



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 823 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 / 259 771 8	(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.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur kombinierten Reduktionsverlaufs- und Dispersitätsbestimmung**

Patentanspruch:

Verfahren zur Untersuchung des Reduktionsverlaufes und Dispersitätsbestimmung von gekörnten Metall-Trägerkatalysatoren mittels temperaturprogrammierter Reduktion mit Inertgas-H₂-Gemischen bei Temperaturen von 283 K bis 1 000 K bzw. mittels CO-Chemisorption nach dem Impuls-Strömungsverfahren und mittels katharomatischer Konzentrationsbestimmung, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einer Apparatur der Metall-Trägerkatalysator mit einem Metallgehalt von 0,01 bis 3 Ma.-% unter an sich bekannten Bedingungen mit einem Ar-H₂-Gemisches mit 8 bis 50 Vol.-% H₂ aufgeheizt wird, anschließend 30 bis 120 min bei der Endtemperatur der Thermoreduktionsuntersuchung im Reduktionsgas ausgeheizt und nach Abkühlen auf 273 K mittels CO-Chemisorption hinsichtlich seiner Metaldispersität untersucht wird, wobei als Trägergas für das Kohlenmonoxid das Ar-H₂-Gemisch verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung des Reduktionsverlaufs und zur Bestimmung der Metaldispersität von Metall-Trägerkatalysatoren zum Zweck der Qualitätskontrolle der Katalysatorherstellung und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in chemischen Produktionsanlagen. Das Anwendungsgebiet des Verfahrens ist die Charakterisierung von Metall-Trägerkatalysatoren mit einem Metallgehalt von 0,01 bis 3 Ma.-%.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Die Kennzeichnung von technischen Katalysatoren und Versuchskatalysatoren hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens ist hinreichend bekannt (z. B. J. Catalysis 63, 119, 1980). Ebenso bekannt ist, daß die selektive Gaschemisorption an Metall-Trägerkatalysatoren zur Bestimmung der Metaldispersität eingesetzt wird (z. B. Rev. Pare and Appl. Chem., 19, 151, 1969). In zahlreichen Arbeiten werden die Ergebnisse der Thermoreduktionsuntersuchungen und der Dispersitätsbestimmung zur Beurteilung der Gebrauchswerteigenschaften der Katalysatoren herangezogen, wobei die Ergebnisse aus getrennten Apparaturen erhalten werden. Für die Untersuchung einer großen Anzahl von Proben ist diese Verfahrensweise jedoch unökonomisch, da sie zeit-, energie- und materialaufwendig ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Untersuchung des Reduktionsverlaufes und zur Bestimmung der Metaldispersität von Metall-Trägerkatalysatoren zum Zwecke der 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 des Reduktionsverlaufes und zur Bestimmung der Metaldispersität von Metall-Trägerkatalysatoren zu entwickeln, die es gestatten, mit einem möglichst geringen Zeit-, Energie- und Materialaufwand zuverlässige Aussagen über den Reduktionsverlauf und die Metaldispersität zu erhalten. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer Apparatur der Metall-Trägerkatalysator mit einem Metallgehalt von 0,01 bis 3 Ma.-% in einer Strömung eines Argon-H₂-Gemisches mit 8 bis 50 Vol.-% H₂ mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 bis 20 K/min aufgeheizt wird, anschließend 30 bis 120 min, vorzugsweise 60 min, bei der Endtemperatur der Thermoreduktionsuntersuchung im Reduktionsgas ausgeheizt und nach Abkühlen auf 273 K mittels CO-Chemisorption hinsichtlich seiner Metaldispersität untersucht wird, wobei als Trägergas für das Kohlenmonoxid das Argon-H₂-Gemisch verwendet wird und während des gesamten Verfahrens die Gasführung so erfolgt, daß die Gase zuerst die Katalysatorschüttung und erst dann die Fritte des Reaktors durchströmen.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß bei Metall-Trägerkatalysatoren mit Metallgehalten von 0,01 bis 3 Ma.-% die Metaldispersität unmittelbar an der Probe ermittelt werden kann, die nach dem Thermoreduktionsverfahren mit Ar-H₂-Gemisch erhalten wurde und daß man dabei das gleiche Ergebnis erhält, das man nach den bekannten Chemisorptionsverfahren ermittelt, bei denen reiner Wasserstoff zur Reduktion eingesetzt wird.

Wesentlich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß Metall-Trägerkatalysatoren mit einem Metallgehalt von 0,01 bis 3 Ma.-% untersucht und als Metall Pt, Pd, Ir bzw. Ni eingesetzt werden. An Katalysatoren mit höheren Metallgehalten werden aus bisher noch nicht aufgeklärten Gründen nicht die gleichen Metaldispersitäten erhalten, die sich nach der Reduktion mit reinem H₂ einstellen. Weiterhin ist wichtig, daß die Proben nach dem Erreichen der Endtemperatur noch 30 bis 120 min, vorzugsweise 60 min, bei dieser Temperatur im Ar-H₂-Gemisch ausgeheizt werden. Die Abkühlung des Katalysators auf 273 K erfolgt schockartig.

Für die Durchführung des Verfahrens wird zweckmäßigerweise eine Apparatur eingesetzt, in der nacheinander folgende Bauteile miteinander verknüpft werden: die Vergleichskammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 1, der Probegeber 2, dessen

Dosierschleife mit CO gespült wird, das U-förmige Proberohr 3 mit G 1 Fritte, in dem sich zwei Thermoelemente befinden, das U-förmige Ausfrierrohr 5 und schließlich die Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle. Es ist günstig, wenn das freie Volumen zwischen Probegeber 2 und Katalysatorschüttung 5 bis 250 cm³ und das freie Volumen nach der Fritte des Proberohres 3 bis zum Eingang der Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 1 25 bis 250 cm³ beträgt.

Die Dosierung der CO-Impulse mit einer Größe von ca. 0,2 bis 0,5 cm³ erfolgt in Abständen von 3 bis 6 min bis zur Sättigung der Metalloberfläche. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ferner wichtig, daß die Gasführung so erfolgt, daß die Gase zuerst die Katalysatorschüttung und erst dann die Fritte des U-förmigen Proberohres durchströmen. Die U-Form des Proberohres hat sich als besonders günstig erwiesen, da die schockartige Abkühlung des Katalysators auf 273 K ohne größeren apparativen Aufwand gewährleistet wird.

Es ist bedeutsam, daß die Volumina vom Probegeber 2 bis zur Katalysatorschüttung und von der Fritte des Proberohres 3 bis zum Eingang der Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 1 bestimmte Größen besitzen. Während das erstgenannte zwischen 5 und 250 cm³, vorzugsweise 10 bis 20 cm³ betragen sollte, darf das Volumen nach der Fritte des Proberohres 3 bis zum Eingang der Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle nicht größer als 250 cm³, vorzugsweise 25 cm³, sein. Die Gasdosierungen werden automatisch vorgenommen, wobei mit dem Auslösen des Dosiervorganges eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur quantitativen Ermittlung der Adsorptivgaskonzentration bzw. zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in Betrieb genommen wird.

Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

1 g eines Pt-Al₂O₃-Katalysators mit 0,6 Ma.-% Pt (Katalysator A) wird in einer Thermoreduktionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (8 Vol.-% H₂, 4 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 773 K hochgeheizt. Der dabei auftretende Wasserstoffverbrauch wird katharometrisch gemessen.

1 g des gleichen Katalysators wird in einer Chemisorptionsapparatur im Wasserstoffstrom (5 l/h) auf 773 K hochgeheizt, 1 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend schockartig auf 273 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden im Abstand von 5 min CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 cm³ über den Katalysator bis zur Sättigung der Metalloberfläche geleitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

100 mg eines Ni-SiO₂-Katalysators mit 2,9 Ma.-% Ni (Katalysator B) werden in einer Thermoreduktionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (20 Vol.-% H₂, 4 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 773 K hochgeheizt. Der dabei auftretende Wasserstoffverbrauch wird katharometrisch gemessen.

100 mg des gleichen Katalysators werden in einer Chemisorptionsapparatur im Wasserstoffstrom (5 l/h) auf 773 K hochgeheizt, 1 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend schockartig auf 273 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden im Abstand von 5 min CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 cm³ bis zur Sättigung der Metalloberfläche über den Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 enthalten.

Vergleichsbeispiel 3

100 mg eines Ni-SiO₂-Katalysators mit 12 Ma.-% Ni (Katalysator C) werden in einer Thermoreduktionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (20 Vol.-% H₂, 4 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 773 K hochgeheizt. Der dabei auftretende Wasserstoffverbrauch wird katharometrisch gemessen.

100 mg des gleichen Katalysators werden in einer Chemisorptionsapparatur im Wasserstoffstrom (5 l/h) auf 773 K hochgeheizt, 2 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend schockartig auf 273 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden im Abstand von 5 min CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 cm³ bis zur Sättigung der Metalloberfläche über den Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4

100 mg eines Ni-SiO₂-Katalysators mit 12 Ma.-% Ni (Katalysator C) werden in einer Thermoreduktionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (20 Vol.-% H₂, 4 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 773 K hochgeheizt. Der dabei auftretende Wasserstoffverbrauch wird katharometrisch gemessen.

100 mg des gleichen Katalysators werden in einer Chemisorptionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (20 Vol.-% H₂, 5 l/h) auf 773 K hochgeheizt, 2 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend schockartig auf 273 K abgekühlt. Danach werden im Abstand von 5 min CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 cm³ bis zur Sättigung der Metalloberfläche über den Katalysator geleitet.

Vergleichsbeispiel 5

10 g eines Pd-Al₂O₃-Katalysators mit 0,01 Ma.-% Pd (Katalysator D) werden in einer Thermoreduktionsapparatur im Ar-H₂-Gemisch (20 Vol.-% H₂, 4 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min auf 773 K hochgeheizt. Der bei der Reduktion auftretende Wasserstoffverbrauch wird katharometrisch gemessen. 10 g des Katalysators D werden in einer Chemisorptionsapparatur im Wasserstoffstrom (5 l/h) auf 773 K hochgeheizt, 1 h bei dieser Temperatur belassen und danach schockartig auf 273 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden im Abstand von 5 min CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 cm³ über den Katalysator bis zur Sättigung der Oberfläche geleitet. Als Ergebnisse wurden folgende Werte ermittelt: T_{Max} 431 K; Reduktionsgrad 100%; Oberfläche 39,8 m²/g Metall;

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Es werden 10 g des gekörnten (0,2 bis 0,4 mm) Katalysator D in das U-förmige Proberohr 3 überführt. Das Proberohr 3 wird an den Probegeber 2 angeschlossen, dessen Dosierschleife mit CO gespült wird. Der Eingang des Probegebers 2 wird mit einem Ar-H₂-Gemisch (50 Vol.-% H₂, 2 l/h) beschickt, das zuvor die Gasreinigungsanlage und die Vergleichskammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle durchströmt. Das Proberohr 3 wird in einem Ofen 4 überführt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min auf 773 K hochgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Das das Proberohr verlassende Gasgemisch wird durch ein bei 195 K gehaltenes Ausfrierrohr 5 geleitet und danach der Meßkammer der

Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 1 zur quantitativen Erfassung des Wasserstoffverbrauches zugeführt. Der Aufbau der Apparatur ist in der Zeichnung dargestellt. Nach dem Ausheizen der Probe bei 773 K wird die Probe unter Spülung mit dem Ar-H₂-Gemisch schockartig auf 273 K abgekühlt. Bei 273 K werden im Abstand von 5 min mittels einer automatischen Dosiervorrichtung CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 ml über die Probe geleitet bis keine CO-Aufnahme mehr nachweisbar ist. Als Trägergas diente hierbei das Ar-H₂-Gemisch.

Folgende Kennwerte wurden bestimmt: T_{Max} 430 K; Reduktionsgrad: 100%; Oberfläche 39,8 m²/g Metall.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Es werden 1 g des gekörnten (0,2 bis 0,4 mm) Katalysators A in das U-förmige Proberohr 3 überführt, das an den Probegeber 2 angeschlossen wird, durch dessen Dosierschleife CO strömt. Der Eingang des Probegebers 2 wird mit einem Ar-H₂-Gemisch (10,1 Vol.-% H₂, 5 l/h) beschickt, das zuvor die Gasreinigungsanlage und die Vergleichskammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle durchströmt. Das Proberohr wird in den Ofen 4 überführt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/min auf 773 K hochgeheizt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Das aus dem Proberohr strömende Gasgemisch wird durch ein bei 195 K gehaltenes Ausfrierrohr 5 geleitet und danach der Meßkammer der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 1 zur quantitativen Erfassung des Wasserstoffverbrauches zugeführt. Nach dem Ausheizen der Probe bei 773 K wird der Katalysator unter Spülung mit dem Ar-H₂-Gemisch schockartig auf 273 K abgekühlt und im Abstand von 5 min mittels einer automatischen Dosiervorrichtung CO-Impulse mit einer Größe von 0,3 ml über die Probe geleitet bis keine CO-Aufnahme mehr erfolgt. Als Trägergas dient dabei das Ar-H₂-Gemisch. Folgende Meßergebnisse wurden bestimmt: T_{Max} 543 K; Reduktionsgrad 98,6%; Oberfläche 124,5 m²/g Metall.

