

## Direkte Bestimmung von Koks- und Schwefeldepositen auf festen Katalysatoren durch elektrische Sensoren

Finanzielle Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Je 257/12-2, Mo 1060/5-2)



Kooperation mit dem Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess



### Zusammenfassung

Die Deaktivierung heterogener Katalysatoren wird häufig beeinflusst durch die Bildung von Koks- und Schwefeldepositen. Dieses DFG-Gemeinschaftsprojekt baute auf dem Vorgängerprojekt auf, in dem erfolgreich Sensoren zur In-situ-Koksdetektion entwickelt wurden. Im Fortsetzungsprojekt wurde dann auch die Detektion von S-Ablagerungen behandelt. Messgröße ist der komplexe Wechselstromwiderstand (Impedanz) von Katalysatorpartikeln, der über an das Einzelkorn angebrachte elektrische Kontakte abgegriffen wird. Damit war es möglich, die Verkokung, die Bildung von S-Ablagerungen und die Regeneration durch Koksabbrand bzw. Hydrierung der metallischen S-Verbindungen (NiS) zu H<sub>2</sub>S von Einzelpartikeln in situ zu verfolgen. Anschließend wurde auch erfolgreich eine Methode entwickelt, um kontaktlos ein Festbett im Hinblick auf den Verkokungs- und Verschwefelungsgrad durch Mikrowellenmesstechnik zu überwachen. Dies hat den Vorteil, dass keine Drähte in den Reaktor eingeführt werden müssen, um die Impedanz des Bettes zu bestimmen. Die wesentlichen Ergebnisse des Fortsetzungsprojektes können wie folgt skizziert werden:

- In zwei Versuchsanlagen wurde die S-Beladung eines Ni-Katalysators durch ein H<sub>2</sub>S-haltiges Gas mit Hilfe von Partikelsensoren und der Mikrowellenmesstechnik verfolgt.
- Die getesteten Einzelpartikelsensoren wurden unterschiedlich stark sulfidiert und durch Ex-situ-Analysen weiter untersucht, um den Beladungsmechanismus zu charakterisieren. Der Partikelsensor liefert ein eindeutiges Signal für die Sulfidierung; andere Sensortypen mit planarem Aufbau und einer Funktionsschicht aus dem Ni-Katalysator oder einer reinen Ni-Schicht zeigten zwar ein brauchbares Signal; jedoch lag hier nicht die direkte Vergleichbarkeit zu den Partikeln in der eigentlichen Katalysatorschüttung vor.
- Neben der Sulfidierungszeit und der H<sub>2</sub>S-Konzentration spielt v.a. die Temperatur eine entscheidende Rolle. Der Beladungsmechanismus verändert sich von einer homogenen Beladung bei niedrigen Temperaturen zu einer schalenartigen Struktur bei hohen Temperaturen, die abhängig von der Diffusion durch die gebildete Ni-Sulfidschicht ist.

- Neben den Experimenten wurden auch Berechnungen durchgeführt, die die Ergebnisse der S-Beladung unterstützen. Es zeigt sich, dass die Perkolation eine wesentliche Rolle bei der Signalentstehung besitzt. Durch die Volumenvergrößerung vom Nickel zum Nickelsulfid bilden sich leitfähige Pfade innerhalb der Sensorpartikel aus, wodurch die Leitfähigkeit um Größenordnungen ansteigt.
- Messungen an Katalysatorschüttungen zeigten, dass sowohl die S-Beladung als auch die Verkokung einer Schüttung durch die Mikrowellen eindeutig detektiert wird. Dabei wurde die Katalysatorschüttung zunächst zwischen zwei Keramikgittern fixiert und die Reflexions- und Transmissionsparameter während der Verkokung/Verschwefelung und Regeneration gemessen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Antennen auch direkt in der Schüttung platziert werden können, was für eine industrielle Anwendung vorteilhafter wäre.

### Veröffentlichungen:

D. Rauch, P. Fremerey, A. Jess, R. Moos:

In situ detection of coke deposits on fixed-bed catalysts by a radio frequency-based method  
*Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**, 681-689 (2013), doi: 10.1016/j.snb.2013.01.022

P. Fremerey, A. Jess, R. Moos:

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

G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *11. Dresdner Sensor-Symposium*, 9.-11. Dezember 2013, Dresden, p. 308-312,  
doi: 10.5162/11dss2013/F1

N. Müller, S. Reiß, P. Fremerey, A. Jess, R. Moos:

Initial tests to detect quantitatively the coke loading of reforming catalysts by a contactless microwave method  
*Chemical Engineering and Processing*, **50**, 729-731 (2011), doi: 10.1016/j.cep.2011.07.002

### Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

E-Mail: Ralf.Moos@uni-bayreuth.de

Telefon: +49 921 55 7401