

Sensorbasierte direkte Bestimmung von Schwefeldepositen auf festen Katalysatoren – erste Versuche

Peter Fremerey^{1,2}, Andreas Düsel¹, Ralf Moos¹, Andreas Jess²

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien¹, Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik², Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Universitätsstraße 30

Zusammenfassung

Das Ziel ist es ein Sensorkonzept zu entwickeln, welches mittels Impedanzmessungen an Einzelkörnern den aktuellen Zustand einer Katalysatorschüttung während einer Desaktivierung durch Schwefelverbindungen misst. Dazu werden die Einzelkörner elektrisch kontaktiert. Im Reaktor wird dann die komplexe Impedanz mit Hilfe eines Impedanzanalysators gemessen. Dabei sind die Sensorpartikel identisch zu den Katalysatorpartikeln in der zu untersuchenden Schüttung, wobei zunächst davon ausgegangen werden kann, dass die Einflüsse des Schwefels auf den Sensor und die Schüttung bei gleichen Versuchsbedingungen gleich sind. Die Impedanz der Sensoren befindet sich im unbeladenen Zustand im Bereich einiger M Ω und verringert sich um Dekaden, sobald Schwefelwasserstoff dem Gasstrom hinzugefügt wird. Mit Hilfe einer Produktgasanalyse kann die aufgenommene Schwefelmasse über eine Massenbilanz berechnet werden. Um die Daten zu verifizieren, werden zudem Wiegeversuche mit der Schüttung durchgeführt.

1 Einleitung

In zahlreichen industriellen chemischen Prozessen werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, um die Kinetik der ablaufenden Reaktionen zu beschleunigen und die Selektivität hin zum gewünschten Produkt zu vergrößern. Häufig kommt es im Laufe der Betriebszeit zu einer zunehmenden Desaktivierung des Katalysators durch die Reaktion von Katalysatorbestandteilen mit im Einsatzstrom enthaltenen Komponenten. So werden beispielsweise viele Metallkatalysatoren durch Schwefelverbindungen wie H₂S „vergiftet“. Dabei führt die Chemisorption oder die Bildung von festen Schwefelverbindungen, z.B. Ni₃S₂ und FeS [1], zur Desaktivierung des Katalysators. Dieser Vergiftungseffekt ist bei einigen Reaktionen ein großes Problem, wie bei der Reformierung von Schwerbenzin oder bei der Methanisierung von auf der Basis von Kohle erzeugtem Synthesegas [2,3].

Trotz der bisherigen Entschwefelungsverfahren ist es nicht möglich, den Schwefel vollständig aus dem Produktstrom zu entfernen. Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Bereich von einigen ppmv reichen bereits aus, um eine teilweise Desaktivierung hervorzurufen. Soll nun eine optimierte Ausnutzung des Prozesses erreicht werden, ist es nötig, den Katalysator in-situ zu überwachen. Oftmals liegen aber keine aktuellen Informationen über den Zustand des Katalysators vor, so dass die Desaktivierung nur indirekt erst aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Umsatzgrades festgestellt werden kann.

2 Grundlagen und Experimentelle Methoden

In dieser Arbeit wird versucht, mittels Impedanzmessungen an Einzelkatalysatorkörnern den aktuellen Zustand einer Katalysatorschüttung während einer Desaktivierung durch Schwefelverbindungen zu untersuchen.

Bei der Impedanzspektroskopie wird die elektrische Impedanz bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Mit den sich ergebenden Spektren kann der jeweilige Zustand des Systems bestimmt werden. Die kontinuierliche Impedanzmessung bei einer einzelnen Frequenz kann verwendet werden, um ein System auf ein sich änderndes Impedanzverhalten (z.B. Übergänge von ohmsch zu kapazitiv) zu untersuchen.

Vor allem nickelhaltige Katalysatoren verschwefeln, wobei sich die elektrische Leitfähigkeit gegenüber reinem Nickel verringert. Jedoch sind die Nickelatome auf dem Katalysator fein verteilt und bilden keine

elektrisch leitfähigen Pfade aus. Reagiert nun das hoch dispergierte Nickel mit den Schwefelverbindungen zu Nickelsulfid, kann ein Unterschied in der Leitfähigkeit gemessen werden [4].

Der verwendete Katalysator besteht aus Siliziumdioxid als Trägermaterial und 37 Gew.-% hoch dispergiertem Nickel als aktiver Komponente [5]. Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Verschwefelung. Dies lässt sich anhand von Bild 1 erkennen. Hier verringern sich die Durchmesser der Halbkreise bei fortschreitender Verschwefelung.

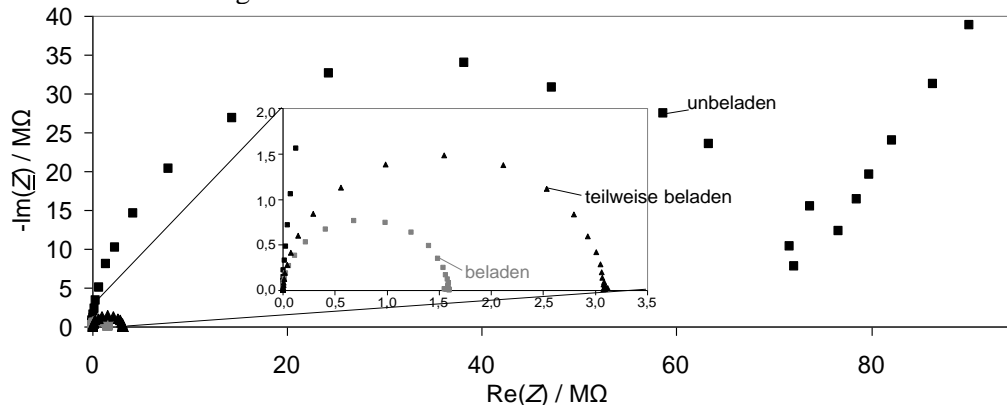


Bild 1 Impedanzspektren von 1 Hz bis 10 MHz eines Katalysatorpartikels in verschiedenen Verschwefelungszuständen bei 1 V und 450 °C, weitere Versuchsbedingungen im Text.

Die Versuche finden in einem Quarzglasreaktor statt. Bild 2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. Der Reaktor besteht aus einem hohlen Glaszylinder mit einer Glasfritte, auf welcher sich eine Schüttung platzieren lässt. Der Normvolumenstrom wird für die Versuche auf 50 l/h eingestellt. Die Beheizung des Reaktors erfolgt über einen mit Isoliermaterial umwickelten Heizdraht (25 Ω/m, temperaturbeständig bis 800 °C). Da Quarzglas schlechte Wärmeleitungseigenschaften besitzt, muss insbesondere darauf geachtet werden, dass Sensor und Schüttung trotzdem die gleiche Temperatur aufweisen, um unerwünschte temperaturbedingte Effekte zu vermeiden. Die Versuchstemperatur beträgt 450 °C. Bei dieser Temperatur haben TPD-Versuche an einer ChemBet 3000 (Quantachrome Instruments) gezeigt, dass mögliche Sintereffekte des fein dispergierten Nickels noch zu vernachlässigen sind.

Insgesamt wird das gesamte System drucklos betrieben. Für die Verschwefelung wird die H₂S-Konzentration auf über 1000 ppm eingestellt, um sicher zu gehen, dass eine Nickelsulfidbildung stattfindet.

Für die Berechnung der aufgenommenen Schwefelmenge wird eine Gasanalyse verwendet (NGA 2000 MLT 3; Emerson). Dabei wird die Schwefelmasse nach Gleichung (1) berechnet.

$$m(S) = \frac{\dot{V}_{ges} \int_0^{t_{Ende}} (y_{H_2S,ein} - y_{H_2S,aus}) dt}{V_m} M_s \quad (1)$$

V_m bezeichnet das molare Gasvolumen, y_{H_2S} den molaren Anteil und M_s die Molmasse von Schwefel.

2.1 Der Katalysatorpartikel-Sensor

Der Grundgedanke, einen Sensor aus einem Katalysatorpartikel herzustellen, besteht darin, dass der Sensor während seines Betriebs genau dieselben Bedingungen erfährt wie die Partikel der Katalysatorschüttung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Sensorpartikel nahezu dieselben strukturellen Änderungen durchläuft wie die Partikel in der Schüttung. Dadurch erhält man ein System, welches genau den Zustand des zu überwachenden Materials annimmt.

Für den Sensor werden beide Stirnflächen des Katalysatorpartikels mit einer vollständig leitfähigen Schicht versehen. Damit können diese Äquipotentialflächen als Pendant zu den Platten eines Plattenkondensators gesehen werden. Erreicht wird eine solche Schicht in diesem Fall durch das wiederholte Auftragen einer Goldpaste (DuPont KD 5744L). Das Partikel kann nun direkt mit Golddrähten kontaktiert oder wie in Bild 3 zu sehen in einen Metallhalter eingeklemmt werden. Dabei isolieren keramische Plättchen das Partikel zum Metallhalter. Die angeschweißten Golddrähte werden danach durch ein Kapillarrohr (Aluminiumoxid; Friatec) aus dem Reaktor herausgeführt, an welchem auch der Sensorhalter befestigt ist. Damit kein Prüfgas entweichen kann, müssen alle Bohrungen mit Keramikkleber (Resbond 919; Polytec) abgedichtet werden.

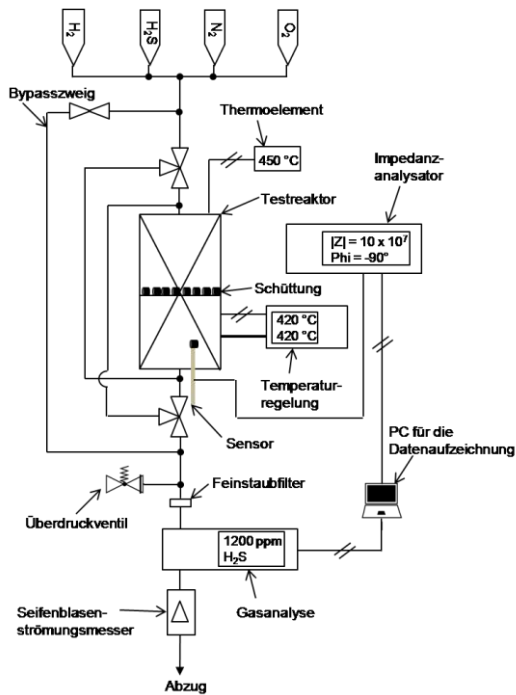


Bild 2 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

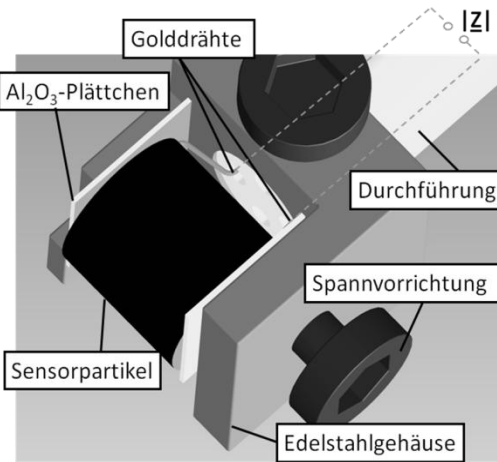


Bild 3 CAD-Skizze des Sensors

3 Erste Versuche

Im Diagramm 4 ist ein Verschwefelungsversuch dargestellt. Auf der linken Achse ist der Leitwert des Sensors (schwarz) und auf der rechten Achse die Masse an gespeichertem Schwefel in der Katalysatorschüttung (grau) aufgetragen. Es wird mit 1135 ppm H₂S verschwefelt.

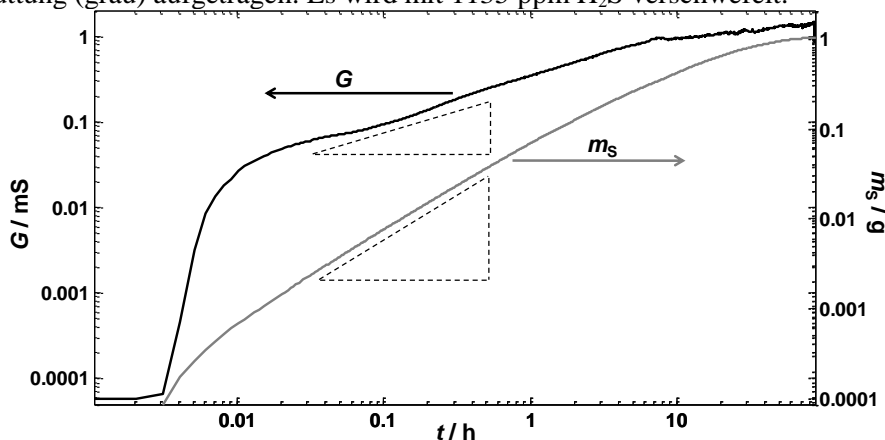


Bild 4 Verschwefelungsversuch: Leitwert- und Schwefelmassenverlauf (Sensor: kontaktiertes Partikel nach Bild 3)

Der Leitwert steigt zu Beginn der Verschwefelung zunächst überproportional an. Dabei findet eine direkte Änderung von einem kapazitiven zu einem ohmschen Verhalten statt. Im weiteren Verlauf der Beladung nimmt der Anstieg des Leitwerts ab. Anhand der eingespeicherten Schwefelmasse lässt sich ein ähnlicher Verlauf erkennen. Diese nimmt nach einem anfänglich steileren Anstieg bis zu einem Wert von ca. 1 h linear zu. Dies entspricht einer konstanten Schwefelbeladungsrate. Die Steigung der Leitwertkurve entspricht in diesem Bereich ungefähr der halben Steigung der Schwefelmasskurve. Danach flacht die Kurve der eingespeicherten Schwefelmasse ab, wie Bild 4 zeigt. Trägt man nun die Schwefelmasse gegenüber dem Leitwert auf lassen sich Bereiche unterschiedlicher Steigungen erkennen (Bild 5). Jedoch wird in dieser Auftragung nicht berücksichtigt, dass der Leitwert nur an einem Katalysatorpartikel-Sensor unterhalb der Schüttung gemessen und die Schwefelmasse anhand der Gasanalysedaten aus der kompletten Schüttung und dem Sensor berechnet wurde. Damit kann nicht eindeutig geklärt werden, wodurch die Steigung der Kurve in Bild 5 beeinflusst wird (zeitlich unterschiedliche Oberflächenbeladung, Diffusionseffekte und/oder Nickelsulfide in der Schüttung).

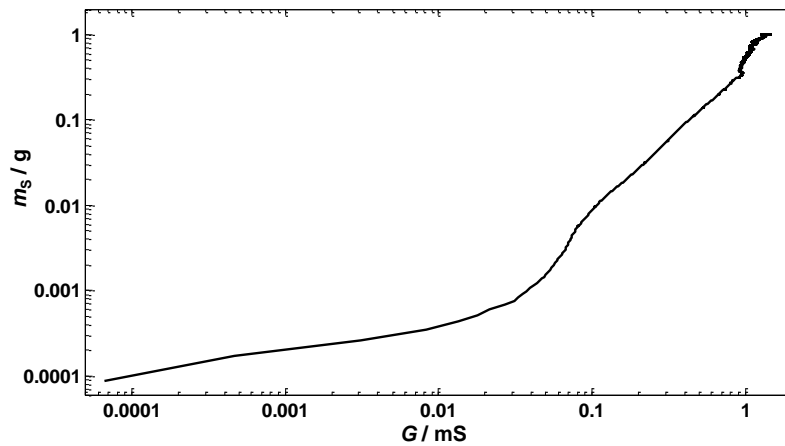


Bild 5 Verschwefelungsversuch: Eingespeicherte Schwefelmasse aufgetragen gegenüber dem Leitwert

Die Verschwefelung wird nach 85 h abgebrochen, nachdem am Reaktorausgang der eingestellte H_2S -Eingangswert erreicht wird. Der Reaktor wird danach unter N_2 abgekühlt, um die Massenzunahme der Schüttung zu bestimmen. Diese beträgt gegenüber dem unbeladenen regenerierten Zustand ca. 1 g. Dies stimmt mit dem nach Gl. (1) berechneten Wert aus der Gasanalyse überein (Bild 4). Durch die Schwefelmasse und der enthaltenen anteiligen Nickelmasse kann ein molares Verhältnis bestimmt werden. Dies entspricht in etwa einem molaren Ni/S-Verhältnis von 1. Eine XRD-Auswertung stützt diese Berechnung, da neben Quarz und einer sehr geringen Menge an Nickel nur NiS detektiert wird.

4 Ausblick

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Impedanz und der Schwefelbeladung besteht. Wie die Verschwefelung im Detail vonstatten geht, muss noch untersucht werden, damit das Messsignal mit der Beladung eindeutig korreliert werden kann. Dazu soll die Leitfähigkeit verschiedener Nickelsulfide in Abhängigkeit der Temperatur vermessen und mit dem Katalysatormaterial verglichen werden. Weitere Messungen werden neben dem Partikelsensor an einzelnen Schichten auf planaren Aluminiumoxidsubstraten mit Interdigitalelektroden (IDE) durchgeführt. An diesen Sensoren ist für die Impedanzspektroskopie neben der üblichen 2-Leiter Kontaktierung eine 4-Leiter Kontaktierung möglich, um den Einfluss des Elektrodenmaterials zu untersuchen und Störungen, die durch den Messaufbau entstehen, zu verifizieren. Weitere Versuche gehen dahin, mit kleineren H_2S -Konzentrationen zu messen, um eine reine Chemisorption des Schwefelwasserstoffs und die damit verbundene Änderung der elektrischen Impedanz zu betrachten. Zudem sollen andere Katalysatoren mit Verbindungen aus NiMo und CoMo , bei denen eine Verschwefelung zur Aktivierung genutzt wird, untersucht werden.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung (Je 257/12-2, Mo 1060/5-2).

Literatur

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen: Chemisorption of hydrogen sulfide on a supported nickel catalyst. *J. Cat.* 11, 220-227, 1986.
- [2] J. Oudar: Sulfur Adsorption and Poisoning of Metallic Catalysts. *Cat. Reviews* 22, 171-195, 1980.
- [3] C.H. Bartholomew, G.D. Weatherbee, G.A. Jarvi: Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalyst. *J. Cat.* 60, 257-269, 1979.
- [4] S. M. Dharmaprakash: Synthesis and Electrical Conductivity of Nickel Sulphide. *Cryst. Res. Technol.* 31, K49-K59, 1996.
- [5] T. Oehmichen: Einfluss der Gas/Dampfblasenbildung auf die effektive Kinetik heterogen-katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen, Berichte aus der Verfahrenstechnik. Aachen; Shaker Verlag 2011.