In-situ-Sensorik zur Bestimmung der Schwefel- und Koksbeladung auf Festbettkatalysatoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Peter Fremerey

aus

Düsseldorf

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Tag der mündlichen Prüfung:	14.01.2015

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth

2015

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 14

Peter Fremerey

**In-situ-Sensorik zur Bestimmung der Schwefel- und
Koksbeladung auf Festbettkatalysatoren**

Shaker Verlag
Aachen 2015

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., 2015

Copyright Shaker Verlag 2015

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3473-8

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

In industriellen Festbettreaktoren, in denen heterogen katalysierte Reaktionen mit organischen Edukten ablaufen, kommt es oftmals zu einer Katalysatordeaktivierung durch die Bildung von Sulfiden oder Koksdepositen. Zur genauen Steuerung der Regenerationsprozesse (Desulfidierung, Koksabbrand) wäre es hilfreich, den Sulfidierungsgrad eines Katalysatorpellets bzw. die Koksbeladung auf einem Festbettkatalysator genau zu kennen. In einer Vorgängerarbeit von Müller (Band 8 dieser Reihe) wurde bereits über einen impedanzbasierten In-situ-Kokssensor berichtet. Die hier vorliegende Arbeit baut darauf auf und stellt im Hauptteil einen auf diesem Prinzip fußenden In-situ-Sulfidierungssensor vor. Als Modellkatalysator werden poröse, kommerziell erhältliche, nickelhaltige Siliziumdioxid-Katalysator-Pellets eingesetzt.

Im Hauptkapitel der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Sulfidierungsversuche beschrieben und Ex-situ-Ergebnisse mit Hilfe eines Shrinking-Core-Modells quantitativ erklärt. Weiterhin wird der Einfluss der Temperatur und der Konzentration des als verschwefelendes Modellgas angesehenen H_2S auf die aus Impedanzdaten ermittelten Leitfähigkeitswerte untersucht. Es wird ein Modell aufgestellt, das den Kern der Arbeit bildet. Es kann die spannende Frage klären, warum beim Verschwefeln, d.h. beim Übergang von Nickel zu Nickelsulfid, die Leitfähigkeit um viele Dekaden (nämlich vom isolierenden zum gut leitfähigen Verhalten) zunimmt, obgleich das gebildete Nickelsulfid schlechter als das Nickelmetall leitet. Der Grund ist in einer Volumenvergrößerung beim Sulfidieren zu suchen. Dadurch bilden sich leitfähige Pfade über die gesamte Probe aus, die zuvor noch nicht vorhanden waren. Diese Vermutung wird nicht nur rechnerisch abgeschätzt, sondern es werden auch Katalysatorkörner mit verschiedenen Nickelgehalten präpariert und daran Verschwefelungsversuche durchgeführt. Sie bestätigen eindrucksvoll das zuvor aufgestellte Modell.

Bayreuth im Februar 2015

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

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einleitung	1
2 Hintergrund und Problemstellung	3
2.1 Reaktionstechnische Grundlagen	3
2.1.1 Heterogen katalysierte Reaktionen	3
2.1.2 Katalysatordeaktivierung und Regeneration	8
2.2 Messtechnik	12
2.2.1 Stand der Technik zur Koks- und Schwefeldetektion	12
2.2.2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie	14
2.2.3 Grundlagen der mikrowellengestützten Messtechnik	16
3 Zielsetzung der Arbeit	21
4 Experimentelle Methoden der Schwefeldetektion	23
4.1 Sulfidierung am Einzelkorn	23
4.2 Integrale Messung der Sulfidierung einer Katalysatorschüttung	24
4.3 Verwendete Analytik	25
4.4 Daten des verwendeten Katalysators	28
4.5 Sensoraufbau und Herstellung	29
4.6 Versuchsdurchführung und Auswertung	31
5 Ergebnisse und Diskussion der Schwefeldetektion	35
5.1 Detektion der Schwefelbeladung	35
5.2 Zusammenhang zwischen Sulfidierung und Sensorsignal	41
5.3 Einfluss der H ₂ S-Konzentration und der Sulfidierungszeit	45
5.4 Einfluss der Temperatur auf das Messsignal	49
5.5 Beschreibung des Sensoreffekts	52
5.6 Berechnung zur Verteilung der Nickelkörner in einem Partikel	56
5.7 Herstellung eines Nickelkatalysators auf Al ₂ O ₃ -Basis	62
5.8 Regeneration des Partikelsensors	66
5.9 Ausblick: Sensorische Schwefeldetektion	69
6 Experimentelle Methoden der Koksdetektion	73
6.1 Daten des verwendeten Katalysators	73
6.2 Verwendete Analytik	74
6.3 Mikrowellenbasierte Koksdetektion	75
6.3.1 Messaufbau	75
6.3.2 Versuchsdurchführung	77
6.3.3 Versuchsauswertung	79
6.3.4 Auslegung der kapazitiven Stiftkoppler	80
6.3.5 Einleitende Untersuchungen zur Minimierung der Quereinflüsse	82

7	Ergebnisse und Diskussion der Koksdetektion	89
	7.1 Detektion der Verkokung und Regeneration	89
	7.2 Aufbau von Vergleichsschüttungen	96
	7.3 Einfluss der Länge des Reaktors auf das Messsignal	104
	7.4 Einfluss der Regenerationstemperatur	108
	7.5 Messung mit den Stiftpopplern direkt in der Katalysatorschüttung	110
	7.6 Ausblick: Mikrowellenbasierte Koksdetektion	112
8	Anwendung der Mikrowellenmesstechnik auf die Schwefeldetektion	115
9	Zusammenfassung	121
10	Summary	125
Anhang		129
	A Schwefeldetektion	129
	B Koksdetektion	130
	Abkürzungen und Symbole	131
	Literaturverzeichnis	135
	Verzeichnis eigener Publikationen	143
	Danksagung	145
	Lebenslauf	147