

# Direkte Bestimmung von Koksdepositen auf Festbettkatalysatoren durch elektrische Sensoren

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Norbert Müller**

aus

Jena

**Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess**

**Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**

**Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2010**

**Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik**

**Lehrstuhl für Funktionsmaterialien**

**Universität Bayreuth**

**2010**



Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 8

**Norbert Müller**

**Direkte Bestimmung von Koksdepositen auf  
Festbettkatalysatoren durch elektrische Sensoren**

Shaker Verlag  
Aachen 2011

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2010

Copyright Shaker Verlag 2011

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9931-6

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort des Herausgebers

In industriellen Festbettreaktoren, in denen heterogen katalysierte Reaktionen mit organischen Edukten stattfinden, kommt es oftmals zu einer Katalysatordeaktivierung durch die Bildung von Koksdepositen. Daher müssen diese Katalysatoren entweder kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit durch den Abbrand der Koksdeposite regeneriert werden. Üblicherweise erfolgt die Koks-Bestimmung durch Ex-situ-Methoden, das heißt z.B. über die Entnahme von Proben, an die sich eine thermogravimetrische Bestimmung des Verkokungsgrades anschließt. Während des Verkokungsprozesses kann man die Koksbildung bislang nur aus der verminderten Katalysatoraktivität abschätzen.

Hier setze der vorliegende Beitrag an. Indem die elektrischen Eigenschaften einzelner Katalysatorpartikel im Betrieb gemessen wurden, die als sog. Stellvertreter den Zustand innerhalb des gesamten Katalysatorfestbettes eines chemischen Reaktors repräsentieren, sollte eine Aussage über die Verkokung eines Partikels und über die Verteilung des Kokses im Reaktor gefunden werden. Dabei waren auch die unterschiedlichen geschwindigkeitslimitierenden Mechanismen von Verkokung (kinetisch limitiert) und Koksabbrand (Stofftransport limitiert) zu berücksichtigen, da dadurch unterschiedliche Verteilungen des Kokses innerhalb eines Partikels und innerhalb des Reaktors folgen.

Sehr schön konnten sowohl die Verkokung als auch die Regeneration mit den Sensoren verfolgt werden und damit ein neues In-Situ-Verfahren zur direkten Bestimmung von Koksdepositen auf Festbettkatalysatoren durch elektrische Sensoren geschaffen werden.

Bayreuth, im Januar 2011

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Hintergrund und Problemstellung</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen der Reaktionstechnik	3
2.1.1 Reformieren von Schwerbenzin	3
2.1.2 Dehydrierprozesse	6
2.1.3 Katalysatordesaktivierung und Regeneration	8
2.1.4 Stofftransport und chemische Reaktion in heterogenen Katalysatoren	13
2.2 Grundlagen der Sensorik	19
2.2.1 Impedanzspektroskopie	19
2.2.2 Sensoren für die Katalysatorcharakterisierung	21
2.3 Stand der Technik zur Koks- und Rußdetektion	24
2.3.1 Bestimmung von Koksdepositen auf heterogenen Katalysatoren	24
2.3.2 Detektion von Ruß im Autoabgasstrom	27
<b>3 Ziel und Umfang der Untersuchungen</b>	<b>29</b>
<b>4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung</b>	<b>31</b>
4.1 Versuchsapparaturen für die Sensor- und Katalysatorcharakterisierung	31
4.1.1 Magnetschwebewaagereaktor	31
4.1.2 Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor zur Überwachung von Koksprofilen	34
4.2 Sensoraufbau und Herstellung	37
4.2.1 Der Partikel-Sensor	38
4.2.2 Interdigitalelektroden-basierter Sensor	41
4.3 Daten der verwendeten Katalysatoren	43
4.4 Analytik	43
<b>5 Versuchsergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
5.1 Untersuchungen zur Koksdetektion in einem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalysierten System	47
5.1.1 Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Beladung	47
5.1.2 Reaktionskinetik der Verkokung und der Regeneration	60
5.1.3 Einsatz des Sensors zur Bestimmung der Koksbeladung während der Verkokung und Regeneration (Koksoxidation)	67
5.1.4 Direkter Einfluss der Messtemperatur auf das Sensorsignal	72
5.1.5 Reproduzierbarkeit und Stabilität des Sensorsignals	77
5.1.6 Vergleich des Interdigitalelektroden- und des Partikelsensors	80
5.2 Untersuchungen zur Koksdetektion in einem $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -katalysierten System	83

5.2.1	Gassensitivität des $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Systems	87
5.2.2	Oberfläche des frischen und verkokten $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysators	90
5.2.3	Einfluss der Versuchstemperatur auf das Messsignal des $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Systems	91
5.2.4	Kinetikbestimmung des Koksabbrandes durch Approximation des DTG-Signals	92
5.2.5	Impedanz und Beladung in Abhängigkeit der Verkokungs- und Regenerationstemperatur	94
<b>6</b>	<b>Axiale Koksprofile im Festbettreaktor</b>	<b>97</b>
6.1	Verkokungs- und Regenerationsmessung	97
6.2	Auswertung des Temperatursignals	100
6.3	Wärme- und Reaktionsfront im Festbettreaktor bei der Entkokung	102
6.4	Zusammenhang zwischen Widerstandssignal der Sensoren und der Beladung	108
6.5	Fazit aus den bisherigen Versuchen	110
<b>7</b>	<b>Modellierung des Sensorverhaltens und des Koksabbrandes</b>	<b>113</b>
7.1	EDX-Messungen und Modell des Koksprofils eines Einzelkorns	113
7.2	Modellierung der Regeneration einer Katalysatorschüttung	116
7.3	Modell des elektrischen Sensorverhaltens	120
7.3.1	General Effective Media Equation	120
7.3.2	Ausblick zur Simulation des Regenerationsverlaufs	121
<b>8</b>	<b>Weiterführende Messungen und Ausblick auf zukünftige Untersuchungen</b>	<b>123</b>
8.1	Katalysatorvergiftung am Beispiel des NiSat-Katalysator-Systems	123
8.2	Koksdetektion mit Hochfrequenz-/ Mikrowellenmethoden	125
8.2.1	Grundlegendes Funktionsprinzip der Hochfrequenzmessung	125
8.2.2	Auswertung der Hochfrequenzmessung	126
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>10</b>	<b>Summary</b>	<b>137</b>
<b>Anhang</b>		<b>141</b>
A.1	Vorgehensweise bei der Sensorherstellung	141
A.2	Parameter weiterer Katalysatoren	143
A.3	Stoffbilanz in der Gasphase eines kugelförmigen Einzelpartikels	144
A.4	Bestimmung der kinetischen Parameter aus dem DTG-Signal	146



---

<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>149</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Verzeichnis eigener Publikationen</b>	<b>161</b>
<b>Danksagung</b>	<b>163</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>165</b>