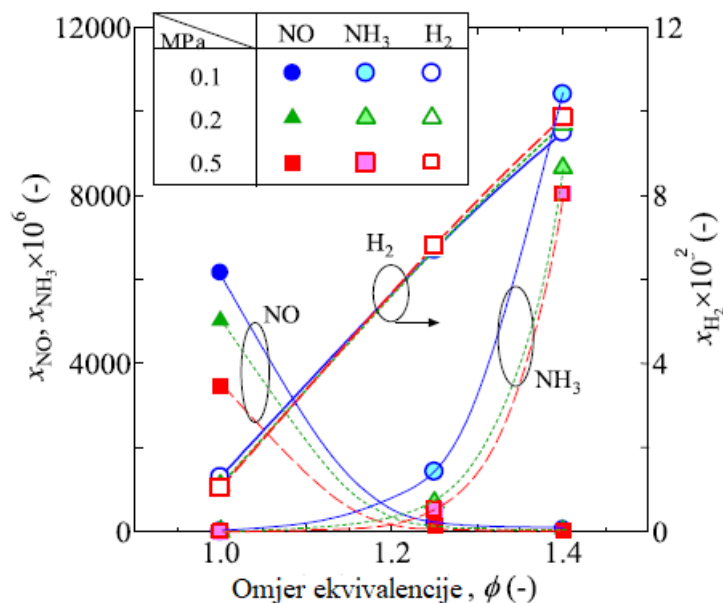


Slika 4.12. Trenutačno polje protoka turbulentnih plamenova smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  - strujnice i dvodimenzionalna raspodjela brzine u vertikalnoj ravnini

Na slici 4.12. vidljive su dvije različite recirkulacijske zone. Razlikuju se unutarnja recirkulacijska zona (IRZ) koja je povezana s nižim statičkim tlakom u blizini donjeg središta komore izgaranja

koje stvaraju vrlo žni tokovi te vanjska recirkulacijska zona (ORZ) koja nastaje zbog naglog širenja reaktivnih tokova u komori izgaranja.

Uz provođenje trodimenzionalnih (3D) numeričkih studija utvrđeno je kako se stvaranje NO iz goriva može značajno smanjiti korištenjem uvjeta bogatog plamena pri visokom tlaku. Takvo smanjenje posljedica je značajnog smanjenja OH radikala u plamenu bogatom amonijakom u uvjetima visokih tlakova.



Slika 4.13. Prostorno-vremenske prosječne emisije NO,  $x_{NO}$ ,  $NH_3$ ,  $x_{NH_3}$ ,  $H_2$  i  $x_{H_2}$  u turbulentnoj fronti plamena smjese  $NH_3$ /zrak u ovisnosti o omjeru ekvivalencije  $\Phi$  i tlaku  $p_0$  pri ulaznoj temperaturi od 500K [4]

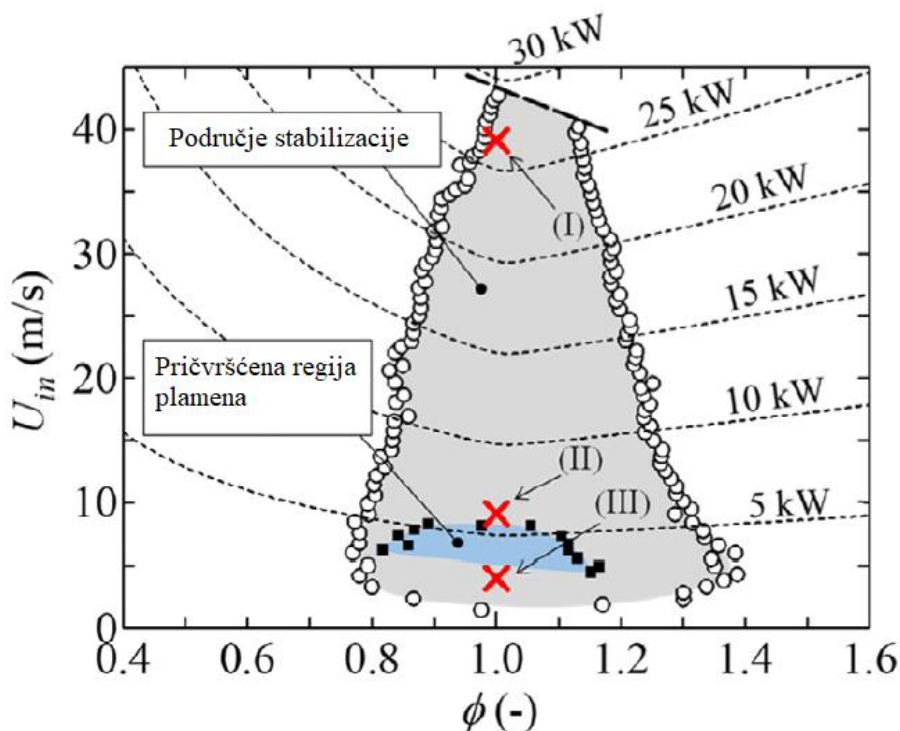
Numeričke i eksperimentalne studije potvrdile su kako postoji određeni omjer ekvivalencije  $\phi$  u uvjetima bogatog plamena pri kojem su emisije NO i neizgorenog  $NH_3$  minimalne.

Prethodno je spomenuto u potpoglavlju 4.3. kako je emisija NO i  $NH_3$  najniža u blago bogatim uvjetima (točnije pri  $\phi=1,1$ ). To je bilo okvirno konstatirano, a studijama je utvrđeno kako je  $\phi$  optimalan za iznos 1,2 kada je ulazna temperature smjese bila 500K, a s druge strane  $\phi$  je optimalan za iznos 1,05 kada je temperature smjese 300 K. Time je potvrđeno kako blago bogati uvjeti daju minimalne emisije NO i  $NH_3$  bez obzira na konfiguraciju plamena. Isto tako, identična studija je pokazala kako je učinak tlaka na emisiju  $NH_3$  također značajan tako da pri  $\phi=1,2$  povećanje tlaka s 0,1 MPa na 0,5 MPa dovodi do smanjenja emisije od 200 do 700 ppm. Ovakvo smanjenje emisije

neizgorenog  $\text{NH}_3$  posljedica je značajnog smanjenja vremena kemijske reakcije u plamenu smjese  $\text{NH}_3$ /zrak s povećanjem tlaka.

Također su numerički ispitane i karakteristike emisija turbulentnih plamenova bez prethodnog miješanja  $\text{NH}_3$  i zraka. Rezultati su pokazali da, iako se smanjila emisija NO uslijed povećanja globalnog omjera ekvivalencije, distribucija koncentracije NO unutar komore izgaranja nije jednolika za razliku od slučaja plamena prethodno pomiješane smjese amonijaka i zraka. Koncentracija NO u središtu komore izgaranja je nula, ali zone visoke koncentracije NO pojavile su se u blizini granica stijenke komore sagorijevanja bez obzira na  $\phi$ .

#### 4.7. Eksperimentalno istraživanje plamenova amonijaka stabiliziranih na modelu vrtložnog plamenika



Slika 4.14. Granice stabilizacije prikazane na karti srednje ulazne brzine  $U_{in}$  i omjera ekvivalencije  $\Phi$ . Isprekidane linije prikazuju toplinske vrijednosti izračunate pomoću proračuna ravnoteže (pri ulaznoj temperaturi od 300K i tlaku od 0,1 MPa). [4]

Slika 4.14. prikazuje mapu ograničenja stabilizacije plamena dobivenu korištenjem istih konfiguracija vrtložnika i izgarališta koje su korištene za prethodne analize plamena smjese  $\text{NH}_3$ /zrak. Simbol O (kružići koji ograničavaju područje stabilizacije) predstavlja granice stabilnosti koja je dobivena eksperimentalno za temperature ulazne smjese od 300K i tlak od 0,1

MPa. Slika pokazuje da se smjesa  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  može stabilizirati u širokom rasponu  $U_{\text{in}}$  i  $\Phi$  bez potrebe za bilo kakvih aditivima. Maksimalni  $U_{\text{in}}$  može se povećati na više od 40 m/s, a maksimalno oslobađanje topline iz plamenika tada prelazi 25 kW. Isprekidana linija označava gornju granicu koja je određena eksperimentalnim postavkama. Međutim, može se očekivati da će se plamen stabilizirati i iznad te granice. Raspon stabilizacije plamena je između  $\Phi=0,75$  i  $\Phi=1,4$  pri  $U_{\text{in}} = 5$  m/s, a ove granice su blizu granicama siromašne i bogate zapaljivosti od 0,63 i 1,40 za smjesu  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ . Kako se  $U_{\text{in}}$  povećava raspon stabilizacije plamena  $\Phi$  se sužava, a takvo sužavanje je povezano s karakteristikama laminarnog izgaranja. Donja granica stabilizacije plamena uočena je pri  $U_{\text{in}} = 1,8$  m/s što znači da je potrebno određeno minimalno vrtložno gibanje da bi se plamen  $\text{NH}_3/\text{zrak}$  stabilizirao.

#### **4.8. Dvostupanjsko izgaranje u komori izgaranja s niskim $\text{NO}_x$ za smjesu amonijak/zrak**

Somarathne i suradnici opisali su učinke ubrizgavanja sekundarnog zraka na konačne karakteristike emisije NO, neizgorjelog  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2$  iz plamena prethodno pomiješane smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ . Zaključili su kako omjer ekvivalencije primarne zone,  $\Phi_{\text{pri}}$  mora biti na  $\Phi_{\text{sek}}$  (omjer ekvivalencije sekundarne zone), što odgovara minimalnom NO i minimalnom neizgorenom  $\text{NH}_3$  u cilju postizanja najmanje emisije NO. Pri bogatijim uvjetima zapravo ne dolazi do stvaranja NO u primarnoj zoni izgaranja, ali neizgoreni  $\text{NH}_3$  iz primarne zone izgaranja ulazi u sekundarnu što rezultira ponovnim stvaranjem NO u siromašnom okruženju izgaranja što dovodi do visoke emisije NO.

#### **4.9. Razvoj plinske turbine na amonijak koja koristi dvostupanjsko izgaranje s niskom emisijom $\text{NO}_x$**

Kao što je prethodno spomenuto, dvostupanjsko izgaranje može se koristiti za postizanje niske emisije  $\text{NO}_x$  iz plamena smjese  $\text{NH}_3/\text{zrak}$ . Kurata i suradnici zabilježili su emisije NO iznad 1000 ppm iz njihove komore izgaranja. Njihova komora imala je otvore za ubrizgavanje zraka u primarnoj i sekundarnoj zoni izgaranja. Takve rupe uzvodno od komore izgaranja, tj. primarne zone izgaranja, omogućuju razrjeđivanje plamena u primarnoj zoni. Kod izgaranja ugljikovodika takvo je razrjeđivanje neophodno za toplinsku kontrolu  $\text{NO}_x$  jer smanjuje temperature plamena, no međutim kod izgaranja amonijaka, ubrizgavanje zraka za razrjeđivanje u primarnu zonu stvara područja siromašnog izgaranja koja su povezana s visokom proizvodnjom NO. Isto tako, Kurata je koristio okomito ubrizgavanje goriva paralelno sa središnjom osi komore izgaranja. Takva

strategija ubrizgavanja rezultira s niskom učinkovitošću izgaranja plamena amonijak/zrak i stoga dovodi do velike količine neizgorenog  $\text{NH}_3$  koji se prenosi iz primarne u sekundarnu zonu čime je zabilježeno da to potiče emisiju  $\text{NO}_x$  iz dvostupanjskih komora za izgaranje.

Novija istraživanja Kurate i suradnika pokazuju da je značajno niža emisija  $\text{NO}_x$  i širi raspon radne snage turbine postignut djelomičnim zatvaranjem vrložnog područja i izbjegavanjem bilo kakvog razrjeđivanja zraka u primarnoj zoni izgaranja. Pобољшanje miješanja goriva i zraka postignuto je korištenjem kosog ubrizgavanja goriva. Povećenjem kuta ubrizgavanja goriva značajno je produžena donja granica radne snage plinske turbine te je postignuta emisija  $\text{NO}_x$  od 337 ppm kao rezultat modifikacija napravljenih na komori izgaranja.

Ovi autori proveli su laboratorijska ispitivanja na slično modificiranom izgaralištu, gdje su svi otvori u primarnoj zoni zatvoreni, a promjer sekundarnih otvora smanjen je s 23 mm na 16 mm. Korištena je mlaznica za gorivo pod kutem od 45 stupnjeva u odnosu na središnju os komore izgaranja.

## 5. AMONIJAK ZA BUDUĆNOST ČISTE ENERGIJE

Još jedan doprinos amonijaka u vidu razvoja i budućnosti čiste energije je njegov potencijal proizvodnje električne energije, s posebnim naglaskom na gorivne ćelije s čvrstim oksidom (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells). Amonijak se, sa sastavom bez ugljika i s visokim sadržajem vodika, sve više prepoznaje kao gorivo. Postrojenja za proizvodnju, kao i kvalitetna infrastruktura za skladištenje i transport, naglašavaju prednosti amonijaka čineći ga time jednim od alternativnih goriva budućnosti. Pomoću odgovarajućih katalizatora amonijak se može razgraditi na vodik i dušik bez emisije ugljika. Katalizatori su na bazi nikla (Ni) i rutenija (Ru), pri čemu je poželjniji nikal s obzirom na cijenu i izvore jer rutenij predstavlja najrjeđi metal iz skupine platinastih metala. Potreban je kvalitetan razvoj i dizajn katalizatora u vidu pripreme, podrške i promocije kako bi se stvorio komercijalno pouzdan i pristupačan katalizator. Nedavno je postignuta prekretnica s upotrebom katalizatora na bazi nikla čija je dugotrajna stabilnost do 1000 sati. [10]

Amonijak također pokazuje veliki potencijal za proizvodnju čiste električne energije putem SOFC-a pri čemu pokazuje performanse ćelija koje su usporedive s ćelijama na vodikov pogon. Do problema dolazi zbog degradacije anode čime je ugrožena stabilnost ćelije, a ta degradacija se događa zbog stvaranja nikal nitrida  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$  koji uzrokuje mikrostrukturalne deformacije u anodi. To se može riješiti tako da se u SOFC dodaje prethodno razgrađeni amonijak koji ublažava reakcije nitriranja između amonijaka i nikla. Na takav se način u SOFC dovodi samo plinska smjesa koja se sastoji od  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  čime su uklonjene reakcije amonijaka i anode.

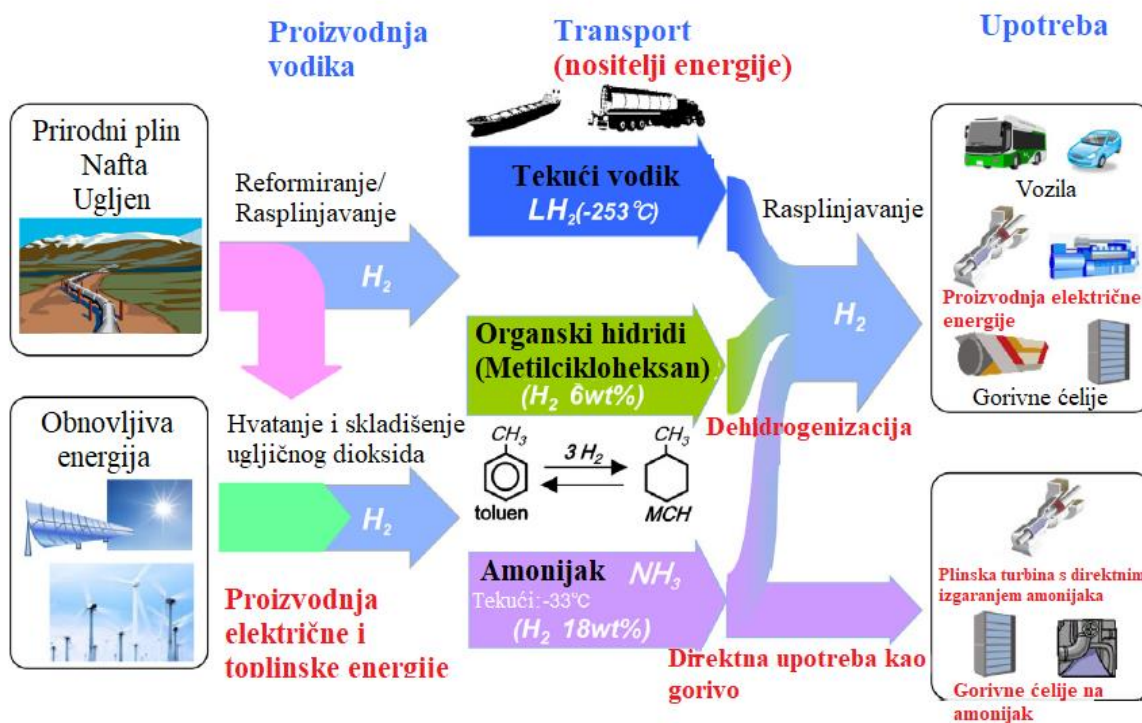
### 5.1. Amonijak kao učinkovit prijenosnik vodika

Vodik koji se može koristiti u gorivnim člancima se smatra ultimativnim čistim gorivom. Smatra se kako bi on mogao postati značajni pokretač rješenja čiste energije. Međutim, razvoj i primjena vodika kao praktičnog goriva ima značajnih nedostataka. Vodik se često skladišti u tekućem stanju (dobiven ukapljivanjem) ili u visokotlačnim posudama (komprimirani vodik). Oba načina skladištenja zahtjevaju visoka financijska ulaganja s obzirom da vodik zahtijeva kriogenu temperaturu od  $-253\text{ °C}$  da bi bio u tekućem stanju ili mora biti skladišten u spremniku koji može izdržati tlak od 70 MPa pri temperaturi okoline.

Osim tih nedostataka, transport i skladištenje vodika mogu predstavljati opasnost po ljude i po okoliš zbog njegova širokog raspona zapaljivosti i niske energije paljenja.



Kao moguća alternativa tim problemima, postoji potencijalni nositelj vodika. Vodik se može skladištiti na pouzdan način pomoću kemijskog skladištenja u vidu nositelja vodika. Kemikalije koje su bogate vodikom, a lako su za skladištenje i transport, i što je još važnije, mogu se lako razgraditi na vodik ukoliko je to potrebno, smatraju se dobrim nositeljima vodika.



Slika 5.1. Shema proizvodnje, transporta i raznih upotreba vodika [4]

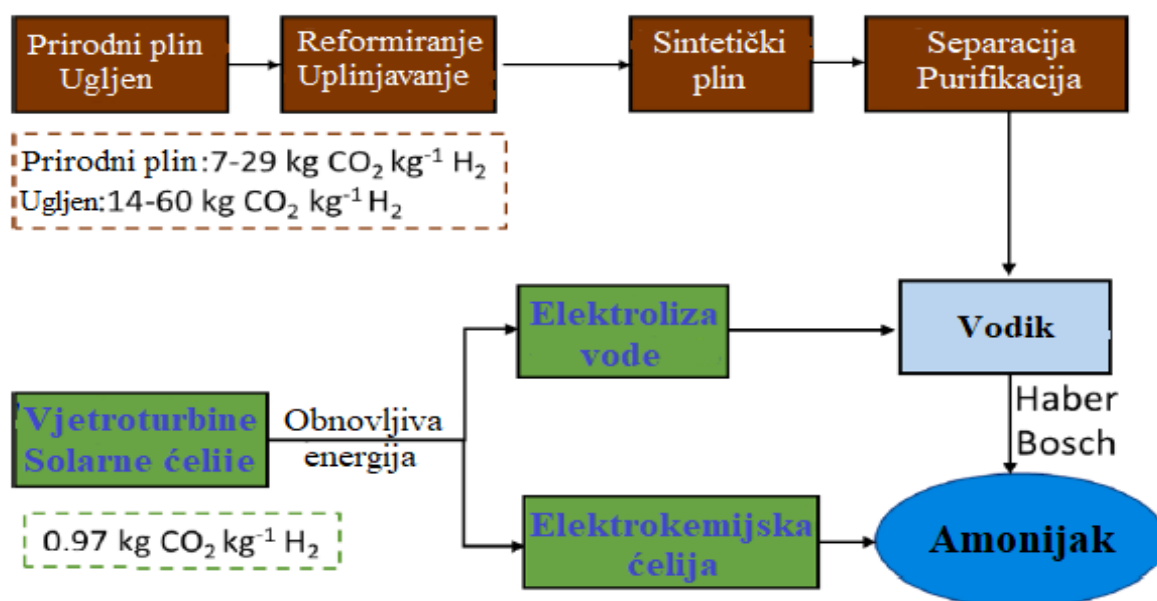
Zbog toga je amonijak i privukao veliku pažnju. Amonijak ima visok sadržaj vodika te je sve više zemalja počelo uključivati amonijak u svoju razvojnu energetska politiku kao gorivo s niskim udjelom ugljika. Tako je, u siječnju 2020. godine Zastupnički dom Kongresa SAD-a objavio zakon kojim je amonijak definiran kao „gorivo s niskim udjelom ugljika“. Mjesec dana nakon toga Ujedinjeno Kraljevstvo je objavilo brifing, tj. kratki izvještaj pod naslovom: „Amonijak, gnojivo, gorivo bez ugljika i nositelj energije“ u kojem su iznesene informacije i analize potrebne za razvoj regulatornih politika u vidu korištenja amonijaka unutar tehnologije čiste energije. Samim time je jasno da je potencijal amonijaka u budućnosti čiste energije velik te da se on sve više shvaća.

### 5.1.1. Proizvodnja amonijaka na čist način

Kao što je prethodno spomenuto, amonijak se koristi više od jednog stoljeća. Čak 97% dušičnih gnojiva napravljeno je od amonijaka. Amonijak se gotovo isključivo proizvodi katalitičkom reakcijom vodika i dušika na temperaturama od oko 450-600 °C i tlakovima od 10 – 25 MPa

dugotrajnim i intenzivnim procesom poznatim pod nazivom Haber – Boschov postupak koji je opisan u drugom poglavlju. Masovna proizvodnja amonijaka takvim putem troši otprilike 1,8-3% globalne energije. [22]

Vodik koji se koristi za sintezu amonijaka najčešće se dobiva iz parnog reformiranja i rasplinjavanja ugljena. Postupci dobivanja vodika visoke čistoće iz prirodnog plina i ugljena za proizvodnju amonijaka su energetski intenzivni i komplicirani. Korištenjem jedne od ove dvije sirovine emitirat će se velika količina ugljikovog dioksida i to od 7-29 kg emisije CO<sub>2</sub> po kg proizvedenog vodika iz parnog reforminga metana i 14-60 kg emisije CO<sub>2</sub> po kg proizvedenog vodika iz rasplinjavanja ugljena. Kao posljedica takve proizvodnje može doći do emisije 1,6-1,8 odnosno od 2,5-3,8 tona CO<sub>2</sub> po toni proizvedenog amonijaka. Sinteza amonijaka koja služi za proizvodnju hrane na globalnoj razini za svjetsko stanovništvo emitira oko 290 milijuna tona CO<sub>2</sub> u atmosferu, što čini oko 1% globalnih emisija CO<sub>2</sub>. [2]



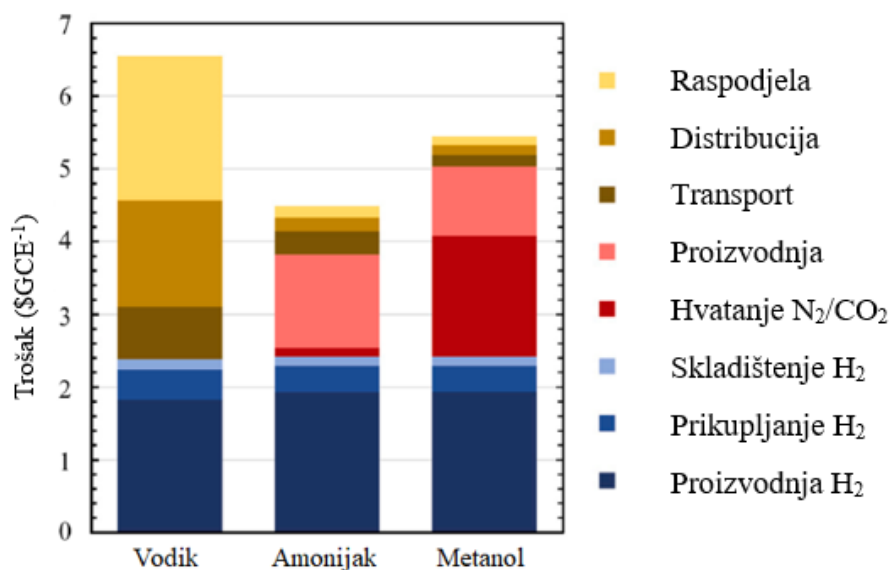
Slika 5.2. Shema proizvodnje amonijaka i emisije CO<sub>2</sub> obnovljivim putem u usporedbi s konvencionalnim metodama [2]

Na slici 5.2. prikazana je proizvodnja amonijaka obnovljivim načinima i konvencionalnim putem te su uspoređene njihove emisije ugljičnog dioksida. Kako tehnologija napreduje sve brže i brže, došlo je do saznanja kako je amonijak moguće proizvesti s gotovo nultom emisijom ugljika. Kao što je prethodno spomenuto, emisija ugljika tokom sinteze amonijaka pripisuje se proizvodnji vodika iz ugljena i metana. Zbog toga, potencijalno smanjenje emisija ugljika iz amonijaka može

se postići održivim pristupom tijekom proizvodnje vodika, a to se postiže elektrolizom vode integriranom sa solarnim ćelijama te vjetroturbinama za dobivanje električne energije obnovljivim putem. Istraživanja su pokazala kako emisije iznose 0,97 kg CO<sub>2</sub> po kg H<sub>2</sub> kada se vodik proizvodi obnovljivim putem što je zanemariva razina koja je znatno niža od one postignute konvencionalnim putem. Istraživanja su pokazala kako je elektroliza vode izvediva i može biti potencijalno učinkovita pri proizvodnji amonijaka. Za predvidjeti je kako će veća količina vodika proizvedena iz obnovljivih izvora energije komercijalno biti spremna tek u sljedećem desetljeću.

Kada se za Haber-Boschov proces koristi obnovljivi vodik, sinteza amonijaka se može postići i putem elektrokemijske reakcije. Takva sinteza može se postići i u blagim uvjetima čak i pri temperaturama i tlakovima koji su blizu okolišnih. Proces se događa tako da se dušik dovodi u katodnu komoru gdje se reducira te zatim reagira s vodom pri čemu se proizvodi amonijak. Tijekom toga se cijeli sustav napaja pomoću energije dobivene iz vjetra ili iz fotonaponskih panela (energija sunca) pri nultoj emisiji ugljičnog dioksida. Ovaj pristup je zanimljiv i za njega postoji nada u budućnosti, ali je on trenutno još daleko od praktične primjene zbog vrlo niske stope konverzije koja se događa zbog slabe učinkovitosti reakcije redukcije dušika. Takav pristup je u fazi razvoja i možda će biti potrebna neka nova strategija ili novi elektrokatalizator kako bi se ukupna učinkovitost proizvodnje amonijaka povećala i kako bi taj proces zaživio.

U usporedbi s vodikom i metanolom, amonijak proizveden ugljično neutralnim putem ima najnižu cijenu. Slika 5.3. prikazuje trošak od izvora do spremnika za amonijak, vodik i metanol pri čemu se vodik proizvodi iz elektrolizatora vode na solarnu energiju i energiju vjetra, a ovdje se koristi za sintezu amonijaka i metanola. Troškovi od izvora do spremnika najniži su za amonijak (4,50 dolara po GGE<sup>-1</sup>, pri čemu GGE<sup>-1</sup> predstavlja galonski ekvivalent benzina) što je 18% niže od troškova za metanol (5,46 dolara) i 31% niže od troškova za vodik (6,55 dolara).



Slika 5.3. Troškovi od izvora do spremnika za amonijak, vodik i metanol [2]

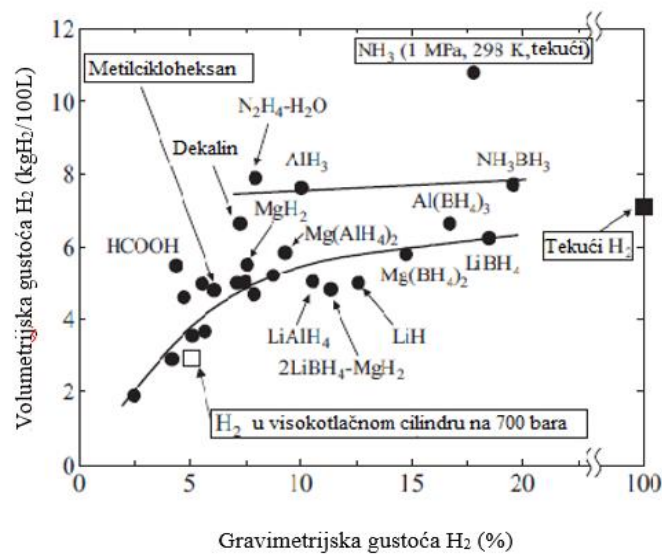
Transport, distribucija i dispencija čine 63,5% ukupnih troškova za vodik. Lako je zaključiti kako amonijak kao gorivo ima prednost u odnosu na vodik kada se u obzir uzmu transport i skladištenje.

Sumirano, amonijak je učinkovit prijenosnik vodika te nudi iste prednosti kao i vodik uz dodatne plusve u vidu dobro razvijene infrastrukture i znanja za transport i skladištenje. [2]

### 5.1.2. Amonijak za proizvodnju vodika

Amonijak se može razgraditi i tako proizvesti čisti vodik. Za to je potreban odgovarajući katalizator koji je aktivan, skalabilan i izdržljiv. Kvalitetan odabir i dizajn katalizatora ključ je za korištenje amonijaka kao pokazatelja budućnosti čiste energije. Za razgradnju amonijaka mogu se koristiti monometalni katalizatorski sustavi (na bazi silicija, na bazi ugljika ili na bazi metalnih oksida) i bimetalni katalizatorski sustavi. U dizajnu katalizatora cilj je napraviti visoko aktivan katalizator koji može postići potpunu pretvorbu amonijaka u blagim uvjetima. Taj visoko aktivni materijal ne smije imati niti prejaku niti preslabu energiju vezanja i zbog toga je rutenij (Ru) postao idealni kandidat.

## 5.2. Amonijak za direktnu proizvodnju električne energije u gorivnim člancima



Slika 5.4. Gravimetrijska i volumetrijska gustoća nositelja vodika [4]

Slika 5.4. prikazuje gravimetrijske i volumetrijske gustoće vodika (H<sub>2</sub>) za različite nositelje vodika. Svi spojevi osim čistog vodika zahtijevaju energiju za apsorpciju i oslobađanje vodika. Amonijak ima vrlo visoku gustoću vodika i može se koristiti kao gorivo za sustave izgaranja bez potrebe za postupkom ekstrakcije vodika ili kao gorivo u gorivim ćelijama s čvrstim oksidom. Amonijak se, kao nositelj energije, može direktno sagorjeti u motoru s unutarnjim izgaranjem za generiranje mehaničke energije.

Proizvodnja čiste električne energije pomoću amonijaka prizvala je veliki interes u posljednjem desetljeću posebice izravnim napajanjem gorivih ćelija s čvrstim oksidom (SOFC). SOFC su elektrokemijski uređaji koji služe za pretvaranje kemijske energije u električnu. Komercijalno su dostupni takvi gorivni članci srednje veličine koji imaju kapacitet od 1kWe do 100 MWe i oni služe za pružanje lokalne električne energije za napajanje zgrada kao što su dućani, bolnice i uredi. Postoji nekoliko takvih gorivnih članaka, tj. SOFC-a velikih dimenzija čiji je kapacitet od 1 do 100 MWe koji se koriste za stacionarne primjene i to su demonstrirale kompanije pod nazivima Fuel Cell Energy (58,8 MWe) i POSCO energy (2,5 MWe). Iako su gorivne ćelije s krutim (čvrstim) oksidima obećavajuće za proizvodnju električne energije, one se prvenstveno zasnivaju na fosilnim gorivima kao što je prirodni plin. Takav način rada neizbježno dovodi do emisija CO<sub>2</sub> iako su takve emisije niže od onih u konvencionalnim elektranama. [2]

Tada dolazi do ideje korištenja amonijaka za SOFC čime bi se omogućila proizvodnja čiste električne energije zbog same prirode amonijaka s nultim sadržajem ugljika. No ipak, takve ćelije, koje trebaju biti komercijalno dostupne tržištu, još nisu razvijene. Počelo se raditi na tome i napravljeni su SOFC skupovi komercijalne veličine koji se sastoje od 30 ćelija i koji koriste amonijak kao gorivo. Takve gorivne ćelije pokazale su visoku učinkovitost od 57% i stabilnost s dugotrajnim radom od 1000 h čime su prikazali svijetlu budućnost korištenja amonijaka kao proizvođača električne energije. [2]

Općenito, gorivni članci (gorivne ćelije, gorive ćelije) su uređaji čiji se rad bazira na elektrokemijskoj reakciji kisika i goriva te oni vrše direktnu pretvorbu kemijske energije goriva u električnu energiju (istosmjernu struju) pri čemu se ne zahtijeva nikakvo izgaranje. Po načinu rada slični su baterijama.

Upotreba gorivnih članaka već je vidljiva u automobilskoj industriji (u osobnim vozilima, autobusima, motociklima, skuterima, biciklima, vozilima za golf igrališta), zrakoplovima i svemirskim letjelicama, lokomotivama, plovilima i podvodnim vozilima, kogeneraciji i u napajanju elektroničkih uređaja (kamera, laptopa i mobitela).

Prema vrsti elektrolita dijelimo ih na gorivne članke s alkalnim elektrolitom (AFC), gorivne članke s fosfornom kiselinom (PAFC), gorivne članke s polimernom membranom kao elektrolitom (PEMFC), gorivne članke s rastaljenim karbonatima kao elektrolitom (MCFC) i gorivne članke s krutim oksidima kao elektrolitom (prethodno spomenuti SOFC).

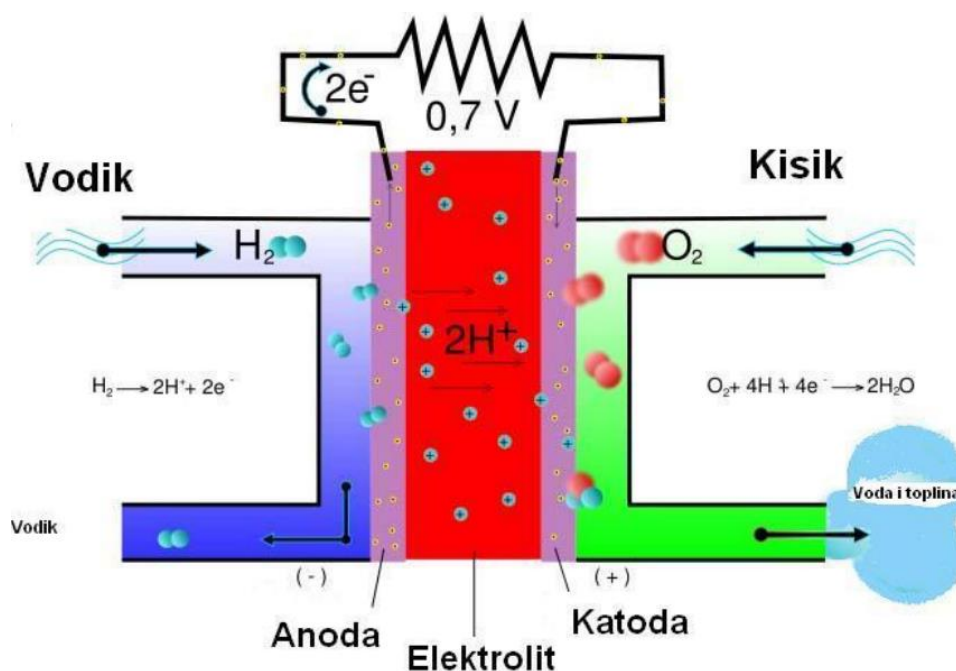
Prve alkalne gorivne ćelije s amonijakom omogućene su upotrebom vodenog elektrolita kalijevog hidroksida (KOH) u 1960-im godinama. Kasnije je postignuta gustoća snage od 40 mW/cm<sup>2</sup> upotrebom KOH – NaOH rastaljenog hidroksida koji je radio na 450 °C. Glavni problem u korištenju AFC-a su reakcije taloženja između alkalnog elektrolita i CO<sub>2</sub> iz zraka te potreba za ekstremno čistim vodikom i kisikom. Tada se formiraju spojevi kao što su Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i oni predstavljaju izazov za trajnost AFC-a. Takav se problem rješava korištenjem elektrolita s alkalnom membranom (AMFC) i tada su gorivne ćelije otporne na taloženje karbonata. Prva primjena ovakvih članaka bila je u američkom svemirskom programu gdje su se one koristile za proizvodnju pitke vode za posadu te za proizvodnju električne energije. [25]

Gorivni članci s fosfornom kiselinom (PAFC) postali su prvi komercijalno prihvatljivi gorivni članci. Tolerantni su na ugljikov monoksid, ali se lako zaprljaju sumporom. Problemi takvih gorivnih članaka se ogledaju u unutarnjim kemijskim reakcijama i koroziji.

MCFC gorivni članci počeli su se koristiti 1950-ih godina kada su znanstvenici Ketelaar i Broers primijenili rastaljene karbonate natrija, kalija i litija kao elektrolite. Pri radnoj temperaturi od 650 °C proizvodi se velika količina otpadne topline. Manje su osjetljivi na kontaminaciju s CO, ali još uvijek imaju velike probleme zbog visoke temperature rastaljenog elektrolita. [2]

Gorivne ćelije s membranom za izmjenu protona, PEMFC, detaljno su proučavane zbog svojih mogućnosti rada na niskim temperaturama (često ispod 100 °C). Takve ćelije imaju stroge zahtjeve za čistoću vodika koja je obično veća od 99,97% (posebno za primjenu u vozilima).

Gorivni članci s polimernom membranom kao elektrolitom su najjednostavniji i njihova je primjena najšira.



Slika 5.5. Gorivni članak s polimernom membranom kao elektrolitom [12]

Na slici 5.5. se mogu vidjeti dvije elektrode od kojih je jedna anoda, a druga katoda. Anoda je negativna elektroda, a katoda je pozitivna elektroda izvora električne struje. Te elektrode mogu biti napravljene od grafita i porozne su strukture. Na njih je nanosena platina koja ima ulogu katalizatora koji mora ubrzati kemijske reakcije. Između elektroda se nalazi elektrolit, tj. električki vodljivo sredstvo koje je u ovom slučaju polimerna membrana. Bitno je da se polimerna membrana

u dovoljnoj mjeri ovlažuje jer ona mora imati odgovarajuću vlažnost koja nije niti previsoka niti preniska kako bi mogla obavljati svoju funkciju. Na anodu gorivnog članka se dovodi vodik i u blizini spoja elektrode (anode) i elektrolita (polimerne membrane) se događa reakcija oksidacije vodika pri čemu se vodik razlaže na protone vodika i na elektrone.

Ta se kemijska reakcija događa na površini platine kao katalizatora na spojnici elektrode i elektrolita. Polimerna membrana propušta protone, ali ne propušta elektrone (plusevi prikazani na slici 5.5. u području polimerne membrane su protoni vodika koje polimerna membrana propušta). Tada raste koncentracija elektrona na anodi koja postaje negativno nabijena, a na drugoj elektrodi (katodi) dolazi do manjka elektrona i zbog toga nastaje razlika potencijala, tj. inducira se elektromotorna sila (kada na elektrode nije povezan vanjski strujni krug). Ako se na elektrode poveže strujni krug onda će zbog inducirane elektromotorne sile doći do toka elektrona. Elektromotorna sila tada tjera elektrone kroz vanjski strujni krug i ti elektroni prolaze kroz trošilo te dolaze do katode. Gibanje elektrona usmjereno je od anode prema katodi (od – ka + i zbog toga se govori o istosmjernoj električnoj struji koja se proizvodi). Kada se vanjsko trošilo spoji, zbog otpora trošila doći će do smanjivanja napona pa će onda stvarna razlika potencijala između anode i katode biti nešto manja. S druge strane, na katodu se dovodi kisik i na katodi (tj. na površini platine kao katalizatora) dolazi do reakcije između kisika koji se dovodi na katodu putem vanjskih distribucijskih cijevi (tj. kanala u gorivnom članu) i protona vodika koji prolaze kroz polimernu membranu te elektrona koji su prethodno prošli kroz vanjski strujni krug. Tada se na katodi događa reakcija:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ . Odvija se reakcija redukcije kisika i stvara se voda te se oslobađa toplina (kao nusprodukt se dobijaju voda i toplina koju se može dalje iskoristiti). Time završava jedan ciklus, a kako se kontinuirano dovodi vodik na katodu, tako se i kontinuirano vrši napajanje električnog trošila istosmjernom strujom pri čemu se kao nusprodukti dobivaju voda i toplinska energija. [12]

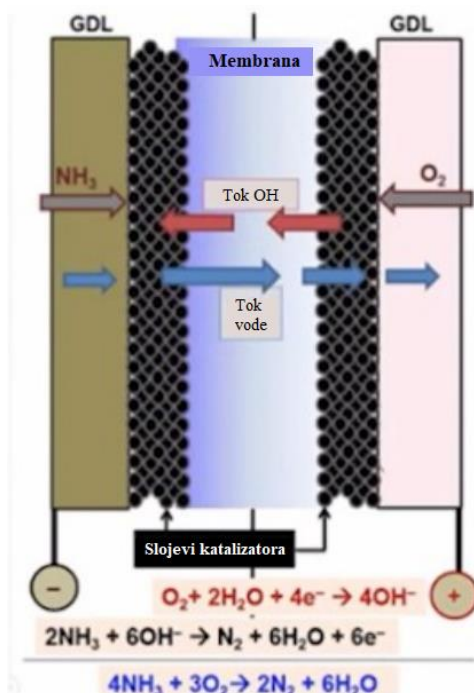
Amonijak se efektivno može koristiti u tri tipa gorivnih članaka. Prvi je PEMFC koji predstavlja gorivne članke s polimernom membranom kao elektrolitom, a drugi tip je SOFC, tj. gorivni članci sa čvrstim oksidima kao elektrolitom, a treći je AFC.

Unosom amonijaka u gorivne ćelije može se proizvoditi električna energija.

Za korištenje amonijaka kao goriva za PEMFC potrebno ga je prvo razgraditi, a zatim odvojiti i pročititi kako bi se uklonili dušik i nepretvoreni amonijak. Nepretvoreni amonijak mogu apsorbirati smole i kiseli zeoliti, a membrana je prilagođena za odvajanje dušika od vodika. Iako sami procesi odvajanja i pročišćavanja zahtijevaju značajne financijske izdatke, PEMFC-ovi koji koriste amonijak pokazali su se vrlo privlačnima. Napravljeno je istraživanje na dronu kojeg



pokreću PEMFC-ovi s amonijakom kao gorivom. Utvrđeno je kako će dron biti spreman za rad gotovo 4 sata što je znatno više u usporedbi s od onog s napajanjem putem litijevih baterija (oko 15 minuta).



Slika 5.6. Korištenje amonijaka u gorivnim člancima s alkalnom membranom kao elektrolitom (AMFC) [13]

Gorive ćelije s amonijakom koji nema potrebu za odvajanjem i pročišćavanjem mogu se implementirati pomoću AFC-a i SOFC-a. Kao što je prethodno spomenuto, AFC su tip gorivih ćelija koje kao elektrolit koriste alkalni medij, kao što je vodeni alkalni elektrolit i alkalni rastaljeni hidroksidni elektrolit. AMFC su gorivni članci koji kao elektrolit koriste alkalnu membranu te se događaju iste reakcije kao i kod vodikovih gorivnih ćelija, tj. na anodi će doći do viška elektrona, a na katodi do viška protona te će se generirati istosmjerna struja. Iako AMFC-ovi koji koriste amonijak zvuče privlačno, oni imaju niz nedostataka koji se prvenstveno ogledaju u teškoj identifikaciji dobrih anodnih i katodnih katalizatora te u prijelazu amonijaka kroz membranu čime se može smanjiti učinkovitost samo gorivne ćelije.

Anodne i katodne reakcije za izravne AFC-ove koji koriste amonijak prikazane su formulama:



SOFC, odnosno gorivne ćelije s čvrstim oksidima su još jedan oblik gorivnih ćelija s izravnim amonijakom ( $\text{NH}_3$  – SOFC) koje rade na visokim temperaturama. SOFC-i su prilagodljivi mnogim gorivima kao što su fosilna goriva (benzin, zemni plin i dizel), oksigeniranim ugljikovodicima (metanol i etanol) pa čak i čvrstom ugljiku. Takve gorivne ćelije imaju strukturu u potpuno čvrstom stanju bez potrebe za plemenitim metalima pri čemu nude modularnu konfiguraciju s visokom učinkovitošću (do 60%) i visokom pouzdanošću.

Učinci dobiveni kada se amonijak izravno dovodi u SOFC usporedivi su s učincima SOFC-a s vodikom ( $\text{H}_2$  – SOFC) što čini  $\text{NH}_3$  – SOFC još više obećavajućim.

SOFC-i su dobili ime po svom tipu elektrolita, a to je kruti oksid. Princip njihovog rada otkrio je Sir William Grove 1839. godine, no njihova praktična primjena omogućena je tek 1961. godine od strane NASA-e. 1980. godine postignuta je ideja od strane znanstvenika Farra i njegovih suradnika kako bi se amonijak mogao koristiti kao gorivo za SOFC (ideja nije uspjela jer se kao glavni produkt dobio NO), a uspješna pretvorba kemijske energije amonijaka u električnu energiju pomoću SOFC-a dogodila se 2003. godine i taj uspjeh se pripisuje znanstveniku Wojciku i njegovim suradnicima. Ta je studija koristila cjevaste gorivne ćelije s krutim oksidom sa srebrom kao elektrodom i stabiliziranim cirkonijem kao elektrolitom, pri čemu je generirana vršna gustoća snage od  $50 \text{ mW/cm}^2$  pri temperaturi od  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

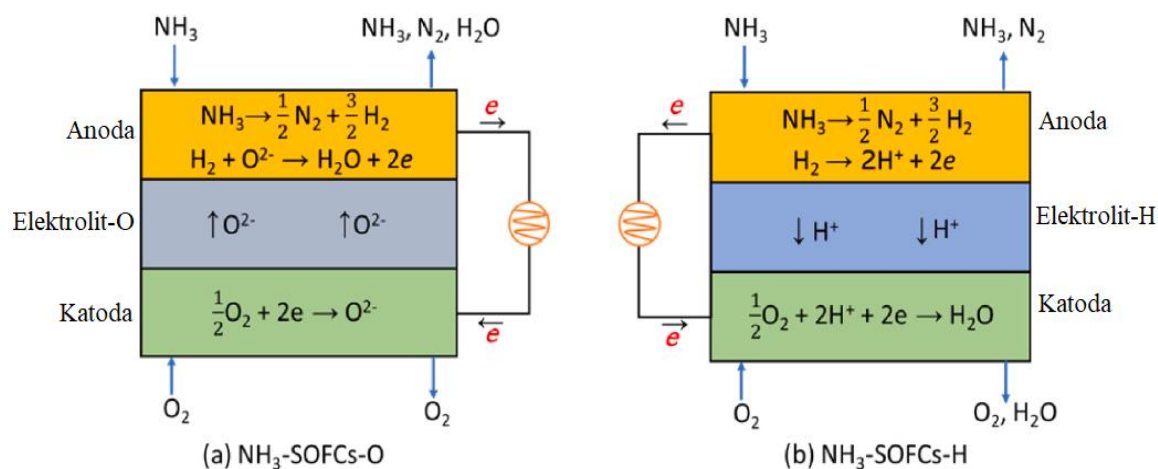
Postignut je velik napredak u razvoju SOFC-a i oni privlače sve veću pozornost na sebe, pogotovo u industriji. [2]

#### 5.2.1. $\text{NH}_3$ -SOFC gorivni članci

SOFC se sastoji od porozne anode, porozne katode te gustog elektrolita između njih. Svaka komponenta posjeduje određene karakteristike bez kojih sustav ne bi mogao učinkovito funkcionirati. S obzirom na upotrebljavane elektrolite, SOFC-i se mogu klasificirati u SOFC-O i SOFC-H. SOFC-O koristi elektrolite koji provode kisikove anione (elektrolit O), a SOFC-H koristi elektrolite koji provode protone (elektrolit H).

U slučaju SOFC-O s direktnim amonijakom ( $\text{NH}_3$ -SOFC-O), amonijak se dovodi do anode te se istovremeno razgrađuje na vodik i na dušik. Čisti kisik ili zrak doveden na katodu reducira se u ion kisika ( $\text{O}^{2-}$ ) koji difundira do sučelja između anode i elektrolita. Nakon toga se odvija elektrokemijska reakcija između iona vodika i kisika pri čemu nastaje voda te se tako oslobađaju elektroni koji putuju od anode do katode preko vanjskog strujnog kruga kako bi proizveli električnu energiju.

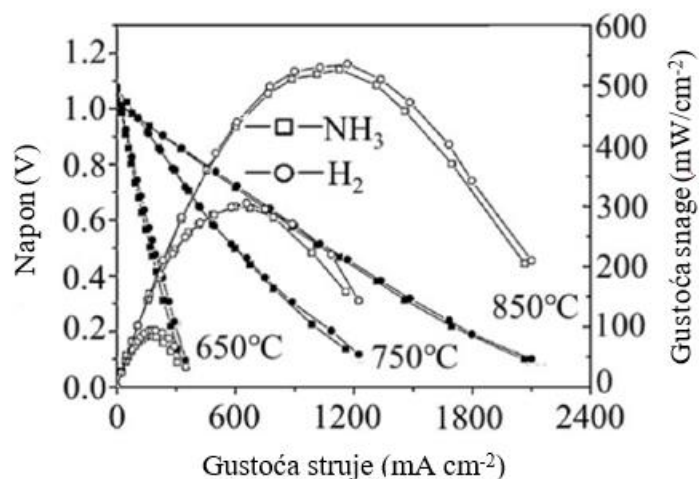
Obrnuti slučaj je kada se koristi NH<sub>3</sub>-SOFC-H. Vodik proizveden na anodi dijeli se na H<sup>+</sup> ione te zatim prolazi kroz elektrolit kako bi reagirao s kisikom na strani katode.



Slika 5.7. Principi rada anodne i katodne reakcije za a) NH<sub>3</sub>-SOFC-O i b) NH<sub>3</sub>-SOFC-H [2]

Učinkovitost gorivnih članaka NH<sub>3</sub>-SOFC ovisi o različitim parametrima. Ti parametri su vrsta elektrolita i elektroda, kao i njihove debljine te radne temperature. Općenito NH<sub>3</sub>-SOFC-O često pokazuju veću gustoću snage od NH<sub>3</sub>-SOFC-H.

Postignut je konsenzus koji tvrdi kako bi NH<sub>3</sub>-SOFC mogao postići performanse sličnima s H<sub>2</sub>-SOFC.



Slika 5.8. Napon i gustoća snage kao funkcije gustoće struje za NH<sub>3</sub>-SOFC i H<sub>2</sub>-SOFC [2]

Iz prethodne slike mogu se vidjeti krivulje za NH<sub>3</sub>-SOFC koje dobro odgovaraju onima za H<sub>2</sub>-SOFC pri različitim uvjetima. Stoga je lako zaključiti kako je upotreba amonijaka za SOFC jednako obećavajuća kao i upotreba vodika.

### 5.2.2. Problemi NH<sub>3</sub>-SOFC-a za proizvodnju električne energije

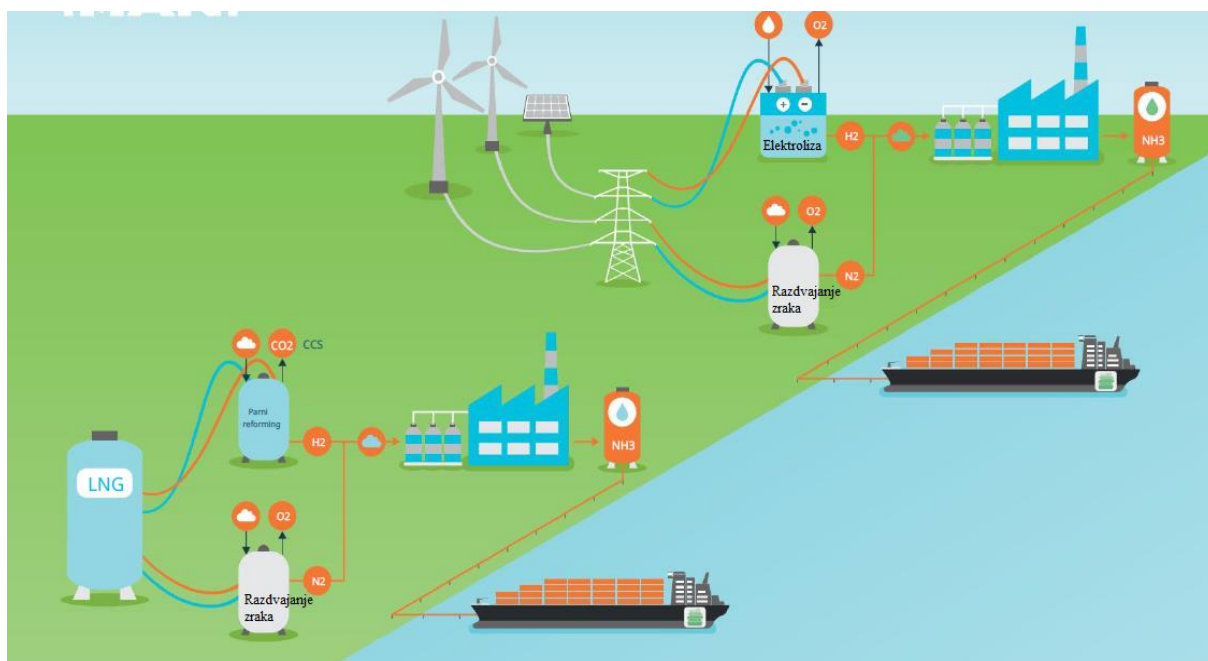
Iako su SOFC-i u učinkoviti u dobivanju električne energije iz kemijske energije, glavni problem predstavlja stabilnost njihovih konstrukcijskih komponenti, što se najviše ogleda na anodi koja igra najbitniju ulogu u funkcioniranju cijelog sustava. Ona je odgovorna za katalitičku razgradnju amonijaka pri proizvodnji vodika te mora biti dovoljno aktivna za elektrokemijsku reakciju.

Isto tako, anoda mora biti visoko vodljiva kako bi se omogućio prijenos elektrona. Također ona mora biti stabilna i tolerantna na temperaturne varijacije u širokom rasponu zbog same prirode SOFC-a koji radi na visokim temperaturama. Ekonomski gledano, anoda mora biti jednostavna za proizvodnju, pristupačna i izdržljiva.

Postoje određeni kriteriji koji sužavaju izbor materijala za SOFC anode. Kompozit cirkonija i nikla stabiliziran itrijem (Ni/YSZ) je najsuvremenija anoda relativno prihvatljive cijene koja ima visoku katalitičku i elektrokemijsku aktivnost te dugoročnu stabilnost.

Što se tiče materijala sloja katalizatora za NH<sub>3</sub>-SOFC najupečatljiviji odabir je Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tj. itrijev oksid. [2]

## 6. DVOTAKTNI MOTOR KOJI RADI NA AMONIJAK



Slika 6.1. Način dopreme amonijaka na brod [14]

U ovom odjeljku biti će opisan amonijak u kontekstu brodskog goriva. Upotreba amonijaka ide u smjeru globalnih ciljeva dekarbonizacije.

Za razvoj motora na novo gorivo kao što je amonijak potrebno je partnerstvo, suradnja i razumijevanje interesa tržišta. Prvi motor na amonijak biti će djelo tvrtke MAN Energy Solutions koja marljivo radi na dizajniranju MAN B&W motora za rad na amonijak i nudi naknadne konverzije postojećih dvotaktnih motora na amonijak.


### 6.1. Uloga amonijaka u procesu dekarbonizacije brodskog transporta

Jedno od budućih kandidata za gorivo koje izaziva sve veći globalni interes i koje će vjerojatno igrati značajnu ulogu u procesu dekarbonizacije brodskog transporta je amonijak. On predstavlja potencijalno dugoročno gorivo za dvotaktne brodske motore.

Temeljni razlozi za veliku toleranciju prema slabo zapaljivim i slabo gorućim gorivima su niska brzina motora koja omogućuje dovoljno vremena za završetak izgaranja te velike dimenzije koje dovode do velikih omjera volumena i površine što je korist za potpuno izgaranje i manje gubitke topline u okolinu.

Benefiti koje pruža priroda sastava amonijaka koji u sebi nema ugljika impliciraju kako fizika izgaranja amonijaka neće u potpunosti nalikovati karakteristikama izgaranja do sad poznatih goriva. Kako bi se osigurao optimalan i pouzdan rad motora, od vitalne je važnosti istražiti cjelokupno pogonsko rješenje i procese dvotaktnog motora, tj. paljenje, izgaranje, potencijalne emisije, zahtjeve za pilot gorivom te rukovanje gorivom.

Zbog toga istraživanje amonijaka kao goriva za dvotaktne motore uključuje opsežna ispitivanja s potpunim postavkama za praćenje motora kako bi se dobile temeljne informacije. Rezultati takvih istraživanja tvorit će konačni dizajn motora koji radi na amonijak.

LNG		ETAN	METANOL	LPG	AMONIJAK
ME-GI	ME-GA	ME-GIE	ME-LGIM	ME-LGIP	→ 2024
					

Slika 6.2. Portfelj (skup) MAN B&W dvotaktnih motora s dva goriva [14]

Jedna od karakteristika dvotaktnih motora tvrtke MAN Energy Solution (MAN ES) prikazana na slici 6.2. je raznolikost goriva.

U svim se tvrtkama diljem svijeta pridaje velika važnost kontinuiranoj optimizaciji utjecaja motora na okoliš. Za razvoj motora na nova goriva kao što je amonijak potrebno je poznavanje i razumijevanje tržišnih interesa. Analiza stvarnog potencijala goriva je bitna prije samog početka razvoja motora na amonijak. Tada gorivo može ući na tržište kao međugorivo dok ne bude dostupan zeleni amonijak te dok se ne uspostavi potrebna logistika.

Još jedan neizvjestan i vjerojatno najbitniji parametar u odluci o budućem gorivu su cijene istoga, kao i njegove konkurencije. Da je danas dostupan zeleni amonijak, on bi bio nekoliko puta skuplji od loživog ulja s niskim sadržajem sumpora (VLSFO – Very Low Sulphur Fuel Oil) i LNG-a. Isto tako, činjenica je kako pomorsko tržište shvaća i prilagođava se tome da emisije CO<sub>2</sub> i stakleničkih plinova (GHG) moraju biti svedene na nižu razinu u doglednoj budućnosti te kako na snagu treba stupiti neka vrsta međunarodnog propisa o emisijama CO<sub>2</sub> i stakleničkih plinova. Postoje neke

regulative kao što su one Međunarodne pomorske organizacije (IMO) koja je postavila granicu za smanjenje od 50% stakleničkih plinova do 2050. godine. Zbog toga je tvrtka MAN ES preuzela odgovornost kako bi istražila amonijak kao buduće gorivo. Zbog toga je važno istaknuti kako je Inovacijski fond Danske odlučio podržati inicijativu u okviru projekta AEngine čiji je cilj dizajn i demonstracija pogonskog sustava na bazi amonijaka. MAN ES je koordinator projekta AEngine i dio je višefunkcionalnog projektnog tima zajedno s Eltronic FuelTech koji se bave sustavima opskrbe gorivom, Tehničkim sveučilištem Danske i klasifikacijskim društvom DNV GL.

MAN ES će integrirati postojeću tehnologiju u pogonski sustav na bazi amonijaka te će projektirati načine ubrizgavanja amonijaka, komponente izgaranja, tehnologiju naknadne obrade ispušnih plinova te će, isto tako, projektirati i komponente motora. Osim toga, odlučili su kako će osigurati testnu platformu motora i provesti probni rad motora.

Kao velik korak u tranzicijskom putu ka dekarbonizaciji MAN Energy Solutions, Maersk i pet partnera udružili su snage u pokretanju Maersk Mc-Kinney Moller centra za nultu emisiju ugljika u Kopenhagenu.

Brian Ostergaard Sorensen, potpredsjednik i voditelj istraživanja i razvoja dvotaktnih motora u MAN-u dao je izjavu: “Dekarbonizacija će biti jedna od najvećih tranzicija koja će se godinama ogledati unutar pomorske industrije i ona zahtijeva holistički pristup koji gleda na kompletan lanac, a ne samo na pojedine segmente. Niti jedna tehnologija ili tvrtka to ne može učiniti sama, zbog čega moramo udružiti snage u čitavom opskrbnom lancu kako bismo odgovorili zahtjevima ovog izazova. Mi u MAN Energy Solutions stavljamo dekarbonizaciju kao dio naše korporativne strategije, a razvoj održivih tehnologija i rješenja srž je onoga što radimo. Dok će tehnologija dvotaktnih motora vjerojatno ostati glavni pokretač za brodove na velikim dubinama, čišća će goriva igrati sve veću ulogu u budućnosti. MAN ES prepoznaje da postoji nekoliko puteva za postizanje ugljično neutralnog gospodarstva i da moramo raditi zajedno zbog čega smo sretni što smo se pridružili Centru.” [14]

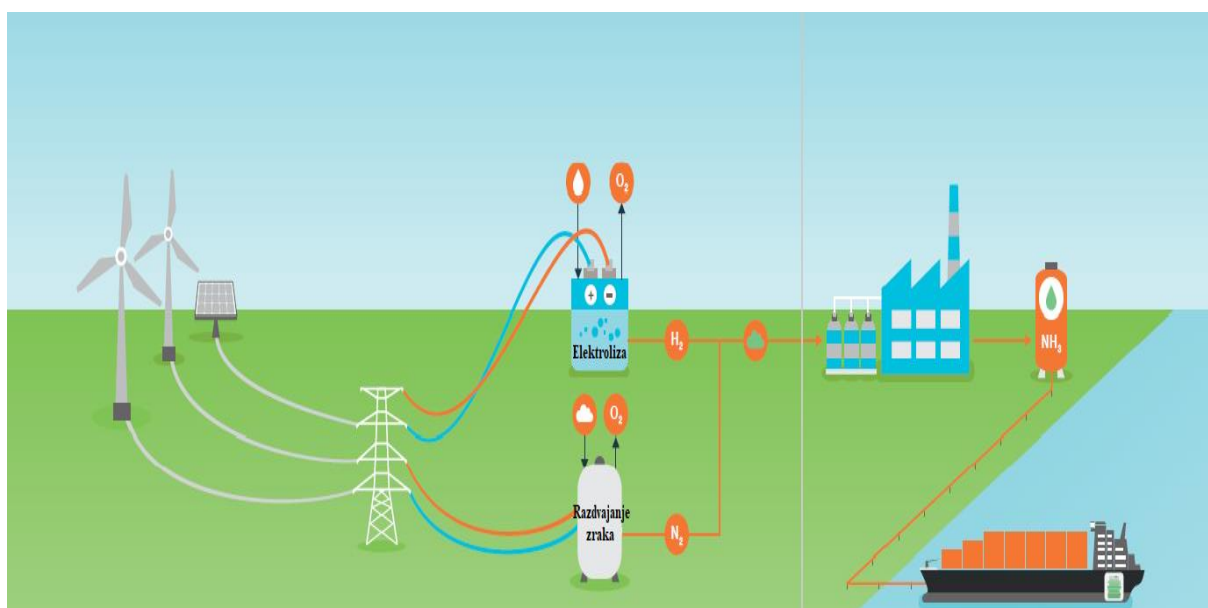
Izjava je ovo Danskog znanstvenika kojom je vidljivo u kojem smjeru ide rad Maersk Mc-Kinney Moller centra i zašto su se odlučili baš za amonijak kao alternativno gorivo budućnosti.

Maersk Mc-Kinney Moller Center for Zero Carbon Shipping biti će neovisan istraživački centar koji će okupljati članove iz pomorskog sektora, industrije, akademske zajednice te iz vladajućih tijela. Visoko specijalizirani međudisciplinarni tim surađivati će na globalnoj razini kako bi izradio

preglede napredaka dekarbonizacije, ubrzao razvoj odabranih goriva za dekarbonizaciju te podržao uspostavu finansijskih, regulatornih i komercijalnih sredstava za omogućavanje zajedničkog cilja.

### 6.1.1. Prijelaz prema proizvodnji zelenog amonijaka

Iako je samo po sebi logično da izgaranje amonijaka ne emitira CO<sub>2</sub>, budući da amonijak ne sadrži atome ugljika, velika industrijska proizvodnja amonijaka temelji se uglavnom na sirovini fosilnog goriva za proizvodnju sivog i plavog amonijaka. Takva, konvencionalna proizvodnja, za nusprodukt ima CO<sub>2</sub>.



Slika 6.3. Prikaz proizvodnje zelenog amonijaka i njegove dopreme na brod [14]

Moguće je proizvesti zeleni amonijak pomoću vjetroelektrana ili fotonaponskih ćelija gdje električna energija predaje elektrodistribucijskoj mreži što znači da je električna energija dobivena iz obnovljivih izvora energije. Energija dobivena na taj način služi za elektrolizu vode te izdvajanje dušika iz zraka. Elektrolizom vode dobiven je čisti vodik (H<sub>2</sub>), a odvajanjem zraka dobiven je čisti dušik (N<sub>2</sub>). Kisik dobiven prethodno spomenutim procesima ispušta se u atmosferu. Nakon toga se Haber-Boschovim procesom proizvodi amonijak koji se doprema na brodove i koristi kao gorivo.



### 6.1.2. Elektroliza vode

Kako bi se proizveo održivi zeleni amonijak korištenjem vodika koji se dobije elektrolizom vode pomoću reakcije  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ , električna se energija mora proizvoditi samo iz obnovljivih izvora energije.

### 6.1.3. Odvajanje dušika iz zraka

Ovisno o potrebnoj čistoći i količini amonijaka odvajanje dušika iz zraka za proizvodnju amonijaka odvija se pomoću različitih tehnologija. Kada se dušik proizvodi u velikim količinama, zrak se ukapljuje i razdvaja na svoje sastojke. Međutim, kada je potrebna sinteza amonijaka, Haber-Boschov proces je i dalje industrijski primjenjiva metoda.

## 6.2. Izazovi i prednosti brodskih goriva na amonijak

Postoje pojedini izazovi, ali i prednosti u vidu skladištenja, transporta i izgaranja amonijaka koji su uvjetovani kemijskim i fizikalnim svojstvima istoga. Ipak, ukoliko se amonijak želi koristiti kao brodsko gorivo moraju se istaknuti sve njegove prednosti, ali se isto tako mora suočiti i s njegovim nedostacima.

Može se zaključiti da:

- $\text{NH}_3$  ne sadrži ugljik i sumpor što omogućuje čisto izgaranje s gotovo nultom emisijom  $\text{CO}_2$  ili  $\text{SO}_x$
- volumetrijska gustoća energije amonijaka veća je nego za vodik
- $\text{NH}_3$  se može kreirati u  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$
- za razliku od vodika, amonijak je neeksplozivan
- raširena je upotreba amonijaka u industrijskim procesima te kao gnojiva u poljoprivredi što znači da je on već komercijalno istaknut i atraktivan proizvod
- jeftiniji je i manje zahtjevan za transport i skladištenje od vodika i drugih goriva koja zahtijevaju kriogene temperature

Niža ogrjevna vrijednost, koja iznosi oko 18,6 MJ/kg, može se usporediti s ogrjevnom vrijednošću metanola. Energetska gustoća po jedinici volumena amonijaka niža je od one za MGO (Marine Gas Oil), tj. teško brodsko gorivo i to za 22,3 MJ/L. Za prijenos istog energetskeg sadržaja u odnosu na MGO trebat će otprilike 2,8 puta veći volumen ako se spremnik amonijaka ohladi. [21]

Iako amonijak ima potencijal postati gorivo budućnosti to je otrovna tvar koja, zakonski gledano, još nije puštena u upotrebu kao brodsko gorivo.

### **6.3. Trendovi u brodskim gorivima i regulativne inicijative**

Uvođenje regulatornih inicijativa biti će jedan od kamena temeljaca tranzicije prema dekarbonizaciji. Kako bi se potaknula industrija da ulaže u opremu za buduća goriva moraju se uvesti pojedine regulatorne inicijative kojima će se određivati penali, subvencije i porezi na CO<sub>2</sub> i stakleničke plinove. Opće je poznato kako se treba pozabiviti izazovima globalnog zatopljenja i kako pomorska industrija i pomorski promet može uvelike donijeti smanjenju emisija CO<sub>2</sub>. Danas pomorska industrija producira 3-4% globalne emisije CO<sub>2</sub> koju uzrokuju ljudi. Postojeća flota godišnje troši blizu 300 milijuna tona loživog ulja, no međutim to također igra temelju ulogu u globalnom gospodarstvu, sadržavajući više od 80% ukupne svjetske trgovine.

### **6.4. Predviđanje budućeg goriva**

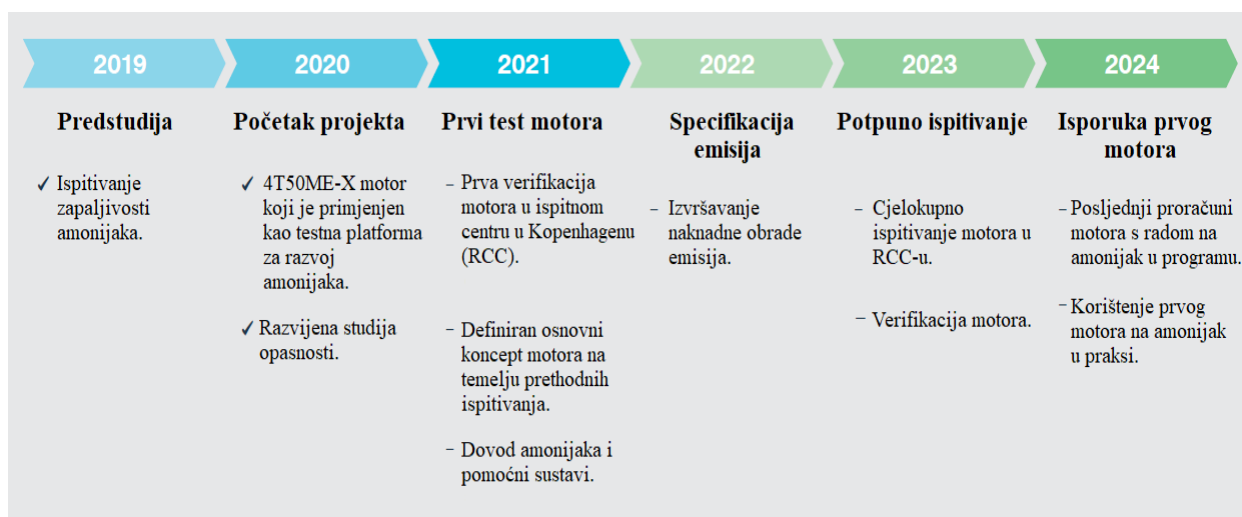
Vrlo je teško predvidjeti koja će goriva odnijeti titulu budućih goriva koja će se moći koristiti na ekološki odgovorniji način, a isto tako i biti financijski konkurentna. Kako je budući trošak za različita goriva teško predvidjeti brodovlasnici se u početku ograđuju i žele biti u stanju pripravnosti. Oni su svjesti da tranzicija i dekarbonizacija zahtijeva zamjenu goriva koja se koriste danas, sa onim gorivima koja više odgovaraju toj tranziciji. Brodovlasnici se suočavaju financijskim problemima zbog činjenica da gorivo često predstavlja najveći operativni trošak za plovila. Oni znaju kako će cijene bezugličnih ili ugljično neutralnih goriva biti nekoliko puta veće od cijena loživog ulja.

### **6.5. CO<sub>2</sub>/GHG regulativa**

Kako bi u budućnosti goriva koja ne emitiraju CO<sub>2</sub> postala atraktivna, cijene goriva (uzimajući u obzir sve troškove/poticaje) moraju biti donekle usporediva s cijenama tradicionalnih goriva. Ako se to postigne regulativom CO<sub>2</sub>/GHG kao što je predviđeno, razdoblje za prilagodbu i pretvorbu motora na buduća goriva može biti kratko nakon što ta regulativa stupi na snagu. Postavlja se pitanje hoće li postojeće flote biti CO<sub>2</sub>/GHG regulirane čak i strože nego što zahtijeva indeks energetske učinkovitosti (EEDI - Energy Efficiency Design Index) ili operativni pokazatelj energetske učinkovitosti (EEOI – Energy Efficiency Operating Indicator) ili će se propisi odnositi samo na nova plovila od određenog datuma. Ipak, temeljeći se na pretpostavci kako će propisi o

emisiji CO<sub>2</sub> i stakleničkih plinova, odnosno o regulativi CO<sub>2</sub>/GHG, postati učinkoviti u nekom skorijem razdoblju (unutar nekoliko godina) za očekivati je kako će doći do regulacije postojećih i novih plovila. To se možda neće dogoditi u istoj mjeri, ali će se dogoditi na način kojim će se u okoliš smanjiti emisija CO<sub>2</sub>, ali se u isto vrijeme neće narušiti industrija.

## 6.6. Proces razvoja prvog dvotaktnog dvogorivnog motora na amonijak



Slika 6.4. Kronološki prikaz razvoja dvotaktnog motora na amonijak [14]

Razvoj MAN B&W dvotaktnog motora od početka je bio prilagođen izgaranju različitih vrsta goriva. Ideja za dvotaktni motor koji radi na amonijak počela je 2019. godine. Započeta je predstudija koncepta opskrbe gorivom i ubrizgavanja i provedeno je nekoliko simulacija mogućih opasnosti te je provedena studija opasnosti i operativnosti (hazid/hazop). Radilo se na provjeri koncepta razvoja sustava ubrizgavanja i dizajna motora. Razvojni proces motora dovršen je 2021. godine, a komercijalna verifikacija dizajna zakazana je za 2023. godinu. Kada dizajn motora bude publiciran prvi se motor može pripremiti za testiranje. Velika bi se prekretnica trebala dogoditi u prvoj polovici 2024. godine kada je predviđeno kako će se prvi motor na amonijak ugraditi u plovilo.

Danas su mnogi brodovi spremni za kasniju prilagodbu na dvojno gorivo budući da su konstruktori motora spremni naknadno prilagoditi svoj dizajn u skladu s tom prilagodbom. Iako se predviđa da će fosilna goriva u pomorskoj industriji ostati još velik broj godina (posebno se to očekuje tokom prijelaznog razdoblja između 2020. i 2050. godine) postoji mogućnost korištenja sivog ili plavog amonijaka ili mješavine jednog od njih i zelenog amonijaka. Ova će mogućnost smanjiti rizik

vezan uz ulaganja u brod koji radi na amonijak budući da je konvencionalni amonijak komercijalna roba kojom se trguje u velikim količinama.

#### 6.6.1. Osnova motora

Prilikom projektiranja novog motora u kojem se primjenjuje promijenjena fizika izgaranja zbog drugačijeg kemijskog sastava novog goriva potrebno je temeljno istraživanje utjecaja na sve parametre dizajna motora kako bi se omogućio siguran i učinkovit rad motora.

Trenutno se u MAN ES u Danskoj, u Istraživačkom Centru Kopenhagen (RCC – Research Centre Copenhagen), provode istraživanja gdje se pokušavaju procjeniti načini izgaranja i oslobađanja topline te ustanoviti sve karakteristike amonijaka kao goriva. Rezultati istraživanja usmjerit će razvoj specifičnih svojstava ubrizgavanja i razjasniti prirodu emisija dvotaktnih motora koji rade na amonijak.

Amonijak je otrovna tvar i moraju se poduzeti odgovarajuće sigurnosne mjere kako bi se zaštitila posada broda i okolni zrak. Uz zahtjev ispunjavanja tih sigurnosnih mjera, MAN ES isporučuje tehnologiju koja obučava i prilagođava posadu resursima na brodu te je to postignuto bez promjena rada broda.

Prednost sporohodnog dvotaktnog motora koji radi na amonijak je da on neće iz temelja promijeniti gradnju ili rad trgovačkih brodova. Stoga je na raspolaganju jednostavno i dobro osmišljeno rješenje koje zadovoljava zahtjeve novog goriva.

Dobiveni će rezultati također upravljati konfiguracijom sustava dovoda goriva FSS (engl. Fuel Supply System). Dizajn FFS-a mora biti prilagođen ishodu istraživanja, a pretpostavlja se kako će konfiguracija za amonijak nasljediti glavne značajke dobro poznatog LNG (Liquified Natural Gas – ukapljeni prirodni plin) sustava ubrizgavanja.

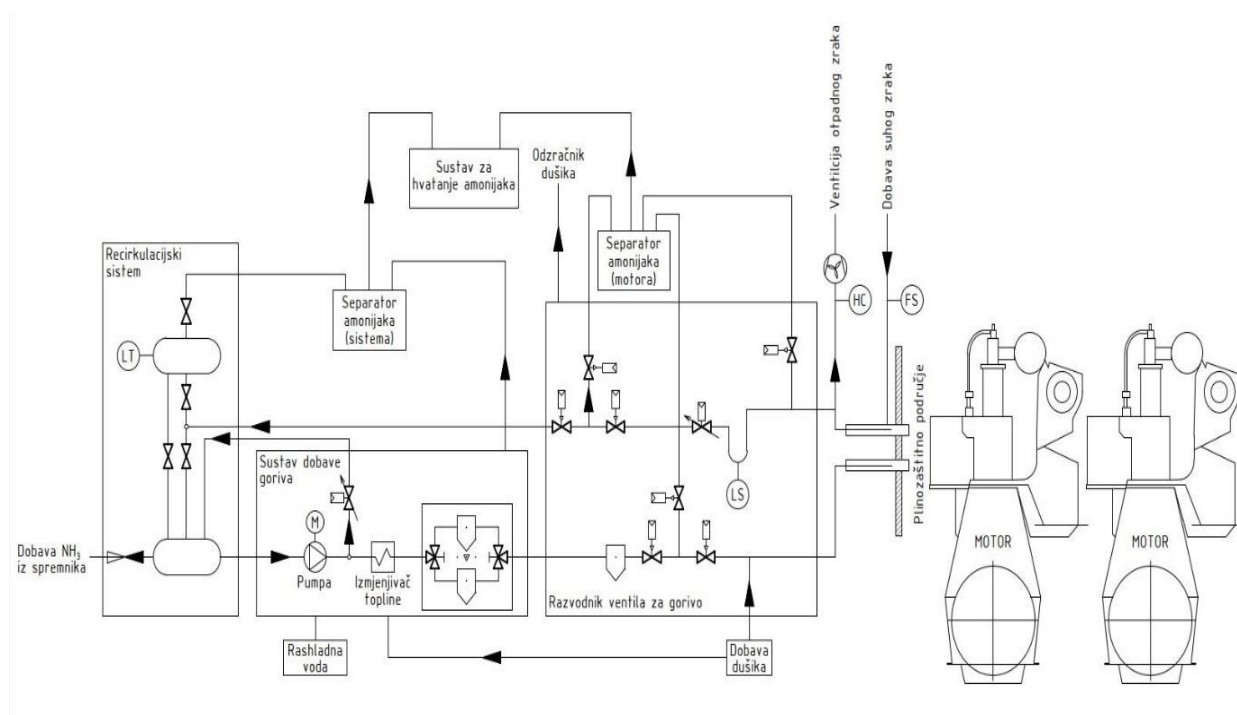
Polazna točka za rad sustava za opskrbu gorivom bio je MAN-ov ME-LGIP motor koji je jedini dvogorivni motor s ubrizgavanjem tekućeg plina koji omogućuje prebacivanje između VLSFO, tj. loživog ulja s vrlo niskim sadržajem sumpora, MGO (Marine Gasoil), tj. teškog brodskog goriva i LPG-a (Liquified Petroleum Gas), tj. ukapljenog naftnog plina, bez gubitka učinkovitosti i performansi.

Što se tiče motora, razvoj FSS-a zahtijeva siguran i pouzdan dizajn temeljen na rezultatima ispitivanja studije opasnosti i operativnosti. Provedena su tri istraživanja opasnosti koja su

promatrali predstavnici klasifikacijskih društava, brodovlasnici, upravitelji brodogradilišta i dobavljači komponenti za FSS.

Glavne razlike između karakteristika goriva koja upravljaju dizajnom motora ME-LGIP i motora na amonijak ogledaju se u ogrjevnoj vrijednosti, neugodnom mirisu i korozivnoj prirodi amonijaka. Donja ogrjevna vrijednost za propan (LPG) je 46,4 MJ/kg, a donja ogrjevna vrijednost za amonijak je 18,6 MJ/kg. Amonijak je korozivan za bakar i legure bakra. [14]

### 6.6.2. Sustav za opskrbu gorivom



Slika 6.5. Shema sustava goriva

Slika 6.5. prikazuje glavna načela sustava za opskrbu gorivom za motor na amonijak te načine njegove upotrebe.

Opskrba motora amonijakom kreće iz spremnika za pohranu putem sustava za opskrbu gorivom. Kako bi se održali potrebni uvjeti goriva u motoru mali dio amonijaka kontinuirano recirkulira u sustavu opskrbe gorivom pomoću sustava za reciklaciju.

Kada motor nije u načinu rada s dvojnim gorivom (pri korištenju amonijaka u dvogorivnim motorima), dvostruki blok i odzračni sustavi FVT-a (razvod ventila za gorivo) smanjuju tlak i potpuno izoliraju sustave amonijaka unutar strojarnice od sustava za dovod i povrat goriva (amonijaka). Prije svakog pokretanja, sustavi se stlače dušikom kako bi se provjerila nepropusnost sustava.

Prvi MAN-ov motor na amonijak biti će zapravo dvogorivni motor stoga je bitno da kada se rad s dvojnim gorivom zaustavi, tlak dušika potiskuje gorivo amonijaka iz motora u sustav recirkulacije. Kada je pročišćavanje dovršeno FVT će ponovno osigurati izolaciju sustava strojarnice od dovodnih i povratnih sustava.

Tijekom cijelog procesa ventilacijski sustav s dvostrukom stijenkom iz postojećih motora s dva goriva detektira svako curenje amonijaka i usmjerava ga dalje od strojarnice u odvojeni sustav za hvatanje amonijaka.

Recirkulirano gorivo, tj. recirkulirani amonijak zagrijavat će se u motoru tijekom njegova rada. Kako bi se izbjegli dvofazni uvjeti određena se količina amonijaka recirkulira u za to namjenjenom recirkulacijskom vodu. Isti taj recirkulacijski vod obnavlja amonijak iz motora čim se zaustavi rad s dvojnim gorivom.

Recirkulirano gorivo može sadržavati tragove brtvenog ulja iz ventila za ubrzavanje. Recirkulacijski vod eliminira opasnost od kontaminacije spremnika za skladištenje goriva uljem. Recirkulacijski vod također odvaja i ispušta dušik iz obnovljenog goriva.

Sustav za dovod goriva sadrži adekvatnu opremu kojom se amonijak isporučuje u motor na potrebnoj temperaturi, tlaku i kvaliteti. U većini slučajeva FSS sustav se sastoji od visokotlačne pumpe, grijača, tj. isparivača, ventila i upravljačkih sustava za održavanje tlaka i temperature goriva pri uvjetima rada motora.

Razvod ventila za gorivo (FVT) je sučelje koje se nalazi između motora i pomoćnih sustava. Njegova svrha je osigurati sigurnu izolaciju motora tijekom gašenja i pri održavanju te služi za pročišćavanje dušikom. Ova funkcija osigurava sigurno okruženje oko motora nakon gašenja.

Dušik mora biti dostupan za pročišćavanje motora nakon rada na dva goriva i za ispitivanje nepropusnosti nakon održavanja. Kapacitet sustava dušika mora biti dovoljno velik kako bi se mogao isporučiti određeni protok pri tlaku koji je viši od tlaka u spremniku.

Kako bi se strojarnica održala sigurnom, od vitalne je važnosti detektirati bilo kakvo curenje iz sustava za dovod goriva i usmjeriti ga na sigurno mjesto. To je dovelo do dizajna sustava sa dvostrukom stijenkom. Ovakav je sustav već poznat i dio je drugih MAN-ovih motora za rad na dva goriva.

Sustavi amonijaka moraju biti projektirani sa sustavom za hvatanje amonijaka kako bi se spriječilo ispuštanje amonijaka u okolinu.

## **6.6. Dvogorivni dvotaktni motor koji kao gorivo koristi dizel i amonijak**

Prethodna istraživanja o efikasnoj primjeni amonijaka kao brodskog goriva dokazala su kako bi amonijak s dizelom kao pilot gorivom mogao biti prvi korak u širokoj primjeni amonijaka kao brodskog goriva. Dizel kao pilot gorivo se koristi za pospješivanje izgaranja amonijaka čime će se značajno smanjiti štetne emisije te će se postići veći stupanj iskoristivosti motora što daje poticaj brodo vlasnicima da ulože financijske resurse u ovakav tip rada motora. Takav način rada pruža istu sigurnost kao i obični dizelski motor, jer sustav može raditi samo na dizel kada uvjeti na moru tako dovoljavaju ili kada nestane dovoda amonijaka. No, kako još nema motora koji radi na čisti amonijak, tako nema motora ni koji radi na ovaj način pošto je to poprilično nov koncept izgaranja. Iako će se težiti da amonijak bude ravnopravno gorivo u ovom dvogorivnom motoru, i dalje će sve emisije CO<sub>2</sub> i SO<sub>x</sub> ovisiti o dizelskom gorivu, tj. o njegovoj potrošnji. U ovakvom pogonu potrošnja dizelskog goriva znatno je smanjena, a time su smanjene i emisije CO<sub>2</sub> i SO<sub>x</sub>, ali ne u mjeri u kakvoj bi te emisije bile smanjene kada bi se kao gorivo koristio čisti amonijak (posebice zeleni amonijak). Stoga, smanjenje emisija ovisi o omjeru udjela energije amonijaka i dizela te još nije sigurno koja je minimalna količina dizelskog goriva potrebna kako bi se postiglo prihvatljivo izgaranje. [15]

Benefiti upotrebe amonijaka u dvogorivnom motoru se ogledaju u smanjenju prethodno navedenih emisija, no za očekivati je kako će dušik u amonijaku povećavati emisije dušičnih oksida, a isto tako će i niža učinkovitost izgaranja uzrokovati emisije neizgorjelog amonijaka.

Ovakav sustav pruža zadovoljavajuću razinu sigurnosti i pouzdanosti koja je jednaka kao kod običnog dizelskog motora zbog toga što sustav može raditi samo s dizelom.

Može se odabrati potrebna količina amonijaka koja se koristi u samom motoru kako bi se zadovoljili propisi o smanjenju štetnih emisija i taj način, kombinacijom amonijaka i dizela kao goriva, izbjegli financijski gubici. Isto tako, dizel-amonijak sustavi će biti jeftiniji od klasičnih dizelskih ili budućih sustava koji rade s amonijakom kao gorivom zbog toga što korištenje amonijaka nije nužno stoga operater može preći na dizel u bilo kojem trenutku što predstavlja bitnu značajku u daljnjim istraživanjima i budućem korištenju motora koji koriste amonijak i dizel.

Temperatura samozapaljenja amonijaka je visoka i iznosi 924 K (651 °C) i ona otežava njegovo paljenje u motorima s unutarnjim izgaranjem. Za postizanje takve temperature potrebni su ekstremno visoki tlakovi ili je potrebno omogućiti drugi izvor paljenja. Stoga su se već 2016. godine počeli raditi prvi pokusi sa smjesama amonijaka i vodika u SI motorima (motori s upaljivanjem svjećicom). Koristeći vodik kao gorivo u motorima postoji opasnost od povratnog plamena zbog velike brzine izgaranja vodika i njegova širokog raspona zapaljivosti. Iako je vodik poboljšao malu brzinu izgaranja amonijaka i nisku temperaturu plamena, te proširio njegov raspon zapaljivosti, takva ideja nije zaživjela zbog dobro poznatih, te u ovom radu nekoliko puta objašnjenih, problema s korištenjem vodika.

Zbog tako visoke temperature samozapaljenja amonijaka koristi se dizel kao pilot gorivo. Dizel se koristi kao početno gorivo sve dok se ne postigne stabilno izgaranje, a kada se ono postigne u cilindar se može uvesti amonijak koji tada zamjenjuje dizelsko gorivo. Ipak, ne može ga u potpunosti zamijeniti već se uvijek uštrcava određena količina dizela koja pospješuje izgaranje.

Nedavno je demonstriran rad motora koji koristi amonijak i dizel kao pilot gorivo. Ubrizgavanje amonijaka rasteretilo bi dizelsko gorivo i tako bi se smanjile emisije CO<sub>2</sub> iz motora. Na testiranju Reitera i Konga dokazano je kako je motor uspješno radio za različita opterećenja i brzine motora pri čemu je bitnu ulogu imao omjer amonijaka i dizela. Maksimalan omjer amonijaka i dizela pri kojem je motor mogao raditi bio je 95% amonijaka i 5% dizela. Ipak, takav omjer bio je neekonomičan, stoga se omjer amonijaka morao održavati između 40 i 80% (40% amonijaka govori da udio amonijaka u ukupnoj energiji goriva iznosi 40%). Pri radu motora na 60% (ili manje) amonijaka emisije NO<sub>x</sub> bile su manje u usporedbi s radom motora na dizel (iako amonijak sadrži dušik), a smatra se da je to uzrok nižih temperatura izgaranja i upotrebe amonijaka u procesu selektivne katalitičke redukcije. Ipak, pri tako velikim postocima amonijaka, neželjene posljedice se ogledaju u visokoj emisiji neizgorenog NH<sub>3</sub>.

Dizel kao pilot gorivo ima dodatnu prednost što se može koristiti kao „back up“ sustav, kada sustav s amonijakom zakaže ili kada više nema dostupnog amonijaka što čini efektivno rješenje za brodovlasnika.

Ovakav proces izgaranja se razlikuje od karakterističnog izgaranja dizela zbog prisustva plinovitog i tekućeg goriva. Plinovita goriva pospješuju pretpaljenje i proces naknadnog paljenja ovisno o gorivu koje se koristi, koncentraciji goriva i radnim uvjetima. Kod niskih postotaka plinovitih goriva može doći do povećanja vremena odgode paljenja zbog smanjenja dovoda zraka, a time i kisika u cilindar te zbog stvaranja intermedijalnih spojeva uzrokovanih oksidacijom plinovite



smjese tijekom kompresije u cilindru. Brzina oslobađanja topline izgaranja kod motora s dva goriva može se podijeliti na tri dijela. Prvi je energija koja je oslobođena zbog dizela, tj. zbog pilot goriva. Drugi dio je oslobođena energija zbog plinovite smjese koja se nalazi u blizini mjesta paljenja pilot goriva, a u treći dio se ubrajaju sve aktivnosti prije izgaranja te naknadno turbulentno širenje plamena, a kada je to moguće i samozapaljivost plinske smjese.

Također, omjer zraka i goriva utječe na način oslobađanja energije tako što se sa siromašnom mješavinom plina i zraka energija oslobađa rapidnim izgaranjem, a oslobođena toplina dolazi od pilot goriva i plinske smjese u pilot zoni. U ovakvim uvjetima mali udio oslobođene energije dolazi iz plinovite smjese zbog toga što je ona siromašna i plamen se neće širiti na pravilan način. Rješenje predstavlja povećanje pilot zone, čime će se znatno povećati ukupna oslobođena energija jer će u pilot zoni biti veća količina plinovite smjese.

Mnogo puta je spomenuto kako upotreba dizelskog goriva nije održivo rješenje te se stoga amonijak s dizelom kao pilot gorivom ističe kao dobar prvi korak u implementaciji održivih goriva i njihovih primjena na teretnim brodovima.

### **6.7. Tehnologije za smanjenje emisija**

Očekuje se da će dvotaktni motor koji radi na amonijak imati približno iste razine emisija NO<sub>x</sub> kao konvencionalni sporohodni dizelski motor. Međutim, način proizvodnje NO<sub>x</sub> tijekom izgaranja je drugačiji nego kod konvencionalnog motora, a time je drugačija i osjetljivost na promjene u performansama motora.

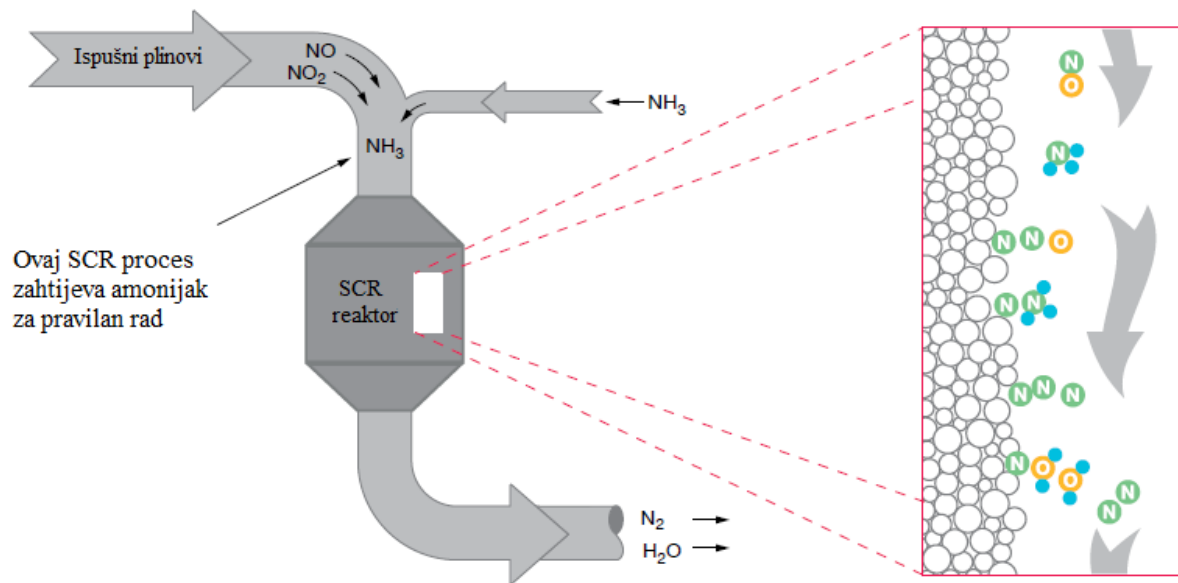
Može se zaključiti kako će amonijak biti ekološki prihvatljivo gorivo samo ako se emisije koje su poznate za konvencionalni motor ne zamijene s drugim vrstama štetnih emisija. Uložen je veliki trud i velika je važnost pridana osiguranju vrlo niske razine problematičnih emisija koje izlaze iz motora na amonijak u cilju kako novo gorivo ne bi stvaralo problem za pomorsku industriju.

### **6.8. Tehnologija selektivne katalitičke redukcije**

Kako bi se smanjile emisije dušikovih oksida, tj. emisije NO i NO<sub>2</sub> koje se zajedničkim imenom nazivaju NO<sub>x</sub>, i kako bi se ispunili različiti propisi o emisijama koji su propisani za pojedine regije, motori mogu biti opremljeni naprednom SCR tehnologijom, tj. tehnologijom selektivne katalitičke redukcije. SCR sustav koji koristi amonijak uveden je 90-ih godina prošlog stoljeća u četiri broda za rasuti teret.

Tehnologija selektivne katalitičke redukcije je naknadni proces obrade gdje se NO<sub>x</sub>, koji je nastao tijekom izgaranja, uklanja iz ispušnih plinova katalitičkom redukcijom.

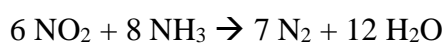
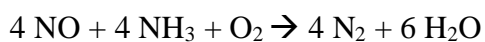
Obično se potreban amonijak kao redukcijsko sredstvo dodaje ubrizgavanjem uree (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O) u ispušni plin, no međutim, amonijak se također može ubrizgati kao katalizator umjesto uree. Jedna od prednosti ovog procesa je da je na brodu već prisutan amonijak. Potrošnja amonijaka za selektivnu katalitičku redukciju će biti vrlo mala u usporedbi s potrošnjom amonijaka kao goriva.



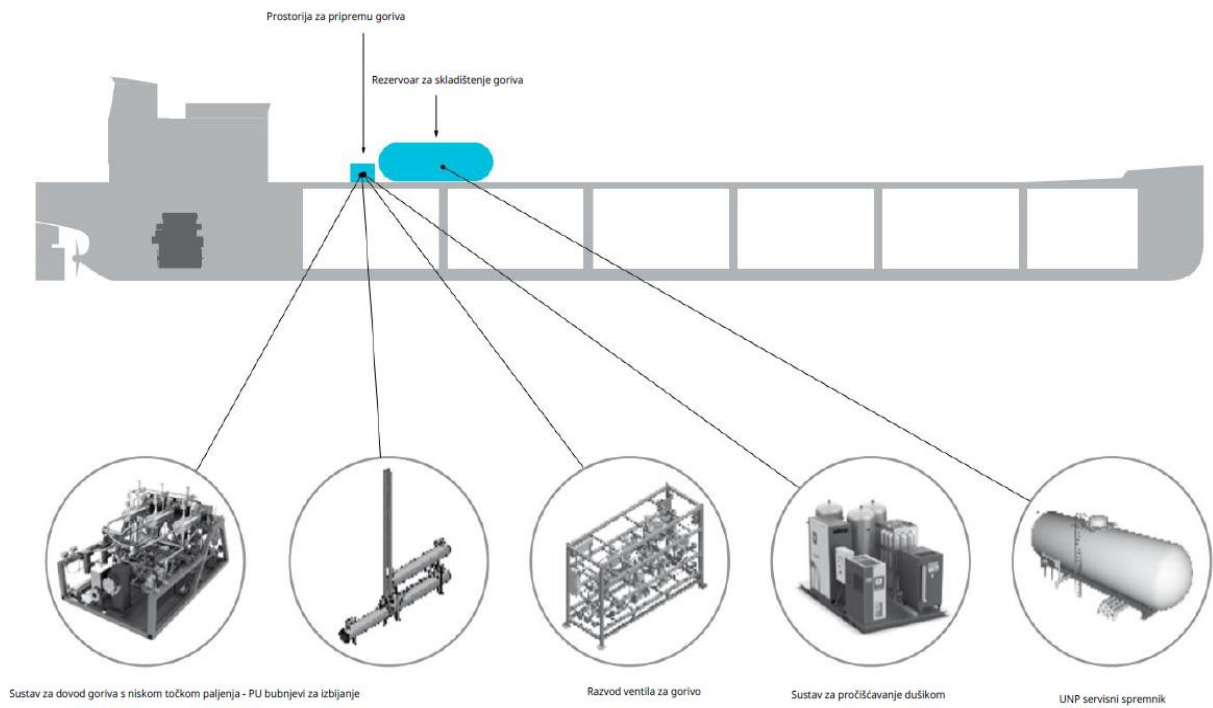
Slika 6.6. Proces selektivne katalitičke redukcije

Slika 6.7. prikazuje princip selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u ispušnom plinu.

U katalitičkoj reakciji NH<sub>3</sub> i NO<sub>x</sub> se pretvaraju u dušik (N<sub>2</sub>) i vodu (H<sub>2</sub>O):



Osiguravanjem potpunog izgaranja, emisija neizgorenog amonijaka i stvaranje dušikovitog oksida (N<sub>2</sub>O) biti će svedeno na minimum.



*Slika 6.7. Smještaj spremnika amonijaka pri radu motora na dva goriva*

Na slici 6.8. prikazano je gdje će se na MAN-ovom brodu nalaziti sustav za dovod goriva i rezervoari za skladištenje goriva.

## 7. PRORAČUN SUSTAVA GORIVA

Zadan je pogonski sustav snage 10 MW. Usvojena su dva glavna motora te jedan pomoćni motor. Glavni motori su snage 4600 kW, a pomoćni motor ima snagu od 800 kW.

Biti će proračunate dimenzije spremnika goriva kao i toplina koja ulazi u taj spremnik, potrošnja goriva, biti će dimenzioniran cjevovod prema motorima te će biti izračunata snaga pumpe za dovod goriva. S obzirom na brzinu broda i udaljenost između dviju destinacija biti će izračunata cijena puta broda koji vozi na čisti amonijak.

Maseni protok dati će omjer snage sustava i umnoška donje ogrjevne vrijednost goriva i iskoristivosti pogonskog sustava:

$$\dot{m}_{dn} = \frac{P}{H_d \cdot \eta_m} \quad (7.1.)$$

Snaga pogonskog sustava  $P$  iznosi:

$$P = 10 \text{ MW}$$

Donja ogrjevna vrijednost amonijaka  $H_d$  je:

$$H_d = 18,6 \text{ MJ/kg}$$

Iskoristivost pogonskog sustava iznosi:

$$\eta_m = 0,4$$

Dobiven je maseni protok goriva:

$$\dot{m}_{dn} = \frac{10}{18,6 \cdot 0,4}$$

$$\dot{m}_{dn} = 1,344 \text{ kg/s} = 4838,71 \text{ kg/h} = 116129,04 \text{ kg/dan}$$

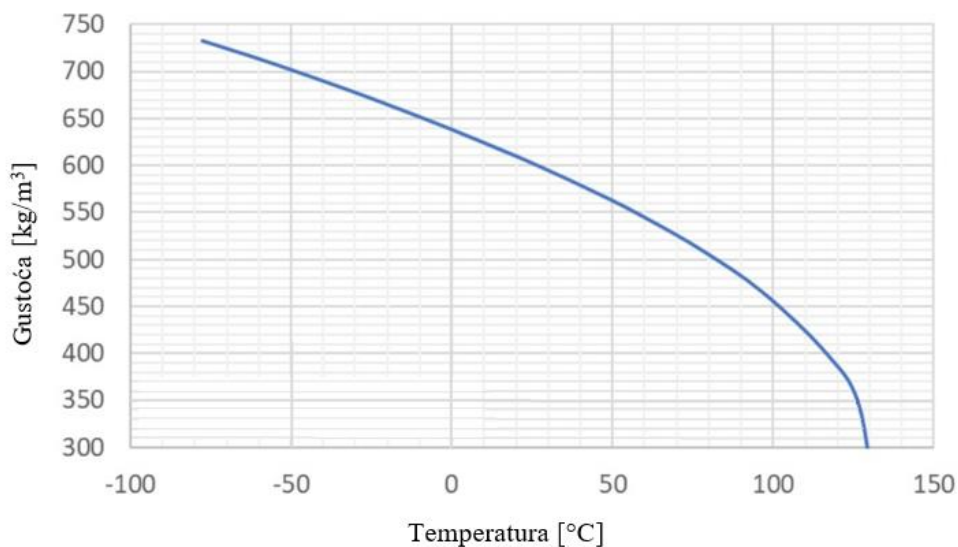
Volumen dnevnog tanka može se izračunati pomoću formule:

$$V_{dn} = \frac{\dot{m}_{dn}}{\rho_{NH_3,k}} \quad (7.2.)$$

gdje je  $\rho_{NH_3,k}$  gustoća ukapljenog amonijaka na  $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\rho_{NH_3,k} = 670\text{ kg/m}^3$$

Gustoća tekućeg amonijaka se može očitati iz dijagrama ovisno o temperaturi amonijaka.



Slika 7.1. Prikaz gustoće ukapljenog amonijaka u ovisnosti o temperaturi [16]

Volumen dnevnog tanka iznosi:

$$V_{dn} = \frac{116129,03}{670} = 173,33\text{ m}^3$$

Definira se da je volumen spremnika goriva veći za 12 puta od volumena dnevnog tanka (kasnije je u proračunu izračunato kako je za preći određeni put potrebno 12 dana):

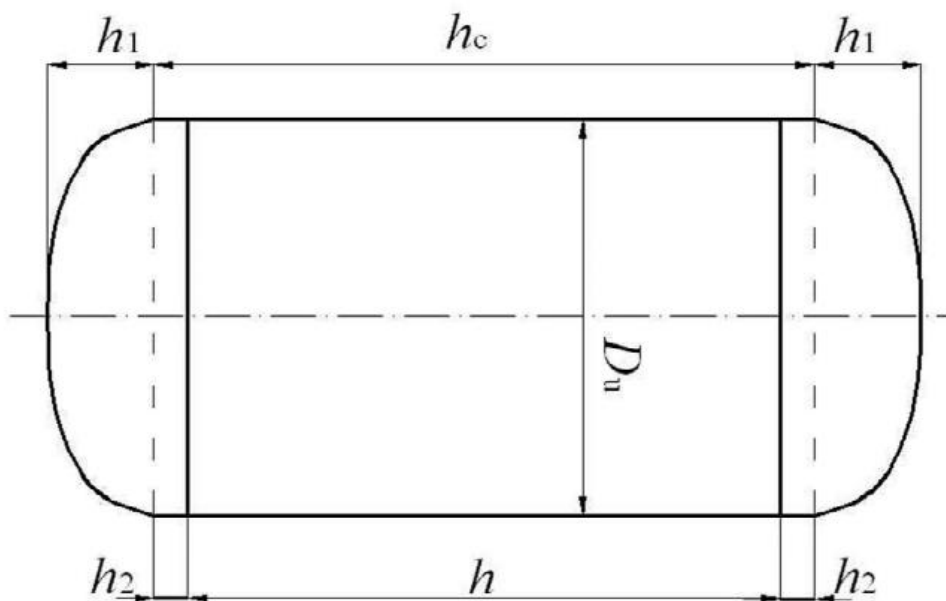
$$V_{sp} = 173,33 \cdot 12 = 2079,96\text{ m}^3$$

Usvojena je vrijednost spremnika goriva od:

$$V_{sp} = 2100\text{ m}^3$$

## 7.1. Dimenzioniranje spremnika goriva

### 7.1.1. Unutarnji promjer spremnika



Slika 7.2. Prikaz izmjera spremnika

Na slici 7.2. mogu se razlikovati:

$h$  – duljina plašta

$h_1$  – duljina torisferičnog dijela dna

$h_2$  – duljina cilindričnog dijela torisferičnog dna

$D_{sp,u}$  – unutarnji promjer spremnika

Unutarnji promjer spremnika dobiven je pomoću izraza:

$$D_{sp,u} = \sqrt[3]{\frac{V_{sp}}{\frac{\pi}{4} \cdot K_c + 2 \cdot K_d}} \quad (7.3.)$$

gdje je su  $K_c$  i  $K_d$  geometrijski faktori i za ovakav tip spremnika iznose:

$$K_c = 2$$

$$K_d = 0,1$$

Dobiveni unutarnji promjer je:

$$D_{sp,u} = \sqrt[3]{\frac{2100}{\frac{\pi}{4} \cdot 2 + 2 \cdot 0,1}} = 10,58 \text{ m} = 10584,82 \text{ mm}$$

Usvojen je unutarnji promjer cilindričnog dijela spremnika:

$$D_{sp,u} = 10600 \text{ mm}$$

### 7.1.2. Dopušteno naprezanje spremnika

Proračunska čvrstoća za niklov čelik s 15% Ni iznosi: [17]

$$K = 235 \text{ N/mm}^2$$

Koeficijent sigurnosti za čelični lijev je:

$$s = 2$$

Tada se dopušteno naprezanje spremnika izražava jednačbom:

$$\sigma_{dop} = \frac{K}{s} \quad (7.4.)$$

$$\sigma_{dop} = \frac{235}{2} = 117,5 \text{ N/mm}^2$$

### 7.1.3. Debljina stijenke spremnika

Debljina stijenke cilindričnog dijela spremnika iskazana je izrazom:

$$s_c = \frac{D_{sp,u} \cdot p_{sp}}{10 \cdot \sigma_{dop} \cdot e - 0,5 \cdot p_{sp}} \quad (7.5.)$$

Za spremnik se može odrediti koeficijent učinkovitosti:

$$e = 1$$

Amonijak se ukapljuje na  $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri atmosferskom tlaku ili na 9,9 bar pri temperaturi okoline. Odabran je proračunski tlak unutar spremnika od 9,9 bara kako bi amonijak ostao ukapljen:

$$p_{sp} = 9,9\text{ bar} = 0,99\text{ MPa}$$

Cilindrični dio spremnika ima stijenku debljine:

$$s_c = \frac{10600 \cdot 0,99}{10 \cdot 117,5 \cdot 1 - 0,5 \cdot 0,99} = 8,94\text{ mm}$$

Usvojena je vrijednost:

$$s_c = 10\text{ mm}$$

Formula za debljinu stijenke torisferičnog dna je:

$$s_{td} = \frac{D_{sp,u} \cdot p_{sp}}{20 \cdot \sigma_{dop} \cdot e - 0,5 \cdot p_{sp}} \quad (7.6.)$$

$$s_{td} = \frac{10600 \cdot 0,99}{20 \cdot 118,5 \cdot 1 - 0,5 \cdot 0,99} = 4,47\text{ mm}$$

Usvojena je vrijednost:

$$s_{td} = 6\text{ mm}$$

#### 7.1.4. Duljine spremnika

Vanjski promjer spremnika je:

$$D_{sp,v} = D_{sp,u} + 2 \cdot s_c \quad (7.7.)$$

$$D_{sp,v} = 10620\text{ mm}$$



Promjer sferičnog dijela dna za spremnik s plitkim dnom glasi:

$$R = D_{sp,v} \quad (7.8.)$$

$$R = 10620 \text{ mm}$$

Duljina torisferičnog dijela dna iznosi:

$$h_1 = 0,1935 \cdot D_{sp,v} - 0,455 \cdot s_{td} \quad (7.9)$$

$$h_1 = 0,1935 \cdot 10620 - 0,455 \cdot 6$$

$$h_1 = 2052,24 \text{ mm}$$

Duljina cilindričnog dijela sferičnog dna:

$$h_2 = 3,5 \cdot s_{td} \quad (7.10.)$$

$$h_2 = 3,5 \cdot 6$$

$$h_2 = 21 \text{ mm}$$

Duljina  $h_c$  predstavlja duljinu cilindričnog dijela spremnika:

$$h_c = K_C \cdot D_{sp,u} \quad (7.11.)$$

$$h_c = 2 \cdot 10600$$

$$h_c = 21200 \text{ mm}$$

Duljina plašta iznosi:

$$h = h_c - 2 \cdot h_2 \quad (7.12.)$$

$$h = 21200 - 2 \cdot 21$$

$$h = 21158 \text{ mm}$$

Ukupna duljina spremnika je:

$$h_{sp,uk} = h_c + 2 \cdot h_1 = h + 2 \cdot h_2 + 2 \cdot h_1 \quad (7.13)$$

$$h_{sp,uk} = 21200 + 2 \cdot 2052,24 = 21158 + 2 \cdot 21 + 2 \cdot 2052,24$$

$$h_{sp,uk} = 25304,48 \text{ mm}$$

## 7.2. Gubici spremnika

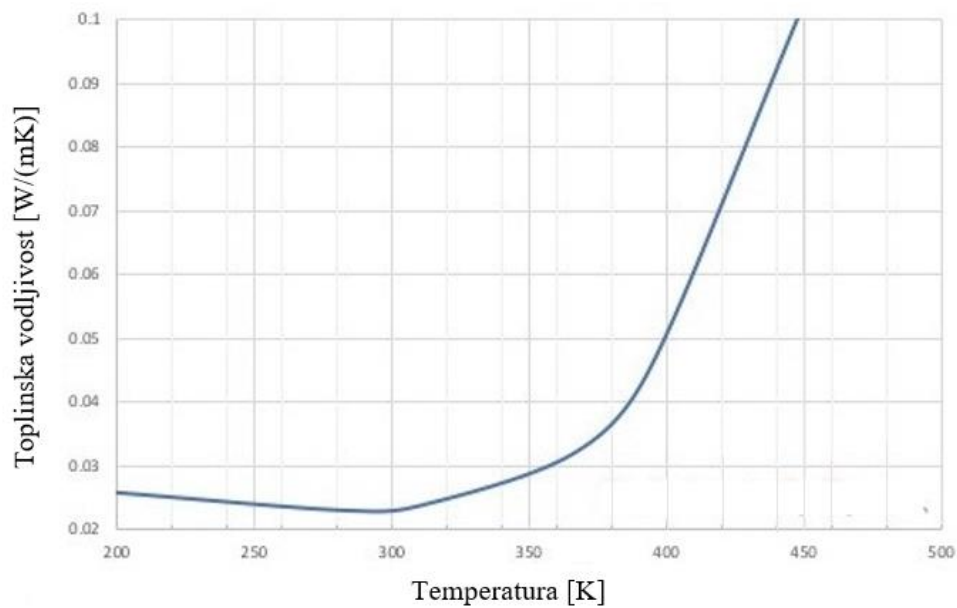
Temperatura spremnika s unutarnje strane jednaka je temperaturi ukapljenog amonijaka:

$$t_{sp,u} = -33,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Za izolaciju je odabran poliuretan, tj. poliuretanska pjena čija je debljina jednaka:

$$\delta_{iz} = 0,4 \text{ m} = 400 \text{ mm}$$

Toplinska vodljivost poliuretana u ovisnosti o temperaturi može se očitati iz dijagrama sa slike 7.3.



Slika 7.3. Toplinska vodljivost poliuretana u ovisnosti o temperaturi [18]

Za temperaturu okolnog zraka od 20 °C (293,15 K) s dijagrama se može očitati toplinska vodljivost poliuretana:

$$\lambda_{iz} = 0,023 \frac{W}{m \cdot K}$$

Temperatura poliuretanske izolacije s vanjske strane jednaka je temperaturi okolnog zraka:

$$t_{iz,v} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

### 7.2.1. Toplina koja ulazi u spremnik

Potrebno je izračunati površinu cilindričnog dijela spremnika pomoću formule:

$$A_c = R \cdot \pi \cdot h_c \quad (7.14.)$$
$$A_c = 10,62 \cdot \pi \cdot 21,2 = 707,31 \text{ m}^2$$

Prethodno je dobivena debljina cilindričnog dijela spremnika:

$$\delta_c = s_c = 10 \text{ mm}$$

Toplinska vodljivost čelika iznosi:

$$\lambda_{\xi} = 22,097 \frac{W}{m \cdot K}$$

Koeficijent konvektivnog prijelaza topline s amonijaka na unutarnju stijenku spremnika goriva iznosi:

$$\alpha_u = 5000 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Koeficijent konvektivnog prijelaza topline s vanjske strane izolacije na zrak je:

$$\alpha_v = 10 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Konačno, toplina koja ulazi kroz cilindrični dio spremnika definira se izrazom:

$$Q_c = k \cdot A_c \cdot (t_{iz,v} - t_{sp,u}) \quad (7.15.)$$

$$Q_c = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_u} + \frac{\delta_c}{\lambda_{\xi}} + \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}} + \frac{1}{\alpha_v}} \cdot A_c \cdot (t_{iz,v} - t_{sp,u}) \quad (7.16.)$$

$$Q_c = \frac{1}{\frac{1}{5000} + \frac{0,01}{22,097} + \frac{0,4}{0,023} + \frac{1}{10}} \cdot 707,31 \cdot (20 + 33,4)$$

$$Q_c = 2159,29 \text{ W}$$

Sličan se proračun radi i za površinu torisferičnog dna spremnika.

Površina torisferičnog dna iznosi:

$$A_{td} = 0,99 \cdot D_{sp,v}^2 \quad (7.17.)$$

$$A_{td} = 0,99 \cdot 10,620^2$$

$$A_{td} = 111,66 \text{ m}^2$$

Debljina torisferičnog dna prethodno je usvojena:

$$\delta_{td} = s_{td} = 6 \text{ mm}$$

Toplina koja će ući kroz torisferično dno iznosi:

$$Q_{td} = \frac{2 \cdot A_{td}}{\frac{\delta_c}{\lambda_{\xi}} + \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}}} \cdot (t_{iz,v} - t_{sp,u}) \quad (7.18.)$$

$$Q_{td} = \frac{2 \cdot 111,66}{\frac{0,006}{22,097} + \frac{0,4}{0,023}} \cdot (20 + 33,4)$$

$$Q_{td} = 685,69 \text{ W}$$

U spremnik ulazi ukupna količina topline koja iznosi:

$$Q_{uk} = Q_c + Q_{td} \quad (7.19.)$$

$$Q_{uk} = 2159,29 + 685,69$$

$$Q_{uk} = 2844,98 \text{ W}$$

### 7.2.2. Masa isparenog amonijaka

Masa isparenog amonijaka dobiva se pomoću jednadžbe:

$$\dot{m}_{isp} = \frac{Q_{uk}}{r} \quad (7.20.)$$

gdje je  $r$  toplota isparivanja amonijaka koja iznosi:

$$r = 1371 \text{ kJ/kg}$$

Dobivena je masa isparenog amonijaka od:

$$\dot{m}_{isp} = \frac{2844,98}{1371 \cdot 10^3}$$

$$\dot{m}_{isp} = BOG = 0,002075 \text{ kg/s}$$

Dnevna količina isparenog amonijaka iznosi:

$$\dot{m}_{isp,dn} = \dot{m}_{isp} \cdot 3600 \cdot 24 = 0,002075 \cdot 3600 \cdot 24$$

$$\dot{m}_{isp,dn} = 179,28 \text{ kg/dan}$$

### 7.2.3. Koeficijent isparivanja amonijaka

Koeficijent isparivanja amonijaka dobiva se pomoću jednadžbe:

$$k_{isp} = \frac{\dot{m}_{isp,dn} \cdot 100}{V_{sp} \cdot \rho_{NH_3,k}} \quad (7.21.)$$

$$k_{isp} = \frac{179,28 \cdot 100}{2100 \cdot 670}$$

$$k_{isp} = 0,0127 \% / dan$$

### 7.3. Potrošnja goriva

Tri motora sačinjavaju snagu pogonskog sustava od 10 MW.

Snaga prvog glavnog motora je:

$$P_1 = 4600 \text{ kW}$$

Snaga drugog glavnog motora je:

$$P_2 = 4600 \text{ kW}$$

Snaga pomoćnog motora iznosi:

$$P_{pom} = 800 \text{ kW}$$

Potrošnja prvog glavnog motora iznosi:

$$\dot{m}_1 = \frac{P_1}{H_d \cdot \eta_m} \quad (7.22.)$$

$$\dot{m}_1 = \frac{4600 \cdot 10^3}{18,6 \cdot 10^6 \cdot 0,4}$$

$$\dot{m}_1 = 0,618 \text{ kg/s}$$

Analogno prvom motoru, potrošnja glavnog motora 2 jednaka je potrošnji glavnog motora 1 i iznosi:

$$\dot{m}_2 = \frac{P_2}{H_d \cdot \eta_m} \quad (7.23.)$$

$$\dot{m}_2 = \frac{4600 \cdot 10^3}{18,6 \cdot 10^6 \cdot 0,4}$$

$$\dot{m}_2 = 0,618 \text{ kg/s}$$

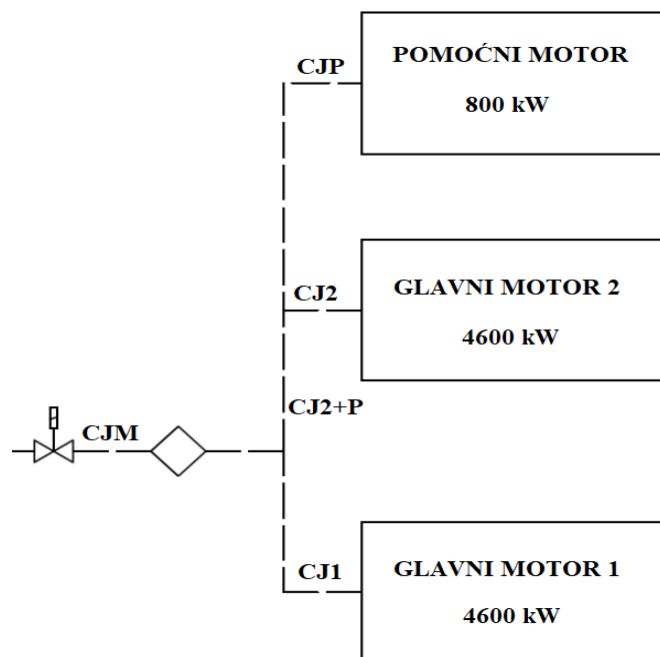
Potrošnja pomoćnog motora, analogno:

$$\dot{m}_{pom} = \frac{P_p}{H_d \cdot \eta_m} \quad (7.24.)$$

$$\dot{m}_{pom} = \frac{800 \cdot 10^3}{18,6 \cdot 10^6 \cdot 0,4}$$

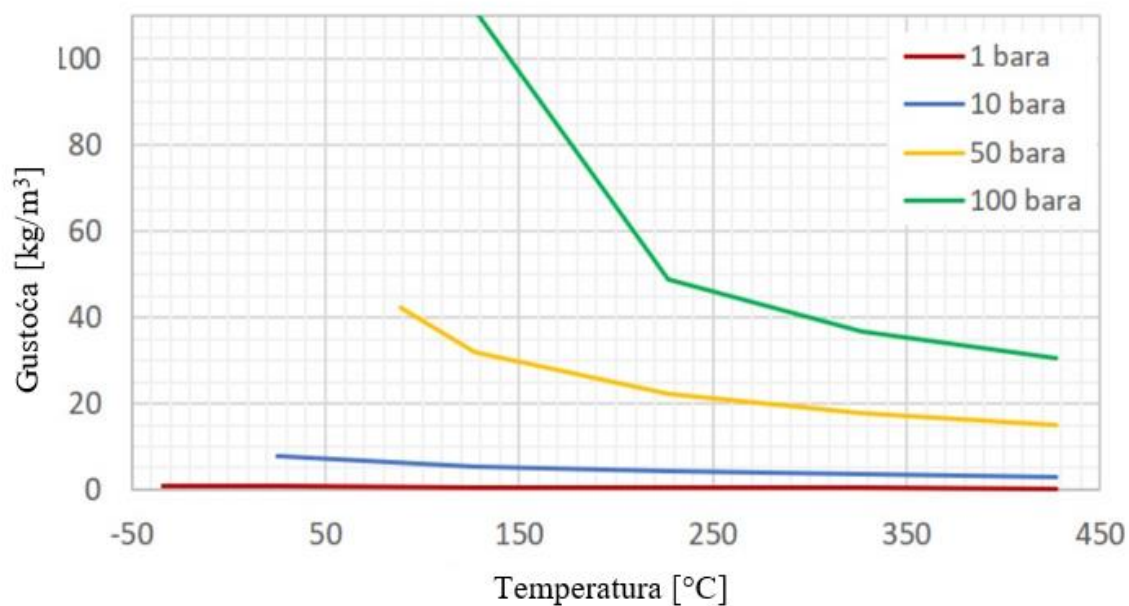
$$\dot{m}_{pom} = 0,108 \text{ kg/s}$$

#### 7.4. Dimenzioniranje cjevovoda



Slika 7.4. Prikaz cjevovoda prema motorima

#### 7.4.1. Glavni cjevovod prema motorima (CJM)



Slika 7.5. Prikaz gustoće isparenog amonijaka u ovisnosti o tlaku i temperaturi [19]

Sa slike 7.5. moguće je očitati gustoću isparenog amonijaka pri tlaku od 5 bara i temperaturi od 20 °C i ona iznosi:

$$\rho_{NH_3,isp} = \rho_{NH_3,plin} = 4,5 \text{ kg/m}^3$$

Ukupni protok isparenog amonijaka kroz cjevovod glasi:

$$Q_i = \frac{\dot{m}_{dn}}{\rho_{NH_3,plin}} \quad (7.25.)$$

$$Q_i = \frac{1,344}{4,5}$$

$$Q_i = 0,299 \text{ m}^3/\text{s}$$

Brzina plinovitog amonijaka je:

$$v_{NH_3,plin} = 20 \text{ m/s}$$



Glavni cjevovod prema motorima ima unutarnji promjer od:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_i}{v_{NH_3,plin} \cdot \pi}} \quad (7.26.)$$

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,299}{20 \cdot \pi}} = 0,138 \text{ m} = 138,0 \text{ mm}$$

Usvaja se cijev DN 150. [20]

Vanjski promjer cijevi je:

$$d_v = 168,3 \text{ mm}$$

Kao materijal cijevi odabire se čelik Č0745.

Odabran je radni tlak cjevovoda koji iznosi:

$$p = 5 \text{ bar}$$

Za čelične bešavne cijevi, faktor slabljenja određen je kao:

$$\phi = 1$$

Faktori sigurnosti za granicu plastičnosti i za vlačnu čvrstoću dani su izrazima:

$$v_{0,2} = 2$$

$$v_m = 3$$

Vlačna čvrstoća za čelik Č0745 je: [17]

$$\sigma_m = R_{m_n} = 690 \text{ MPa} = 690 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Granica plastičnosti za čelik Č0745 je:

$$\sigma_{0,2} = 250 \text{ MPa} = 250 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Dopušteno naprežanje za granicu plastičnosti iznosi:

$$\sigma_{0,2} = \frac{\sigma_{0,2}}{\nu_{0,2}} \quad (7.27.)$$

$$\sigma_{0,2} = \frac{250}{2} = 125 \text{ MPa}$$

Dopušteno vlačno naprežanje materijala je:

$$\sigma_v = \frac{\sigma_m}{\nu_m} \quad (7.28.)$$

$$\sigma_v = \frac{690}{3}$$

$$\sigma_v = 230 \text{ MPa}$$

Dodatak za koroziju iznosi:

$$k = 3 \text{ mm}$$

Konačno, dobiva debljina cijevi glavnog cjevovoda prema motorima pomoću izraza:

$$s = \frac{d_v \cdot p}{2 \cdot \sigma_v \cdot \phi + p} + k \quad (7.29.)$$

$$s = \frac{0,1683 \cdot 5 \cdot 10^5}{2 \cdot 230 \cdot 10^6 \cdot 1 + 5 \cdot 10^5} + 3 \cdot 10^{-3}$$

$$s = 3,1827 \text{ mm}$$

#### 7.4.2. Cjevovod prema glavnom motoru 1 (CJ1)

Prethodno je izračunata količina goriva koja se mora dovoditi glavnom motoru 1:

$$\dot{m}_1 = 0,618 \text{ kg/s}$$

Protok isparenog amonijaka kroz cjevovod iznosi:

$$Q_1 = \frac{\dot{m}_1}{\rho_{NH_3,plin}} \quad (7.30.)$$

$$Q_1 = \frac{0,618}{4,5}$$

$$Q_1 = 0,137 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Dobiveni unutarnji promjer cjevovoda iznosi:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_1}{v_{NH_3,plin} \cdot \pi}} \quad (7.31.)$$

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,137}{20 \cdot \pi}}$$

$$d_u = 0,0934 \text{ m} = 93,34 \text{ mm}$$

Usvaja se cijev DN 100. [20]

Vanjski promjer cijevi iznosi:

$$d_v = 114,3 \text{ mm}$$

Za proračun debljine stijenke uzimaju se sve prethodno navedene vrijednosti za naprezanja, čvrstoće i faktore sigurnosti stoga debljina cijevi prema prvom glavom motoru iznosi:

$$s_1 = \frac{d_v \cdot p}{2 \cdot \sigma_v \cdot \phi + p} + k$$

$$s_1 = \frac{0,1143 \cdot 5 \cdot 10^5}{2 \cdot 230 \cdot 10^6 \cdot 1 + 5 \cdot 10^5} + 3 \cdot 10^{-3}$$

$$s_1 = 3,124 \text{ mm}$$

#### 7.4.3. Cjevovod prema glavnom motoru 2 i pomoćnom motoru (CJ2+P)

Pomoćnom motoru i glavnom motoru 2 se dovodi količina goriva koja iznosi:

$$\dot{m}_{2+p} = \dot{m}_{dn} - \dot{m}_1 \quad (7.32.)$$

$$\dot{m}_{2+p} = 1,344 - 0,618$$

$$\dot{m}_{2+p} = 0,726 \text{ kg/s}$$

Protok isparenog amonijaka kroz cjevovod iznosi:

$$Q_{2+p} = \frac{\dot{m}_{2+p}}{\rho_{NH_3,plin}} \quad (7.33.)$$

$$Q_{2+p} = \frac{0,726}{4,5}$$

$$Q_{2+p} = 0,161 \text{ m}^3/\text{s}$$

Unutarnji promjer cjevovoda:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{2+p}}{v_{NH_3,plin} \cdot \pi}} \quad (7.34.)$$

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,161}{20 \cdot \pi}}$$

$$d_u = 0,1012 \text{ m} = 101,2 \text{ mm}$$

Usvaja se cijev DN100. [20]

Vanjski promjer cijevi DN100 iznosi:

$$d_v = 114,3 \text{ mm}$$

Pošto je izabrana ista cijev kao i za cjevovod prema prvom glavnom motoru te su usvojene iste vrijednosti faktora sigurnosti i napreznja debljina stijenke iznosi:

$$s_{2+p} = s_1 = 3,124 \text{ mm}$$

#### 7.4.4. Cjevovod prema glavnom motoru 2 (CJ2)

Prethodno je izražena količina goriva koja se dovodi drugom glavnom motoru:

$$\dot{m}_2 = 0,618 \text{ kg/s}$$

Protok isparenog amonijaka kroz cjevovod CJ2 iznosi:

$$Q_2 = \frac{\dot{m}_2}{\rho_{NH_3,plin}} \quad (7.35.)$$

$$Q_2 = \frac{0,618}{4,5}$$

$$Q_2 = 0,137 \text{ m}^3/\text{s}$$

Promjer cjevovoda prema drugom glavnom motoru dobiven je pomoću izraza:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_2}{v_{NH_3,plin} \cdot \pi}} \quad (7.36.)$$

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,137}{20 \cdot \pi}}$$

$$d_u = 0,0934 \text{ m} = 93,4 \text{ mm}$$

Usvojena je cijev DN100 [20] s vanjskim promjerom od:

$$d_v = 114,3 \text{ mm}$$

Pošto je izabrana ista cijev kao i za cjevovod prema prvom glavnom motoru te su usvojene iste vrijednosti faktora sigurnosti i naprezanja debljina stijenke iznosi:

$$s_{2+p} = s_1 = 3,124 \text{ mm}$$

#### 7.4.5. Cjevovod prema pomoćnom motoru (CJP)

Prethodno je izražena količina goriva koju troši pomoćni motor:

$$\dot{m}_{pom} = 0,108 \text{ kg/s}$$

Ta se količina može provjeriti tako da se od ukupne količine goriva oduzmu vrijednosti koje troše glavni motori:

$$\dot{m}_{pom} = \dot{m}_{dn} - \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (7.37.)$$

$$\dot{m}_{pom} = 1,344 - 0,618 - 0,618$$

$$\dot{m}_{pom} = 0,108 \text{ kg/s}$$

Kroz taj cjevovod mora proteći volumni protok koji iznosi:

$$Q_{pom} = \frac{\dot{m}_{pom}}{\rho_{NH_3,plin}} \quad (7.38.)$$

$$Q_{pom} = \frac{0,108}{4,5}$$

$$Q_{pom} = 0,024 \text{ m}^3/\text{s}$$

Unutarnji promjer cjevovoda CJP je:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{pom}}{v_{NH_3,plin} \cdot \pi}} \quad (7.39.)$$

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,024}{20 \cdot \pi}}$$

$$d_u = 0,0391 \text{ m} = 39,1 \text{ mm}$$

Usvojena je cijev DN40 [20] s vanjskim promjerom od:

$$d_v = 48,3 \text{ mm}$$

Za cjevovod prema drugom glavnom motoru potrebno je dimenzionirati debljinu cijevi:

$$s_p = \frac{d_v \cdot p}{2 \cdot \sigma_v \cdot \phi + p}$$

$$s_p = \frac{0,0483 \cdot 5 \cdot 10^5}{2 \cdot 230 \cdot 10^6 + 5 \cdot 10^5} + 3 \cdot 10^{-3}$$

$$s_p = 3,052 \text{ mm}$$

## 7.5. Pumpa goriva

Za odrediti potrebnu snagu pumpe koristi se formula:

$$P = \frac{g \cdot \rho_{NH_3,k} \cdot h \cdot Q_{dn}}{\eta_p} \quad (7.40.)$$

gdje  $g$  označava ubrzanje sile teže i iznosi:

$$g = 9,81 \text{ m}^2/\text{s}$$

Gustoća ukapljenog amonijaka koji se nalazi u spremniku prethodno je navedena izrazom:

$$\rho_{NH_3,k} = 670 \text{ kg/m}^3$$

Iskoristivost pumpe je:

$$\eta_p = 0,85$$

Pumpa mora zadovoljiti protok koji iznosi:

$$Q_{uk} = \frac{\dot{m}_{dn}}{\rho_{NH_3,k}} \quad (7.41.)$$

$$Q_{uk} = \frac{1,344}{670}$$

$$Q_{uk} = 2,01 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 7,24 \text{ m}^3/\text{h}$$

Oznaka  $h$  predstavlja ukupnu visinu gubitaka cjevovoda ukapljenog amonijaka:

$$h = h_g + D_v + 2 \cdot \delta_i \quad (7.42.)$$

gdje je  $h_g$  izražen pomoću formule:

$$h_g = \frac{v_{NH_3,k}^2}{2 \cdot g} \cdot \left( \lambda \cdot \frac{l_c}{d_u} + \sum \xi \right) \quad (7.43.)$$

U jednadžbi za  $h_g$ , oznaka  $l_c$  karakterizira duljinu cjevovoda:

$$l_c = 30 \text{ m}$$

U cjevovodu se pojavljuju određeni otpori zbog same geometrije cjevovoda te strujanja fluida u cijevima. Otpor uzrokuje pad tlaka te se zbog toga pojavljuju gubici.



$\sum \xi$  predstavlja sumu lokalnih gubitaka, a za potrebe ovog proračuna ta suma usvojena je kao:

$$\sum \xi = 4$$

Pri određivanju strujanja u cijevima potrebno je prvo odrediti Reynoldsov broj  $Re$  koji karakterizira tip strujanja. Kada je taj broj manji ili jednak od 2300 strujanje je laminarno, a kada je veći od 4000 strujanje je turbulentno (za sve Reynoldsove brojeve između ove dvije vrijednosti strujanje je prijelazno).

Reynoldsov broj se određuje izrazom:

$$Re = \frac{v_{NH_3,k} \cdot d_u}{\nu} \quad (7.44.)$$

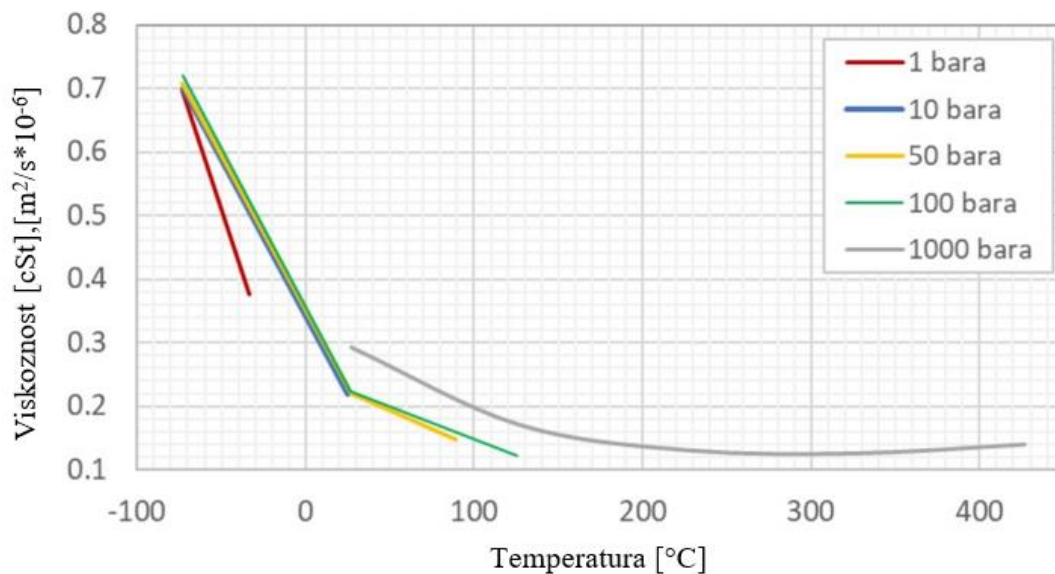
Prethodno se koristio izraz za brzinu plinovitog amonijaka, a sada je potrebna vrijednost brzine ukapljenog amonijaka te ona glasi:

$$v_{NH_3,k} = 5 \text{ m/s}$$

Tijekom proračuna još nije spomenut simbol  $\nu$ , a on predstavlja kinematički viskozitet, tj. kinematsku viskoznost amonijaka i iznosi:

$$\nu = 0,48 \text{ cSt} = 0,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Vrijednost za kinematsku viskoznost amonijaka određena je pomoću dijagrama sa slike 7.7. za tlak od 9,9 bar (na dijagramu je očitavano za 10 bar) u spremniku te za temperaturu od  $-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$  na kojoj amonijak ostaje ukapljen.



Slika 7.7. Viskoznost ukapljenog amonijaka u ovisnosti o temperaturi i tlaku [16]

Nakon toga se može izračunati Reynoldsov broj i odrediti tip strujanja.

Reynoldsov broj iznosi:

$$Re = \frac{5 \cdot 0,138}{0,48 \cdot 10^{-6}}$$

$$Re = 1437500$$

Vidljivo je kako je Reynoldsov broj veći od 4000 stoga se može zaključiti kako je strujanje turbulentno.

Za turbulentno strujanje faktor trenja  $\lambda$  može se odrediti pomoću Moodyjevog dijagrama ili putem Moodyjeve formule:

$$\lambda = 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1 + \sqrt[3]{2 \cdot 10^4 \cdot \frac{k}{d_u} + \frac{10^6}{Re}}\right) \quad (7.45.)$$

Ili:

$$\lambda = \frac{1,325}{\left[\ln\left(\frac{k}{3,7 \cdot d_u} + \frac{5,74}{Re^{0,9}}\right)\right]^2} \quad (7.46.)$$

Pri čemu je  $k$  predstavlja aposlutnu hrapavost površine cijevi:

$$k = 0,05 \text{ mm}$$

Faktor trenja iznosi:

$$\lambda = \frac{1,325}{\left[\ln\left(\frac{0,05}{3,7 \cdot 138} + \frac{5,74}{1437500^{0,9}}\right)\right]^2}$$

$$\lambda = 0,016$$

Konačno, visina gubitaka  $h_g$  u cjevovodu iznosi:

$$h_g = \frac{5^2}{2 \cdot 9,81} \cdot \left(0,016 \cdot \frac{30}{0,138} + 4\right)$$

$$h_g = 9,53$$

Ukupna visina gubitaka  $h_{uk}$  u cjevovodu iznosi:

$$h_{uk} = h_g + D_{sp,v} + 2 \cdot \delta_{iz} \quad (7.47.)$$

$$h_{uk} = 9,53 + 10,620 + 2 \cdot 0,4$$

$$h_{uk} = 20,95$$

Sada je moguće dobiti potrebnu snagu pumpe i ona iznosi:

$$P = \frac{g \cdot \rho_{NH_3,k} \cdot h_{uk} \cdot Q_{uk}}{\eta_p}$$

$$P = \frac{9,81 \cdot 670 \cdot 20,95 \cdot 7,24}{0,85 \cdot 3600}$$

$$P = 325,8 \text{ W}$$

## 7.6. Ekonomska isplativost

Potrebno je izračunati koliko će koštati put ovakvog broda preko oceana. Putovati će se iz Portugala, iz luke Lisabon, preko Atlanskog oceana do luke Fortaleza na istoku Brazila.

Udaljenost između te dvije lokacije je: [24]

$$l_{put} = 3478,23 \text{ milja} = 5597,67 \text{ km}$$

Određeno je kako brod vozi brzinom od 12 nautičkih milja:

$$v_{brod} = 12 \text{ milja} = 19,31 \text{ km/h}$$

Takav brod u jednom danu, tj. za 24 sata prođe:

$$l_{dan} = v_{brod} \cdot 24$$

$$l_{dan} = 19,31 \cdot 24$$

$$l_{dan} = 463,44 \text{ km/dan}$$

Za preći udaljenost od Lisabona do Fortaleze potrebno je:

$$t_{put} = \frac{l_{put}}{l_{dan}} \quad (7.48.)$$

$$t_{put} = \frac{5597,67}{463,44}$$

$$t_{put} = 12,08 \text{ dana}$$

Usvojeno je vrijeme od 12 dana koje je potrebno da se pređe put od Lisabona do Fortaleze ovim brodom. Na početku ovog proračuna dimenzioniran je spremnik goriva koji omogućuje brodu opskrbu gorivom za 12 dana.

Također, na početku poglavlja 7. određena je potrošnja goriva:

$$\dot{m}_{dn} = 116129,03 \text{ kg/dan} = 116,13 \text{ t/dan}$$

Na tržištu će cijena konvencionalnog amonijaka (amonijak dobiven konvencionalnim putem) biti:

$$C_{NH_3, konv} = 250 \text{ \$/t}$$

U jednom danu novčana potrošnja biti će:

$$C_{dn, konv} = \dot{m}_{dn} \cdot C_{NH_3, konv} \quad (7.49.)$$

$$C_{dn, konv} = 116,13 \cdot 250$$

$$C_{dn, konv} = 29032,5 \text{ \$/dan}$$

Na putu od Lisabona do Fortaleze u 12 dana, koristeći konvencionalni amonijak kao gorivo, biti će potrošeno:

$$C_{put, konv} = C_{dn, konv} \cdot t_{put} \quad (7.50.)$$

$$C_{put, konv} = 29032,5 \cdot 12$$

$$C_{put, konv} = 348390 \text{ \$}$$

U kontekstu dekarbonizacije brodskog transporta, biti će potrebno koristiti amonijak dobiven obnovljivim izvorima energije, tj. zeleni amonijak.

Jasno je kako će cijena zelenog amonijaka biti znatno skuplja od cijene konvencionalnog amonijaka i ona iznosi:

$$C_{NH_3, zel} = 850 \text{ \$/t}$$

Za jedan dan potrošnja će biti:

$$C_{dn, zel} = \dot{m}_{dn} \cdot C_{NH_3, zel} \quad (7.51.)$$

$$C_{dn, zel} = 116,13 \cdot 850$$

$$C_{dn, zel} = 98710,5 \text{ \$}$$

Cijena puta korištenjem zelenog amonijaka iznosila bi:

$$C_{put, zel} = C_{dn, zel} \cdot t_{put} \quad (7.52.)$$

$$C_{put, zel} = 98710,5 \cdot 12$$

$$C_{put, zel} = 1184526 \text{ \$}$$

Današnji brodovi kao gorivo vrlo često koriste VLSFO (engl. Very Low Sulphur Fuel Oil), tj. loživo ulje s vrlo niskim sadržajem sumpora.

Njegova cijena je:

$$C_{VLSFO} = 340 \text{ \$/t}$$

Lako je za uočiti kako je njegova cijena po toni viša od cijene konvencionalnog amonijaka i to za 90 \$.

Za pretpostaviti je kako će stoga put preko oceana biti jeftiniji korištenjem konvencionalnog amonijaka kao goriva, ali to u praksi nije tako. To nije slučaj zbog vrlo niske donje ogrjevne vrijednosti amonijaka kao goriva u usporedbi s VLSFO. Ogrjevna vrijednost VLSFO je znatno veća te će stoga za istu snagu pogonskog sustava, te za istu iskoristivost motora potrošnja goriva biti manja.

Kao i u prethodnom dijelu proračuna uzimaju se jednake vrijednosti za iskoristivost motora te snagu pogonskog sustava:

$$\begin{aligned}\eta_m &= 0,4 \\ P &= 10 \text{ MW}\end{aligned}$$

Donja ogrjevna vrijednost loživog ulja s vrlo niskim sadržajem sumpora:

$$H_d = 41,5 \text{ MJ/kg}$$

Potrošnja goriva za VLSFO:

$$\dot{m}_{VLSFO} = \frac{P}{H_{dVLSFO} \cdot \eta_m} \quad (7.53.)$$

$$\dot{m}_{VLSFO} = \frac{10}{41,5 \cdot 0,4}$$

$$\dot{m}_{VLSFO} = 0,6024 \text{ kg/s} = 2168,68 \text{ kg/s} = 52,048 \text{ t/dan}$$

Dnevna potrošnja korištenjem VLSFO:

$$C_{dn,VLSFO} = \dot{m}_{VLSFO} \cdot C_{VLSFO} \quad (7.54.)$$

$$C_{dn,VLSFO} = 52,045 \cdot 340$$

$$C_{dn,VLSFO} = 17695,3 \text{ \$/dan}$$

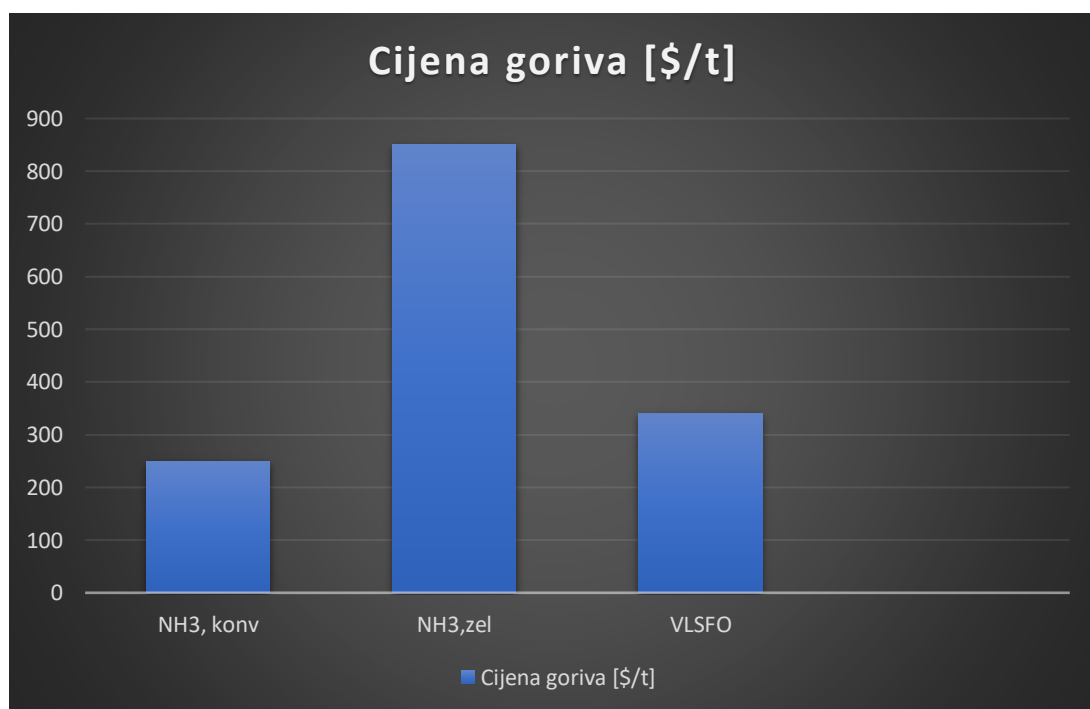
Za prelazak puta od Lisabona do Fortaleza korištenjem VLSFO-a treba izdvojiti:

$$C_{put,VLSFO} = C_{dn,VLSFO} \cdot t_{put} \quad (7.55.)$$

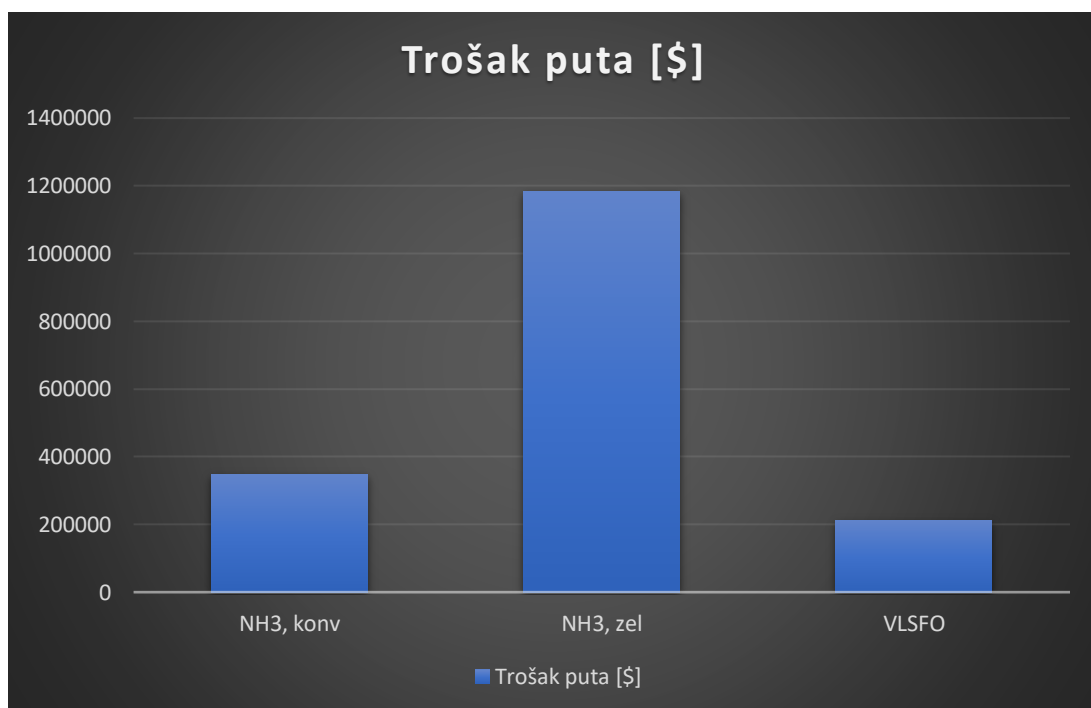
$$C_{put,VLSFO} = 17695,3 \cdot 12$$

$$C_{put,VLSFO} = 212343,6 \text{ \$}$$

Napomena: Cijene konvencionalnog i zelenog amonijaka te VLSFO-a su očitavane za početak 2021. godine jer one trenutno jako variraju. [23]



Slika 7.7. Usporedba cijena pojedinih vrsta goriva



*Slika 7.8. Usporedba troška puta od Lisabona do Fortaleza koristeći različite vrste goriva*



## 8. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme većina energije se dobiva putem fosilnih goriva. Takva goriva dovode do mnoštva nepovoljnih čimbenika i emisije polutanata u zrak. Počele su se događati razne prirodne nepogode baš zbog korištenja takvog tipa goriva. Unatoč brojnim dogovorima i konvencijama nije pronađeno gorivo koje bi se na održiv način moglo koristiti, a da je njegovo skladištenje i upotrebu moguće primjeniti na kvalitetan način.

U zadnjih nekoliko godina intenzivirala su se istraživanja vezana uz amonijak kao alternativno gorivo budućnosti. Amonijak je potencijalni nositelj vodika što je vrlo bitno za njegovu upotrebu, a također se može koristiti i u gorivnim člancima za direktnu proizvodnju električne energije.

Takvo gorivo relativno će (konvencionalni amonijak) ili potpuno (zeleni amonijak) smanjiti emisije CO<sub>2</sub>. Mišljenja sam kako je to dobar i pravi korak u procesu dekarbonizacije brodskog transporta. Njegova proizvodnja i skladištenje dobro su uhodani procesi jer se amonijak već više od stoljeća koristi kao gnojivo. Unatoč brojnim, ali još i nedovoljno istraženim, negativnim karakteristikama izgaranja amonijaka, mislim kako se baš on mora koristiti u brodskim sustavima i kako će on doprinijeti kvalitetnom razvoju čovječanstva. Ipak, trebaju se poštivati određene mjere opreza pri njegovom korištenju jer je on i dalje otrovna tvar koja je opasna po čovjeka već pri malim koncentracijama. Potencijalni problem korištenja amonijaka je stvaranje NO<sub>x</sub> spojeva, ali oni se mogu naknadno obraditi pomoću procesa selektivne katalitičke redukcije za koju je potrebna urea ili amonijak koji se već nalazi na brodu i koji se može iskoristiti u tu svrhu.

Mislim kako se konvencionalna goriva neće tako brzo izbaciti iz upotrebe i da motori neće moći raditi samo na konvencionalni ili zeleni amonijak, ali uskoro će biti vidljivo kako takvi motori mogu raditi na dva goriva, a da je jedno od njih amonijak. Koristeći dizel-amonijak motore brodovlasnici će i dalje moći isplativo savladati put koji moraju preći, a isto tako će i poštovati norme i regulative o emisiji CO<sub>2</sub>.

U brodskom transportu amonijak još nije potpuno prihvaćen kao buduće gorivo zbog svoje niske ogrjevne vrijednosti pa, iako je cijena konvencionalnog amonijaka niža od cijene VLSFO-a, put preko oceana biti će skuplji koristeći konvencionalni amonijak što djeluje odbojito na brodovlasnike. Ali htjeli to oni ili ne, amonijak je alternativno gorivo budućnosti!

## POPIS LITERATURE

- [1] Klimatske promjene, s interneta, [https://climate-pact.europa.eu/about/climate-change\\_hr](https://climate-pact.europa.eu/about/climate-change_hr), 17.8.2022.
- [2] Zhijan, W. i dr.: „Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells“, Energy Conversion and Management, Vol. 228, br.čl. 113729, 2021.
- [3] Wolf I.: „Podloge s predavanja kolegija Obnovljivi izvori energije – OIE – značaj, vrste, potencijal“, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, ak.god. 2020./2021.
- [4] Kobayashi, H., i dr: „Science and technology of ammonia combustion“, Proceedings of the Combustion Institute, 2019.
- [5] Amonijak, s interneta, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Amonijak>, 22.8.2022.
- [6] Haber-Boschov process, s interneta, [https://hr.wikipedia.org/wiki/Haber-Boschov\\_postupak](https://hr.wikipedia.org/wiki/Haber-Boschov_postupak), 26.8.2022.
- [7] Senčić T.: „Podloge s predavanja kolegija Goriva, maziva i voda – Alternativna goriva“, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, ak.god. 2022./2023.
- [8] Samaniego, J.-M.; Egolfopoulos, F.N.; Bowman, C.T.: „Effect of chemistry and turbulence on NO formation in oxygen-natural gas flames“, Center for Turbulence Research, br.187, 2020.
- [9] Jukić, A.: „Proizvodi metana – amonijak i urea“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 3.9.2022.
- [10] Rutenij, s interneta, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Rutenij>, 5.9.2022.
- [11] AFC, s interneta, <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/introduction-alkaline-fuel-cells>, 5.9.2022.
- [12] Wolf, I.: „Podloge s predavanja Obnovljivi izvori energije – Vodik i gorivni članci“, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, ak.god. 2020./2021.
- [13] Crolious, S.: „Progress for Low-Temperature Direct Ammonia Fuel Cells“, Ammonia Energy Association, 2017., s interneta, <https://www.ammoniaenergy.org/articles/progress-for-low-temperature-direct-ammonia-fuel-cells/>, 11.9.2022.
- [14] MAN B&W two-stroke engine operating on ammonia, s interneta, [https://www.man-es.com/docs/default-source/document-sync/man-b-w-two-stroke-engine-operating-on-ammonia-eng.pdf?sfvrsn=c4bb6fea\\_0](https://www.man-es.com/docs/default-source/document-sync/man-b-w-two-stroke-engine-operating-on-ammonia-eng.pdf?sfvrsn=c4bb6fea_0), 15.9.2022.
- [15] Van Duijn, J.S.: „Modelling diesel-ammonia two-stroke engines“, Tehnološko sveučilište u Delftu, Delft, , 2021.
- [16] Gustoća amonijaka, s interneta, [https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-liquid-thermal-properties-d\\_1765.html](https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-liquid-thermal-properties-d_1765.html), 21.9.2022.

- [17] Vrcan, Ž.: „Podloge s predavanja Konstrukcijski elementi II – Osovine i vratila”, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, ak.god. 2018./2019.
- [18] Toplinska vodljivost poliuretana, s interneta, [https://www.engineeringtoolbox.com/polyurethane-insulation-k-values-d\\_1174.html](https://www.engineeringtoolbox.com/polyurethane-insulation-k-values-d_1174.html), 1.10.2022.
- [19] Gustoća amonijaka, s interneta, [https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-density-temperature-pressure-d\\_2006.html](https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-density-temperature-pressure-d_2006.html) 3.10.2022.
- [20] Dragičević, V.: „Podloge s predavanja kolegija Energetski i procesni uređaji – Dimenzije cijevi EN 10216-2”, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, ak.god. 2019./2020.
- [21] Amonijak kao gorivo budućnosti, s interneta, <http://www.energetika-net.com/vijesti/elektromobilnost/je-li-amonijak-brodsko-gorivo-buducnosti-32129>, 5.10.2022.
- [22] Krietsch Boerner, L.:“Industrial ammonia production emits more CO2 than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that”, Green Chemistry, Vol. 97, Izd. 24, 2019.
- [23] ”Ammonfuel - An industrial view of ammonia as a marine fuel”, s interneta, <https://hafniabw.com/wp-content/uploads/2020/08/Ammonfuel-Report-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel.pdf>, 6.10.2022.
- [24] Google Maps, s interneta, <https://www.google.com/maps/dir/Fortaleza+-+State+of+Cear%C3%A1,+Brazil/Lisbon,+1350-352,+Portugal/>, 6.10.2022.
- [25] Lan, R.; Tao, S.:”Ammonia as a suitable fuel for fuel cells”, Froniers in Energy Research, Vol. 2, br.čl. 35, 2014.

## POPIS KRATICA

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
<b>COP</b> (engl. Conference of Parties)	Konferencija stranaka
<b>CCS</b> (engl. Carbon capture and storage)	Hvatanje i skladištenje ugljika
<b>BECCS</b> (engl. Bioenergy combined with carbon capture and storage)	Bioenergija u kombinaciji s hvatanjem i skladištenjem ugljika
<b>IEA</b> (engl. International Energy Association)	Međunarodno Energetsko Udruženje
<b>N/A</b> (engl. Not applicable)	Nije primjenjivo
<b>SIP</b> (engl. Strategic Inovation Promotion Program)	Međuministarski strateški program za promicanje inovacija
<b>PPM</b> (engl. Part per million)	Milijunti dio
<b>CIT</b> (engl. Combustion inlet temperature)	Ulazna temperature izgaranja
<b>CRIEPI</b> (engl. The Central Research Institute of Electric Power Industry)	Središnji Istraživački Institut Za
<b>SCR</b> (engl. Selective catalytic reduction)	Selektivna katalitička redukcija
<b>IRZ</b> (engl. Inner recirculation zone)	Unutarnja recirkulacijska zona
<b>ORZ</b> (engl. Outer recirculation zone)	Vanjska recirkulacijska zona
<b>GGE</b> (engl. Gasoline Gallon Equivalent)	Galonski Ekvivalent Benzina
<b>CNT</b> (engl. Carbon Nanotubes)	Ugljične nanocijevi
<b>SOFC</b> (engl. Solid oxide fuel cells)	Gorivni članci s čvrstim oksidom
<b>AFC</b> (engl. Alkaline fuel cells)	Gorivni članci s alkalnim elektrolitom
<b>PAFC</b> (engl. Phosphoric acid fuel cells)	Gorivni članci s fosfornom kiselinom
<b>PEMFC</b> (engl. Proton-exchange membrane fuel cells)	Gorivni članci s polimernom membranom kao elektrolitom
<b>MCFC</b> (engl. Molten carbonate fuel cells)	Gorivni članci s rastaljenim karbonatima kao elektrolitom
<b>AMFC</b> (engl. Alkaline membrane fuel cells)	Gorivni članci s alkalnom membranom
<b>VLSFO</b> (engl. Very Low Sulphur Fuel Oil)	Loživo ulje s vrlo niskim sadržajem sumpora

<b>LNG</b> (engl. Liquefied Natural Gas)	Ukapljeni prirodni plin
<b>GHG</b> (engl. Greenhouse gases)	Staklenički plinovi
<b>IMO</b> (engl. International Maritime Organization)	Međunarodna Pomorska Organizacija
<b>ES</b> (engl. Energy Solutions)	Energetsko rješenje
<b>EEDI</b> (engl. Energy Efficiency Design Index)	Indeks energetske učinkovitosti
<b>EEOI</b> (engl. Energy Efficiency Operating Index)	Operativni pokazatelj energetske učinkovitosti
<b>RCC</b> (engl. Research Centre Copenhagen)	Istraživački Centar Kopenhagen
<b>LPG</b> (engl. Liquefied petroleum gas)	Ukapljeni naftni plin
<b>FSS</b> (engl. Fuel supply system)	Sustav za opskrbu gorivom
<b>FVT</b> (engl. Fuel valve train)	Razvod ventila za gorivo

## POPIS OZNAKA

$\dot{m}_{dn}$  [kg/s] – maseni protok goriva

$P$  [MW] – snaga pogonskog sustava

$H_d$  [MJ/kg] – donja ogrjevna vrijednost goriva

$\eta_m$  [/] – iskoristivost pogonskog sustava

$V_{dn}$  [m<sup>3</sup>] – volumen dnevnog tanka

$\rho_{NH_3,k}$  [kg/m<sup>3</sup>] – gustoća ukapljenog amonijaka

$V_{sp}$  [m<sup>3</sup>] – volumen spremnika goriva

$h$  [mm] – duljina plašta spremnika

$h_1$  [mm] – duljina torisferičnog dijela dna spremnika

$h_2$  [mm] – duljina cilindričnog dijela torisferičnog dna

$h_c$  [mm] – duljina cilindričnog dijela spremnika

$h_{sp,uk}$  [mm] – ukupna duljina spremnika

$D_{sp,u}$  [mm] – unutarnji promjer spremnika

$K_c$  [/] i  $K_d$  – geometrijski faktori

$K$  [N/mm<sup>2</sup>] – proračunska čvrstoća

$s$  [/] – koeficijent sigurnosti

$\sigma_{dop}$  [N/mm<sup>2</sup>] – dopušteno naprezanje spremnika

$s_c$  [mm] – debljina stijenke cilindričnog dijela spremnika

$e$  [/] – koeficijent učinkovitosti

$p_{sp}$  [bar] – proračunski tlak unutar spremnika

$s_{td}$  [mm] – debljina stijenke torisferičnog dna

$D_{sp,v}$  [mm] – vanjski promjer spremnika

$R$  [mm] – promjer sferičnog dijela dna

$t_{sp,u}$  [°C] – temperatura spremnika s unutarnje strane

$\delta_{iz}$  [mm] – debljina izolacije

$\lambda_{iz}$  [W/(mK)] – toplinska vodljivost izolacije

$t_{iz,v}$  [°C] – temperature izolacije s vanjske strane  
 $A_c$  [m<sup>2</sup>] – površina cilindričnog dijela spremnika  
 $\delta_c$  [mm] – debljina cilindričnog dijela spremnika  
 $\lambda_c$  [W/(mK)] – toplinska vodljivost čelika  
 $\alpha_u$  [W/(m<sup>2</sup>K)] – koeficijent konvektivnog prijelaza topline s unutarnje strane  
 $\alpha_v$  [W/(m<sup>2</sup>K)] – koeficijent konvektivnog prijelaza topline s vanjske strane  
 $Q_c$  [W] – toplina koja ulazi kroz cilindrični dio spremnika  
 $A_{td}$  [m<sup>2</sup>] – površina torisferičnog dna  
 $\delta_{td}$  [mm] – debljina torisferičnog dna  
 $Q_{td}$  [W] – toplina koja ulazi kroz torisferično dno  
 $Q_{uk}$  [W] – ukupna količina topline koja ulazi u spremnik  
 $\dot{m}_{isp}$  [kg/s] – masa isparenog amonijaka  
 $r$  [kJ/kg] – toplina isparivanja amonijaka  
 $\dot{m}_{isp,dn}$  [kg/dan] – dnevna količina isparenog amonijaka  
 $k_{isp}$  [%/dan] – koeficijent isparivanja amonijaka  
 $P_1$  [kW] – snaga glavnog motora 1  
 $P_2$  [kW] – snaga glavnog motora 2  
 $P_{pom}$  [kW] – snaga pomoćnog motora  
 $\dot{m}_1$  [kg/s] – potrošnja glavnog motora 1  
 $\dot{m}_2$  [kg/s] – potrošnja glavnog motora 2  
 $\dot{m}_{pom}$  [kg/s] – potrošnja pomoćnog motora  
 $\rho_{NH_3,isp}$  [kg/m<sup>3</sup>] – gustoća isparenog amonijaka  
 $Q_i$  [m<sup>3</sup>/s] – protok isparenog amonijaka  
 $v_{NH_3,plin}$  [m/s] – brzina plinovitog amonijaka  
 $d_u$  [mm] – unutarnji promjer cjevovoda  
 $d_v$  [mm] – vanjski promjer cjevovoda  
 $\Phi$  [/] – faktor slabljenja cijevi  
 $\sigma_m$  [N/mm<sup>2</sup>] – vlačna čvrstoća

$\sigma_{0,2}$  [N/mm<sup>2</sup>] – granica plastičnosti

$\sigma_v$  [N/mm<sup>2</sup>] – dopušteno vlačno naprezanje

$k$  [mm] – dodatak za koroziju

$s$  [mm] – debljina cijevi

$g$  [m<sup>2</sup>/s] – ubrzanje sile teže

$\eta_p$  [/] – iskoristivost pumpe

$h$  [m] – ukupna visina gubitaka cjevovoda ukapljenog amonijaka

$l_c$  [m] – duljina cjevovoda

$\xi$  [/] – lokalni gubici

$Re$  [/] – Reynoldsov broj

$\nu$  [m<sup>2</sup>/s] – kinematska viskoznost amonijaka

$\lambda$  [/] – faktor trenja

$l_{put}$  [km] – udaljenost između lokacija

$v_{brod}$  [km/h] – brzina broda

$l_{dan}$  [km/dan] – udaljenost koju brod pređe u jednom danu

$t_{put}$  [dan] – vrijeme potrebno za prelazak puta

$C_{NH_3,konv}$  [\$/t] – cijena konvencionalnog amonijaka

$C_{NH_3,zel}$  [\$/t] – cijena zelenog amonijaka

$C_{VLSFO}$  [\$/t] – cijena loživog ulja s niskim sadržajem sumpora



## POPIS SLIKA

Slika 2.1. Emisije CO <sub>2</sub> povezane s energetske sektorom od 1990. do 2019. Godine [2] .....	2
Slika 2.2. Ukupna opskrba primarnom energijom prema vrsti energenata na globalnoj razini [3] .....	3
Slika 2.3. BECCS proces [3].....	5
Slika 2.4. Obnovljivi i neobnovljivi izvori energije [3] .....	6
Slika 3.1. Građa molekule amonijaka [9] .....	8
Slika 3.2. Amonijak se sastoji od tri atoma vodika i jednog atoma dušika [5].....	8
Tablica 3.1. Toplinska svojstva i osnovne karakteristike izgaranja amonijaka i ugljikovodičnih goriva .....	10
Tablica 3.2. Usporedba volumetrijskih gustoća energije pojedinih goriva [2].....	11
Tablica 3.3. Učinak izloženosti amonijaku na zdravlje ljudi u ovisnosti o koncentraciji amonijaka u zraku [2].....	11
Slika 3.3. Haber-Boschov process [7] .....	12
Slika 4.1. Prikaz ispitnog sustava mikro plinske turbine na amonijak.....	15
Slika 4.2. Varijacija u emisijama NO <sub>x</sub> i NH <sub>3</sub> na izlazu iz komore izgaranja ovisno o temperaturi na ulazu u komoru za jednu mikro plinsku turbinu s amonijakom kao gorivom.....	16
Slika 4.3. Shema horizontalne peći na ugljenu prašinu i fotografija plamena [4] .....	17
Slika 4.4. Emisija NO <sub>x</sub> iz peći i učinak otvora za ubrizgavanje amonijaka [4] .....	18
Slika 4.5. Fotografija laminarnog plamena prethodno izmiješane smjese NH <sub>3</sub> /zrak koji se širi sferno .....	19
Slika 4.6. Nerazvučena laminarna brzina izgaranja plamena NH <sub>3</sub> /zrak, S <sub>L</sub> , u ovisnosti o omjeru ekvivalencije, φ. [4].....	19
Slika 4.7. Varijacije molnog udjela NO pri zadanim temperaturama i adijabatskim temperaturama plamena s omjerima ekvivalencije za: (a) NH <sub>3</sub> /zrak; (b) CH <sub>4</sub> /zrak [4].....	20
Slika 4.8. Značajke emisije u ovisnosti o omjeru ekvivalencije pri 0,1 MPa i 40 mm nizvodno od položaja najveće stope otpuštanja topline: (a) NH <sub>3</sub> /zrak; (b) CH <sub>4</sub> /zrak [4].....	21
Slika 4.9. Odnos između brzine laminarnog izgaranja i volumetrijskog udjela vodika u binarnom gorivu amonijaka i vodika [4].....	22
Slika 4.10. Varijacija brzine nerastegnutog laminarnog izgaranja s dodatkom amonijaka u plamenu CH <sub>4</sub> /zrak [4].....	23
Slika 4.11. Varijacije laminarne brzine izgaranja plamena smjese NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> u ovisnosti o omjeru ekvivalencije [4] .....	24

Slika 4.12. Trenutačno polje protoka turbulentnih plamenova smjese NH <sub>3</sub> /zrak - strujnice i dvodimenzionalna raspodjela brzine u vertikalnoj ravnini.....	26
Slika 4.13. Prostorno-vremenske prosječne emisije NO, xNO, NH <sub>3</sub> , xNH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> i xH <sub>2</sub> u turbulentnoj fronti plamena smjese NH <sub>3</sub> /zrak u ovisnosti o omjeru ekvivalencije $\Phi$ i tlaku $p_0$ pri ulaznoj temperaturi od 500K [4].....	27
Slika 4.14. Granice stabilizacije prikazane na karti srednje ulazne brzine $U_{in}$ i omjera ekvivalencije $\Phi$ . Isprekidane linije prikazuju toplinske vrijednosti izračunate pomoću proračuna ravnoteže (pri ulaznoj temperature od 300K i tlaku od 0,1 MPa). [4].....	28
Slika 5.1. Shema proizvodnje, transporta i raznih upotreba vodika [4].....	32
Slika 5.2. Shema proizvodnje amonijaka i emisije CO <sub>2</sub> obnovljivim putem u usporedbi s konvencionalnim metodama [2].....	33
Slika 5.3. Troškovi od izvora do spremnika za amonijak, vodik i metanol [2].....	35
Slika 5.4. Gravimetrijska i volumetrijska gustoća nositelja vodika [4].....	36
Slika 5.5. Gorivni članak s polimernom membranom kao elektrolitom [12].....	38
Slika 5.6. Korištenje amonijaka u gorivnim člancima s alkalnom membranom kao elektrolitom (AMFC) [13].....	40
Slika 5.7. Principi rada anodne i katodne reakcije za a) NH <sub>3</sub> -SOFC-O i b) NH <sub>3</sub> -SOFC-H [2] ..	42
Slika 5.8. Napon i gustoća snage kao funkcije gustoće struje za NH <sub>3</sub> -SOFC i H <sub>2</sub> -SOFC [2] ....	42
Slika 6.1. Način dopreme amonijaka na brod [14].....	44
Slika 6.2. Portfelj (skup) MAN B&W dvotaktnih motora s dva goriva [14].....	45
Slika 6.3. Prikaz proizvodnje zelenog amonijaka i njegove dopreme na brod [14].....	47
Slika 6.4. Kronološki prikaz razvoja dvotaktnog motora na amonijak [14].....	50
Slika 6.5. Shema sustava goriva.....	52
Slika 6.6. Proces selektivne katalitičke redukcije.....	57
Slika 6.7. Smještaj spremnika amonijaka pri radu motora na dva goriva.....	58
Slika 7.1. Prikaz gustoće ukapljenog amonijaka u ovisnosti o temperaturi [16].....	60
Slika 7.2. Prikaz izmjera spremnika.....	61
Slika 7.3. Toplinska vodljivost poliuretana u ovisnosti o temperaturi [18].....	65
Slika 7.4. Prikaz cjevovoda prema motorima.....	70
Slika 7.5. Prikaz gustoće isparenog amonijaka u ovisnosti o tlaku i temperaturi [19].....	71
Slika 7.7. Viskoznost ukapljenog amonijaka u ovisnosti o temperaturi i tlaku [16].....	81
Slika 7.7. Usporedba cijena pojedinih vrsta goriva.....	86
Slika 7.8. Usporedba troška puta od Lisabona do Fortaleze koristeći različite vrste goriva.....	87

## POPIS TABLICA

Tablica 3.1. Toplinska svojstva i osnovne karakteristike izgaranja amonijaka i ugljikovodičnih goriva.....	10
Tablica 3.2. Usporedba volumetrijskih gustoća energije pojedinih goriva [2] .....	11
Tablica 3.3. Učinak izloženosti amonijaku na zdravlje ljudi u ovisnosti o koncentraciji amonijaka u zraku [2] .....	11

## SAŽETAK

U ovom radu opisan je amonijak kao obična tvar te kao potencijalno buduće gorivo. Objašnjeni su razlozi njegove upotrebe u kontekstu pozitivnog utjecaja na okoliš te dekarbonizacije brodskog transporta. Opisani su načini skladištenja amonijaka i njegova dobivanja Haber–Boschovim postupkom. Prikazana je usporedba amonijaka s drugim gorivima te su navedene prednosti i nedostaci njegove upotrebe. Istraženi su načini njegova izgaranja, potencijalna poboljšanja i povećanja brzine izgaranja smjese amonijaka i zraka. Prikazana je njegova upotreba u gorivnim ćelijama te u MAN-ovom dvotaktnom motoru. Shematski je prikazan sustav goriva, a također je i proračunat sustav goriva preookeanskog broda s pogonskim sustavom snage 10MW pri čemu je određen volume dnevnog tanka, spremnika goriva, dimenzioniran je cjevovod te pumpa goriva i prikazana je ekonomska iskoristivost plovidbe broda na amonijak.

**Ključne riječi:** amonijak, dekarbonizacija, klimatske promjene, skladištenje amonijaka, proizvodnja amonijaka, dobivanje amonijaka, izgaranje amonijaka, gorivne ćelije, dvogorivni motor, smanjenje emisija, zeleni amonijak

## ABSTRACT

This master's thesis describes ammonia as a common substance and as a potential future fuel. The reasons for its use in context of a positive impact on the environment and the decarbonization of ship transport are explained. Methods of ammonia storage and its production by the Haber-Bosch process are described in this thesis. A comparison of ammonia with other fuels is presented and the advantages and disadvantages of its use are stated. Ways of its combustion, potential improvements and increases in the combustion speed of the mixture of ammonia and air were investigated. Its use in fuel cells and in MAN's two stroke engine is shown. The fuel system is shown schematically and the fuel system of an ocean-going ship with a 10MW propulsion system is also calculated where the volume of the day tank is determined, fuel tank is determined, the pipeline and the fuel pump are dimensioned and the economic usability of the ship's navigation on ammonia is shown.

**Keywords:** ammonia, decarbonization, climate change, ammonia storage, ammonia production, ammonia recovery, ammonia combustion, fuel cells, dual-fuel engine, emission reduction, green ammonia

## **PRILOZI**

1. Smještajni nacrt strojarnice
2. Shema sustava goriva