

Diss. ETH Nr. 7483

EINFLUSS DER KATALYSATORVERGIFTUNG AUF DAS VERHALTEN EINES FESTBETTREAKTORS

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

DANIEL EPPLE

Dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 25. November 1954
von Untereggen (SG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Richarz, Referent
PD Dr. A. Baiker, Korreferent
Prof. Dr. D.W.T. Rippin, Korreferent

Zürich 1984

S U M M A R Y

The behaviour of an industrial, non-adiabatic and non-isothermal fixed-bed reactor has been studied under the influence of catalyst deactivation using the hydrogenation of toluene as a test reaction. The catalyst poison was thiophene which was fed into the reaction mixture at the reactor inlet.

The fixed-bed pilot plant used in this work allowed the measurement of both radial and axial temperature and concentration profiles during the poisoning process. The control of the analysis system and the process control for the reactor were carried out by means of a PDP 11/10 process computer.

A method was developed to describe the steady state of the reactor with a one-dimensional, pseudo-homogeneous reactor model although the radial temperature profiles were very significant ($Bi=5.25$). The reactor temperatures used in the model equations were mean cross-section temperatures which were estimated from the parabolic form of the measured radial temperature profiles.

The measured concentration profiles were flat and the mean cross-section concentration corresponded for this reason to the concentration at the reaction center.

Different evaluation methods were applied to study the effect of the discretisation method on the numerical stability and the choice of the location of the mean radial cross-section temperature on the resulting heat transfer coefficient. The use of the orthogonal collocation method as a discretisation technique, a mean temperature at $r/R=0.71$ and a formal kinetic rate expression with three parameters led to the "best" results.

The measured axial temperature and concentration profiles during the poisoning process showed the following qualitative behaviour: At the beginning of the poisoning process, hot spot temperatures higher than those of the steady state in the unpoisoned bed could be observed. Subsequently, the

hot spot temperature dropped slowly and the location of the hot spot moved towards the end of the reactor. At the same time the temperature profile broadened. The axial concentration profile indicated a completely inactive zone at the beginning of the catalyst bed only after the final conversion had fallen to about 20 % of its initial value. This indicated that the activity profiles were not very steep. The developed method applied to the stationary reactor behaviour was further used for modelling the reactor behaviour during the poisoning process. For that purpose the model equations were expanded to include the mass balance of thiophene and the activity equation. Furthermore, it was assumed that the kinetic equations for toluene hydrogenation and poisoning are separable. The activation energy evaluated for thiophene adsorption is 4.4 kJ mol^{-1} .

Z U S A M M E N F A S S U N G

Das Verhalten eines industriellen, nicht adiabatischen und nicht isothermen Festbettreaktors unter dem Einfluss einer Katalysatordeaktivierung wurde am Beispiel der nickelkatalysierten Hydrierung von Toluol untersucht. Als Katalysatorgift diente Thiophen, welches dem Reaktorzulauf zudosiert wurde.

Die verwendete Festbettreaktoranlage wurde so konzipiert, dass axiale sowie radiale Temperatur- und Konzentrationsprofile während des Vergiftungsvorganges gemessen werden konnten. Dabei übernahm ein Prozessrechner (PDP 11/10) die Steuerung des Mess- und Analysensystems sowie die Regelungen der verschiedenen Betriebsvariablen.

Ein Verfahren wurde entwickelt um aus dem gemessenen stationären Zustand des unvergifteten Katalysatorbettes mit stark ausgebildeten radialen Temperaturprofilen ($Bi=5.25$) die Kinetikparameter der Hauptreaktion sowie die Wärmetransportparameter mit Hilfe eines eindimensionalen, pseudohomogenen Reaktormodelles abzuschätzen. Die eingesetzten Reaktortemperaturen entsprachen dabei mittleren Querschnittstemperaturen, welche aus den gemessenen radialen Temperaturprofilen parabolischer Form bestimmt wurden. Die gemessenen radialen Konzentrationsprofile waren sehr flach, und die mittlere Querschnittskonzentration war deshalb angenähert gleich der Konzentration im Reaktorzentrum.

Mehrere verschiedene Auswertungsmethoden wurden angewandt, um einerseits den Einfluss der Diskretisierungsmethode auf die numerische Stabilität, und andererseits den Einfluss der gewählten radialen Lage der mittleren Querschnittstemperatur auf den resultierenden Wärmedurchgangskoeffizienten zu untersuchen. Die Anwendung der orthogonalen Kollokationsmethode zur Diskretisierung des Gleichungssystems sowie einer mittleren Temperatur an der Stelle $r/R=0.71$ und eine Toluolkinetik mit drei Parametern führte zu den "besten" Resultaten.

Die gemessenen axialen Temperatur- und Konzentrationsprofile während der Desaktivierung zeigten folgenden qualitativen Verlauf: In der Anfangsphase des Vergiftungsprozesses wurden Uebertemperaturen beobachtet, d.h. maximale Betttemperaturen welche höher lagen als diejenigen des stationären Zustandes ohne Vergiftung. Anschliessend fiel die maximale Temperatur der Ueberhitzungszone langsam, und der Ort des Hot spot wanderte gegen das Reaktorende. Dabei verbreiterte sich das Temperaturprofil. Das axiale Konzentrationsprofil zeigte erst dann eine vollständig inaktive Zone am Reaktor Anfang, wenn der Gesamtumsatz auf ca. 20 % des ursprünglichen abgesunken war, was darauf hindeutet, dass die Desaktivierungsfront nicht scharf war.

Die zur Beschreibung des stationären Zustandes des unvergifteten Katalysatorbettes entwickelte Auswertungsmethodik wurde zur Simulation des Desaktivierungsverhaltens des Reaktors weiter verwendet. Dazu mussten die verwendeten Modellgleichungen durch die Massenbilanz des Katalysatorgiftes und die Aktivitätsgleichung erweitert werden. Dabei wurde angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Toluolhydrierung und der Vergiftungsreaktion unabhängig voneinander betrachtet werden können, d.h. separierbar sind. Die gefundene Aktivierungsenergie der Thiophenadsorption beträgt 4.4 kJ mol^{-1} .