



## GC-IMS INDUSTRIAL

### EINLEITUNG

Im Allgemeinen ist ein Katalysatorgift eine Substanz, die die Wirksamkeit eines Katalysators bei einer chemischen Reaktion verringert. Die meisten Reaktionen sind irreversibel und die Anreicherung von Katalysatorgiften verringert kontinuierlich die Leistung der Anlage.

Die Deaktivierung heterogener Katalysatoren in industriellen Prozessen verursacht pro Jahr Schäden in Milliardenhöhe, die durch Katalysatorwechsel und Prozessabschaltung verursacht werden.<sup>1</sup> Neben dem Verlust kostspieliger Katalysatoren hat die Desaktivierung dieser einen großen Einfluss auf die Qualität des Endprodukts, wodurch die Vermeidung von Katalysatordeaktivierung sowie die -regeneration in der heutigen Industrie eine wichtige Rolle spielt.

Da neue Katalysatoren teuer sind, hohe Entsorgungskosten verursachen und strengen Umweltvorschriften unterliegen, ist die Regeneration häufig die bessere Wahl. Der Weltmarkt für Katalysatorregeneration erreichte 2019 ~84 Millionen US-Dollar und wird in den folgenden Jahren voraussichtlich erheblich wachsen.<sup>3</sup>

Übliche Verbindungen, die als Katalysatorgifte wirken, sind Kohlenmonoxid, Halogenide, Cyanide, Sulfide, Sulfite sowie Phosphite. Ebenso können organische Moleküle wie Nitrile, Nitroverbindungen, Oxime und stickstoffhaltige Heterocyclen eine giftige Wirkung auf Katalysatormaterialien aufweisen. Schwefelspezies sind Katalysatorgifte, insbesondere für Prozesse mit reduzierten Metallen, wenn sie als aktive Phase angewendet werden. Aufgrund seiner starken Metall-S-Bindung kann Schwefel bereits bei sehr geringen Konzentrationen zu einer signifikanten Desaktivierung der aktiven Stellen des Katalysators führen.<sup>2</sup>

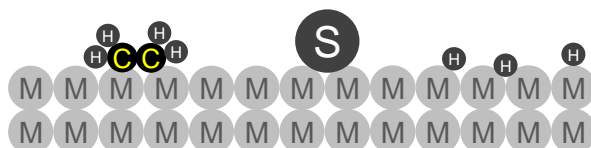


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Katalysatordeaktivierung durch Schwefelatome im Ethen-Hydrierungsprozess. Ein Schwefelatom (S) bindet an die Metalloberfläche des Katalysators (M) und verringert die katalytische Aktivität durch die folgenden beispielhaften Effekte:<sup>1</sup>

- Sterisch blockierte Adsorptions-/Reaktionsstellen des Katalysators (hemmt auch laterale Diffusion)
  - Elektronische Modifikation der Katalysatoroberfläche
- Modifiziert nach [4]. Copyright 2006, Wiley-Interscience.

Da die Effizienz von Katalysatoren bereits durch sehr geringe Konzentrationen, die typischerweise im niedrigen oder sub-ppb-Bereich liegen, der genannten Substanzen im Feed-Gas, in den Reaktanten oder in den Produkten verursacht werden, sollten die verantwortlichen Verbindungen so weit entfernt werden, dass die Aktivität der Katalysatoren gewährleistet ist. Aus diesem Grund ist eine empfindliche Online-Überwachung von Verbindungen erforderlich, die eine giftige Wirkung auf den Katalysator aufweisen.

Die Kombination von Gaschromatographie und Ionenmobilitätsspektrometrie (GC-IMS) ermöglicht eine sehr hohe Trennleistung (zweidimensionale, orthogonale Trennung), um Analytsignale auch in komplexen Matrices zu trennen. Aufgrund der hohen Abtastrate (typischerweise 20-30 ms) des Detektors sind schnelle GC-Läufe bei hoher Auflösung möglich. Darüber hinaus qualifiziert die intrinsische Empfindlichkeit des IMS dieses als geeignetes Instrument zum Nachweis von Verbindungen im niedrigen oder sub-ppb-Bereich.

[1] Argyle, M.D.; Bartholomew, C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* 2015, 5, 145-269.

[2] Global Catalyst Regeneration Market Report 2019 - Industry Research Report by Manufactures, Types, Applications and Market Dynamics, Mar 27, 2019, [Link](#)

[3] Dunleavy, J. K., Sulfur as a Catalyst Poison, *Platinum Metals Rev.*, 2006, 50, (2), 110

[4] Nelson, A.E. (2007), *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd Edition. C. H. Bartholomew and Robert J. Farrauto John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 966 pp., 2006. *Can. J. Chem. Eng.*, 85: 127-128.

## GC-IMS-MESSUNGEN VON KATALYSATORGIFTEN

Schwefelhaltige Spezies können eine inhibierende Wirkung auf die Effektivität von Katalysatoren aufweisen, vor allem wenn reduzierte Metalle als primäres aktives Zentrum in katalytischen Prozessen verwendet werden.

Beispielhafte GC-IMS-Messungen üblicher schwefelhaltiger Verbindungen werden im Folgenden gezeigt und beschrieben.

Die Chromatogramme der Basislinien-getrennten Signale von H<sub>2</sub>S und COS, Methan- und Ethanthiol (MeSH, EtSH) eines in Bezug auf die Laufzeit optimierten GC-IMS-Analysators (Abb. 2). Die GC-IMS-Messung zur Quantifizierung von H<sub>2</sub>S und COS dauert <100 Sekunden. Bei den Thiolen C1 und C2 beträgt die Messzykluszeit <150 s. Die Gesamtlaufzeit der Quantifizierung beträgt ca. 300 Sekunden.

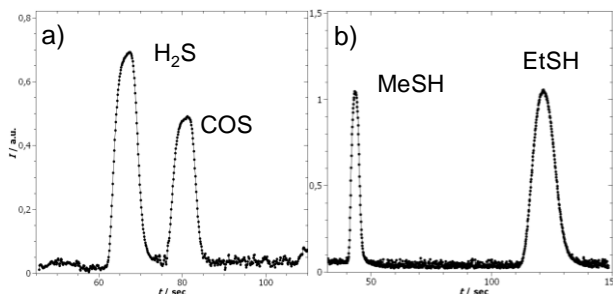


Abb. 2: Chromatogramm von 50 ppb H<sub>2</sub>S/COS (a) und 50 ppb MeSH/EtSH (b).

| Analyt           | NG *1    | σ *2  |
|------------------|----------|-------|
| H <sub>2</sub> S | < 10 ppb | 3.5 % |
| COS              | < 10 ppb | 2.1 % |
| MeSH             | < 10 ppb | 2.5 % |
| EtSH             | < 10 ppb | 2.8 % |

\*1 Die Nachweisgrenze (NG) wurde in einem applikationsbezogenem Gerätesetup bestimmt.

\*2 Standardabweichung, σ, der Signalintensität bei einer Konzentration von 50 ppb (n = 10).

Kalibrierungsmessungen von SO<sub>2</sub> (Abb. 3) im Bereich von 0-100 ppb. Die Standardabweichung wurde zu 1,5 % bei 50 ppb (n=10) berechnet. Die Nachweisgrenze für SO<sub>2</sub> liegt im Sub-ppb-Bereich.

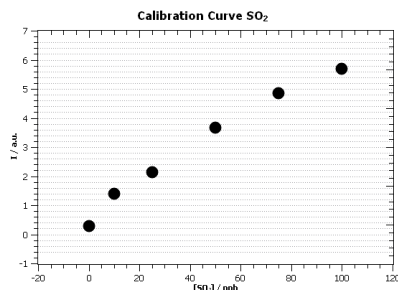


Abb. 3: Kalibrierungsmessungen von SO<sub>2</sub> im Konzentrationsbereich von 0-100 ppb.

Alkohole wie Methanol (MeOH) können sich ebenfalls negativ auf die Effektivität von Katalysatoren auswirken. Repräsentative Kalibrierungsmessungen von Methanol im Bereich von 0 bis 50 ppb sind in Abb. 4 dargestellt. Die Standardabweichung wurde zu 1,5% bei 50 ppb (n = 10) berechnet. Je nach System-Set-up liegt die Nachweisgrenze für MeOH im ppt-Bereich.

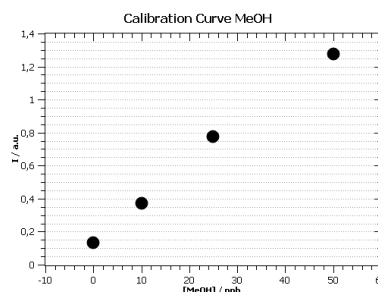


Abb. 4: Kalibrierungsmessungen von MeOH im Konzentrationsbereich von 0-50 ppb

Organische Verbindungen auf Siliziumbasis werden ebenfalls als Katalysatorgifte diskutiert. Abb. 5 zeigt IMS-Spektren von linearen (L3, L4) sowie cyclischen (D3-D5) Siloxanen, die durch eine geeignete Säule vorgetrennt wurden. Die Nachweisgrenzen für die genannten Siloxanspezies liegen typischerweise im einstelligen ppb-Bereich.

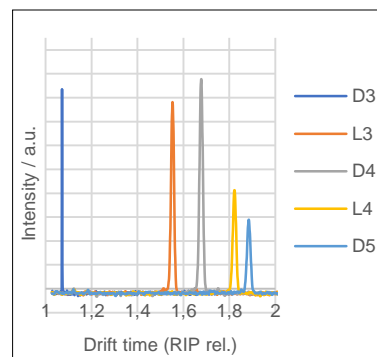


Abb. 5: IMS-Spektren beispielhafter linearer und zyklischer Siloxane sowie unterschiedlicher Anzahl an Si-Atomen.

## WEITERE SUBSTANZEN

Weitere Informationen zur Detektion von Verbindungen wie Benzol, Stickstoffmonoxid (NO), Dimethylsulfid/Disulfid, C<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>-Mercaptanen oder halogenierten Substanzen, die ebenfalls als Katalysatorgifte diskutiert werden, können auf der G.A.S. Webseite eingeholt werden.

[gas-dortmund.de](http://gas-dortmund.de)