

Sensor für die In-situ-Bestimmung der Schwefelbeladung von Festbettkatalysatoren

Peter Fremerey^{1,2}, Andreas Jess¹, Ralf Moos²

¹ Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, ² Lehrstuhl für Funktionsmaterialien,
Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland
peter.fremerey@uni-bayreuth.de

Zusammenfassung:

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Schwefelbeladung einer Katalysatorschüttung zu detektieren. Dazu wird ein Sensor entwickelt, der die Deaktivierung durch Schwefelverbindungen mittels eines Impedanzanalysators erkennen kann. Für das Sensorkonzept wird ein einzelnes Katalysatorpellet elektrisch kontaktiert und vermessen. Dies bringt den Vorteil, dass das Sensormaterial die gleichen Eigenschaften wie die Katalysatorschüttung hat. Bei gleichen Versuchsbedingungen lässt sich so mit dem Sensor eine verlässliche Aussage über den Schwefelgehalt der Schüttung treffen.

Der verwendete Katalysator besteht im Wesentlichen aus Nickel auf Siliziumdioxid. Zu Beginn eines Versuches, wenn der Katalysator in einem unverschweiften reduzierten Zustand vorliegt, beträgt der Widerstand einige MΩ. Er verringert sich um Dekaden, wenn eine schwefelhaltige Komponente, z.B. Schwefelwasserstoff, dem Gasstrom hinzugefügt wird. Diese Leitfähigkeitserhöhung könnte darin begründet sein, dass leitfähige Pfade bei der Nickelsulfidbildung im Partikel entstehen. Dieses Phänomen zu beschreiben, ist ein Ziel dieser Arbeit. Um die Schwefelbeladung zu bestimmen, werden zusätzlich EDX-Messungen durchgeführt.

Schlagwörter: Schwefelsensor, Katalysatordeaktivierung, Perkolation, elektrische Leitfähigkeit, Nickelsulfid

Einleitung

In der Industrie werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, um chemische Reaktionen zu beschleunigen und die selektive Bildung gewünschter Produkte zu ermöglichen. Dabei sind die Katalysatoren nicht selten einer rauen Umgebung ausgesetzt, in der die Gefahr besteht, dass Schadstoffe den Katalysator deaktivieren. Dies kann unter anderem durch Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff (H_2S) im Produktstrom entstehen. H_2S chemisorbiert entweder an der Oberfläche des Katalysators oder es bildet mit den Metallkomponenten Sulfide aus, wodurch diese als aktive Zentren unwirksam werden. Beispielsweise tritt eine solche Schwefelvergiftung bei der Reformierung von Schwerbenzinen auf, wenn der Einsatzstoff nicht zuvor entschweifelt wird [1,2]. Um die Aktivität bzw. den Grad einer Vergiftung durch Schwefel zu überwachen, sollte in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, die die Schwefelbeladung *in situ* entlang einer Katalysatorschüttung detektieren kann. Dies wäre für die Produktivität und die Sicherheit von Vorteil.

Grundlagen und experimentelle Methoden

Für die Versuche wurden zwei Laborreaktoren verwendet. In einem Quarzglasreaktor, der mit einem Heizdraht umwickelt ist, wurden zunächst einzelne Sensoren bei konstanten Versuchsparametern vermessen. Die Sensoren bestehen aus porösen Katalysatorpartikeln, die auf den Stirnflächen elektrisch kontaktiert und mittels eines Impedanzanalysators (HP 4284A Precision LCR-Meter) vermessen werden. Dabei dient ein Stahlgehäuse als Sensorhalter. Eine Schraube fixiert das Sensorpartikel, wobei zwei zusätzliche Aluminiumoxidplättchen das Partikel gegenüber dem Stahlgehäuse isolieren (Abb. 1).



Abb. 1: Katalysatorpartikelsensor

Durch ein Al_2O_3 -Rohr aus dem Reaktor geführte Golddrähte dienen als Zuleitung. Die Durchführungsöffnungen werden anschließend mittels eines Keramikklebers gasdicht verschlossen.

Der zweite Reaktor ist ein Festbettreaktor aus Edelstahl, in welchem bis zu fünf Sensoren gleichzeitig vermessen werden können, wie in Abbildung 2 zu sehen. Dadurch ist es möglich, die Schwefelbeladung entlang einer Katalysatorschüttung zu detektieren. Der Katalysator besteht laut Hersteller aus 37 Gew.-% Nickel auf Siliziumdioxid [3]. Da Sensorpartikel und Schüttungspartikel dieselben sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich ändernde elektrische Eigenschaften des Sensorpartikels auf die Partikel in der Schüttung übertragen lassen.

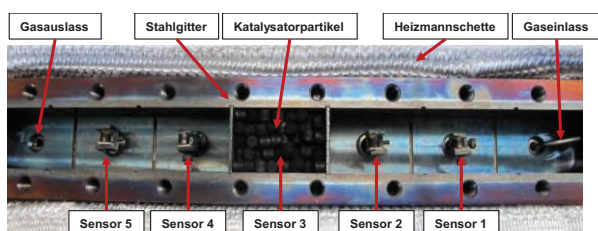


Abb. 2: Stahlreaktor

Die Schwefelmenge wird neben einer Gasanalyse vor allem gravimetrisch und über EDX (Energy Dispersive X-Ray) - Messungen ermittelt.

Der Gasstrom (NTP) betrug bei beiden Reaktoren 50 l/h. Als Trägergas wird Stickstoff verwendet. Für die anschließende Sulfidierung wird entsprechend der gewünschten Konzentration an Schwefelwasserstoff ein Gemisch aus H_2S und N_2 in den Reaktor geleitet.

Messergebnisse

In Abbildung 3 ist ein Sulfidierungsversuch an einem einzelnen Katalysatorpartikel dargestellt. Nach der Aufheizphase befindet sich dieses zu Beginn des Sulfidierungsversuchs im reduzierten Zustand. Hier hat der Sensor eine sehr geringe Leitfähigkeit σ . Diese Leitfähigkeit wird dabei wie folgt berechnet. Es werden die Admittanzen des Partikelsensors ohne Katalysatorpartikel von der gemessenen Admittanz subtrahiert. Der Kehrwert führt zur um Zuleitungs- und Anlageneinflüsse korrigierten Impedanz des Katalysatorpartikels. Diese lässt sich über einen weiten Frequenzbereich gut mit einem R||C-Ersatzschaltbild beschreiben [4]. Über die Einbeziehung der Stirnfläche (A) und der Länge (l) der Katalysatorpartikel kann der spezifische Widerstand (ρ) nach Gl. (1) berechnet werden.

$$\rho = R \cdot A / l \quad (1)$$

Ursache für diese geringe Leitfähigkeit könnte sein, dass die Nickelkristallite im porösen Katalysatorpartikel so fein verteilt sind, dass zu diesem Zeitpunkt keine leitfähigen Nickelpfade durch das Partikel vorhanden sind. Bei hohen H_2S -Konzentrationen von bis zu 1000 ppm im Trägergas Stickstoff erhöht sich die Leitfähigkeit sehr schnell um einige Größenordnungen bei einer Temperatur von 450 °C, und es entsteht Nickelsulfid. Aus der Literatur ist bekannt, dass Nickelsulfide wie auch Nickel metallische Leitfähigkeiten aufweisen [5].

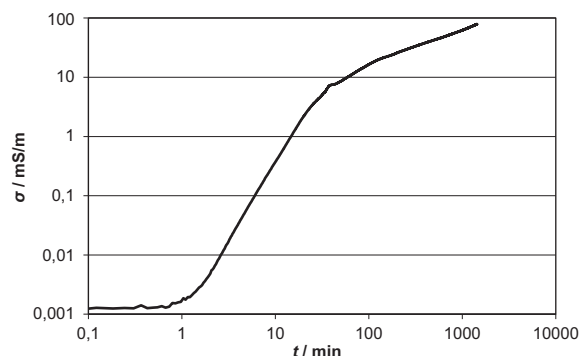


Abb. 3: Verschwefelungsversuch; 500 ppm H_2S in N_2 , 450 °C

4-Leiter-Impedanzspektroskopiemessungen an gepressten Tabletten aus reinem Nickelsulfid (NiS), Trinickeldisulfid (Ni_3S_2) und Nickelpulver ergaben Leitfähigkeiten zwischen ca. $1 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^5$ S/m bei einer Messtemperatur von 450 °C. Vermutlich werden während der Sulfidierung unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch die Volumenvergrößerung bei der Reaktion von Nickel zu Nickelsulfid leitfähige Pfade (Perkulationspfade) gebildet. Ein Vergleich der molaren Volumen zeigt, dass Nickel einen Wert von ca. $6,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [6] und Nickelsulfid einen Wert von ca. $17,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ hat [7].

In [8] wird ein Sensor mit einem ähnlichen Messprinzip vorgestellt. Dabei werden Nanofasern aus Kupferoxid mit H_2S begast, wodurch sich das CuO in Kupfersulfid umwandelt. Nach einer gewissen Zeit ist ein deutlicher Leitfähigkeitsunterschied messbar. Dieser Anstieg wird von den Autoren auf die Entstehung von Perkulationspfaden zwischen den Nanofasern zurückgeführt.

Als nächstes wurde die Sulfidierung bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Dazu wurden Katalysatorpartikel in einem Sensorhalter eingespannt und mit 1000 ppm H_2S in N_2 bei Temperaturen zwischen 50 °C und 350 °C begast. Die Temperatur wurde bei den Versuchen in Schritten von 50 °C erhöht und das verwendete Katalysatorpartikel lag immer im reduzierten Zustand vor. Die

Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Vorkonditionierung der Katalysatorpartikel wurde für jeden Versuch identisch durchgeführt, indem das Katalysatorpartikel unter N_2 aufgeheizt wurde, bis das Messsignal konstant war. Im nächsten Schritt wurde das Pellet mit H_2 1 h lang bei 400 °C reduziert. Danach wurde der Reaktor auf die jeweilige Versuchstemperatur unter N_2 abgekühlt und gewartet bis sich ein konstantes Messsignal eingestellt hatte. Zum Zeitpunkt $t = 0$ in der Abbildung 4 beginnt die Sulfidierung.

Für die Auswertung wird für jede einzelne Messung die Leitfähigkeit nach folgender Formel normiert:

$$\sigma_{\text{norm}} = \sigma_{\text{mess}} / \sigma_0 \quad (2)$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit des jeweiligen Sensors nach der Vorbehandlung bzw. vor der Sulfidierung ist.

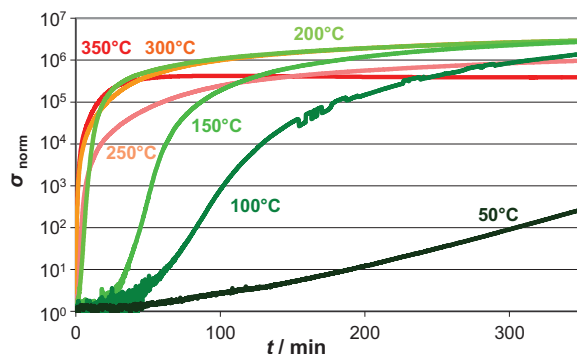


Abb. 4: Normierte Leitfähigkeit über die Zeit bei Sulfidierungsversuchen mit 1000 ppm H_2S in N_2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Der Grund für diese Normierung ist die bessere Vergleichbarkeit der Messungen untereinander, da die verwendeten Katalysatorpartikel nicht vollständig identisch sind. Sie haben einerseits vermutlich nicht exakt die gleiche Oberflächenstruktur und andererseits besitzen sie nicht immer den gleichen Nickelgehalt bzw. die Nickelkörner sind wahrscheinlich nicht bei jedem Partikel genau gleich verteilt. Dadurch variiert die Anfangsleitfähigkeit der Sensoren und auch teilweise die Steigung des Signals der darauffolgenden Sulfidierung. Zudem verändert sich die Anfangsleitfähigkeit durch die Temperatur, was eine Normierung sinnvoll macht.

In Abbildung 4 erkennt man, dass die Leitfähigkeit bei Temperaturen von 200 °C und höher ein eher sprunghaftes Verhalten in den Messkurven zeigt. Weiterhin flacht die Steigung mit abnehmender Temperatur ab. Somit verändert sich der gesamte Verlauf des Signals. Es geht von dem sprunghaften Verhalten in einen Verlauf mit sehr geringer

Anfangssteigung über. Dies liegt vermutlich daran, dass mit sinkender Temperatur die Reaktion von Nickel zu Nickelsulfid immer langsamer abläuft. Dies verlangsamt auch die Ausbildung der Perkulationspfade, die für die Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich sind.

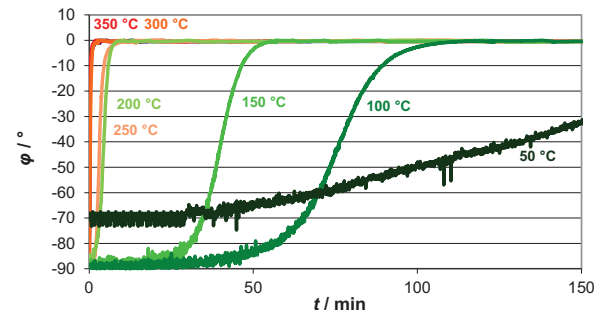


Abb. 5: Phase über die Zeit bei Sulfidierungsversuchen mit 1000 ppm H_2S in N_2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Wird die Phase für die gleichen Versuche aufgetragen zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Bei 200 °C und höher verändert sich der Messwert durch die Sulfidierung schlagartig von einem rein kapazitiven (-90°) zu einem rein ohmschen (0°) Verhalten. Um dieses Verhalten zu erkennen, wurde das Signal der Phase nicht wie zuvor die Leitfähigkeit auf ihren Anfangswert normiert. Dieser Vorgang findet bei tieferen Temperaturen deutlich langsamer und zeitverzögert statt. Weiterhin lässt die 50 °C-Kurve in dieser Auftragung erkennen, dass das vermessene Katalysatorpartikel einen höheren Anfangswert der Phase hat, resultierend aus einer höheren Grundleitfähigkeit. Aus diesem Grund steigt die Kurve auch früher an, als z.B. die 100 °C-Kurve. Jedoch bestätigt die Steigung des Signals trotzdem den beschriebenen Effekt.

Um den Effekt der Temperatur zu verdeutlichen, wird eine weitere Kenngröße definiert. Diese ist die Zeit, ab welcher die Sulfidierung anhand der Leitfähigkeitsänderung zu erkennen ist. Hierfür wurde nicht der erste Wert oberhalb der Basislinie gewählt, sondern der Zeitpunkt, der sich aus dem Schnittpunkt der Basislinie mit der Anfangssteigung der Sulfidierung ergibt. Zur Verdeutlichung ist dies in Abbildung 6 schematisch für eine beliebige Messung dargestellt. Der Nullpunkt auf der t -Achse entspricht dem Beginn der Sulfidierung.

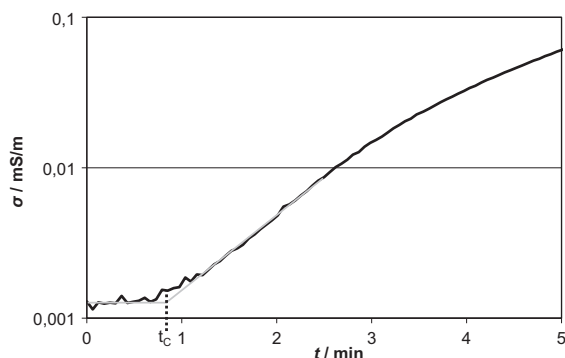


Abb. 6: Bestimmung des Anfangszeitpunktes der Sulfidierung anhand der Leitfähigkeitsänderung für den weiteren Vergleich

Die beiden grauen Linien in der Abbildung markieren sowohl die Basislinie, bei der noch keine Leitfähigkeitsänderung durch den Schwefel hervorgerufen wurde, als auch die Anfangssteigung der Sulfidierung. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt den Schnittpunkt dieser beiden Geraden an und markiert in diesem Fall den gewählten charakteristischen Zeitpunkt (t_c) für den Beginn der Sulfidierung, der bei allen Versuchen auf diese Weise ausgewertet wurde. Diese Zeit ist für die einzelnen Versuche in Abbildung 7 über die Temperatur aufgetragen.

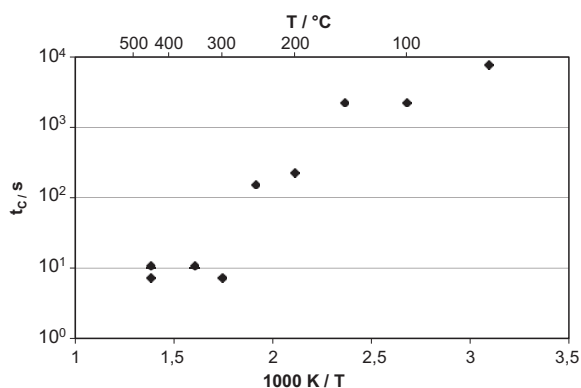


Abb. 7: Charakteristische Zeiten (t_c) der Anfangszeitpunkte bei den unterschiedlichen Temperaturen

Zu Beginn scheint es eine minimale Zeit von ca. 10 s zu geben. Dies ist erstens der Auswahl des charakteristischen Zeitpunktes geschuldet und zum anderen braucht der Schwefel bei der gewählten Konzentration von 1000 ppm eine minimale Zeit bis sich die ersten Perkolationspfade ausbilden können. Somit führen die Messungen bei 450 °C, 300 °C und 250 °C zu ähnlichen Zeiten. Bei tieferen Temperaturen verzögert sich der Sulfidierungsbeginn immer weiter. Sieht man von der Streuung der Messpunkte ab, die durch die leicht variierenden Katalysatorpartikel entsteht, so folgen die Messpunkte einem S-förmigen Verlauf.

Da das Signal der Partikelsensoren bei den hohen Temperaturen eine schlagartige Veränderung hervorruft, scheint schon eine minimale Nickelsulfidschicht auszureichen, um die erforderlichen Perkolationspfade zu erzeugen. Im Gegensatz dazu ist bei den 100 °C-Messungen zwar nach einer längeren Zeit, laut EDX-Messungen, mehr Schwefel im Partikel vorhanden, jedoch bildet sich das Nickelsulfid anfänglich so langsam aus, dass es einige Zeit dauert, bis ausreichend viele leitfähige Pfade entlang der Mantelfläche entstehen. Zudem ist die Nickelsulfidbildung bei 100 °C homogener im gesamten Partikel verteilt. Dies bewirkt zu Beginn der Sulfidierung, dass bei gleicher Schwefelbeladung nicht die gleiche Leitfähigkeit gemessen wird, da vermutlich nicht die gleiche Anzahl an leitfähigen Pfaden von der einen zur anderen Stirnfläche gebildet worden sind. Dies entspricht den bisherigen Erwartungen und den gezeigten Messkurven.

Ausblick

Weitere Messungen mit mehreren Sensoren in dem Stahlreaktor sollen vor allem bei 100 °C und 300 °C aufgenommen werden. Hier soll das Signal entlang der Schüttung beobachtet werden, ob die verschiedenen Limitierungen von chemischer Reaktion oder der Diffusion durch die entstandene Nickelsulfidschicht eine Veränderung bewirken.

Danksagung

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

Literatur

- [1] J. Oudar, Sulfur Adsorption and Poisoning of Metallic Catalysts, *Catalysis Reviews* 22, 171-195 (1980); doi:10.1080/03602458008066533
- [2] C.H. Bartholomew, G.D. Weatherbee, G.A. Jarvi, Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts, *Journal of Catalysis* 60, 257-269 (1979); doi:10.1016/0021-9517(79)90147-7
- [3] T. Oehmichen, Einfluss der Gas- und Dampfblasenbildung auf die effektive Kinetik heterogen-katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen, Aachen, Shaker Verlag (2011); ISBN:978-3-8322-9821-0
- [4] P. Fremerey, A. Jess, R. Moos, Direct in-situ detection of sulfur loading on fixed bed catalysts, IMCS 2012 - The 14th Intern. Meeting Chemical Sensors, Nürnberg; doi:10.5162/IMCS2012/1.1.5.
- [5] S. M. Dharmaparakash, Synthesis and electrical conductivity of nickel sulphide, *Crystal Research and Technology* 31, 49-53 (1996); doi:10.1002/crat.2170310528

- [6] <http://www.chemie.de/lexikon/Nickel.html>;
12.Aug. 2013
- [7] [http://www.chemie.de/lexikon/Nickel\(II\)-sulfid.html](http://www.chemie.de/lexikon/Nickel(II)-sulfid.html); 12. Aug. 2013
- [8] J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bognitzki, A. Greiner, Electrospun copper oxide nanofibers for H₂S dosimetry, *Physica Status Solidi A* 209, 911-916 (2012);
doi:10.1002/pssa.201100588