



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 827 B1**

4(51) G 01 N 7/00
G 01 N 31/10
B 01 J 37/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP G 01 N / 259 773 4

(22) 01.02.84

(45) 25.05.88

(44) 10.04.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Keck, Michael, Dipl.-Chem.; Neumann, Ulrich, Dipl.-Chem.; Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans D., Dr. Dipl.-Chem.; Philipp, Hannes, Dipl.-Chem.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Untersuchung der Aktivität und Acidität

Patentanspruch:

Verfahren zur Untersuchung der Aktivität an Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen und der Acidität nach dem NH_3 -Impuls-Strömungsverfahren von gekörnten Katalysatoren, wobei die Aktivität in Kohlenwasserstoff-Umwandlungsreaktionen im Temperaturbereich von 273 bis 873 K bei Normaldruck bis zu Drücken von 50 MPa mit einem U-förmigen Strömungsreaktor ermittelt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die katalytische Aktivität in an sich bekannter Weise bestimmt wird, anschließend die Katalysatorprobe im gleichen Reaktor bei einer Gasbelastung von mindestens 20000 v/vh 30 min mit Wasserstoff gespült und dabei die Temperatur um mindestens 10 K höher als die Reaktionstemperatur, jedoch maximal auf Aktivierungstemperatur eingestellt, danach schockartig auf Adsorptionstemperatur abgekühlt und nachfolgend die NH_3 -Chemisorption unter an sich bekannten Bedingungen durchgeführt wird, wobei die nach der Katalysatorschicht ankommende NH_3 -Menge in einem Adsorptionsrohr, das mit 2 bis 3 g Styren-Divinylbenzen-Copolymeren gefüllt ist, bei einer Temperatur von 198 bis 210 K adsorbiert und 4 bis 9 min nach Dosierbeginn 2 bis 3 min lang schockartig bei einer Temperatur von 273 bis 377 K desorbiert wird und die desorbierte NH_3 -Menge katharometrisch bestimmt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung der katalytischen Aktivität und der Acidität von Katalysatoren zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in Produktionsanlagen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Kennzeichnung von technischen Katalysatoren und Versuchskatalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in Laborreaktoren ist hinreichend bekannt (z. B. Chemie-Technik, 4, 443, 1975). Dabei wird die Wirksamkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung, des Druckes, der Temperatur, der Natur der Promoterzusätze und anderer Parameter geprüft. Es ist weiterhin bekannt, daß die NH_3 -Impulschemisorption zur Bestimmung der Acidität eingesetzt wird (z. B. Chem. Techn. 18, 466, 1966). In zahlreichen Arbeiten werden die Ergebnisse der Aciditäts- und Aktivitätsbestimmung zur Beurteilung und zur Weiterentwicklung der Gebrauchswerteigenschaften der Katalysatoren herangezogen, wobei die Ergebnisse aus getrennten Apparaturen erhalten wurden. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß Ergebnisse miteinander verglichen werden, die nicht am gleichen Katalysator erhalten wurden. Während die Aciditäts-Untersuchungen an der jungfräulichen Katalysatoroberfläche vorgenommen werden, erfolgt die Messung der katalytischen Aktivität am formierten Katalysator. Ein weiterer Nachteil der bekannten Lösungen ist der erhöhte Zeit- und Geräteaufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Untersuchung der katalytischen Aktivität und der Acidität von Katalysatoren zur Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in Produktionsanlagen mit einer hohen Aussagefähigkeit und einem geringen Kostenaufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Untersuchung der katalytischen Aktivität in Kohlenwasserstoff-Umwandlungsreaktionen und der Acidität von Katalysatoren zu entwickeln, die es gestatten, mit einem möglichst geringen Zeit-, Material- und Energieaufwand zuverlässige und aussagekräftige Kenngrößen für die katalytische Aktivität und Acidität zu erhalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die katalytische Aktivität in an sich bekannter Weise bestimmt wird, anschließend die Katalysatorprobe im gleichen Reaktor bei einer Gasbelastung von mindestens 20000 v/vh 30 min mit Wasserstoff gespült und dabei die Temperatur um mindestens 10 K höher als die Reaktionstemperatur, jedoch maximal auf Aktivierungstemperatur eingestellt, danach schockartig auf Adsorptionstemperatur abgekühlt und nachfolgend die NH_3 -Chemisorption unter an sich bekannten Bedingungen durchgeführt wird, wobei die nach der Katalysatorschicht ankommende NH_3 -Menge in einem Adsorptionsrohr, das mit 2 bis 3 g Styren-Divinylbenzen-Copolymeren (Cekachrom 3) gefüllt ist, bei einer Temperatur von 198 K adsorbiert und 4 bis 9 min nach Dosierbeginn 2 bis 3 min lang schockartig bei einer Temperatur von 298 K desorbiert wird und die desorbierte NH_3 -Menge katharometrisch bestimmt wird. Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß unter den beschriebenen Verfahrensbedingungen neben der Ermittlung der katalytischen Aktivität auch die Acidität des Katalysators bestimmt werden kann, wobei die Ergebnisse deutlich besser kongruieren als bei der getrennten Ermittlung der physikalisch-chemischen Kenngrößen der Katalysatoren.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zweckmäßigerweise eine Apparatur eingesetzt, deren Bauteile derartig angeordnet sind, daß vor dem Reaktor 3 ein Gasumsteller 1 für die 3 Gase Ausheizwasserstoff, Substratwasserstoff und Trägergas für die Adsorptionsmessung mit nachgeschaltetem Probegeber 2 für die Dosierung der NH_3 -Impulse während der Aciditätsmessung eingebaut ist und zwischen Reaktorausgang und Trennsäule des Gaschromatographen 8 nacheinander der Probegeber 5 für die Dosierung des Reaktionsproduktes, ein Gasumsteller 6 und ein mit Styren-Divinylbenzen-Copolymeren gefülltes, temperierbares, U-förmiges Adsorptionsrohr 7 eingebunden sind, wobei der Gasumsteller 6 mit dem vom Gaschromatographen kommenden Trägergas beschickt wird, der zentrale Ausgang des Gasumstellers 6 mit dem zweiten Eingang des Probegebers 5 verbunden ist und der Ein- und Ausgang des Adsorptionsrohres 7 kurzgeschlossen wird, so daß bei der Reaktionsprodukt-dosierung während der katalytischen Reaktion das vom Gaschromatographen kommende Trägergas über den Gasumsteller 6, Probegeber 5 und Trennsäule 8 zur Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitszelle 9 gelangen kann und im Falle der Aciditätsmessung das vom Gasumsteller 1 für 3 Gase kommende Trägergas über den Probegeber 2, Reaktor 3, Probegeber 5, Gasumsteller 6, Probegeber 5, Adsorptionsrohr 7 und Trennsäule 8 zur Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 9 strömt.

Wesentlich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Spülung mit Wasserstoff nach der katalytischen Prüfung in einem Zeitraum von mindestens 30 min erfolgt. Nach dem Spülen wird der Katalysator schockartig auf die NH_3 -Adsorptionstemperatur abgekühlt und 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird der Katalysator bei dieser Temperatur im Abstand von 7 bis 12 min mit NH_3 -Impulsen beladen und die bei jeder Dosierung nach der Katalysatorschicht ankommende NH_3 -Menge in einem Adsorptionsrohr, das mit 2 bis 3 g Cekachrom 3 gefüllt ist, bei einer Temperatur von 190 bis 210 K adsorbiert und 4 bis 9 min nach Dosierbeginn 2 bis 3 min lang schockartig bei einer Temperatur von 273 bis 373 K desorbiert wird, wobei die desorbierte NH_3 -Menge katharometrisch bestimmt wird. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist günstig, wenn als Trennsäulenmaterial eine basische Substanz eingesetzt wird. Zur Aktivierung werden die Katalysatoren im Reaktor mittels Strahlungs-Ofen 4 temperaturprogrammiert auf Reduktionstemperatur geheizt, wobei die Temperaturregelung über ein Thermoelement erfolgt, das in die Katalysatorschicht ragt. Die Dosierungen werden automatisch vorgenommen, wobei mit dem Auslösen des Dosiervorganges über eine elektronische Vorrichtung eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur quantitativen Ermittlung der NH_3 -Konzentration bzw. zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in Betrieb genommen wird.

Ausführungsbeispiele

1. Vergleichsbeispiel

Drei verschieden hergestellte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurden in einer NH_3 -Chemisorptionsapparatur und in einer katalytischen Normaldruckapparatur unter den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Versuchsparametern charakterisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 1

Bedingungen der NH_3 -Chemisorptionsmessung

Verfahren	Impuls-Strömungsverfahren
Katalysatoreinwaage	500 mg
Korngröße	0,2–0,4 mm
Strömungsgeschwindigkeit des Ausheizwasserstoffes	10 l/h
des Trägergases (H_2)	5 l/h
Größe der NH_3 -Impulse	0,2 cm ³
Dosierzeit	15 s.
Dosierabstände	7 min
Aktivierungstemperatur	737 K
Adsorptionstemperatur	673 K

Tabelle 2

Bedingungen der katalytischen Charakterisierung der Katalysatoren in der Cumenspaltung unter Normaldruck

Reaktor	U-förmiger Strömungsreaktor mit G 1-Fritte
Katalysatoreinwaage	500 mg
Korngröße	0,2–0,4 mm
Strömungsgeschwindigkeit des Ausheizwasserstoffes	10 l/h
des Substratwasserstoffes	10 l/h
Belastung	1,8 g Cumen/gKat.h
Aktivierungstemperatur	773 K
Reaktionstemperatur	673 K
Reaktionszeit	1 h

2. Beispiel (Erfindung)

Drei verschieden hergestellte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren A, B und C wurden nach folgendem erfindungsgemäßen Verfahren untersucht: 500 mg des Katalysators werden in einen U-förmigen Reaktor 3 überführt und mittels Strahlungssofen 4 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 7 K/min im Wasserstoffstrom (10 l/h) auf 773 K hochgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Aktivierung wird die Probe auf 673 K abgekühlt und der Gasumsteller für 3 Gase 1 auf das Cumen-Wasserstoff-Gemisch (10 l/h, 0,9 g Cumen/h) umgestellt. Dabei ist der Reaktorausgang mit der Dosierschleife des Probegebers 5 verbunden, dessen zweiter Gaseingang mit dem über den Gasumsteller 6 vom Gaschromatographen kommenden Trägergas II (H_2 , 3 l/h) beschickt wird. Zudem ist der Ein- und Ausgang des Adsorptionsrohres 7 kurzgeschlossen.

1 h nach Reaktionsbeginn erfolgt mittels Probegeber 5 eine Dosierung des Reaktionsproduktes in das Trägergas II, das über die Trennsäule des Gaschromatographen zur Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitszelle 9 strömt.

Unmittelbar nach der Dosierung wird der Gasumsteller für 3 Gase 1 auf Ausheizwasserstoff (15 l/h entsprechend 21 000 v/vh) umgestellt, die Reaktortemperatur schockartig auf 773 K erhöht und 30 min mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird der Katalysator schockartig auf 673 K abgekühlt, der Gasumsteller für 3 Gase 1 auf Trägergas umgestellt und das Adsorptionsrohr 7 in den Strömungsweg eingebunden. Nachdem die Probe in den Reaktor 15 min bei 673 K temperiert worden ist, wird das Adsorptionsrohr 7 in ein auf 198 K gehaltenes Temperaturbad gebracht. 1 min nach der Überführung des Adsorptionsrohres 7 in das Kühlbad wird mittels Probegeber 2 ein NH_3 -Impuls ($0,2 \text{ cm}^3$) in den Wasserstrom dosiert und über die Katalysatorprobe im Reaktor geleitet. Dabei sind die Schaltstellungen des Probegebers 5 und des Gasumstellers 6 so, daß die NH_3 -Impulse mit dem Trägergas über den Katalysator, den Probegeber 5, den Gasumsteller 6 und den Probegeber 5 zum Adsorptionsrohr 7 gelangen. Hier wird das vom Katalysator nicht aufgenommene NH_3 am abgekühlten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren (Cekachrom 3) adsorbiert. 7 min nach Dosierbeginn wird das Adsorptionsrohr 7 in ein auf 298 K gehaltenes Wasserbad überführt und 2 min bei dieser Temperatur belassen. Das dabei desorbierende NH_3 wird der Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle zur Konzentrationsbestimmung zugeführt. Nach der 2 min währenden Temperierung bei 298 K wird das Adsorptionsrohr 7 wieder in das Kühlbad gestellt und 1 min später wird wiederum NH_3 mittels Probegeber 2 dosiert und weiter wie oben beschrieben verfahren. Die Dosierungen werden bis zur Sättigung der Katalysatoroberfläche wiederholt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird durch die Zeichnung dargestellt. Die Dosiervorgänge und Gasumstellungen werden automatisch vorgenommen. Mit dem Auslösen des Dosiervorganges wird automatisch eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur Berechnung der mittels Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle gemessenen Konzentrationen in Betrieb genommen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Vorrichtung) erzielten Aciditäts- und Aktivitätswerte deutlich besser miteinander kongruieren als die nach dem Vergleichsbeispiel erhaltenen Ergebnisse, wobei die Kosten des erfindungsgemäßen Verfahrens (Vorrichtung) beträchtlich niedriger liegen als die der bekannten Lösungen. Zudem ist die Zuverlässigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Vorrichtung) erhaltenen Ergebnisse deutlich höher.

Tabelle 3

Ergebnisse des Vergleichs- und Ausführungsbeispiels

Vergleichsbeispiel¹⁾

	Kat. A	Kat. B	Kat. C
mmol NH_3 /gKat.	34,7	21,4	43,9
Umsatz in % Cumen	30,4	25,6	24,2

erfindungsgemäßes Beispiel²⁾

	Kat. A	Kat. B	Kat. C
mmol NH_3 /gKat.	30,1	20,8	19,1
Umsatz in % Cumen	30,0	25,8	25,6

1) Die Standardabweichung der Aciditätsbestimmung des Vergleichsbeispiels beträgt $3,7 \mu\text{mol NH}_3/\text{gKat.}$

2) Die Standardabweichung der Aciditätsbestimmung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt $1,1 \mu\text{mol NH}_3/\text{gKat.}$

