

Redukcija i praćenje rada heterogenog katalizatora niskotemperaturne pretvorbe vodenog plina u proizvodnji amonijaka

KUI – 17/2013
Prispjelo 16. kolovoza 2012.
Prihvaćeno 6. studenog 2012.

N. Zečević,* R. Kamenski, T. Hajba, D. Mudrić i S. Sabljak

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

Radi dobivanja dodatnih količina vodika nakon reakcija parnog reformiranja prirodnog plina te zaštite rada heterogenog katalizatora za sintezu amonijaka bitno je postići i održavati maksimalnu aktivnost, selektivnost i stabilnost heterogenog katalizatora niskotemperaturne pretvorbe (konverzije) vodenog plina. Budući da se heterogeni katalizator isporučuje u oksidiranom obliku, presudno je provođenje pravilnog postupka redukcije. Pravilnim postupkom redukcije i kontinuiranom analizom njegova rada osigurava se nužno potrebna aktivnost, selektivnost i stabilnost tijekom primjene. Da bi se uspješno provela redukcija heterogenog katalizatora za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina, potrebno je osim procesne opreme za provođenje postupka redukcije primjenjivati pouzdan i realan sustav za mjerenje temperature radi učinkovitog uvida u temperaturne profile unutar reaktora pri provedbi egzotermne reakcije kroz sve slojeve heterogenog katalizatora. Kako bi se provjerila učinkovitost redukcije te omogućila analiza njegova rada, potrebno je u pravilnim razdobljima određivati odnos odgovarajućih temperaturnih profila i konstante ravnoteže reakcije. To se postiže analizom temperaturnih profila u pojedinim slojevima heterogenog katalizatora putem "S" i padajućih temperaturnih krivulja. Na temelju dobivenih podataka može se na zadovoljavajuće način određivati optimalna temperatura na ulazu u reaktor kako bi se osigurao maksimalni vijek katalizatora. U radu je opisana redukcija heterogenog katalizatora *in situ* te dan prikaz sustava za praćenje temperature unutar pojedinih slojeva, kako bi se postigao minimalan sadržaj ugljikova(II) oksida na izlazu iz reaktora. Opisani sustav za praćenje temperature kroz slojeve heterogenog katalizatora osigurao je uspješnu redukciju koja se zasnivala na optimalnom povećanju temperature na ulazu u reaktor. Primijenjenim sustavom postignute su zadovoljavajuće katalitičke značajke (aktivnost, selektivnost i stabilnost). Također je omogućeno predviđanje rada katalizatora te donošenje odluke o potrebi njegove zamjene, što izravno utječe na smanjenje troškova proizvodnje.

Ključne riječi: *Heterogeni katalizator, niskotemperaturna pretvorba, redukcija, temperatura, vodeni plin*

Uvod

Za dobivanje dodatnih količina vodika u kemijskim procesima proizvodnje sinteznog plina, osim primarnog reformiranja ugljikovodika vodenom parom provodi se i reakcija pretvorbe vodenog plina. Reakcija pretvorbe vodenog plina provodi se u dvama stupnjevima primjenom dviju vrsta heterogenog katalizatora. Na heterogenom katalizatoru na bazi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ provodi se reakcija pretvorbe vodenog plina pri temperaturama od 350 do 450 °C, dok se u drugom stupnju upotrebljava heterogeni katalizator na bazi elementarnog bakra, koji se primjenjuje pri temperaturama od 200 do 250 °C. Oba stupnja pretvorbe vodenog plina provode se uz oslobađanje topline, pri čemu snižavanje temperature procesnog plina na ulazu u reaktor pogoduje pomicanju kemijske ravnoteže prema nastajanju produkata. Kako heterogeni katalizatori za provedbu reakcije

pretvorbe vodenog plina dolaze u oksidiranom obliku, potrebno je prije provedbe reakcije provesti redukciju katalizatora. Redukcija heterogenog katalizatora za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina postupak je koji u velikoj mjeri ovisi o temperaturi. Tijekom postupka redukcije sinteznim plinom s određenim sadržajem vodika nije poželjno naglo i prekomjerno povećanje temperature, koje bi moglo dovesti do oštećenja aktivnih centara, skraćenja vijeka katalizatora te smanjenja selektivnosti.^{1,2} Zbog navedenih razloga te radi učinkovitog predviđanja potrebe zamjene heterogenog katalizatora za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina, potrebno je primjenjivati realan i pouzdan sustav mjerenja i vođenja temperature reakcije redukcije i pretvorbe vodenog plina do vodika. Pritom je važno razumjeti vrstu i ograničenja sustava za mjerenje temperature u sloju određenog heterogenog katalizatora. Općenito se sustavi za mjerenje temperature u sloju heterogenog katalizatora dijele na sustave u kojima se koristi jednostrukim ili višestrukim mjernim mjestima, pri čemu se u kemijskoj industriji najviše primjenjuju sljedeći sustavi:²

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

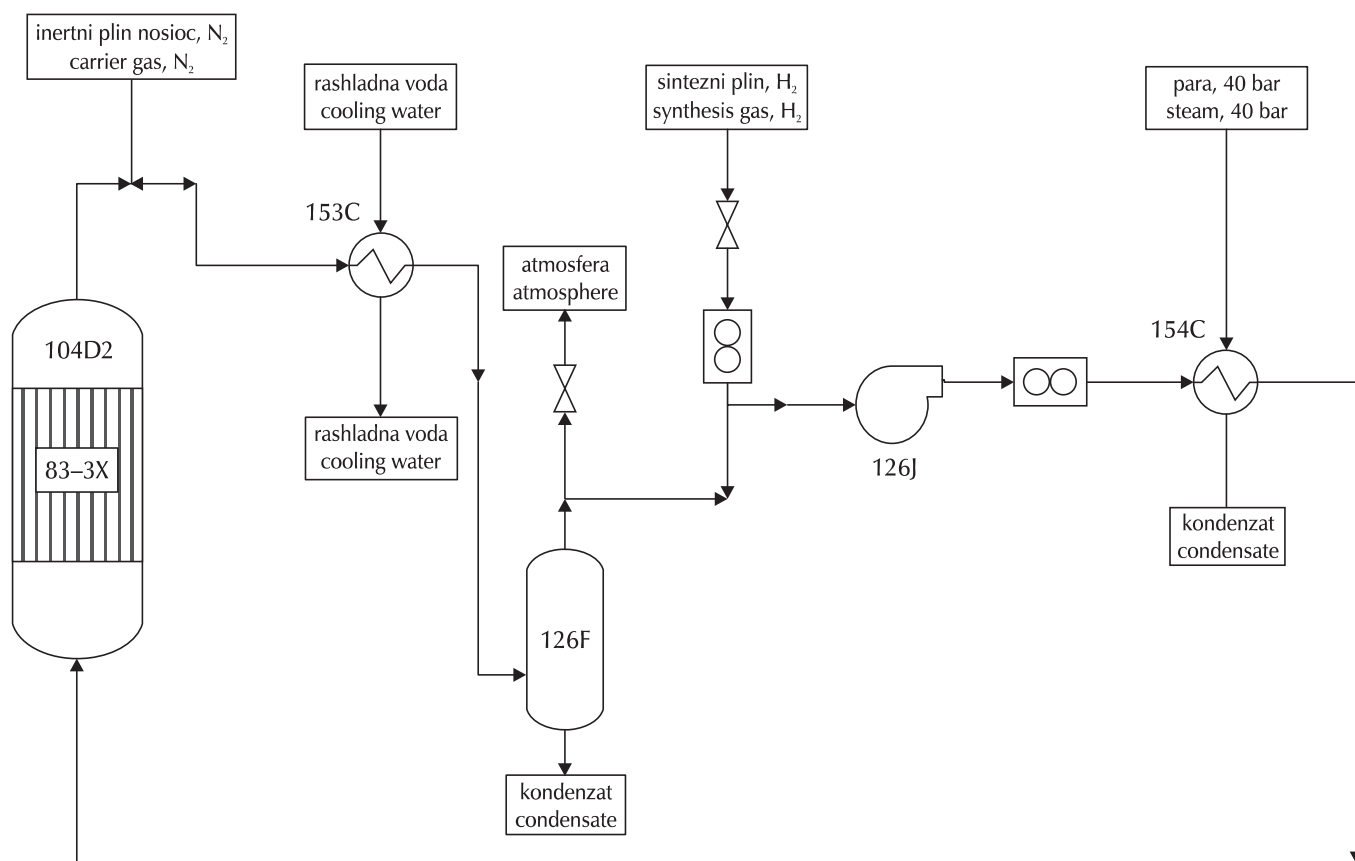
1. termočlanci i termokošuljice s jednostrukim mjernim mjestom
2. cijevne košuljice s višestrukim mjernim mjestima
3. jednostruke mjerne letve s višestrukim mjernim mjestima
4. savitljivi neovisni termočlanci s višestrukim mjernim mjestima.

Radi pravilnog odabira mjernog sustava važno je poznavati vrijeme odziva, preciznost i točnost mjernog elementa. Na osnovi odabranog sustava mjerenja temperature u sloju heterogenog katalizatora provode se kontinuirana mjerenja na osnovi kojih se u pravilnim vremenskim razmacima izrađuju prikazi u obliku "S" i padajućih temperaturnih krivulja egzotermnih reakcija. Na osnovi temperaturnih krivulja podešavaju se ulazni procesni parametri s obzirom na heterogeni katalizator za niske temperature pretvorbu vodenog plina, određuje se njegova aktivnost, selektivnost i stabilnost nakon određenog vremena rada te se donose odluke o potrebi zamjene katalizatora, a krajnji cilj je postizanje maksimalne učinkovitosti procesa pretvorbe vodenog plina do vodika i smanjenje troškova proizvodnje.

Eksperimentalni dio

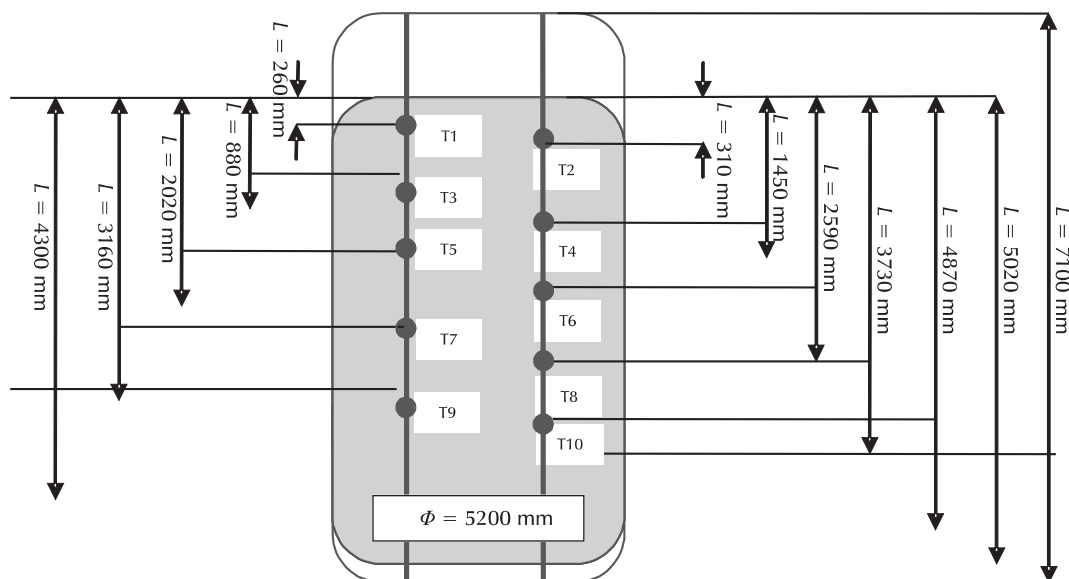
Postupak redukcije heterogenog katalizatora oznake KATALCO83-3X, koji se primjenjivao za niske temperature pretvorbu vodenog plina, proveden je *in situ* u zatvorenoj kružnoj petlji s pomoću procesne opreme prikazane na slici 1. Katalizator KATALCO83-3X je heterogeni katalizator na bazi CuO/ZnO na nosaču od Al₂O₃, koji sadrži alkalijske metale kao promotore reakcije pretvorbe vodenog plina. Katalizator dolazi u obliku zrna dimenzija 5,2 × 3,0 mm, a nasipna gustoća iznosi 1360 kg m⁻³. Ukupni obujam katalizatora u reaktoru iznosio je 105,88 m³. Kao inertni plin nosilac u redukcionskoj petlji primjenjivan je dušik u kojeg je kontrolirano dodavan sintezni plin izdvojen nakon postupka metanacije s obujamskim udjelom vodika 71,88 %. Obujamski udjel vodika u inertnom plinu iznosio je od 0,1 do 19,6 %, a njegova uloga je bila omogućavanje potpune redukcije katalizatora.

Obujamski protok inertnog plina nosioca tijekom postupka redukcija iznosio je od 36 000 do 40 000 m³ h⁻¹ (pri n. u.), uz održavanje tlaka 2 bar, čime je ostvarena prostorna brzina od 340 do 380 h⁻¹. Radi analize postupka redukcije te



Slika 1 – Shematski prikaz redukcije heterogenog katalizatora KATALCO83-3X primijenjenog za niske temperature pretvorbu vodenog plina do vodika pri proizvodnji amonijaka. (104D2 – reaktor ispunjen heterogenim katalizatorom KATALCO83-3X; 153C – vodeni hladnjak; 126F – posuda za odvajanje kondenzata nastalog tijekom redukcije katalizatora; 126J – ventilator za održavanje protoka inertnog plina i vodika; 154C – izmjenjivač topline).

Fig. 1 – Process loop of the reduction of low temperature shift heterogeneous catalyst KATALCO83-3X applied for reduction of water gas into hydrogen during ammonia production. (104D2 – vessel for heterogeneous catalyst KATALCO83-3X; 153C – water cooler; 126F – knock out drum for separation of condensate produced during the process of reduction; 126J – blower for continuous flow of inert gas carrier and hydrogen; 154C – heat exchanger).



Slika 2 – Udaljenosti između mjernih mjesta za određivanje temperature u sloju heterogenog katalizatora na dvjema jednostrukim letvama smještenim paralelno u reaktoru

Fig. 2 – Distance between measurement temperature multipoints in the low temperature water gas shift heterogeneous catalyst bed on two parallel single sheaths in the reactor 104D2

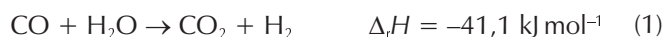
predviđanja rada katalizatora reaktor 104D2 je opskrbljen s deset termoelemenata izvedenih u obliku jednostrukih letvi s višestrukim mjernim mjestima. Vrijeme odziva termoelementa iznosilo je 16 s, a termoelementi su umjereni s točnošću $\pm 0,75\%$. Udaljenost između mjernih mjesta u sloju katalizatora prikazana je na slici 2. Ukupna visina katalizatora iznosila je 5020 mm, dok je unutarnji promjer posude iznosio 5200 mm.

Postupak redukcije provoden je u razdoblju od 58,5 sati, a učinkovitost postupka utvrđivana je na osnovi temperaturnih profila za egzotermnu reakciju redukcije bakrova(II) oksida do elementarnog bakra po pojedinom sloju katalizatora. Na temelju izmjerenih temperatura kontrolirano se povećavao protok plinovitog vodika uz održavanje temperature u rasponu od 200 do 230 °C, sve do postizanja konstantne vrijednosti obujamskog udjela vodika na ulazu i izlazu reaktora 19,6 %. Mjerenje obujamskih udjela vodika provedeno je kontinuirano s pomoću prijenosnog plinskog analizatora Madur GC20, koji je sadržavao elektroćeliju za mjerenje obujamskog sadržaja vodika. U razdobljima od šest sati provjeravan je rad kontinuiranog analizatora uzimanjem uzorka te laboratorijskom analizom s pomoću plinskog kromatografa. Nakon provedene redukcije svakodnevno su mjerene temperature postavljenim termoelementima, na osnovi kojih su izrađivane tzv. "S" i padajuće temperaturne krivulje. Na osnovi dobivenih temperaturnih krivulja podešavana je temperatura procesnog plina na ulazu u reaktor. Temperatura na ulazu u reaktor podešavana je hlađenjem procesnog toka cijevnim izmjenjivačem topline. Kao rashladni medij za cijevni izmjenjivač topline upotrijebljena je napojna kotlovska voda. Podešavanjem protoka napojne kotlovske vode moguće je održavati temperaturu procesnog plina na ulazu u reaktor s odstupanjem $\pm 1,0$ °C. Najpovoljnija temperatura na ulazu u reaktor je temperatura koja omogućava maksimalno približavanje teorijskoj konstanti ravnoteže, pri čemu se ostvaruje minimalno propuštanje ugljikova(II) oksida na izlazu iz reaktora.

Nakon što se iz temperaturnih krivulja i obujamskog udjela ugljikova(II) oksida uoči da se reakcija provodi na sljedećem sloju katalizatora, podešavanjem protoka kotlovske napojne vode povećava se ulazna temperatura u reaktor kako bi se u sljedećem sloju katalizatora ostvarila optimalna temperatura za provođenje reakcije. Na taj način razvijen je model predviđanja razdoblja stabilnog rada heterogenog katalizatora radi donošenja odluke o potrebi njegove zamjene.

Rezultati i rasprava

Radi postizanja zadovoljavajuće brzine kemijske pretvorbe vodenog plina do vodika nužno je da katalizator ostvaruje maksimalnu aktivnost, selektivnost i stabilnost tijekom primjene.² Pretvorba vodenog plina do vodika je egzotermna reakcija za koju je potrebno osigurati odgovarajuće temperaturno područje. S povećanjem temperature ubrzava se reakcija, a pritom temperatura treba biti optimalna da bi se reakcija usmjerila u pravcu produkata.^{3,4}



Osim postizanja zadovoljavajuće aktivnosti heterogenog katalizatora izuzetno je važno postići zadovoljavajuću selektivnost da bi se izbjeglo nastajanje metanola i metana tijekom pretvorbe ugljikova(II) oksida i ugljikova(IV) oksida do vodika s pomoću vodene pare:⁵



Katalizator za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina do vodika dolazi u oksidiranom obliku, tj. u obliku oksida

bakra i cinka na nosaču od Al_2O_3 . Da bi se katalizator aktivirao za potrebe provedbe reakcije pretvorbe vodenog plina, potrebno je bakrov oksid prevesti u reducirani oblik (elementarni metalni bakar), čime se ujedno povećava aktivna površina katalizatora. ZnO ostaje u oksidiranom obliku i služi kao zaštitni sloj za adsorpciju H_2S , koji je trajni otrov elementarnog metalnog bakra.^{6,7,8} Redukcija bakrova(II) oksida vodikom je egzotermna reakcija prikazana izrazom (6).²



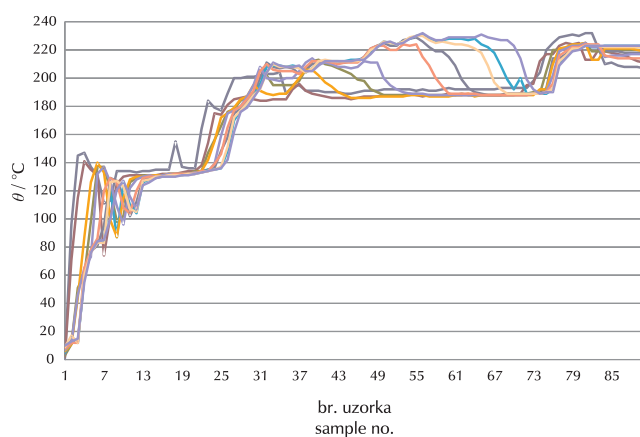
Povećanje temperature iznad 230°C može uzrokovati oštećenje aktivnih mjesta zbog sinteriranja elementarnog metalnog bakra na površini nosača (Al_2O_3) te dovesti do smanjenja aktivne površine.⁹ Da bi se to izbjeglo i osigurala odgovarajuća aktivnost, selektivnost i stabilnost tijekom upotrebe katalizatora, potrebno je pažljivo provoditi postupak redukcije osiguravanjem optimalne temperature u pojedinim slojevima katalizatora unutar reaktora. Radi praćenja stupnja redukcije katalizatora mogu se pratiti:

- utrošak vodika uz poznati obujam heterogenog katalizatora
- obujam vode nastale reakcijom plinovitog vodika s bakrovim(II) oksidom
- temperaturni profili unutar pojedinih slojeva katalizatora.

Kao najpouzdanija metoda za praćenje stupnja redukcije heterogenog katalizatora pokazala se metoda koja se zasniva na određivanju temperaturnih profila egzotermne reakcije, koji za svako mjerno mjesto u određenom razdoblju predstavljaju završetak redukcije tog dijela sloja heterogenog katalizatora.^{1,2} Na slici 2 prikazana su mjerna mjesta na dvjema paralelnim jednostrukim letvama, čija je udaljenost iznosila 570 mm. Postupak redukcije analiziran je s pomoću deset temperaturnih krivulja, a ukupni obujam katalizatora podijeljen je na devet slojeva. Ulazna temperatura inertnog plina nosioca pomoću sustava prikazanog na slici 1 kontinuirano je održavana na temperaturi od 190°C , a uvođenjem plinovitog vodika temperatura na izlazu iz svakog sloja heterogenog katalizatora održavana je do maksimalne temperature od 230°C . Pri tome je izuzetno važno održavati prostornu brzinu inertnog plina nosioca u području od 300 do 400 h^{-1} , čime se osigurava zadovoljavajući kontakt između plinovitog vodika i katalizatora. Na slici 3 prikazane su temperaturne krivulje egzotermne reakcije, na kojima se može uočiti završetak redukcije u svakom sloju katalizatora. Iz oblika krivulja vidljivo je da se početak redukcije katalizatora primjećuje s povećanjem temperature, koja se održava do maksimalno 230°C , uvođenjem plinovitog vodika u struju inertnog plina u obujamskom udjelu od $1,0$ do $2,0\%$. Nakon završetka redukcije svakog sloja katalizatora slijedi pad temperature uz istovremeni porast temperature na sljedećem mjernom mjestu, što ukazuje da je započela redukcija sljedećeg sloja. Nakon postizanja jednake temperature na ulazu i izlazu reaktora (190°C) uslijedio je postupak "potapanja" cjelokupne mase katalizatora da bi se osigurali uvjeti za potpunu redukciju. To se postiže dodavanjem plinovitog vodika u struju inertnog plina nosioca u najvećem mogućem obujamskom udjelu ($19,6\%$). Navedeni udjel konstantno je održavan dok nisu postignuti jednaki ulazni i izlazni udjeli plinovitog vodika u reaktoru. Postupak "potapanja"

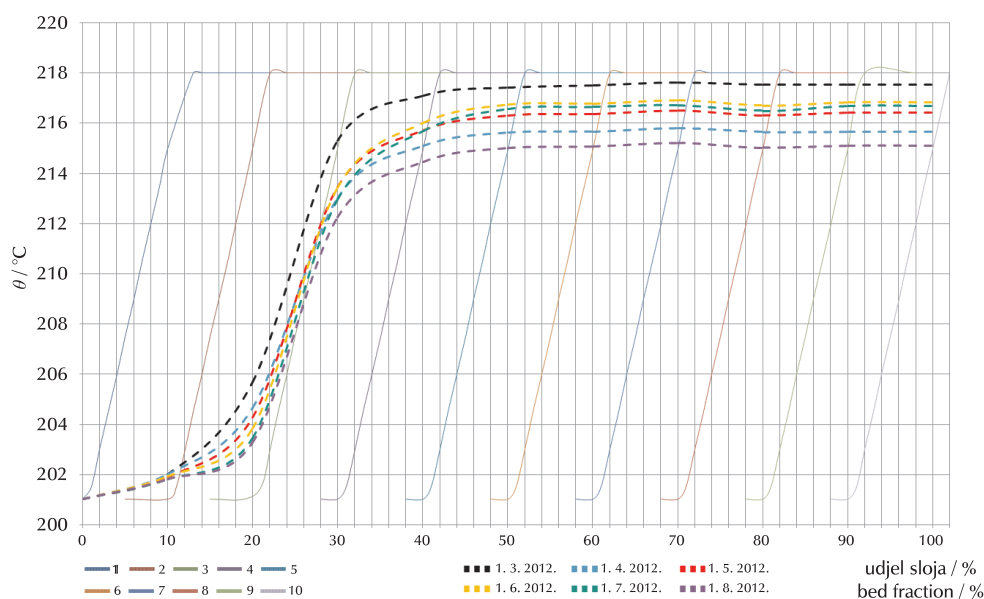
katalizatora nužno je provesti da bi se izbjegle posljedice naglog i prekomjernog povećanja temperature. Iz prikazanih temperaturnih krivulja vidljivo je da je osigurana najveća temperatura 230°C čak i nakon postupka "potapanja" cjelokupne mase katalizatora plinovitim vodikom. Na taj način je potvrđeno da je postupak redukcije proveden u potpunosti. Pomoću mjerila obujamskog protoka sinteznog plina (koji je sadržavao oko $71,88\%$ vodika) mjereno je ukupan obujam sinteznog plina, koji je za potpuni postupak redukcije iznosio $29\,400 \text{ m}^3$ (pri n. u.), odnosno $21\,100 \text{ m}^3$ (pri n. u.) vodika. Teorijski potreban obujam vodika od $19\,600 \text{ m}^3$ (pri n. u.) za potpunu redukciju $105,88 \text{ m}^3$ katalizatora u izvrsnom je slaganju sa stvarno potrošenom količinom sinteznog plina, što je bio dodatni pokazatelj o završetku postupka redukcije.

Polazeći od reakcije (1) i odgovarajuće promjene entalpije, može se izračunati da na ulaznu temperaturu sinteznog plina od 201°C dolazi do adijabatskog porasta temperature od $7,5^\circ\text{C}$ za svakih $1,0\%$ CO , vodenu paru, koji reagira do CO_2 i H_2 .¹⁰ Na temelju tog podatka, ukupnog obujma katalizatora i projektirane ulazno/izlaznog obujamskog udjela CO od $2,1\%$, odnosno $0,14\%$ dobivene su teorijske temperaturne S-krivulje. Teorijske temperaturne S-krivulje poslužile su za predviđanje razdoblja učinkovitog rada primijenjenog u ovom radu. Jednom mjesečno očitavane su 24-satne prosječne temperature u sloju katalizatora koje se mjere termočlancima smještenim na jednostrukim letvama, te su izrađeni prikazi teorijskih temperaturnih S-krivulja. Na osnovi promjene temperature u slojevima katalizatora moguće je predvidjeti učinkovitost rada katalizatora te donijeti odluku o potrebi njegove zamjene. Pomak temperaturnih krivulja dobivenih mjerenjem procesnih temperatura na pojedinom mjernom mjestu u odnosu na teorijsku temperaturnu S-krivulju pojedinog sloja katalizatora ukazuje na to da je taj sloj katalizatora istrošen i da se reakcija počinje zbivati na sljedećem sloju. Na slici 4 prikazan je postupak procjene rada katalizatora kako je prethodno opisano. Krivulje označene datumima od 1. 3. 2012. do 1. 8. 2012. pomaknule su se desno u odnosu na teorijsku S-krivulju označenu s 2. Nakon toga reakcija se



Slika 3 – Temperaturne krivulje pri redukciji heterogenog katalizatora s plinovitim vodikom pri obujamskom udjelu od $0,1$ do $19,6\%$

Fig. 3 – Temperature exothermic curves during the reduction of heterogeneous catalyst by means of gaseous hydrogen in volume fraction from 0.1 to $19,6\%$



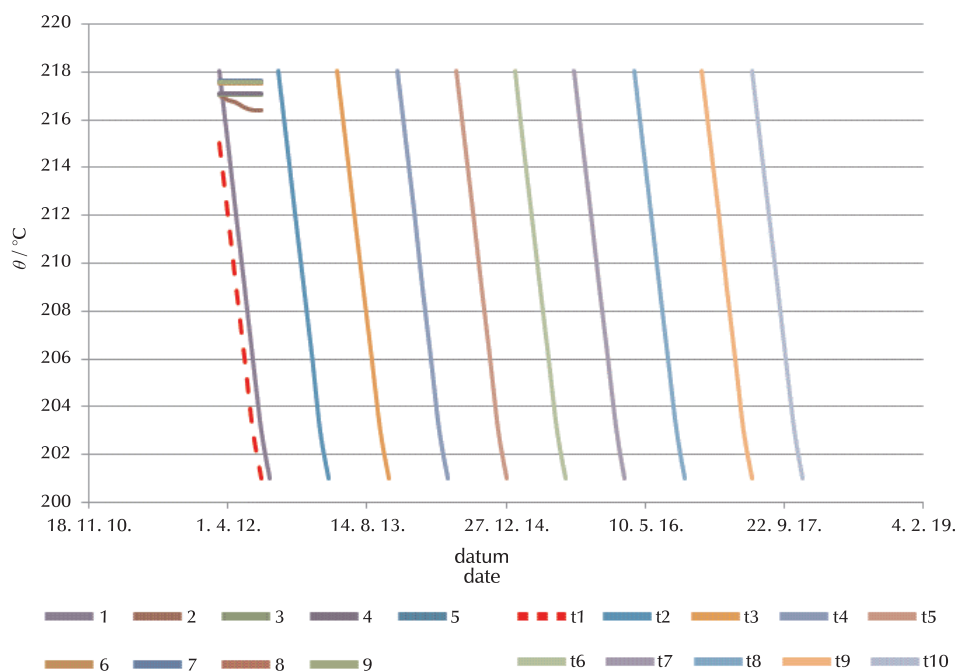
Slika 4 – Teorijske i procesne temperaturne S-krivulje rada uz stalnu ulaznu temperaturu sinteznog plina 201 °C i ulazni obujamski udjel CO u sinteznom plinu 2,1 % s obzirom na suhu bazu. Od 1 do 10 teorijske temperaturne S-krivulje. Od 1. 3. 2012. do 1. 8. 2012. procesne temperaturne S-krivulje.

Fig. 4 – Theoretical and process exothermic temperature “S” curves, with constant inlet temperature of 201 °C and inlet volume fraction of CO in dry synthesis gas of 2.1 %. From 1 to 10 theoretical exothermic temperature “S” curves, from 1. 3. 2012. to 1. 8. 2012. process exothermic temperature “S” curves.

dogaća na trećem sloju, koji opisuje teorijska krivulja označena s 3. Na temelju izmjerenih temperatura tijekom prvih šest mjeseci rada katalizatora uočeno je da se reakcija pretvorbe vodenog plina počela zbivati na drugom sloju označenom teorijskom S-krivuljom 2 te da je jedan sloj od oko 570 mm dovoljan za rad u razdoblju od oko osam mjeseci. Slijedom navedenog, uzimajući u obzir preostalih osam katalitičkih slojeva, moguće je predvidjeti da će zamjena katalizatora uslijediti nakon 64 mjeseca rada, odnosno da vrijeme trajanja katalizatora za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina iznosi oko šest godina, što je u skladu s podatkom proizvođača, a odnosi se na proizvodni kapacitet tekućeg amonijaka od 1360 tona po danu. Uviđom u temperaturne S-krivulje, moguće je pravovremeno primijetiti bilo kakvu promjenu u radu katalizatora u slučaju njegova trovanja ili naglog pada aktivnosti i selektivnosti zbog prevelikog povećanja temperature u slojevima (iznad dopuštene temperature 230 °C), koja može uzrokovati sinteriranje katalizatora.

Nasuprot temperaturnim S-krivuljama koje prikazuju sva mjerenja temperatura po svim mjernim mjestima u sloju katalizatora u određenom razdoblju, padajuće temperaturne krivulje prikazuju promjenu na samo jednom mjernom mjestu u istom vremenskom intervalu. Na osnovi tako određenih temperaturnih krivulja može se odrediti stvarna promjena aktivnosti u sloju katalizatora gdje je postavljeno određeno temperaturno mjerno osjetilo. Na slici 5 prikazane su teorijske i stvarne padajuće temperaturne krivulje. Iz teorijskih temperaturnih padajućih krivulja vidljivo je vrijeme deaktivacije pojedinog sloja katalizatora te predviđen vijek trajanja katalizatora. U slučaju nepromijenjenih uvjeta kvalitativno-kuantitativnog sastava sinteznog plina na ulazu u sloj katalizatora te s ulaznom temperaturom sinteznog plina 201 °C, moguće je da će katalizator trajati do veljače 2018., kad će biti nužna njegova zamjena. Prema

tome pojedina temperaturna padajuća krivulja približava se ulaznoj temperaturi sinteznog plina 201 °C i tako dolazi do deaktivacije pojedinog sloja katalizatora, nakon čega sljedeći sloj omogućava katalitičko djelovanje. Tako procijenjen vijek trajanja katalizatora u skladu je s dobivenim rezultatom na osnovi temperaturnih S-krivulja. Na temelju rezultata prikazanih na slici 5 vidljivo je da je prvi sloj heterogenog katalizatora postigao izjednačavanje s ulaznom temperaturom sinteznog plina 201 °C, čime se potrošio prvi sloj te se reakcija pretvorbe vodenog plina događa na drugom sloju. Prema tome, kod konstantnih procesnih uvjeta na ulazu u katalizator, s pomoću temperaturnih S-krivulja određuje se minimalni volumen heterogenog katalizatora koji je dovoljan za održavanje željenog izlaznog obujamskog udjela CO na izlazu iz reaktora. Kada na kraju tog minimalnog obujma katalizatora pojedino temperaturno mjesto dosegne vrijednost ulazne temperature sinteznog plina, određuje se vijek trajanja pojedinog sloja katalizatora. Nakon toga sljedeći sloj katalizatora preuzima ulogu pretvorbe vodenog plina radi daljnjeg zadovoljavanja obujamskog udjela CO na izlazu iz reaktora uz zadovoljavanje nepromijenjenih procesnih uvjeta na ulazu u reaktor s obzirom na kvalitativno-kuantitativni sastav, temperaturu i tlak sinteznog plina. Prema tome odgovarajućim sustavom za mjerenje temperatura unutar katalitičkog sloja moguće je u pravilnim vremenskim razmacima određivati “S” i padajuće temperaturne krivulje te na osnovi njih predvidjeti učinkovitost rada i vijek trajanja katalizatora. Na temelju tako dobivenih podataka moguće je donijeti pravilnu odluku o potrebi zamjene katalizatora, uz minimalne troškove. Nadalje, na osnovi dobivenih temperaturnih krivulja te izračunom optimalne temperature potrebne za ostvarivanje teorijskog ravnotežnog sastava moguće je povećavati ulaznu temperaturu sinteznog plina da bi se postigla veća aktivnost i selektivnost katalizatora.



Slika 5 – Padajuće egzotermne temperaturne krivulje rada heterogenog katalizatora uz nepromijenjene ulazne procesne uvjete kvalitativno-kvantitativnog sastava, temperature i tlaka sinteznog plina. Od 1 do 9 teorijske padajuće egzotermne temperaturne krivulje. Od t1 do t10 procesne padajuće egzotermne temperaturne krivulje.

Fig. 5 – “Die off” exothermic temperature curves representing the performance of heterogeneous catalyst conducted for water gas shift reaction with constant inlet process conditions of qualitatively-quantitatively composition, temperature and pressure of syn gas. From 1 to 9 theoretical “die off” exothermic temperature curves, from t1 to t10 process “die off” exothermic temperature curves.

Zaključak

Radi dobivanja dodatnih količina vodika pri industrijskoj proizvodnji tekućeg amonijaka parnim reformiranjem različitih ugljikovodika, osim postupka primarnog i sekundarnog parnog reformiranja, nužno je provesti pretvorbu vodenog plina do vodika. Spomenuta reakcija provodi se u dvama stupnjevima, koji se nazivaju visokotemperaturna i niskotemperaturna pretvorba vodenog plina. S obzirom na to da komercijalni heterogeni katalizator za niskotemperaturnu pretvorbu vodenog plina dolazi u oksidiranom obliku, veoma je važno pažljivo *in situ* provesti postupak redukcije katalizatora plinovitim vodikom te tako katalizator prevesti u aktivan i selektivan reducirani oblik. Postupak redukcije katalizatora provodi se neposredno prije njegova puštanja u rad, pri čemu je potrebno pratiti promjene temperaturnih profila egzotermne reakcije, pri čemu nije poželjno prekoračiti temperaturu od 230 °C. Pri temperaturama većim od 230 °C može doći do sinteriranja aktivnih centara elementarnog metalnog bakra te do gubitka aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora. Nakon redukcije katalizatora te njegova puštanja u rad izuzetno je važno pratiti promjene temperaturnih “S” i padajućih krivulja, kako bi se mogli izvesti zaključci o učinkovitosti katalizatora. Na temelju praćenja navedenih temperaturnih profila egzotermne reakcije u odgovarajućim razdobljima moguće je donijeti zaključke o radu katalizatora. Primjenom opisanog sustava praćenja temperaturnih krivulja egzotermne reakcije može se procijeniti kada će biti potrebna zamjena

katalizatora za pretvorbu vodenog plina. Tako se izravno utječe na smanjenje financijskih troškova proizvodnje. Za takav sustav praćenja temperaturnih krivulja egzotermne reakcije potrebno je primijeniti pouzdan sustav za mjerenje temperatura u pojedinim slojevima heterogenog katalizatora.

Popis simbola List of symbols

L	– udaljenost, mm – length, mm
$\Delta_r H$	– reakcijska entalpija, kJ mol^{-1} – reaction enthalpy, kJ mol^{-1}
ϕ	– promjer, mm – diameter, mm
θ	– temperatura, °C – temperature, °C

Literatura References

1. M. Appl, Ammonia, Principles and Industrial Practice, Wiley-WCH, Weinheim, 1999., str. 116–119.
2. M. V. Twigg, Catalyst Handbook, 2. izd., Wolfe Publishing Ltd., Frome, 1989., str. 308–335.

3. H. Roos, H. Wanjek, 34th AIChE Ammonia Safety Symp., San Francisco 1989, Ammonia Plant **30** (1990) 187.
4. D. Kitchen, W. G. Henson, J. K. Madsen, 34th AIChE Ammonia Safety Symposium, San Francisco 1989, Ammonia Plant **30** (1990) 105.
5. D. Kitchen, A. Pinto, H. van Praag, 34th AIChE Ammonia Safety Symposium, San Francisco 1989, Ammonia Plant **29** (1989) 212.
6. J. R. Rostrup-Nielsen et al., 37th AIChE Ammonia Safety Symp., San Antonio 1992, Ammonia Plant **33** (1993).
7. J. B. Hansen, P. S. Pedersen, J. H. Carstensen, 33rd AIChE Ammonia Safety Symp., Denver 1988; Ammonia Plant **29** (1989) 304.
8. W. C. Lundberg, 23rd AIChE Ammonia Safety Symp., Miami Beach, 1978, Ammonia Plant **21** (1979) 105.
9. T. van Herwijnen, W. A. De Long, Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO: 1. Kinetics of the forward and reverse CO shift reactions, *J. Catal.* **63** (1980) 83–93.
10. S. Strelzoff, Technology and Manufacture of Ammonia, Wiley-Interscience Publications, New York, 1981., str. 182.

SUMMARY

Reduction and Analysis of Low Temperature Shift Heterogeneous Catalyst for Water Gas Reaction in Ammonia Production

N. Zečević,* R. Kamenski, T. Hajba, D. Mudrić, and S. Sabljak

In order to obtain additional quantities of hydrogen after the reforming reactions of natural gas and protect the ammonia synthesis catalyst, it is crucial to achieve and maintain maximum possible activity, selectivity and stability of the low temperature shift catalyst for conversion of water gas reaction during its lifetime. Whereas the heterogeneous catalyst comes in oxidized form, it is of the utmost importance to conduct the reduction procedure properly. The proper reduction procedure and continuous analysis of its performance would ensure the required activity, selectivity and stability throughout the catalyst's service time. For the proper reduction procedure of the low temperature shift catalyst, in addition to process equipment, also necessary is a reliable and realistic system for temperature measurements, which will be effective for monitoring the exothermal temperature curves through all catalyst bed layers. For efficiency evaluation of low shift temperature catalyst reduction and its optimization, it is necessary to determine at regular time intervals the temperature approach to equilibrium and temperature profiles of individual layers by means of "S" and "die off" temperature exothermal curves. Based on the obtained data, the optimum inlet temperature could be determined, in order to maximally extend the service life of the heterogeneous catalyst as much as possible, and achieve the optimum equilibrium for conversion of the water gas. This paper presents the methodology for *in situ* reduction of the low temperature shift heterogeneous catalyst and the developed system for monitoring its individual layers to achieve the minimum possible content of carbon monoxide at the exit of the reactor. The developed system for temperature monitoring through heterogeneous catalyst provides the proper procedure for reduction and adjustment of optimum process working conditions for the catalyst by the continuous increase of reactor inlet temperature. The applied system provides maximum catalytic activity, selectivity and stability, as well as enables prediction of the catalyst's performance, which can be the basis for a proper decision on its timely replacement, and significant reduction of production costs.

Petrokemija d. d. Fertilizer production,
44 320 Kutina, Croatia

Received August 16, 2012
Accepted November 6, 2012