

NEFF-PROJEKT Nr. 505

Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff

Zusammenstellung interner Technischer Mitteilungen

vorgelegt von

Dr. E.J. Newson und PD Dr. Th.H. Schucan

Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI

Dezember 1996

Im Rahmen des NEFF-Projekts "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff" (März 1992 bis Dezember 1996) sind anlässlich der Einreichung der jährlichen Zwischenberichte eine Reihe von internen Technischen Mitteilungen verfasst worden. Diese Reihe wird durch die im vorliegenden Dokument zusammengestellten abschliessenden Berichte ergänzt. Um eine repräsentative Übersicht zu geben, haben wir drei der früher eingereichten Mitteilungen in diese Sammlung miteinbezogen.

A) Technische Mitteilungen, die im vorliegenden Zusatzbericht enthalten sind:

- | | |
|-------------|---|
| TM-51-95-06 | Erweiterung der PC-gesteuerten Zwei-Reaktor-Laboranlage für reaktionstechnische Zwecke bezüglich Dehydrierung
P. Hottinger, C. Wyss |
| TM-51-96-17 | Reaktionstechnische Verbesserungen in der Laboranlage zur Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol
Th. Haueter, E.J. Newson |
| TM-51-96-20 | Kinetic Model Discrimination and Deactivation for Methylcyclohexane Dehydrogenation to Toluene over commercial, noble metal Catalysts.
G. Maria, Th. Haueter |
| TM-51-96-21 | Dauerbetrieb des Steuer- und Sicherheitssystems einer katalytischen Wasserstoffbrenner-Anlage (10-25 kW)
P. Hottinger, F. von Roth, E.J. Newson |
| TM-51-95-10 | Dehydrogenation in Catalytic Reactors with an Interstage Foil Membrane
A. Cuéllar |
| TM-51-96-23 | A Tube Membrane Module for the Permeation of Hydrogen
G.W.H. Scherer, P. Binkert, E.J. Newson |
| TM-51-95-08 | Optimized Regeneration of Coke deactivated Dehydrogenation Catalysts
A. Marin |
| TM-51-96-24 | Entwicklung einer Vorbehandlung und Durchführung von isothermen Messungen an Wandreaktoren für Dehydrierungsreaktionen
S. Tschudin |
| TM-51-96-22 | Economic Analysis of the MTH System for the Seasonal Storage of Electricity
G.W.H. Scherer, E.J. Newson |

B) Weitere Technische Mitteilungen aus den Zwischenberichten 1993 - 1996:

- | | |
|--------------|--|
| TM-51-93-06 | PC-gesteuerte Labor-Reaktoranlage für die Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol
C. Wyss, A. Marin |
| ZB 93-Anh. 2 | Katalytische Wasserstoffbrenner: Zusammensetzung und Aufbau des Katalysators
F. von Roth, E.J. Newson |
| ZB 93-Anh. 3 | Preliminary Experiments to develop a Catalyst Regeneration Procedure
B. Blickenstorfer, J. Highfield, E.J. Newson |
| TM-51-94-09 | PC-gesteuerte Laboranlage zur Methylcyclohexan-Dehydrierung und Katalysator-Regenerierung
T. Scheidegger, C. Wyss, A. Marin |
| TM-51-94-10 | Regeneration of Coke Deactivated Dehydrogenation Catalysts
A. Marin, T. Scheidegger, C. Wyss, F. Geiger |
| TM-51-94-11 | Design of a Reactor System Including a Hydrogen Separation Membrane for Improved Hydrogen Production
A. Cuéllar |
| TM-51-94-12 | Charakterisierung von Dehydrierkatalysatoren durch temperatur-programmierte Reduktion (TPR) und Desorption (TPD)
S. Tschudin |
| TM-51-94-13 | Effizienz und Lebensdauerversuche mit einem katalytischen Labor-Wasserstoffbrenner-Modell
F. von Roth, R. de Wit, E.J. Newson |
| ETHZ-1994 | Ökonomische Aspekte der saisonalen Energiespeicherung mit flüssigen, organischen Hydriden
G.W.H. Scherer, E.J. Newson, D.W.T. Rippin, Th.H. Schucan |
| ETHZ-1994 | Catalyst Deactivation Kinetics for Methylcyclohexane (MCH) Dehydrogenation in Nonisothermal, High-Severity Operating Conditions
G. Maria |
| PSI/IFP-94 | Summary of Dehydrogenation Catalyst Screening - IFP Catalysts
A. Marin, E.J. Newson, T. Scheidegger, C. Wyss |
| TM-51-95-02 | Evaluation einer Methode für die quantitative Bestimmung von Substanzgemischen mit einem GC-FID-System
C. Wyss, A. Cuéllar, A. Marin |

- | | |
|-------------|--|
| TM-51-95-09 | Untersuchungen an katalytisch beschichteten Wandreaktoren und Katalysatorpellets in einem Dehydrierungs-Mikroreaktorsystem
S. Tschudin |
| TM-51-95-11 | Konzept für eine Wasserstoff-Busheizung basierend auf katalytischen Langzeitversuchen
P. Hottinger, F. von Roth, E.J. Newson |
| PSI/IFP-95 | Activity and Stability of the Dehydrogenation Catalyst proposed for the PSI/BKW Pilot Plant
Th. Haueter, C. Wyss, E.J. Newson |
| ETHZ-1995 | Sensitivity Analyses and Simulation of the MTH-Winter Process with Heat Integration
G.W.H. Scherer, E.J. Newson, Th.H. Schucan, A. Wokaun |
| ETHZ-1995 | Modelling and Scaleup of the Kinetics with Deactivation of Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Energy
G. Maria |
| BKW/PSI-95 | Projektstudie Methylcyclohexan-Dehydrierungsversuchsanlage
P. Weyermann, H. Röthlisberger, E.J. Newson, Th.H. Schucan |
| TM-51-96-04 | Bau und Prüfung eines Steuersystems für einen katalytischen Wasserstoffbrenner (30 kW) und erweiterte Effizienz- und Lebensdauerversuche im Labormassstab (0.1-3 kW)
P. Hottinger, F. von Roth, E.J. Newson |
| TM-51-96-05 | Aktivitäts- und Stabilitätstest eines kommerziellen Pt/Sn-Katalysators
Th. Haueter, G. Maria, E.J. Newson |
| TM-51-96-06 | Kinetic Model with Catalyst Deactivation for Methylcyclohexane Dehydrogenation with By-products
G. Maria, Th. Haueter |
| TM-51-96-08 | Systems Analysis of the Summer Process for Seasonal Energy Storage, Electrolysis, Toluene Purification and Hydrogenation
G.W.H. Scherer, E.J. Newson |
| TM-51-96-09 | Aktivitäts- und Dauertests an verschiedenen katalytisch beschichteten Wandreaktoren für die Dehydrierung
S. Tschudin |
| TM-51-96-10 | Heat Transfer and Dehydrogenation in Catalytic Fixed Bed Reactors with ex situ Membranes
A. Cuéllar, E.J. Newson |
| TM-51-96-12 | Regeneration of Coke Deactivated Dehydrogenation Catalysts in Fixed Bed Reactors
A. Marin, E.J. Newson |



Titel Erweiterung der PC-gesteuerten Zwei-Reaktor-Laboranlage für reaktionstechnische Zwecke bezüglich Dehydrierung

Ersetzt

Autoren/
Autorinnen

Peter Hottinger , Christoph Wyss

Erstellt:

26. April 1995

Zusammenfassung:

Dieser Bericht beschreibt die Aenderungen und Umbauten zur Erhöhung der Betriebssicherheit und der Bedienerfreundlichkeit, der seit April 1994 fertiggestellten Labordehydrieranlage, welche im Rahmen des vom NEFF unterstützten Projektes "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff", konstruiert wurde. Diese Anlage ersetzt die PC-gesteuerte Laboranlage, welche im Bericht TM-51-94-09 beschrieben wurde.

Erhöhung der Anlagenbetriebssicherheit

- Die 220V Speisung der Anlagensteuerung und Ueberwachung erfolgt neu über eine **unterbrechungsfreie Stromversorgung**, welche den Betrieb der Anlage während eines kurzzeitigen Stromunterbruches (maximal 15 Minuten) auf der Versorgerseite aufrecht erhält.
- Die Integration einer **autonom arbeitenden Wasserstoffgaswarnvorrichtung** in die Anlage ermöglicht durch die ständige Messung der Wasserstoffkonzentration in der Kapellenluft die frühzeitige Detektion eines Wasserstofflecks in der Versuchsanordnung. Die Ueberwachungselektronik des Sensors unterbricht automatisch die Wasserstoffzufuhr zur gesamten Versuchsanordnung vor Erreichen eines zündbaren Wasserstoff - Luft - Gemisches, ohne die anderen Anlagen im Labor zu beeinflussen.

Umbau aus versuchstechnischen Gründen , sowie Erhöhung der Bedienerfreundlichkeit

- Die aus versuchstechnischen Gründen verlangte Beimischung von Wasserstoff in den MCH-Flow von über 3000 Nml/m realisierte man mit einer **Bypassleitung in der Wasserstoffzufuhr**. Die Wasserstoffzufuhrmenge konnte somit auf 6000 Nml/min gesteigert werden .
- Für die **ON-LINE-Analyse** wurden an den gewünschten Stellen der Anlage beheizte Auskoppelleitungen angebracht, welche einzeln mit der Eingangsleitung des Gaschromatographen verbunden werden können. Die während eines laufenden Experimentes ständig ausgekoppelten Gemische können somit jeweils unverzüglich analysiert werden.
- Mit der Umrüstung der Anlage auf **zwei Sandbadöfen**, können die beiden Reaktoren mit unterschiedlichen Betriebstemperaturen gefahren werden. Durch diese Möglichkeit können Leistung und Wirkungsgrad der Dehydrierung noch weiter gesteigert werden.
- Der **Austausch des Anlagen-PC's** durch einen mit einer dreifach höheren Rechenleistung erlaubt nun, während eines laufenden Experimentes bestimmte Analysen und Auswertungen ON-LINE ohne Einbusse der Betriebssicherheit durchzuführen. Die Anzahl der Messstellen wurde ausserdem von bisher 50 auf 80 erhöht.
- Die in einem Experiment abgespeicherten Messdaten werden parallel auf die interne Harddisk des Anlagencomputers und auf ein **Festplattenlaufwerk mit auswechselbarer Platte** abgespeichert. Der Experimentator ist in der Lage, die Daten, vor Ablauf eines Experimentes und vor allem *ohne* dessen Unterbruch, zu einem andern PC für eine unabhängige Auswertung zu transferieren.

In Zusammenarbeit mit den BKW (Bernischen Kraftwerken) ist ein Katalysator von IFP (Institut Français du Petrol) in einem 500 stündigen Dauertest geprüft worden. Die Anlage konnte mit sämtlichen Neuerungen und Umbauten ohne Unterbruch während dieser Zeit betrieben werden.

Verteiler

Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.		Expl.
50	Prof. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	3
50	Dr. P. Kesselring ¹⁾					Reserve	5
51	Dr. T. Schucan			Dr. G. Maria ETHZ ¹⁾		Total	12
01	M. Jermann ¹⁾			Dir. P. Weyermann BKW ¹⁾		Seiten	11
90	G. Cozzati					Beilagen	---
51	Dr. E. Newson					Informationsliste	
	Dr. S. Stucki ¹⁾					D 1 2 3 4 5 8 9 A	
	Dr. J. Highfield ¹⁾					Visum Abt./Laborleitung:	
	Dr. O. Haas ¹⁾						
	Dr. R. Struis ¹⁾						
	E. Uenala						
				¹⁾ nur Zusammenfassung			

Erweiterung der PC-gesteuerten Zwei-Reaktor Laboranlage für reaktionstechnische Zwecke bezüglich Dehydrierung

Inhaltsverzeichnis

<u>1 ERHÖHUNG DER ANLAGENBETRIEBSSICHERHEIT</u>	<u>1</u>
1.1 UNTERBRECHUNGSFREIE STROMVERSORGUNG	1
1.2 WASSERSTOFFGASWARNANLAGE IN DER KAPELLE	2
<u>2 UMBAU UND ERHÖHUNG DER BEDIENERFREUNDLICHKEIT</u>	<u>2</u>
2.1 UMRÜSTUNG DER ANLAGE AUF HÖHEREN WASSERSTOFFDURCHFLUSS	2
2.2 UMRÜSTUNG AUF ZWEI SANDBADÖFEN	3
2.3 ERSATZ DES LABOR - PC'S DURCH EINE LEISTUNGSFÄHIGERE MASCHINE	3
2.4 DATENTRANSFER WÄHREND LANGZEITEXPERIMENTEN	4
<u>3 VERBESSERUNGSMÖGLICHKEITEN</u>	<u>6</u>
3.1 BEDIENEROBERFLÄCHE	6
3.2 EINSATZ EINES KRYOSTATEN IM TOLUOL - WASSERSTOFF - ABSCHIEDER	6
3.3 MATHEMATISCHE MODELLE	6
<u>4 ANHANG</u>	<u>7</u>
4.1 SCHEMA MTH - ANLAGE - 95 - 03	8
4.2 BEDIENEROBERFLÄCHE VERSION 2.0	9

1 Erhöhung der Anlagenbetriebssicherheit

1.1 Unterbrechungsfreie Stromversorgung

Wie sich vor allem in mehrwöchigen Versuchsreihen gezeigt hatte, ist immer mit Stromunterbrüchen im Bereich von Sekunden bis mehreren Minuten zu rechnen. Die Anlage musste nach einem solchen Unterbruch stets neu gestartet werden, was sich auf das laufende Langzeitexperiment oftmals nachteilig auswirkte (z.B. Verlust aller Sollwertvorgaben). Bei Stromunterbrüchen in der nicht beaufsichtigten Versuchsphase, während der Nacht oder am Wochenende, würde zudem durch die Abschaltung der Anlage das Experiment ernsthaft gefährdet.

Um die unvermeidbaren Netzausfälle der 220V - Anlagenversorgung zu umgehen, werden nun folgende Komponenten über eine unterbrechungsfreie 220V - Stromversorgung (USV) gespiesen:

- Anlagen - PC (ohne Monitor)
- Interface mit sämtlichen Ventil - und Reglerversorgungen
- Kapellengaswarnanlage
- Mettler Waage (über Interface geschaltet)

Folgende Teile werden wegen ihres zu hohen Leistungsbedarfs in der Betriebsphase direkt am 220V Netz und nicht über die USV betrieben:

- Sandbadöfen (*volle Leistung je 3 kW !*)

Die Konsequenz ist ein Temperaturverlust von typisch 400°C auf 350°C innert 30 Minuten, der für Katalysator und Anlagenbetrieb unwichtig ist.

Die USV besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

- Einem **Ladegerät**, welches durch permanenten Betrieb am 220V Netz den eingebauten Stützakkumulator auf Vollladung hält.
- Einem **Akkumulator**, welcher bei Stromausfall die Energieversorgung übernimmt.
- Einem **DC - AC Umformer**, der aus der 12V Akkugleichspannung 220V Netzspannung erzeugt

Die in der Anlage eingesetzte USV ist in der Lage, 220V gespiesene Geräte mit einer maximalen Gesamtleistung von 1600 W bei voll aufgeladenem Akku 10 Minuten lang autonom zu versorgen. Um keinen Spannungseinbruch auf der 220V Versorgerseite der USV bei Netzausfall herbeizuführen, darf die Summe der maximalen Leistungen der angeschlossenen Geräte diese 1600W unter *keinen Umständen überschreiten*.

Die benötigte Leistung der Anlage ohne die Sandbadöfen und den PC- Monitor beträgt maximal 900 W. Die USV ist somit in der Lage den Anlagenbetrieb während eines 15 - minütigen Netzausfalles aufrecht zu erhalten. Der Ausfall der Ofenheizung währenddessen ist aufgrund der sehr hohen Wärmekapazität des Sandbades unerheblich.

1.2 Wasserstoffgaswarnanlage in der Kapelle

Bei geschlossener Kapellentüre kann der bestehende Gaswarndetektor in der *Mitte* des Laborraumes ein Wasserstoffleck im Anlagenaufbau nur erkennen, wenn die ausströmende Gasmenge nicht mehr vollständig durch die Kapellenlüftung abgesaugt werden kann. Bislang hätten deshalb kleinere Lecks in der Anlage nicht erkannt werden können.

Da jedes Leck in der Anlage das Experiment nicht nur gefährdet, sondern gerade bei austretendem Wasserstoff im Extremfall zu explosiven Luft-Wasserstoffgemischen im Kapellenraum führen kann, wurde in der Kapelle aus Sicherheitsgründen ein auf Wasserstoff sensitiv geeichter Detektor angebracht. Mit der angeschlossenen Elektronik überwacht dieser *permanent während der Dauer* eines Experiments die Wasserstoffkonzentration in der Kapellenatmosphäre.

Das Signal des Sensors wird *zusätzlich* ON-LINE in das Anlagensteuerungsprogramm integriert und ermöglicht die Erkennung eines Anstieges der Wasserstoffkonzentration. Die Anlage kann somit *frühzeitig* über die Steuerungssoftware in einen *betriebs sicheren Zustand* gefahren werden.

Unabhängig von der Steuerungssoftware **unterbricht** die eigenständige Detektorelektronik, **bei Erreichen einer Wasserstoffkonzentration von 20% LEL¹** (Lower Explosion Limit) in der Kapelle, über ein Magnetventil² **die Wasserstoffzufuhr** zur Anlage. Gleichzeitig wird ein akustischer und optischer Alarmgeber ausgelöst. Das Öffnen dieses Ventils und die Rückstellung des Alarm kann *nur manuell* über eine Taste am Bedienungsfeld des Gaswarnsteuerungskasten erfolgen.

Zusammenfassung der Funktionen der Gaswarnanlage :

- Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr bei 20% LEL
- Optische und akustische Alarmgebung bei 20% LEL
- Permanente Analyse der Wasserstoffkonzentration über die Steuerungssoftware
- Alarmreset und Ventilirücksetzung nur manuell möglich

2 Umbau und Erhöhung der Bedienerfreundlichkeit

2.1 Umrüstung der Anlage auf höheren Wasserstoffdurchfluss

Einige Experimentbedingungen erforderten eine Wasserstoffbeimischung zum MCH-Flow bis zu 6000 Nml/min, was mit der ursprünglichen Auslegung der Wasserstoffzufuhr von maximal 3000 Nml / min (Maximalbereich des Wasserstoffmassenreglers am Eingang) nicht erfüllbar war. Die Umrüstungen des Massflowreglers und des Massflowmeters in der Wasserstoffleitung auf höhere Maximaldurchflusswerte wurde aus folgenden Gründen ausser Betracht gezogen:

Die Umrüstung hätte nur im Lieferwerk vorgenommen werden können. Die Zeit und der Preis für diese Arbeit waren zudem inakzeptabel.

Der Ersatz *beider* Einheiten durch neue mit höheren Maximaldurchflusswerten scheiterte an der zu langen Lieferzeit des gewünschten Massflowreglers (Lieferzeit 11 Wochen !) .

¹ 20% LEL : 20% der Konzentration (4%) bei welcher sich ein Wasserstoff - Luft- Gemisch durch eine Zündquelle (>585°) entzünden kann.

² Position siehe Anhang Seite 8 „ Schema MTH-ANLAGE-95-03“

Folgende Lösung wurde realisiert :

- Ersatz des Wasserstoffmassflowsensors am Ausgang durch gleichen Typ mit einem Messbereich von maximal 10'000 Nml/min.
- Einbau des "alten" Wasserstoffmassflowsensors in der eingangsseitig vorhandenen Bypassleitung (siehe Anhang Seite 8 " MTH -Anlage - 95 -03 ")
- Integration der eingangsseitigen Bypassschaltung als zuschaltbare Wasserstoffleitung zur Anlagenzuleitung, sowie deren mathematische Verknüpfung mit dem vorhandenen Eingangsregler.
- Manuelle Einstellung eines 3000Nml/min hohen Bypassdurchflusses mit dem vorhandenen Nadelventil.

Der Umbau verursachte mechanisch keinerlei Mehraufwand gegenüber der kompletten Austauschvariante , erfüllt aber auf kostengünstigere Art voll und ganz die gewünschten Anforderungen .

2.2 Umrüstung auf zwei Sandbadöfen

Um die Anlageneffizienz sowie deren Wirkungsgrad noch weiter zu erhöhen, ist es nötig, die Betriebstemperaturen jedes einzelnen Reaktors *separat* einzustellen . Um dies zu erreichen, wird jeder Reaktor in einem *eigenen* Sandbadofen untergebracht . Der Reaktor 1, erster Reaktor im Anlagendurchfluss des MCH-Wasserstoffgemisches, wird neu in einem um 20 cm längeren Sandbadofen installiert . Der nachfolgende Reaktor 2 bleibt im bestehenden Ofen. Der neue Ofen ist ausser der Länge baugleich mit dem bereits vorhandenen, weist aber aufgrund des längeren Ofenkörpers eine leicht homogenere isotherme Zone im Bereich des eingebauten Reaktors 1 auf. Diese Verbesserung wirkt sich vor allem positiv auf die am Reaktor angebrachte Vorheizung des MCH - Flows aus.

Weitere Prozessverbesserungen ergeben sich unter anderem auch durch den Einsatz von unterschiedlichem Katalysatormaterial in den Reaktoren 1 und 2 . Da jeder Katalysator bei einer andern Temperatur seine optimale Wirkung erzielt, ist es somit unumgänglich, die Reaktoren voneinander getrennt zu heizen. Im kommerziellen Bereich sowie bei Pilotanlagen sind vier nacheinander folgende Reaktoren üblich, jeder kann mit einem eigenen Temperaturbereich optimal gefahren werden. Der Einbau des zweiten Ofens bedingt gleichzeitig eine Aufrüstung des Anlageninterfaces von bisher 32 Temperaturmessstellen auf neu 64 Anschlüsse. Die Anlagenkonzeption erlaubt es nicht *nur die benötigten* Anschlüsse nachzurüsten, sondern verlangt den Ausbau jeweils in 32 - er Blöcken . Die Steuerung des zusätzlichen Ofens erfolgt wie gehabt über einen eigenen, mit serieller Steuerungsschnittstelle zum Anlagencomputer versehenen, PID - Regler .

2.3 Ersatz des Labor - PC's durch eine leistungsfähigere Maschine

Untersuchungen haben gezeigt, dass der momentan eingesetzte Anlagensteuerungscomputer, ohne die vorgesehenen Änderungen an der Anlage, bereits zu über 90% in seiner Rechenleistung ausgelastet ist. Da die vorgesehenen Softwareänderungen des Steuerungsprogrammes, einerseits durch die umfangreiche Anlagenaufrüstung, andererseits durch die in Zukunft vorgesehene ON-LINE - Datenauswertung in ihrem Aufwand mindestens die gleiche Grösse erreicht wie das bereits bestehende Programm, musste der bestehende Anlagencomputer aus folgenden Gründen ersetzt werden :

- Die Anlagensteuerung und vor allem deren Ueberwachung darf unter *keinen* Umständen in seiner Abarbeitung verlangsamt werden
- Der PC-Prozessor sollte nicht durch das Anlagenprogramm alleine an seine volle Leistungsgrenze gebracht werden, da sich zeigte, dass die Betriebsoberfläche des PC's (Windows 3.1) mit zunehmender Ausreizung des Rechnerpotentials instabil werden kann, oder im Extremfall den Computer zum Absturz bringen könnte .
- Das zukünftige Softwareupdate der Anlage sollte nicht durch ein zu schwaches System verunmöglicht werden . (Verbesserung der Sicherheit, Aufrüstung auf umfangreichere Analysenprogramme etc.)

Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Rechenleistung einzelner Handelsüblicher PC's :

PC - Prozessortyp - Maximaler - Prozessortakt in Megahertz	Geschwindigkeitsfaktor
PC - Intel 80386 - 20 MHz	1
PC - Intel 80486 - 50 MHz	5,1
PC - Intel 80486 - 66 MHz	6,9
PC - Intel 80486 - 100 MHz	11,4
PC - Intel Pentium - 90 MHz	17,3

Der Vergleich bezieht sich hauptsächlich auf die Rechenleistung des Hauptprozessors. Vergleicht man die PC's als Gesamtsysteme, so ist die Leistung sehr stark von den einzelnen eingebauten Komponenten wie Festplatte, Graphikkarte, Bussystem etc., abhängig.

Da in unserem Fall, während der Experimentierphase, durch die Abarbeitung der einzelnen Programmsequenzen, vor allem die Leistung des Prozessors in Anspruch genommen wird, ist dieser Vergleich durchaus zulässig. Ein Pentium - Rechner ist also rund 17 mal schneller als ein herkömmlicher 386 -er Computer .

Für unsere Anwendung folgt daraus:

Beim **Ersatz** des bestehenden Anlagencomputers (**PC - 486 - 50 MHz**) durch einen **PC - Pentium 90 MHz** , ist ein **3,5 facher Geschwindigkeitszuwachs** zu erwarten. Mit anderen Worten :

Die Umrüstung der Anlage auf den neuen " Pentium - Rechner " ermöglicht es nun den Umfang des Steuerungsprogrammes mit den erforderlichen Ergänzungen zu versehen, sowie zusätzlich die gewünschte Analysensoftware und ON-LINE - Datenauswertung, *ohne* Einbusse der Abarbeitungsgeschwindigkeit der Steuerungs - und Ueberwachungssequenzen des Anlagenprogrammes, zu installieren.

2.4 Datentransfer während Langzeitexperimenten

Bislang wurden die während eines Experiments anfallenden Messdaten auf der internen Festplatte des Anlagencomputers periodisch abgespeichert. Um diese Messdaten *vor* Ablauf des Experimentes auf einem anderen Laborcomputer zur Auswertung zugänglich zu machen, mussten diese über das PSI - Netzwerk transferiert werden . Das Anlagensteuerungsprogramm hätte für diese Prozedur aus systembedingten Gründen unterbrochen werden müssen. Da ein solcher Unterbruch *nicht zulässig* ist, konnten diese Daten also nur jeweils am Ende eines jeden Experimentes ausgewertet werden . Vor allem bei Langzeitversuchen von mehreren Wochen ist aber eine Vorauswertung der Daten nicht nur sinnvoll, sondern unter Umständen sogar entscheidend für einen positiven Verlauf des Experimentes .

Es wurden deshalb 3 Möglichkeiten in Betracht gezogen, um eine Datenauswertung *während* des Experimentes auf einem "Fremd - PC" zu ermöglichen:

- Abspeicherung der Daten auf Disketten
- Abspeicherung der Daten auf ein ON-LINE verbundenes Serverlaufwerk
- Abspeichern auf auswechselbaren Festplatten

Abspeichern auf Disketten

Diese Methode ist aufgrund der anfallenden Datenmenge von bis zu 450 Kbyte pro Stunde nicht geeignet, da man, bedingt durch die maximale Speicherkapazität der Diskette von 1,44 Mbyte, diese alle 3 Stunden *manuell* ersetzen müsste. Ein unbewachter Betrieb der Anlage über Nacht, oder am Wochenende, wie er für Langzeitexperimente unerlässlich ist, wäre damit ausgeschlossen.

Abspeichern ON-LINE über das PSI-Netzwerk auf ein Serverlaufwerk

Dies setzt voraus, dass während der ganzen Versuchszeit der PC *dauernd* über das Netzwerk mit der Serverstation verbunden ist. Da die Stabilität dieser Verbindung keineswegs über Wochen garantiert werden kann und der Anlagencomputer durch einen von der Serverseite herbeigeführten Unterbruch zum Absturz käme, ist diese Lösung aus der Sicht der Betriebssicherheit der ganzen Anlage ungeeignet.

Abspeichern auf auswechselbaren Festplatten

Diese Möglichkeit verbindet einerseits die hohe Flexibilität der Diskette mit den Eigenschaften eines Festplattenlaufwerkes. Die Daten können somit wie mit einer Diskette von einem auf den anderen PC transferiert werden. Dies bedingt eine Aufrüstung des Anlagen - sowie eines weiteren Labor - PC's mit den entsprechenden Laufwerken für diese speziellen Fest Platteneinheiten.

Die auswechselbare Festplatte ist aus der Sicht der Flexibilität des Datenhandlings, der hohen benötigten Speicherkapazität in unbewachten Versuchsphasen und der Betriebssicherheit die beste Methode.

Datentransfer mit 270 MByte Wechselplattenlaufwerken der Firma SYQUEST

Dazu musste der Anlagen - und ein sich *in der Nähe befindlicher* Labor - PC mit den entsprechenden Laufwerken aufgerüstet werden.

Zu Beginn des Experimentes werden die Messdaten parallel auf die im Anlagen - PC eingebaute Festplatte und auf die Wechselplatte gespeichert. Durch Unterbrechen der Datenabspeicherung auf die Wechselplatte, über die Steuerungselemente in der Bedieneroberfläche des Hauptprogrammes (siehe Anhang Seite 9 "Bedieneroberfläche Version 2.0"), kann mit dieser aktuell beschriebenen Platte ähnlich einer Diskette der Datentransfer zum anderen PC vorgenommen werden.

Nach erfolgtem Transfer wird die gleiche Wechselplatte wieder im Anlagen-PC eingesetzt und über das Hauptprogramm in den Datenspeichervorgang zugeschaltet. Dieser Vorgang dauert in der Regel höchstens 15 Minuten. Die während dieser Zeit anfallenden Daten werden im RAM Speicher des Anlagen PC's zwischengespeichert und beim Wiedereinschalten der Wechselplatte automatisch auf dieselbe überspielt. Somit ist auch bei beliebig vielen "Datentransfers" stets eine lückenlose Datei ohne Datenverlust auf der Wechselplatte vorhanden. Das bedeutet, dass sich auf der Wechselplatte eine identische Kopie der Messdatenerfassung, auf das interne Festplattenlaufwerk im Anlagen - PC, befindet.

3 Verbesserungsmöglichkeiten

3.1 *Bedieneroberfläche*

Die beschriebenen Änderungen der bestehenden Anlage (siehe auch Anhang Seite 9 “ Bedieneroberfläche Version 2.0 “) haben zur Folge, dass diese Oberfläche durch die Einbindung der Zusatzinformationen, wie im Abspeicherbereich, zweites Sandbad, Gaswarnanlage etc., zunehmend unübersichtlicher wird . Dieser Mangel kann im Extremfall zu Fehlbedienungen durch den Experimentator führen. Um die effiziente Arbeit mit der Anlage zu ermöglichen, muss die Bedienung über den PC in Zukunft den Bedürfnissen entsprechend auf mehrere anwählbare Displays oder **Bildschirmarbeitsebenen** aufgeteilt werden :

Ein Beispiel einer solchen Mehrebenenbedienung soll hier kurz erwähnt werden:

- Ebene 1** Permanente **Anzeige der wichtigsten Messdaten und Sollwertvorgaben** (siehe als Beispiel hierfür Seite 9).
- Ebene 2** **Detaillierte Anzeige** der in Ebene 1 dargestellten Messdaten in Form von Graphiken oder Tabellen: z B. graphische Darstellung der Reaktortemperatur, Graphik sämtlicher Massflowsensordaten, graphische Darstellung der Temperaturmessdaten etc.
- Ebene 3** Anzeige des **Anlagenprotokolls**, in welchem sämtliche Manipulationen an der Anlage (Schalten von Relais etc.), sowie Ist - und Sollwertveränderungen während eines laufenden Experimentes, chronologisch aufgezeichnet werden. Dieses Protokoll ist besonders hilfreich bei eventuellen Störungsanalysen.

Jede dieser drei Ebenen hat die volle Bildschirmgröße.

Auf weitere programmspezifische Daten und Abläufe soll in Zukunft aus sicherheitstechnischen Gründen nur noch der Anlagensupporter Zugriff haben

3.2 *Einsatz eines Kryostaten im Toluol - Wasserstoff - Abscheider*

Es hat sich gezeigt, dass trotz des grossen Abscheidervolumens und dem Einsatz von 10°C kaltem Leitungswasser als Kühlmittel sich immer noch Toluolreste im Wasserstoffausgang der Anlage befinden. Um den Wirkungsgrad des Abscheiders erheblich zu verbessern, müsste dieser auf eine Temperatur von mindestens -5°C heruntergekühlt werden .

Dies könnte durch einen Kryostaten, dessen Kühlmittelkreislauf in die bestehende Zu- und Ableitung des Abscheiders für das Leitungswasser eingeschlaucht wird, erreicht werden .

3.3 *Mathematische Modelle*

Langfristig ist der Einbau der Kinetik und Wärmeübergangsparameter in die Anlagensoftware geplant, um eine Reaktormodellierung ON-LINE zu machen und zwischen verschiedenen Modellen zu diskutieren.

Paul Scherrer Institut , 5232 Villigen PSI
26.April 1995

4 Anhang

4.1 Schema MTH - Anlage - 95 - 03

Siehe Seite 8

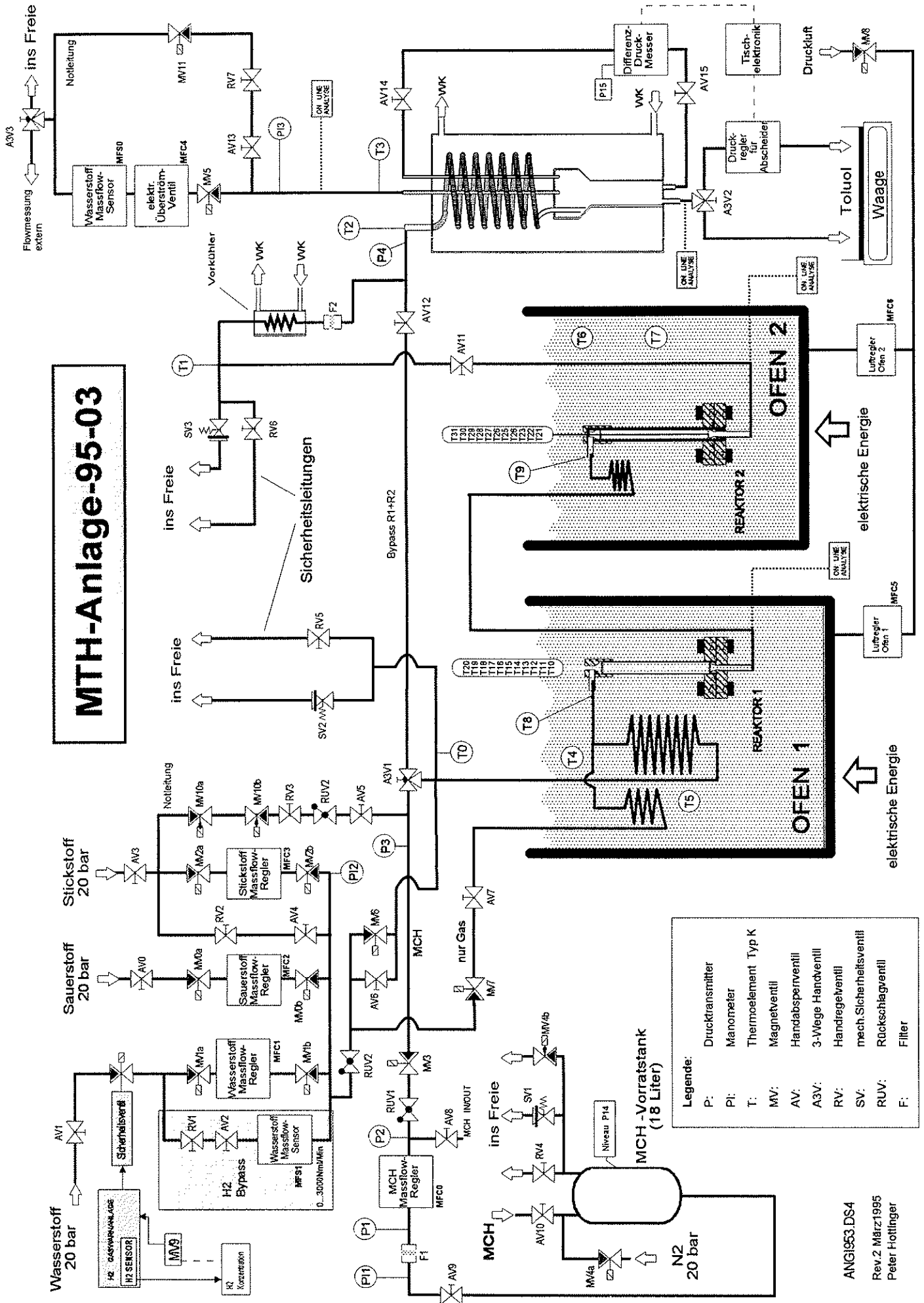
Neues Anlagenschema der Dehydrieranlage“ Angelica “ im PSI - Labor 38 / 220

4.2 Bedieneroberfläche Version 2.0

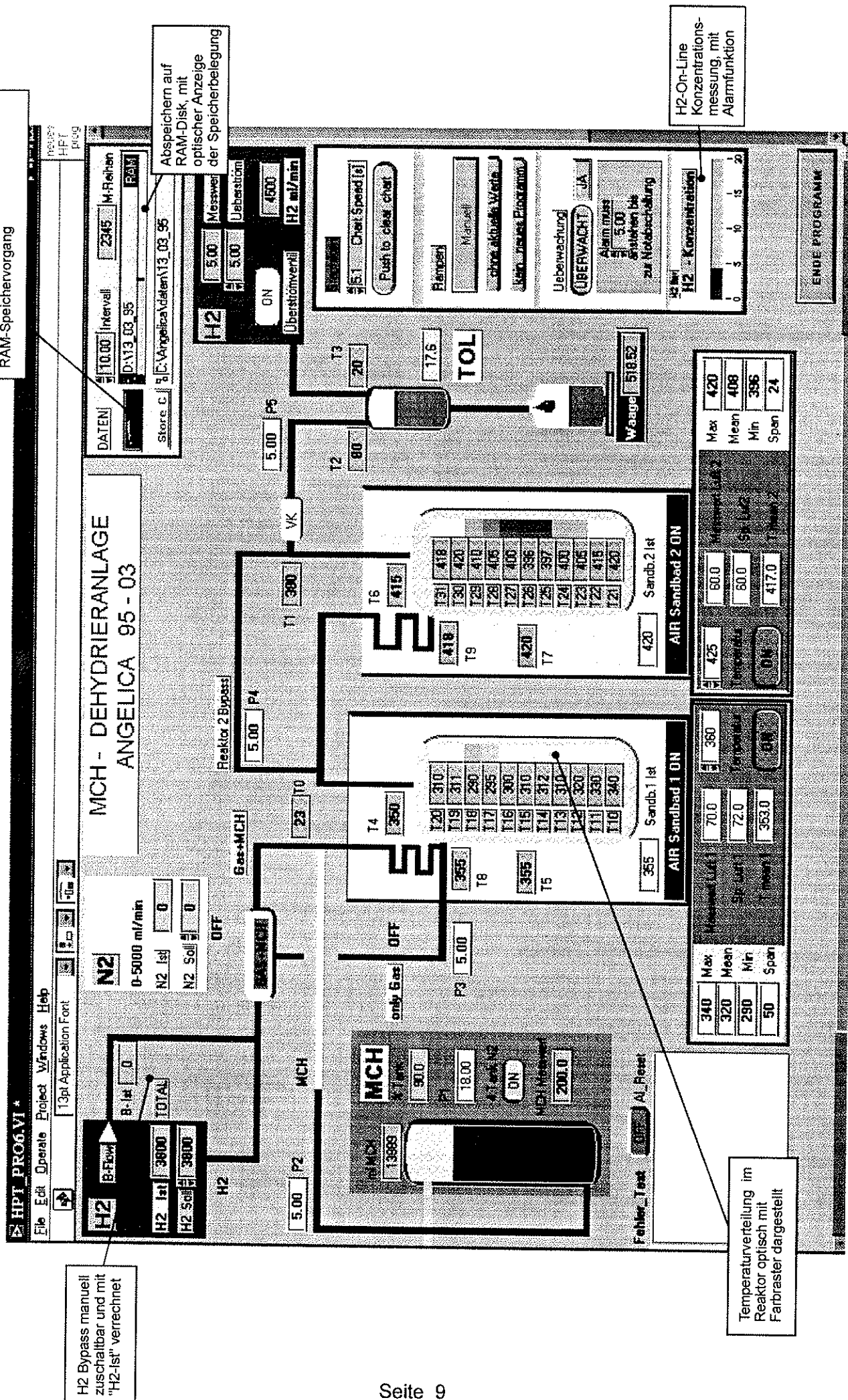
Siehe Seite 9

Die Abbildung zeigt die Bedieneroberfläche des Anlagensteuerungsprogrammes für die im Schema MTH- 95 - 03 beschriebene Anlage.

PC-gesteuerte Dehydrierungs- und Regenerierungs - Anlage



PC - gesteuerte - Dehydrierungs- und Regenerierungs - Anlage





Titel	Reaktionstechnische Verbesserungen in der Laboranlage zur Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol	Ersetzt
Autoren/ Autorinnen	Th. Haueter, E. Newson	4. Oktober 1996

Zusammenfassung:

Das vom NEFF unterstützte Projekt „Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff“ (Dauer: März 92 - September 96) beinhaltet unter anderem die Prüfung von Dehydrierungskatalysatoren in einer computergesteuerten Laboranlage. Über Jahre hinweg haben Mängel betreffend Wärmetransfer im geheizten Sandbad und in den zwei gekoppelten Reaktoren die Resultate negativ beeinflusst.

Das Ziel dieses Berichtes ist es, darzustellen, wie es gelungen ist, die oben erwähnten Mängel zu beheben. Um den Wärmeübergang der Reaktoren zu verbessern, wurden neue Reaktoren mit kleinerem Innendurchmesser konstruiert und die fluiddynamischen Eigenschaften des geheizten Sandbades optimiert.

Bei gleichen Reaktionsbedingungen wurden die Temperatúraussenprofile entlang des Reaktors drastisch verbessert, so dass sie bei nicht allzu grossen Raumgeschwindigkeiten

(Weight Hourly Space Velocity, $WHSV \leq 6 \text{ h}^{-1}$) und Sandbadtemperaturen bis 450°C annähernd isotherm waren (Spannweite ca. 10°C). Bei den im vorangehenden Satz erwähnten Maximalwerten beträgt die Toluolausbeute 98%, was einer Wasserstoffproduktion von etwa $2000 \text{ l}/(\text{h} \cdot I_{\text{Reaktor}})$ entspricht. Die Toluolausbeute von Reaktor 1 beispielsweise konnte bei einer Raumgeschwindigkeit von 2.8 h^{-1} und einer Sandbadtemperatur von 350°C von 40% auf 60% gesteigert werden.

Die Fortschritte sind auf die Verbesserung des aussen- wie auch des innenseitigen Wärmedurchgangs zurückzuführen. Der äussere Wärmetransfer konnte über die Bestimmung der Lockerungspunkte bei verschiedenen Temperaturen optimiert werden. Die Verbesserung des Wärmedurchgangs im Katalysator konnte durch neue Reaktoren bewerkstelligt werden, bei denen sich aufgrund des kleineren Durchmessers die Partikel-Reynoldszahl erhöhte. Messungen des inneren Wärmetransfers haben gezeigt, dass dieser um 10-20% gesteigert werden konnte.

Verteiler	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.		Expl.
	50	Prof. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	2
	01	Dr. P. Kesselring ¹⁾			Dir. P. Weyermann ¹⁾		Reserve	5
	51	M. Jermann ¹⁾					Total	15
		Dr. T. Schucan					Seiten	8
		Dr. G. Maria					Beilagen	
		Dr. S. Stucki ¹⁾					Informationsliste	
		Dr. O. Haas ¹⁾					D 1 2 3 4 5 8 9 A	
		Dr. G. Scherer ¹⁾ Dr. R. Struis ¹⁾			¹⁾ Zusammenfassung		Visum Abt./Laborleitung:	

1. Einleitung

In früheren Experimenten für das NEFF-unterstützte Projekt „Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff“ wurden verschiedene reaktionstechnische Mängel festgestellt. Dieser Bericht beschreibt zwei Dehydrierungsversuche von Methylcyclohexan zu Toluol in einer Labor-Pilotanlage. Im Speziellen wird dabei auf die Verbesserung des Wärmeübergangs in der Gaswirbelschicht sowie desjenigen im Festbettreaktor eingegangen. Die Experimente wurden in einer computergesteuerten Laboranlage mit zwei seriellen Integralreaktoren durchgeführt. Als Dehydrierungskatalysator diente ein kommerzieller Platinkatalysator (MM30S der Firma UOP), der seit Jahren erfolgreich in der Petrochemie verwendet wird. Die Umsatzkontrolle und die Analytik der Nebenprodukte erfolgte mit einem Gaschromatographen, indem das Kondensat off-line analysiert wurde. Die Dehydrierungsexperimente erfolgten bei Temperaturen von 350°C bis 430°C und verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (2.8 h⁻¹, 5 h⁻¹, 6 h⁻¹).

2. Theoretischer Teil

2.1. Wärmeübertragung in Wirbelschichten

Der Wärmeübergangskoeffizient α zwischen der Wirbelschicht und den darin enthaltenen Einbauten ist sehr stark vom Gasvolumenstrom abhängig. In einem Fließbett nimmt der Wärmeübergangskoeffizient unmittelbar nach dem Lockerungspunkt aufgrund der Partikelkonvektion stark zu und erreicht einen Maximalwert. Bei einer weiteren Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit nimmt der Wärmeübergangskoeffizient infolge der kleiner werdenden Dichte des Fließbetts wieder ab. Daher muss die Betriebsgeschwindigkeit eines Fließbetts oberhalb des Lockerungspunktes gewählt werden ($v = 1.3 \cdot v_{LP}$).

Der Wärmeübergangskoeffizient in einer Wirbelschicht setzt sich aus den drei Komponenten Partikelkonvektion, Gaskonvektion und Strahlung zusammen.

$$\alpha = \alpha_p + \alpha_G + \alpha_R \quad \{1\}$$

In einem Fließbett wird der Hauptteil der Wärme durch die aufgewärmten Partikel transportiert. Für diesen als partikelkonvektiv bezeichneten Anteil existieren in der Literatur viele Modellvorstellungen und dazugehörige Gleichungen. Es sind dies z. B. die Modelle von Wunder / Mersmann [1], Bock [2] und von Martin [3]. Aus diesen Modellen ist ersichtlich, dass der partikelkonvektive Teil des Wärmetransportes mindestens von folgenden Größen abhängig ist:

- Partikeldurchmesser d_p
- Mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle (Gasart, T und p)
- Wärmeleitfähigkeit λ_g des Fluidisiergases
- Volumetrische Wärmekapazität $(\rho c_p)_p$ der Partikel
- Lockerungsporosität ϵ_L
- Blasenporosität ϵ_B

2.2. Wärmetransport in Festbettreaktoren

Durch Messen von Volumenströmen und Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt eines Fluidstroms kann die ab- resp. die aufgenommene Wärmemenge bestimmt werden. Zusammen mit der Wärmeaustauschfläche kann dann der Wärmedurchgangskoeffizient k bestimmt werden:

$$\dot{Q} = \dot{V} * \rho * c_p * \Delta T_{\alpha\omega} = \dot{m} * c_p * \Delta T_{\alpha\omega} \quad \{2\}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k lässt sich dann unter Berücksichtigung der Gleichung {2} mit der Formel {3} wie folgt berechnen:

$$k = \frac{\dot{Q}}{A * \Delta T_m} = \frac{\dot{m} * c_p * \Delta T_{\alpha\omega}}{A * \Delta T_m} \quad \{3\}$$

Für die Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz ΔT_m senkrecht zur Strömungsrichtung verwendet man am besten das logarithmische Mittelungsverfahren. Unter Beachtung dieses Mittelwertes und der Berechnung der Zylindermantelfläche erhält man nun folgende Gleichung:

$$k = \frac{\dot{m} * c_p * \Delta T_{\alpha\omega}}{\pi * d_a * l * \frac{\Delta T_{m(gr)} - \Delta T_{m(kl)}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{m(gr)}}{\Delta T_{m(kl)}}\right)}} \quad \{4\}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten k ergibt sich über die Steigung, wenn man den Logarithmus aus der Temperaturdifferenz von Reaktoraussenwand und Katalysatorbett gegen die axiale Tiefe aufträgt. In einer bestimmten Tiefe nehmen nämlich die Plots ein lineares Verhalten an (Wellauer et al. [4]).

$$slope = \frac{-4 * k}{d_i * G * c_p} = \frac{\partial \Delta T_m}{\partial z} \quad \{5\}$$

Der Wärmetransfer im Katalysatorbett ist von der Partikel-Reynoldszahl abhängig und nimmt mit steigender Fluidgeschwindigkeit infolge grösser werdenden Turbulenzen zu. Die Reynoldszahl ist aber nicht der allein bestimmende Faktor, wie die Arbeit von Colburn et al. [5] [6] beweist. Gemäss seinen Messungen durchläuft nämlich der Wärmetransport in einem Festbett ein Maximum, das bei einem d_p/d - Verhältnis von 0.15 erreicht wird. Die der Partikel-Reynoldszahl entgegenwirkende Grösse ist die radiale Eddy-Diffusion, die bei abnehmender Partikelgrösse ebenfalls kleiner wird. Nach Colburn korrelieren die turbulente Fluidgeschwindigkeit und die Radialdiffusion bei einem d_p/d -Verhältnis von 0.15 optimal.

Der Wärmetransfer für sphärische Katalysatorpellets kann ebenfalls mit dimensionslosen Kennzahlen ausgedrückt werden. Gunn [7] hat eine empirische Gleichung {6} aufgestellt, in der die Abhängigkeit der Nusseltzahl von der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids (Reynoldszahl) dargestellt wird.

$$Nu = \left(7 - 10 * \varepsilon + 5 * \varepsilon^2\right) * \left(1 + 0.7 * Re^{0.2} * Pr^{\frac{1}{3}}\right) \quad \{6\}$$

$$+ \left(1.33 - 2.4 * \varepsilon + 1.2 * \varepsilon^2\right) * Re^{0.7} * Pr^{\frac{1}{3}}$$

3. Experimenteller Teil

3.1. Laboranlage

Die Versuche wurden in einer computerkontrollierten Laboranlage mit zwei seriellen Integralreaktoren durchgeführt. Neben der axialen Temperaturmessung im Katalysatorbett wurden auch die Temperaturverteilungen an der Reaktoraussenwand kontrolliert. Zur Steuerung und zur Messwertaufzeichnung diente ein Personalcomputer, der über ein Interface mit der Anlage verbunden war (TM-51-94-09).

3.2. Analytik

Die Analytik erfolgte mit einem Gaschromatographen 5890 Series II der Firma Hewlett Packard unter Verwendung einer PONA-Kapillarsäule ($l = 50\text{m}$; $d_i = 0.2\text{mm}$). Dabei ist der Einspritzblock so ausgestattet, dass neben flüssigen off-line - Analysen auch gasförmige on-line- Proben über ein beheizbares Ventil analysiert werden können. Die on-line Analyse bietet den Vorteil, dass der Gasstrom über beheizte Sample-Leitungen an verschiedenen Stellen im Reaktorsystem analysiert werden kann, wogegen die off-line Messung nur die Überprüfung des Gesamtumsatzes erlaubt.

3.3. Verbesserung der Sandbadfluidisierung

Die Optimierung der Fluidisierung im Sandbad erfolgte über die Bestimmung des Lockerungspunktes bei sieben Temperaturen im Bereich von 50°C bis 500°C . Zur Messung diente ein piezoelektrischer Drucksensor, der unmittelbar am Sandbadeingang angebracht war, und ein Flussregler zur Regulierung des Luftvolumenstroms.

3.4. Überprüfung des Wärmetransports im Festbettreaktor

Der Wärmetransport im Festbettreaktor wurde mit Stickstoff und Wasserstoff bei einer Sandbadtemperatur von 90°C untersucht. Dabei wurde die Temperatur im Katalysatorbett in axialer Richtung mit einem Thermoelement, das sich in seinem Schutzrohr verschieben lässt, gemessen. Für die angehenden Berechnungen war auch das Aussentemperaturprofil nötig, so dass auf der Aussenwand fünf Thermoelemente befestigt waren. Der Gasfluss wurde mit einem Massenflussregler geregelt und ebenfalls mit dem Computer aufgezeichnet. Der Reaktor war im Sandbad so zu plazieren, dass die Eintrittstemperatur des Gases zwischen 30°C und 40°C lag. Dies konnte annähernd erreicht werden, indem der Flansch des Reaktors nicht ins Sandbad eingetaucht wurde.

3.5. Dehydrierungsversuch

Das Experiment wurde unter den Reaktionsbedingungen zweier früherer Experimente von A. Cuellar und Th. Haueter durchgeführt, um die Resultate anschliessend miteinander vergleichen zu können.

Die Aktivierung des Pt-Katalysators erfolgte unter Wasserstoff (1000 Nml/min) bei einem Druck von 10 bar (abs.) und einer Temperatur von 400°C , wo während vier Stunden die Reduktion des Katalysators stattfand.

Die Dehydrierung fand anschliessend unter Ausschluss von Wasserstoff im MCH-Feed bei einer Sandtemperatur von 350°C und einer Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 2.8 h^{-1} statt, wobei der Druck identisch mit demjenigen bei der Aktivierung war. Wasserstoff wurde nur gerade während den ersten 15 Minuten zum MCH-Feed zugegeben, damit die Bedingungen am Anfang nicht allzu drastisch waren.

4. Resultate und Diskussion

4.1. Sandbadfluidisierung

Der Druck wurde in Funktion des Luftflusses auf- und absteigend gemessen und grafisch aufgezeichnet (Abb. 1). Der „Kurvenknick“ charakterisiert den Lockerungspunkt, bei dem die auf die Schüttung wirkende Druckkraft dem um den Auftrieb verminderten Gewicht des Feststoffes entspricht. Der Plot der sieben Messpunkte in Funktion der Temperatur zeigt die Temperaturabhängigkeit des Lockerungspunktes. Für die Dehydrierungsexperimente wurde ein Luftdurchsatz verwendet, der um 25% höher war als derjenige am Lockerungspunkt (Abb. 2). Die früheren Experimente wurden bei einer zu geringen Fluidgeschwindigkeit durchgeführt, die bei tieferen Temperaturen ($< 400^{\circ}\text{C}$) sogar kleiner war als die Lockerungsgeschwindigkeit (Abb. 2). Die Literatur zeigt aber, dass ein optimaler Wärmetransfer in einem Fliessbett erst erreicht wird, wenn die Fluidgeschwindigkeit grösser ist als diejenige am Lockerungspunkt (vgl. Abschnitt 2.1.). Unterhalb des Lockerungspunktes ist nämlich die Partikelkonvektion sehr klein, hingegen ist sie in einem optimierten Fliessbett die bestimmende Grösse. Bei einer zu tiefen Fluidisierungsgeschwindigkeit konnte daher ein erheblicher Temperaturgradient beobachtet werden.

4.2. Wärmetransfer im Katalysatorbett

Bei verschiedenen Gasdurchsätzen wurden nun die axialen Temperaturprofile gemessen und gemäss Abb. 3 gezeichnet, indem die logarithmierten Temperaturdifferenzen zwischen Aussenwand und Katalysatorbett gegen die Bettiefe aufgetragen wurden. In einer bestimmten Tiefe nehmen die Plots ein lineares Verhalten an, so dass der Wärmedurchgangskoeffizient mit der Gleichung {5} von Wellauer über die Steigung berechnet werden kann.

Die Berechnung des Wärmetransfers mit der Gleichung {4} ergab Wärmedurchgangs-koeffiziente, die grösser waren als mit der Formel {5} von Wellauer.

	neuer Reaktor		alter Reaktor	
N ₂ -Flow [Nml/min]	k nach Gl. {4}	k nach Gl. {5}	k nach Gl. {4}	k nach Gl. {5}
10000	125 W*m ⁻² *K ⁻¹	90 W*m ⁻² *K ⁻¹	-----	-----
5000	90 W*m ⁻² *K ⁻¹	70 W*m ⁻² *K ⁻¹	46 W*m ⁻² *K ⁻¹	-----
2500	55 W*m ⁻² *K ⁻¹	30 W*m ⁻² *K ⁻¹	39 W*m ⁻² *K ⁻¹	-----

Der Wärmetransfer bei den neuen Reaktoren liess sich nur annähernd bestimmen, da das Gas aufgrund des leicht erwärmten Flansches nicht mehr bei Raumtemperatur in den Reaktor einströmte. Dies hatte zur Folge, dass die gemessenen Temperaturdifferenzen gewöhnlich sehr klein waren. Trotzdem lassen die Ergebnisse mit der Berechnung nach Gleichung {4} erkennen, dass der Wärmetransfer im Reaktor gegenüber den früheren Reaktoren verbessert werden konnte.

Der Vergleich der dabei erhaltenen Nusseltzahlen mit denjenigen aus der Gleichung {6} zeigt, dass im Reynoldszahl-Bereich von 10 bis 100 der gemessene Wärmetransfer besser ist, als nach der empirischen Formel von Gunn et al. [7].

4.3. Dehydrierungsversuch

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen, dass an der Aussenwand von Reaktor 1 praktisch über die ganze Länge isotherme Bedingungen herrschen und dass gegenüber dem Zustand, wo kein Methylcyclohexan umgesetzt wird, nahezu keine Temperaturabnahme ersichtlich ist. Die Spannweite beträgt unter den in Abschnitt 3.5. angegebenen Reaktionsbedingungen bloss 6°C. Die

Aussenwandtemperatur von Reaktor 2 ist dagegen vollständig isotherm, da die Reaktion ausschliesslich in Reaktor 1 stattfindet (Abb. 6), was auch durch die GC-Analysen bestätigt wird. Die Toluolausbeute beträgt unter diesen Bedingungen ungefähr 60%.

Vergleicht man nun diese Temperaturen mit den früheren Experimenten, die mit den "alten" Reaktoren und bei einer schlechteren Sandbadfluidisierung durchgeführt worden waren, erkennt man auffallende Verbesserungen. Die Aussenwandtemperaturen von Reaktor 1 bei den damaligen Versuchen nahmen bei der endothermen Dehydrierungsreaktion im Vergleich zum reaktionslosen Zustand um bis zu 35°C ab (Abb. 7). Bedenkt man noch, dass Reaktor 1 unter diesen Voraussetzungen im Vergleich zum neuen Reaktor, wo die Ausbeute ca. 60% beträgt, nur ungefähr 35% umsetzt, wäre bei gleichem Umsatz die Aussentemperatur noch merklich schlechter. Auch bei Reaktor 2, der rund 25% MCH umsetzt, ist gegenüber der Sandtemperatur eine tiefere Aussenwandtemperatur feststellbar (Abb. 8).

Selbst bei härteren Bedingungen ($WHSV = 5.0 \text{ h}^{-1}$; $\theta = 375^\circ\text{C}$) verschlechtert sich die Aussenwandtemperatur von Reaktor 1 nur unwesentlich. Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, dass die Spannweite der Aussentemperatur etwa 10°C beträgt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 5 h^{-1} ist der Volumenstrom an Methylcyclohexan etwa gleich gross wie derjenige bei den früheren Versuchen mit einer $WHSV$ von 2.8 h^{-1} , da damals Reaktor 2 bedeutend grösser war und somit mehr Katalysator enthielt. Trotzdem darf man aber die beiden Experimente bei einer $WHSV$ von 2.8 h^{-1} miteinander vergleichen, da sich die Aussentemperatur des neuen Reaktors (R1) im Bereich von 2.8 h^{-1} und 5 h^{-1} praktisch nicht ändert.

5. Symbolverzeichnis

α	Wärmeübergangskoeffizient	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
v	Geschwindigkeit	$[m/s]$
d	Durchmesser	$[m]$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
ε	Porosität	$[-]$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	$[W]$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$[m^3 \cdot s]$
ρ	Dichte	$[kg/m^3]$
$\Delta T_{\alpha\omega}$	Temperaturdifferenz zwischen Gaseintritt und Austritt	$[K]$
$\dot{m}$	Massenstrom	$[kg/s]$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
A	Fläche	$[m^2]$
ΔT_m	Mittlere Temperaturdifferenz zwischen Aussenwand und Katalysatorbett	$[K]$
G	Massengeschwindigkeit des Fluids	$[kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
l	Länge	$[m]$
η	Dynamische Viskosität	$[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$
θ	Sandbadtemperatur	$[^{\circ}C]$

Indizes

P	Partikel
G	Gas
R	Strahlung
L	Lockerung
B	Blase
a	aussen
i	innen

Dimensionslose Kennzahlen

Re	Reynoldszahl	$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta}$
Nu	Nusseltzahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$
Pr	Prandtlzahl	$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$

6. Literatur

- [1] A. Mersmann · R. Wunder, Chem. Ing. Techn. 31 (1959)
- [2] J. Bock, Fluidization, 4 (1983)
- [3] H. Martin, „Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht“, Chem. Ing. Techn. 52 (1980), 199 - 209.
- [4] T. Wellauer, D.L. Cresswell, E.J. Newson „Heat Transfer in Packed Reactor Tubes suitable for Selective Oxidation“, ACS Sym.Series No. 196, (1982)
- [5] P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 28 (1931)
- [6] P. Colburn, Trans. AIChE, 26 (1931)
- [7] D. J. Gunn, M.M.A.Misbah „Bayesian estimation of heat transport parameters in fixed beds“, Int. J. Heat Mass Transfer , Vol 36 , (1993) , 2209-2221.



PAUL SCHERRER INSTITUT

Registrierung

TM-51-96-20

Titel

Kinetic Model Discrimination and Deactivation Studies for
Methylcyclohexane Dehydrogenation to Toluene over commercial Noble
Metal Catalysts

Ersetzt

Autor

Dr. Gheorghe MARIA and Th. HAUETER

Erstellt

30.10.1996

Abstract

In the NEFF-supported, stationary, hydrogen energy storage project, the methylcyclohexane (*mch*) dehydrogenation step to recycle toluene (*tol*) and release hydrogen (*hyd*) for various applications, is performed catalytically in a fixed bed reactor. The efficiency of this step, which significantly determines overall system economics, requires an adequate quantitative characterisation of catalyst kinetics and deactivation. The developed kinetic scheme depends on the actual dehydrogenation catalyst used and has to be re-adapted when the catalyst is changed. In this report, the kinetic and deactivation parameters for a commercial, bimetallic, noble metal catalyst (IFP) are derived from new experimental data and compared with an earlier catalyst (UOP).

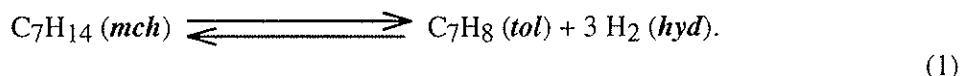
In a previous study (Maria, 1995), a detailed kinetic model was developed for both fresh- and deactivated- dehydrogenation catalyst (commercial, sulphided, Pt/alumina reforming catalyst, UOP Ltd.), under mild (microreactor) and severe dynamic operating conditions (dual reactor system). The range of operating conditions was: 200-400 hours continuous operation, liquid hourly space velocities (*LHSV*) of 3-20 1/hr., 0-10 *hyd/mch* feed ratio, 6-16 atm overall pressure, 250°C - 550°C temperature, with by-products up to 2%.

To kinetically characterise another commercial dehydrogenation catalyst (modified Pt-Sn/alumina, Institut Français du Pétrole, Chaouki *et al.*, 1988), laboratory scale experiments were carried out in a quasi-isothermal microreactor (30-40 mg catalyst, 4 mm inner diameter, Haueter *et al.*, 1996). The range of operating conditions was: weight hourly space velocities (*WHSV*) of 22-40 1/hr., 20/1-10/1 *hyd/mch* feed ratio and 6.6/3.3/1-1.6/0.8/1 *hyd/He/mch* feed ratio, 6 atm overall pressure, 321°-374°C temperature. A fresh-catalyst kinetic model for the IFP catalyst is developed by discriminating among several alternative structures. The identified main reaction is equilibrium limited, the activation energy (E/R) = 21200 K being comparable with those of UOP catalyst of 26540 K (R denotes the universal gas constant). In contrast, the dehydrogenation is strongly inhibited by the *mch* adsorption on the catalyst surface (reduced adsorption heat of $\Delta H_{mch}/R = -4552$ K). The study was completed with the microreactor catalyst deactivation tests at: i) 80 hrs. time-on-stream at *WHSV*=20 1/h, fed *hyd/mch* = 1.1/1, temperatures of 430±3°C; ii) 67 hrs. time-on-stream at *WHSV*=12.8 1/h, fed *hyd/mch* = 0.55/1, temperatures of 448±3°C. A zero-order vs. precursor and second-order hydrogen inhibited deactivation function was identified. At the same operating conditions the IFP catalyst deactivated approx. 16 times slower than the UOP catalyst. However, the latter catalyst could dehydrogenate without hydrogen in the feed. Because the by-products amount is higher for the IFP-catalyst, up to 5%, two secondary reactions were added to the kinetic model and checked over 510hrs. continuous operation (*WHSV*=3-10 1/hr, 4/1 *hyd/mch* feed, 300°C - 560°C). The complete kinetic characterisation allows predictions of catalyst performance.

Abt.	Empfänger/Empfängerinnen	Exp	Abt.	Empfänger/Empfängerinnen	Exp		Ex
50	Prof. Dr. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	3
50	Dr. P. Kesselring ¹⁾			Dir. P. Weyermann ¹⁾ BKW		Reserve	5
01	M. Jermann ¹⁾					Total	11
51	Dr. T. Schucan					Seiten	
	Dr. E. Newson						
	Dr. S. Stucki ¹⁾						
	Dr. O. Haas ¹⁾					1 2 3 4 5 6 7 8 9 A	
	Dr. R. Struis ¹⁾						
				1) Abstract only			

1. Introduction and scope of the work

The endothermic dehydrogenation reaction of methylcyclohexane (*mch*) to toluene (*tol*) over fixed bed commercial catalysts:



occurs by using pure *mch*, or mixed with hydrogen (*hyd*) in the feed. For this equilibrium limited reaction, various types of dehydrogenation catalysts are used. In a previous NEFF-Research Report (Maria, 1995), detailed kinetics for both fresh- and deactivated- *mch* dehydrogenation catalyst (commercial, sulphided, Pt/alumina reforming catalyst, UOP Ltd.) were developed by using experiments in various differential / integral reactors over a wide range of experimental conditions for 400 hours continuous operation. In a subsequent publication, Maria *et al.* (1996), deactivation kinetics were developed based on an experimental program for measuring the coke-on-the-metal (Pt) deposit, to predict catalyst lifetimes for total coke contents up to 18 weight per cent.

In the present paper, an alternative commercial dehydrogenation catalyst (modified Pt-Sn/alumina) from Institute Français du Pétrole (Chaouki *et al.*, 1988) has been characterised for fresh-catalyst kinetics and a model for catalyst deactivation has been identified. On a computational/statistical basis a suitable kinetic model was selected from a number of possible alternative schemes. Then, a deactivation function was checked and the deactivation constants estimated according to the catalyst deactivation process. The fresh- and deactivated catalyst kinetics was checked over 510 hours continuous operation together with new data for quasi-isothermal deactivation under accelerated conditions allowing comparative catalyst performance predictions.

2. Quasi-Isothermal Micro-Reactor Experiments and Fresh-Catalyst Kinetic Identification

In order to develop a reliable kinetic model for *mch* dehydrogenation on the selected commercial catalyst (modified Pt-Sn/alumina, Chaouki *et al.*, 1988), quasi-isothermal experiments on a fixed-bed differential microreactor (4 mm inner diameter) were developed. The reactor is filled with approx. 30 mg of pure catalyst of 0.1 mm mean particle diameter, diluted 1:5 with sand in order to ensure a better quasi-isothermicity during experiments. The reactor system is completely PC-controlled, allowing several hundred hours of continuous operation. The feed gas and liquid are automatically monitored and on-line GC-MS product analyses are continuously recorded. The axial temperature profile is measured by using three thermocouple location points in the reactor, allowing a check on the isothermality.

Table 1. Experimental results and model predictions for the fresh-catalyst kinetics under mild operating conditions and mixed *mch/hyd* feed.

Data Set	Temperature (deg C)	WHSV (1/hr.)	<i>hyd/mch</i> molar fed ratio	Product distribution (moles/mol <i>mch</i> feed)					
				<i>mch</i>		<i>tol</i>		<i>hyd</i>	
				experim.	predicted	experim.	predicted	experim.	predicted
8 runs	321	22	10	0.9856	0.9908	0.0117	0.0092	9.9268	9.9192
	339	22	10	0.9559	0.9603	0.0408	0.0397	10.0141	10.0108
	353	22	10	0.8707	0.8840	0.1235	0.1160	10.2622	10.2397
	353	22	20	0.8912	0.8949	0.1049	0.1051	19.9414	19.9418
	331	22	20	0.9743	0.9805	0.0228	0.0195	19.6949	19.6850
	339	22	20	0.9634	0.9634	0.0339	0.0366	19.7282	19.7364
	353	22	20	0.8991	0.8949	0.0972	0.1051	19.9183	19.9418
	353	40	10	0.9342	0.9358	0.0607	0.0642	10.0810	10.0915
Avg. prediction absolute error				0.0048		0.0036		0.0107	

Table 2. Experimental results and model predictions for the fresh-catalyst kinetics under severe operating conditions and mixed *mch/hyd* feed.

Data Set	Temperature (deg C)	WHSV (1/hr.)	<i>hyd/mch</i> molar fed ratio	Product distribution (moles/mol <i>mch</i> feed)					
				<i>mch</i>		<i>tol</i>		<i>hyd</i>	
				experim.	predicted	experim.	predicted	experim.	predicted
13 runs	321	22	10	0.9856	0.9864	0.0117	0.0134	9.9268	9.9319
	339	22	10	0.9559	0.9519	0.0408	0.0479	10.0141	10.0355
	353	22	10	0.8707	0.8778	0.1235	0.1220	10.2622	10.2577
	353	22	20	0.8912	0.8884	0.1049	0.1115	19.9414	19.9611
	331	22	20	0.9743	0.9744	0.0228	0.0255	19.6949	19.8342
	339	22	20	0.9634	0.9554	0.0339	0.0445	19.7282	19.7599
	353	22	20	0.8991	0.8884	0.0972	0.1115	19.9183	19.9611
	353	40	10	0.9342	0.9324	0.0607	0.0675	10.0810	10.1015
	331	22	20	0.9684	0.9744	0.0293	0.0255	19.8457	19.8342
	366	22	20	0.7206	0.7533	0.2726	0.2466	20.5756	20.4976
	353	22	20	0.8729	0.8884	0.1204	0.1115	20.1297	19.9611
	374	22	20	0.6210	0.6111	0.3722	0.3888	20.8744	20.9240
	331	22	20	0.9705	0.9744	0.0273	0.0255	19.8397	19.8342
Avg. prediction absolute error				0.0073		0.0085		0.0256	

Table 3. Experimental results and model predictions for the fresh-catalyst kinetics and mixed *mch/He/hyd* feed.

Data Set	Temperature (deg C)	WHSV (1/hr.)	<i>hyd/He/mch</i> fed ratio	Product distribution (moles/mol <i>mch</i> feed)					
				<i>mch</i>		<i>tol</i>		<i>hyd</i>	
				experim.	predicted	experim.	predicted	experim.	predicted
20 runs	328	22	6.6/3.3/1	0.9735	0.9775	0.0237	0.0222	6.6175	6.6127
	364	22	6.6/3.3/1	0.7343	0.7613	0.2583	0.2384	7.3213	7.2615
	371	22	6.6/3.3/1	0.6391	0.6376	0.3533	0.3622	7.6062	7.6328
	328	22	6.6/3.3/1	0.9778	0.9775	0.0193	0.0222	6.6041	6.6127
	350	22	6.6/3.3/1	0.9099	0.9012	0.0835	0.0985	6.7969	6.8418
	329	22	3.3/1.65/1	0.9758	0.9750	0.0206	0.0244	3.3351	3.3463
	364	22	3.3/1.65/1	0.7382	0.7509	0.2545	0.2486	4.0367	4.0190
	371	22	3.3/1.65/1	0.6082	0.6197	0.3831	0.3798	4.4225	4.4127
	329	22	3.3/1.65/1	0.9752	0.9750	0.0218	0.0244	3.3386	3.3463
	350	22	3.3/1.65/1	0.8972	0.8976	0.0965	0.1019	3.5626	3.5788
	329	22	2.2/1.1/1	0.9729	0.9746	0.0226	0.0246	3.2366	2.2428
	364	22	2.2/1.1/1	0.7332	0.7469	0.2582	0.2525	2.9436	2.9264
	371	22	2.2/1.1/1	0.5979	0.6128	0.3933	0.3866	3.3488	3.3288
	329	22	2.2/1.1/1	0.9702	0.9746	0.0249	0.0246	2.2436	2.2428
	350	22	2.2/1.1/1	0.8888	0.8961	0.1050	0.1032	2.4839	2.4785
	328	22	1.6/0.8/1	0.9744	0.9759	0.0207	0.0231	1.6397	1.6466
	364	22	1.6/0.8/1	0.7368	0.7445	0.2543	0.2547	2.3403	2.3415
	371	22	1.6/0.8/1	0.6204	0.6088	0.3699	0.3905	2.6871	2.7488
	328	22	1.6/0.8/1	0.9712	0.9759	0.0244	0.0231	1.6505	1.6466
	350	22	1.6/0.8/1	0.8946	0.8952	0.0985	0.1039	1.8728	1.8891
Avg. prediction absolute error				0.0068		0.0058		0.0173	

Three data sets are generated by operating the micro-reactor system in various operating regions (6 atm overall pressure):

i) 8 run set for temperatures between 321°C and 353°C, at *WHSV*'s of 22-40 1/hr., and 20/1-10/1 *hyd/mch* feed ratio (Table 1);

ii) 13 run set for higher temperatures between 321°C and 374°C, *WHSV* of 22-40 1/hr., 20/1-10/1 *hyd/mch* feed ratio (Table 2);

iii) 20 run set for temperatures between 328°C and 371°C, WHSV of 22 1/hr., and [6.6/3.3/1; 3.3/1.65/1; 2.2/1.1/1; 1.6/0.8/1] *hyd/He/mch* feed ratio respectively (Table 3).

Starting from the fresh-catalyst extended kinetics reported in the literature for this type of process (Maria *et al.*, 1996), a single-site surface reaction with *mch* and *hyd* adsorption inhibition step is considered as a possible main reaction step:

$$\begin{aligned} r_{mch} &= k p_{mch} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq} p_{mch})] / (1 + K_{mch} p_{mch} + K_{hyd} p_{hyd}); \\ K_{eq} &= 4434 \exp[-26109 (1/T - 1/650)], (\text{atm}^3); \\ k &= \eta A \exp[-(E/R)(1/T - 1/650)], (\text{kmol}/(\text{kg.h.atm})); (\eta = \text{catalyst effectiveness}); \\ K_{mch/hyd} &= A_{mch/hyd} \exp[-(E_{mch/hyd}/R)(1/T - 1/650)], (1/\text{atm}); \end{aligned} \quad (2)$$

{ p_i = partial pressure of component i , (atm); r = reaction rate, (Kmol/(Kg.hr)); K_{eq} = equilibrium constant, (atm^3) experimentally derived by Rimensberger, 1987; T = temperature, (K) }. Because of the small particle diameter (0.1-0.2mm) the catalyst effectiveness could be considered as unity in this stage of process identification (the smallest value for effectiveness is 0.8 for a 1.5 mm catalyst particle at 520°C, Maria and Haueter, 1996).

In order to better discriminate among four proposed reduced kinetic models, portions of experimental data were used in estimating the model constants (Table 1). The first set (8 runs) obtained under mild operating conditions was completed with a 13 run set under more severe conditions of temperature. The *hyd* inhibition term significance was better pointed out by using a third data set of 20 runs and various ratios of *hyd/He/mch* in the fed. *He* plays the role of an inert for the dehydrogenation process, and has only the role of increasing estimation reliability by varying the *hyd* partial pressure in a more significant way.

As revealed by the results obtained by using the Maria and Rippin (1996) technique and presented in Table 4, the model with no adsorption inhibition (first row) presents a poorer adequacy as the operating conditions become more severe. In contrast, the model which includes the *mch* adsorption inhibition term presents a good adequacy for all considered data sets. The model which includes the *hyd* adsorption inhibition term (third row in Table 4) presents the lowest adequacy, while the model which includes all the inhibition terms is adequate for all data sets but it is rejected being too extended and presenting a lower confidence estimate. From the same principle of parsimony the more extended model structures were avoided in the present calculations.

The model including the *mch* adsorption inhibition term is finally refined by using all the available data, leading to the following parameters:

$$A = 1.73 \pm 0.01 [\text{mol}/(\text{g.h.atm})], E/R = 21200 \pm 1404 (\text{K}); A_{mch} = 12.74 \pm 0.03 (1/\text{atm}), E_{mch}/R = -4552 \pm 208 (\text{K}). \quad (\text{IFP catalyst}) \quad (3)$$

The model predictions are presented in Tables 1-3 for the main reaction compounds. The average error prediction / experimental data is of good quality for all the runs (less than 3%).

For comparison the fresh-catalyst kinetic model of the previously studied UOP catalyst includes no inhibition term and presents the constants:

$$A = 20.46 \pm 3.8 [\text{mol}/(\text{g.h.atm})], E/R = 26540 \pm 1325 (\text{K}). \quad (\text{UOP catalyst}) \quad (4)$$

The UOP catalyst kinetic model was determined by using microreactor experiments in the following operating conditions (Maria, 1995): 48 runs at 282° - 309°C, $p=7$ atm., WHSV 15-58 1/hr., and [2.5/1-10/1] *hyd/mch* or [6.6/3.3/1; 3.3/1.65/1; 2.2/1.1/1; 1.6/0.8/1] *hyd/He/mch* feed ratio respectively. The role of *He* added to the feed was to highlight inhibition effects on the main reaction. In the both IFP/UOP catalyst cases the activation energy is of the same order of magnitude, e.g 43 / 53 kcal/mol respectively.

Table 4. Fresh-catalyst kinetics: model discrimination and parameter estimation.

Reaction Rate Model	MICROREACTOR quasi-isothermal experiments			
	8 run set (p = 6 atm, 321-353°C, fed 10-20 <i>hyd/mch</i> , WHSV = 22; 40 1/h)	high temperature - 13 run set (p = 6 atm, 321-374°C, fed 10-20 <i>hyd/mch</i> , WHSV = 22; 40 1/h)	20 run set (p = 6 atm, 328-371°C, fed : 6.6/3.3/1 <i>hyd/He/mch</i> , 3.3/1.65/1 <i>hyd/He/mch</i> , 2.2/1.1/1 <i>hyd/He/mch</i> , 1.6/0.8/1 <i>hyd/He/mch</i> , WHSV = 22 1/h)	All data : 33 run set (p = 6 atm, 321-371°C, fed : 10-20 <i>hyd/mch</i> , 6.6/3.3/1 <i>hyd/He/mch</i> , 3.3/1.65/1 <i>hyd/He/mch</i> , 2.2/1.1/1 <i>hyd/He/mch</i> , 1.6/0.8/1 <i>hyd/He/mch</i> , WHSV = 22; 40 1/h)
$k p_{mch} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq} p_{mch})]$	A = 0.4954, E/R = 34530 SDSSR=0.0263 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.014,0.014,0.04) mol/mol <i>mch</i> fed	A = 0.5095, E/R = 32590 SDSSR=0.0366 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.018,0.018,0.05) mol/mol <i>mch</i> fed	A = 0.1261, E/R = 32650 SDSSR=0.0804 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.033,0.032,0.096) mol/mol <i>mch</i> fed (poor)	(poor)
$\frac{k p_{mch} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq} p_{mch})]}{1 + K_{mch} p_{mch}}$	A = 1.81, E/R = 24290 <i>A_{mch}</i> = 10.2, <i>E_{mch}/R</i> = -5896 SDSSR=0.0078 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.048,0.036,0.011) mol/mol <i>mch</i> fed	A = 1.763, E/R = 21150 <i>A_{mch}</i> = 12.09, <i>E_{mch}/R</i> = -5067 SDSSR=0.0187 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.007,0.008,0.025) mol/mol <i>mch</i> fed	A = 1.646, E/R = 20540 <i>A_{mch}</i> = 12.21, <i>E_{mch}/R</i> = -5243 SDSSR=0.0142 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.007,0.006,0.017) mol/mol <i>mch</i> fed	A = 1.73, E/R = 21200 <i>A_{mch}</i> = 12.74, <i>E_{mch}/R</i> = -4552 SDSSR=0.0178 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.007,0.007,0.020) mol/mol <i>mch</i> fed
$\frac{k p_{mch} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq} p_{mch})]}{1 + K_{hyd} p_{hyd}}$	A = 0.69, E/R = 31140 <i>A_{hyd}</i> = 0.12, <i>E_{hyd}/R</i> = -1626 SDSSR=0.0272 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.01,0.01,0.04) mol/mol <i>mch</i> fed (poor)	(poor)	A = 1.389, E/R = 27750 <i>A_{hyd}</i> = 2.201, <i>E_{hyd}/R</i> = -6409 SDSSR=0.0967 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.04,0.04,0.116) mol/mol <i>mch</i> fed (poor)	(poor)
$\frac{k p_{mch} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq} p_{mch})]}{1 + K_{mch} p_{mch} + K_{hyd} p_{hyd}}$	A = 1.31, E/R = 23560 <i>A_{hyd}</i> = 0.114, <i>E_{hyd}/R</i> = -22.4 <i>A_{mch}</i> = 4.68, <i>E_{mch}/R</i> = -9846 SDSSR=0.0074 mol/mol Abs.error (<i>mch,tol,hyd</i>) = (0.004,0.003,0.01) mol/mol <i>mch</i> fed	(too extended)	(too extended)	(too extended)

Units: A, (mol/(g.h.atm)); E/R, (K); *A_{hyd}*, (1/atm); *E_{hyd}/R*, (K); *A_{mch}*, (1/atm); *E_{mch}/R*, (K); SDSSR = standard deviation of Sum of Squares of Residuals;

3 Kinetic Model for Catalyst Deactivation

The deactivation process of the UOP catalyst was already studied under a wide range of operating conditions (Maria, 1995): 200-400 hours continuous operation, liquid hourly space velocities (*LHSV*) of 3-20 1/hr., 0-10 *hyd/mch* feed ratio, 6-16 atm overall pressure, 250°C - 550°C temperature, with by-products up to 2%. In a subsequent publication (Maria *et al.*, 1996), deactivation kinetics were developed based on an experimental program for measuring the coke-on-the-metal (Pt) deposit, to predict catalyst lifetimes for total coke contents up to 18 weight per cent.

By discriminating among several deactivation models and considering the separable effect of the temperature, precursors and catalyst site on the catalyst relative activity a/a_0 , the main rate constant decreases with time-on-stream according to the identified relationship:

$$k = \eta k_{(fresh\ catalyst)} a/a_0 = \eta k_{(fresh\ catalyst)} \exp \left[- \int_0^t k_d / (1 + K_H p_{hyd}^2) dt \right], \quad (5)$$

[t = time-on-stream, (hr.); k_d = deactivation constant, with Arrhenius temperature dependence, $k_d = A_d \exp [- E_d/R (1/T - 1/650)]$, (1/hr) ; K_H = adsorption-desorption constant, (1/atm²); η = particle mean effectiveness]. Such a zero-order model versus the coke precursor, is based on the hypothesis that the coke deposit can originate from the feed *mch* and from all intermediate components in equilibrium with the feed (see also Van Trimont *et al.*, 1988). The coke formation increases with increasing temperatures and decreasing hydrogen partial pressures (hydrogen inhibition). The model parameters:

$k_d = 0.08 \exp [- 19500 (1/T - 1/650)]$, (1/hr) ; $K_H = 0.8$ (1/atm²) = constant , (6)
were identified by considering a pseudo-homogeneous reactor model based on the assumption that the overall process is kinetically controlled. This assumption is based on the observation that for temperatures up to 450°C, the average Wheeler-Weisz criterion (Carberry, 1976) presents values less than 0.15 even for fresh catalyst (i.e. $\Phi = R_p^2 r_{mch} / (D_{eff} C_{mch}) < 0.15$, R_p = catalyst particle mean radius, D_{eff} = effective intraparticle diffusivity, C_{mch} = reactant concentration in gas phase). For higher temperatures (450°C - 550°C), correction of the kinetic constants has to take into account the particle mean effectiveness (η) and the subsequent decrease of the preexponential factor. The catalyst effectiveness factor is dependent on the temperature and location in the reactor. An approximate formula is derived from the Thiele modulus φ evaluated for the high order reversible reactions (Aris, 1989):

$$\varphi = R_p/3 [(k_s + k_s / K_{eq} p_{hyd}^3) / D_{eff}]^{0.5}, \text{ for the hydrogen formation reaction ;} \quad (7)$$

$$D_{eff} = D \varepsilon \sigma / \tau .$$

[D_{eff} = effective particle diffusivity, (ca. 0.0038e-4 m²/s); D = average of bulk and Knudsen diffusivities, (ca. 0.02e-4 m²/s); ε = pellet porosity; σ = constriction factor; τ = tortuosity factor ($\sigma/\tau = 0.5$); k_s = kinetic constant evaluated at the particle surface and related to the gas phase, (1/s)]. The reactor model is solved by using a Runge-Kutta 4th order variable step integration routine, interpolating each time the experimental axial temperature profile in the reactors, necessary for model parameter evaluation (see details of Maria *et al.*, 1996). The identified zero-order deactivation vs. the coke-precursor and 2nd order inhibition with hydrogen was also reported in literature for this catalyst-type in the case of n-heptane / C7-hydrocarbon reforming (Van Trimont *et al.*, 1988; Liu and Rumschitzki, 1996).

Although such a deactivation model cannot predict the coke (on the metal) content explicitly (Froment, 1991), and the reliability of its parameters are related to only the coke precursor concentrations at different locations in the reactor and time, the simple form of the model recommends it for rapid evaluation of the catalyst performance with the time-on-stream. The decay function a/a_0 could be further related to the coke content on the catalyst by using separate experiments if it is of interest to predict the coke deposit together with the catalyst activity.

A similar approach was applied to the IFP catalyst in order to kinetically characterise the deactivation process. Accelerated deactivation experiments were conducted by operating the microreactor system (cap. 2) in quasi-isothermal conditions. Two sets of data are here considered:

I) a 78 hrs. run at *WHSV*=20 1/h, 6 atm. overall pressure, 1.087 *hyd/mch* fed ratio, and 430°±2.5°C temperature;

ii) a 67 hrs. run at $WHSV=12.8$ 1/h, 6 atm. overall pressure, 0.5426 *hyd/mch* fed ratio, and $448^\circ\pm 3^\circ\text{C}$ temperature.

The three-points measured temperature in the microreactor (Figs. 1a, 2a) and the product distribution (Figs. 1b, 2b) are automatically on-line recorded by a PC-controlled system.

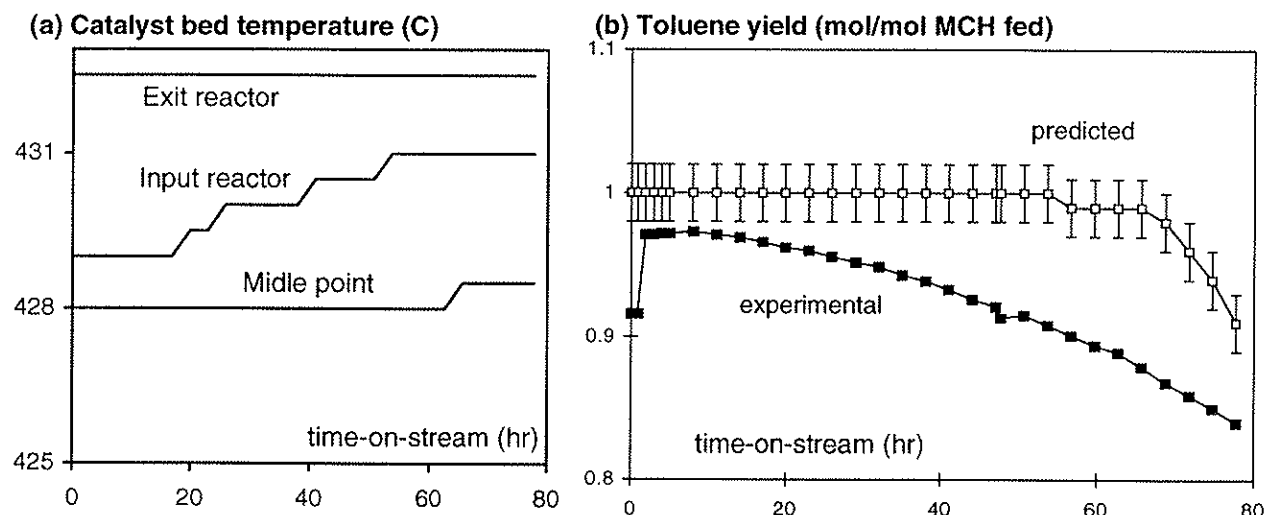


Fig. 1 Microreactor run set at $WHSV=20$ 1/h, $p = 6$ atm., 1.087 *hyd/mch* fed ratio: (a) recorded axial temperatures; (b) toluene yield:

(■ - experimental values ; □ - predicted values ; □ - confidence intervals of the predicted values)

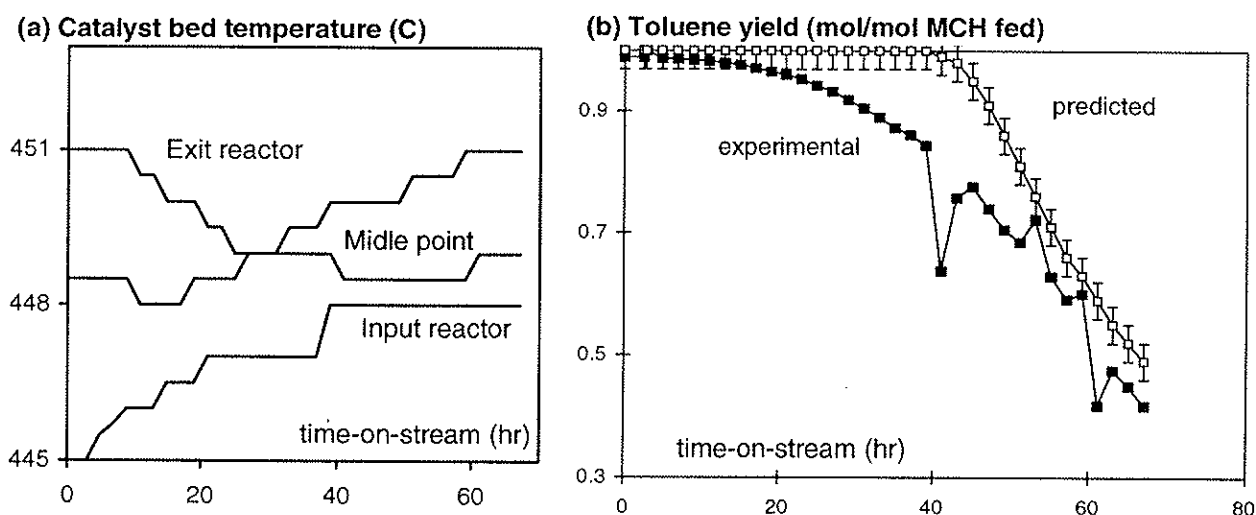


Fig. 2 (a). Microreactor run set at $WHSV=12.8$ 1/h, $p = 6$ atm., 0.5426 *hyd/mch* fed ratio: (a) recorded axial temperatures; (b) toluene yield:

(■ - experimental values ; □ - predicted values ; □ - confidence intervals of the predicted values)

Based on the similarity of the catalysts, a zero-order model with an α -order *hyd* inhibition was considered as a starting point in identification:

$$k = \eta k_{\text{(fresh catalyst)}} a/a_0 = \eta k_{\text{(fresh catalyst)}} \exp \left[- \int_0^t k_d / (1 + K_H p_{\text{hyd}}^\alpha) dt \right]. \quad (8)$$

The deactivation model parameters were estimated by considering various orders of inhibition with hydrogen, $\alpha \in [0, 2]$. The initial guess of the parameters was generated by using the Maria and Rippin (1996) short-cut numerical technique. The resulting parameters for $\alpha=2$ in the second data set (not displayed here) show a weak model adequacy, the predicted toluene yield deactivation curve being overestimated with 10% in the first 40-45 hrs. time-on-stream and underestimated with 10% for higher reaction times with an avg.

absolute error of 0.09 mol/mol *mch* feed. Such an observation suggests that the adsorbed *mch* species can also participate in the inhibition of the deactivation process, for instance according to the model:

$$k = \eta k(\text{fresh catalyst}) a/a_o = \eta k(\text{fresh catalyst}) \exp \left[- \int_0^t k_d / (1 + K_M p_{mch} + K_H p_{hyd}^2) dt \right]. \quad (9)$$

This 'double' inhibition of the dehydrogenation catalyst deactivation was also reported by Pal *et al.*, (1986) for *mch* dehydrogenation, Mandani and Hughes (1994) for butene-1 dehydrogenation, and Toei *et al.* (1975) for n-butane dehydrogenation. A constrained parameter solution in Figs. 1b,2b can impose an adequate catalyst life prediction but fail in accurately describing the activity decline trajectory. Such a result suggests that the deactivation process and coke formation on this catalyst is a more complex one, implying successive dehydrogenation / condensation steps with various adsorbed species (Van Trimpont *et al.*, 1988), which cannot be properly approximated by a reduced model. Future detailed experimental-computational checks will reveal a more exact deactivation function for the IFP catalyst.

For a rough global IFP catalyst performance evaluation during long runs Maria (1995) derived a deactivation function similar to those for the UOP catalyst with the following parameters (see also cap.4):

$$k_d = 0.005 \exp \left[- 19500 (1/T - 1/650) \right], (1/\text{hr}) ; K_H = 0.8 (1/\text{atm}^2) \approx \text{constant}. \quad (10)$$

As a general observation, the IFP-catalyst presents a considerably smaller loss of activity in comparison with the UOP-catalyst for the same time-on-stream operating conditions and *mch* conversion (~16 times smaller). In contrast, the IFP catalyst can be used but only with added *hyd* in the *mch* feed and the amount of by-products are significantly higher (up to 5%).

4. Check Fresh-Catalyst Kinetics for Methylcyclohexane Dehydrogenation with By-products Formation in Dynamic Conditions

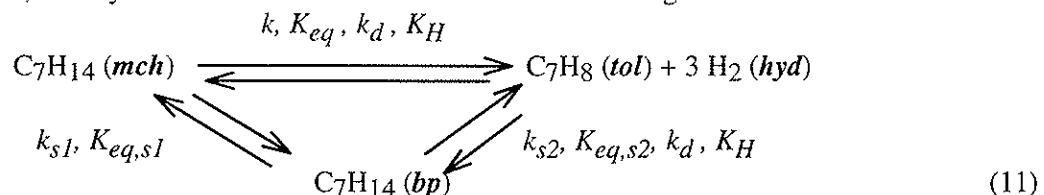
Both fresh- and deactivated- catalyst kinetics have to be checked in long-run, dynamic operating conditions for the catalyst. The experiments were performed under variable temperature and catalyst activity in a series of two integral reactors (Haueter *et al.*, 1996). The dual reactor system (~21 cm³) was completely PC - controlled, allowing several hundred hours of continuous operation. The feed gas and liquid were automatically monitored and on-line GC product analyses were continuously recorded. The axial temperature profile was measured using eleven thermocouple location points in each reactor and used in dynamic simulation of the catalyst deactivation over time-on-stream (eqns. 2,5,7). The fresh-catalyst kinetics was included in the complete kinetic - reactor model for both the catalysts.

The performed deactivation experiments were of duration 300 hours (Maria, 1995) and 510 hours (Maria and Haueter, 1996), under the following conditions:

i) a 6 atm. data set, LHSV=3-10 1/hr., 1/1-4/1 *hyd/mch* in the feed, temperatures of 350° - 550°C, UOP catalyst (Maria, 1995), Fig. 3;

ii) a 6 atm. data set, WHSV=3-10 1/hr., 4/1 *hyd/mch* in the feed, temperatures of 350° - 540°C, IFP catalyst (Maria and Haueter, 1996), Fig. 4.

Although the deactivation is not very significant in the IFP catalyst experiment case, the by-products are in a higher amounts, so they were included in the kinetic schema according to the reactions:



The main by-products in the reaction (lumped as a *bp* species) are the dimethyl-cyclopentane and ethyl-cyclopentane considered to be formed by isomerization of *mch*, and which can dehydrogenate to toluene in a similar way with the *mch* and subjected to the same deactivation function. The essential point in the by-products formation for the IFP-catalyst case is the *mch* to *bp* isomerization over the acidic support sites (the support contains 1% chloride). The equilibrium and the secondary reaction apparent constants in dynamic conditions are those identified by Maria (1996):

$$r_{mch,s1} = \eta_{s1} 1.511 \exp \left[- 6833 (1/T - 1/650) \right] p_{mch} [1 - p_{bp} / (K_{eq,s1} p_{mch})], (\text{kmol}/(\text{kg.h})),$$

$$r_{bp,s2} = a/a_o \eta_{s2} 2.109 \exp \left[- 2462 (1/T - 1/650) \right] p_{bp} [1 - p_{tol} p_{hyd}^3 / (K_{eq,s2} p_{bp})], (\text{kmol}/(\text{kg.h})),$$

$$K_{eq,s1} = \exp (2.8213 - 2808.5/T) ; K_{eq,s2} = \exp (43.391 - 22449/T), (\text{atm}^3). \quad (12)$$

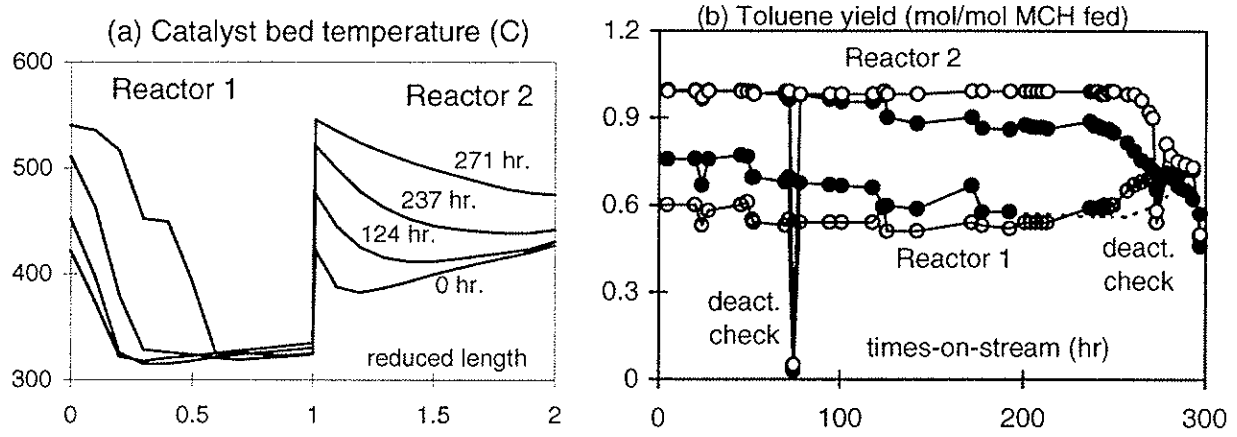


Fig. 3. UOP catalyst: (a) experimental axial temperature profile in the reactors (6 atm. data, 1/1-4/1 *hyd/mch* feed ratio, $LHSV=3-10$ 1/hr.); (b) toluene yield (—●— experimental values; —○— predicted values) at various times-on-stream.

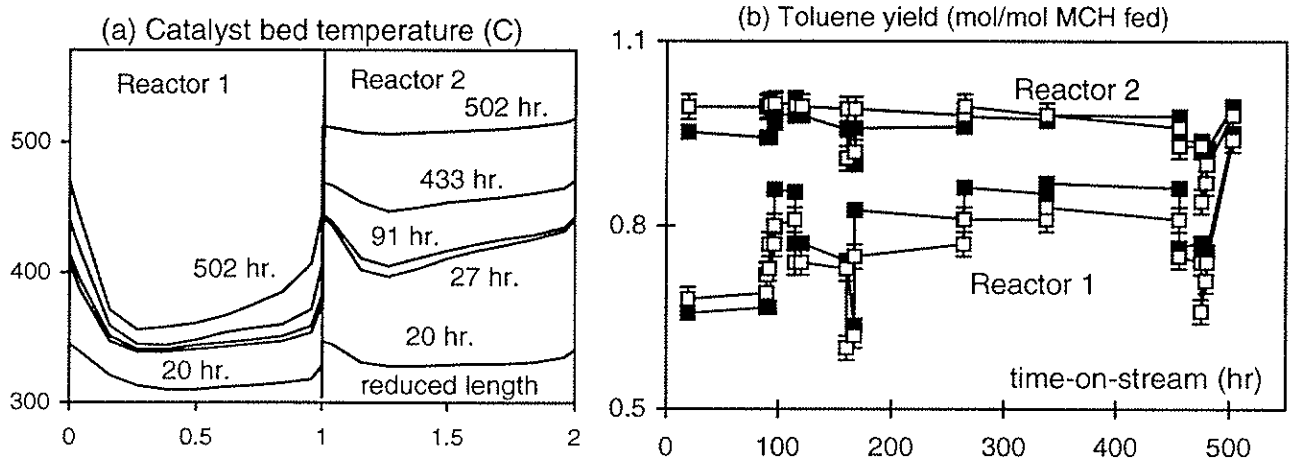


Fig. 4. IFP catalyst: (a) experimental axial temperature profile in the reactors (6 atm. data, 4/1 *hyd/mch* feed ratio, $WHSV=3-10$ 1/hr.); (b) toluene yield (—■— experimental values; —□— predicted values) at various times-on-stream.

For each considered time-on-stream a pseudohomogeneous reactor model with ideal plug-flow is adopted for system simulation, with the following mass balance equations over the reactor length:

$$\begin{aligned}
 dmch/dV_r &= -(r_{mch} + r_{mch,s1}) \rho_{cat} y_{cat} / F_{mch,feed}, \\
 dtol/dV_r &= (r_{mch} + r_{mch,s2}) \rho_{cat} y_{cat} / F_{mch,feed}, \\
 dhyd/dV_r &= 3(r_{mch} + r_{mch,s2}) \rho_{cat} y_{cat} / F_{mch,feed}, \\
 dbp/dV_r &= (r_{mch,s1} - r_{mch,s2}) \rho_{cat} y_{cat} / F_{mch,feed},
 \end{aligned} \tag{13}$$

[$F_{mch,feed}$ = *mch* feed flow rate, (Kmol/h); V_r = reactor volume, (m^3); ρ_{cat} = catalyst density, (Kg/m^3); y_{cat} = volumetric fraction of the catalyst in the reactor bed, (m^3/m^3)].

The simulation results presented in Figs. 3,4 reveal satisfactory prediction capabilities of the fresh-kinetic model even in dynamic operating conditions. The average model prediction absolute error for the *mch* and *tol* is between 0.03 and 0.06 mole/mole *mch* feed.

5. Conclusions

The dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene on modified Pt/alumina catalysts was studied over two different catalysts: a commercial UOP catalyst and a commercial IFP catalyst. Separate experiments in a microreactor at quasi-isothermal and mild operating conditions allowed screening between fresh catalyst kinetic models. Secondary reactions were added in the main kinetic model for the IFP catalyst in order to

better characterise the product distribution. The model is in good agreement with the experiment. The main reaction activation energies estimated for the two catalysts are of the same order of magnitude 43/53 kcal/mol. The main kinetics are inhibited by the adsorbed *mch* in the IFP catalyst case. Quasi-isothermal deactivation experiments in a microreactor over longer times-on-stream allowed global characterisation of the catalyst decay. Although the deactivation process seems to be very complex, implying several successive steps, an overall deactivation function can be considered to roughly characterise the catalyst activity decline. Checks of the fresh-catalyst kinetics over long time-on-stream in a series of non-isothermal integral reactors and variable operating conditions at a pressure of 6 atm for up to 500 hours allowed prediction of catalyst life times. The deactivation function is mainly inhibited by the *hyd* product and is independent of the precursor quasi-constant concentration sum. The commercial Pt-Sn/alumina IFP catalyst studied provides a lower deactivation function comparatively than the commercial Pt-sulphided/alumina UOP catalyst (~16 times) but forming by-products in a higher quantity and reacting only in the presence of hydrogen in the feed. Future work should be based on a priori kinetics for coke formation now that fresh catalyst kinetics for the main reaction and by-products are well established.

References

- Aris, R. 1989, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Butterworths Publ. Co., Boston
- Carberry, J.J. 1976, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York
- Chaouki, J., Touzani, A., Klvana, D., Bournonville, J.P. and G. Bélanger. 1988, Déshydrogénation du Méthylcyclohexane sur le Catalyseur Industriel Pt-Sn / Al₂O₃, *Rev. de l'Institut Français du Pétrole*. 43, 873-881
- Froment, G.F. 1991, The modeling of Catalyst Deactivation by Coke Formation, In: *Catalyst Deactivation*, (Bartholomew, C.H. and J.B. Butt, Eds.), Elsevier, Amsterdam, p.57
- Haueter, Th., G. Maria, E. Newson, 1996, Aktivitäts- und Stabilitätstest eines kommerziellen Pt/Sn - Katalysators, TM-51-96-05, NEFF Research Report, Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)
- Liu, K. and S. Rumschitzki. 1996, Identification of Coke Precursors and Coking Kinetics in n-Heptane Reforming over Pt-Re/Al₂O₃, *Proc. Int. Congress of Catalysis*, Baltimore, July 1996
- Mandani, F.M. and R. Hughes. 1994, Coke Formation during Catalytic Dehydrogenation, In: *Catalyst Deactivation*, B. Delmon and G.F. Froment (Eds.), p.507-512
- Maria, G. 1995, Modelling and Scale-up of the Kinetics with Deactivation of Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Energy Storage, NEFF Research Report, Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)
- Maria, G., Marin, A., Wyss, C., Müller, S. and E. Newson. 1996, Modelling and Scaup of the Kinetics with Deactivation of Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Energy Storage, *ISCRE14 - 14th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, May 5-8, Brugge (Belgium); (also in *Chem. Engng. Sci.* 51, 2891-2896, 1996)
- Maria, G. and T. Haueter. 1996, Kinetic Model with Catalyst Deactivation for Methylcyclohexane Dehydrogenation with By-products', TM-51-96-06, NEFF Research Report, Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)
- Maria, G. and D. W.T. Rippin, 1996, Recursive Robust Kinetics Estimation by Using a Mechanistic Short-Cut Technique and a Pattern-Recognition Procedure, Oral Presentation at *ESCAPE6 European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Rhodes (Greece), 26-29 May ; also in *Comp. Chem. Engng.* 20, S587-S592
- Pal, A.K., Bhowmick, M. and R.D. Srivastava. 1986, Deactivation Kinetics of Platinum-Rhenium Re-forming Catalyst Accompanying the Dehydrogenation of Methylcyclohexane, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 236-241
- Rimensberger, T.K. 1987, Kinetische Untersuchungen der Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol im Mikropulsreaktor, im kontinuierlichen Mikroreaktor und im Laborfestbettreaktor, *Ph. D. Dissertation*, ETHZ No. 8278
- Toei, R., Nakanishi, K., Yamada, K. and M. Okazaki. 1975, *J. Chem. Eng. Japan* 8, 131, cited in: *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*, J.B. Butt and E.E. Peterson, Academic Press, New York, 1988
- Van Trimpont, P.A., Marin, G.B. and G.F. Froment. 1988, Reforming of C₇ Hydrocarbons on a Sulfided Commercial Pt/Al₂O₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 51-57



Titel

Dauerbetrieb des Steuer- und Sicherheitssystems einer
katalytischen Wasserstoffbrenner-Anlage (10 - 25 kW)

Ersetzt

Autoren

P. Hottinger , F. von Roth , E. Newson

Erstellt

6. November 1996

Zusammenfassung

Im vom NEFF unterstützten Gesamtprojekt "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff" (Dauer 3/92 bis 12/96) war das Teilprojekt "Katalytische Wasserstoffbrenner" (als eine Anwendung) enthalten. Mit Wasserstoff ist eine „Zündung“ bei Raumtemperatur möglich und mit Betriebstemperaturen unter 800°C sind im Abgas praktisch keine Stickoxide vorhanden. Ausgehend von der erfolgreichen anwendungsspezifischen Entwicklung [1,4] eines katalytischen Wasserstoffbrenners für das abgeschlossene MTH-Projekt [5], wurden die Untersuchungen mit geeigneten Prüfanlagen an neuen Brennermodellen unterschiedlicher Leistungsklassen fortgesetzt. Auch die Kenntnisse über die Eigenschaften der kommerziellen CATAFOAM-Edelmetallkatalysatoren wurden u. a. durch Langzeitversuche erweitert (TM-51-94-13). Mit dem Ziel zu neuen konkreten Anwendungen (bis 3 kW Haushalt, bis 30 kW Wasserstoffbusheizung, Industrie, TM-51-95-11) wurden Brenner-Wärmeaustauscher-Kombinationen aufgebaut und untersucht. Für den sicheren Betrieb einer katalytischen Wasserstoffbrennerheizung mit Luft-(Abgas)-Wasserwärmeaustauscher wurde eine Steuerung entwickelt und getestet (TM-51-96-04).

Die mit einer kleinen Brenneranlage (Heizleistung 88 W) getesteten Edelmetall-CATAFOAM-Katalysatorproben zeigten über die Betriebsdauer von über 5000 Stunden eine Umsatzabnahme von 1-2% bei einer Anfangsaktivität von nahezu 99 %. Die spezifische Katalysatorleistung betrug 124 W/cm². Das Ergebnis ist bei diesen hohen Anforderungen als positiv zu bewerten.

Die Untersuchungen an grossen katalytischen Wasserstoffbrennern (Heizleistung bis 30 kW, 150 W/cm²) bestätigten in ca. 500 Betriebsstunden unter wechselnden Bedingungen ihre Tauglichkeit. Die Ergebnisse der Temperaturprofilmessungen zeigten, dass das Wasserstoffverteilsystem zur Erhöhung der Betriebssicherheit und zur Festigung der erforderlichen Katalysatorlebensdauer noch verbesserungsfähig ist.

Die Tauglichkeit einer SPS- (Speicherprogrammierbare Steuerung) gesteuerten und überwachten katalytischen 25 kW Heizungsanlage wurde, in Form einer während mehrerer Stunden und Tage betriebenen Versuchsanlage mit integriertem Luft-Wasserwärmeaustauscher bei drei verschiedenen Leistungsstufen (9, 16 und 25 kW), voll bestätigt. Zur Kaltstartabsicherung nach längeren Betriebspausen ist eine zusätzliche Luftvorwärmung auf ca. 60°C notwendig. Aus den gewonnenen Erkenntnissen kann in jedem Fall auf ein stabiles, betriebsicheres Verhalten geschlossen werden.

Mit den Resultaten wurde ein Konstruktionsvorschlag für eine kompakte und leistungsfähige katalytische Wasserstoffbrenner-Heizung ausgearbeitet, der die geforderten Abmessungen (100x50x50 cm, TM-51-96-04) erfüllt und mit modernen Brennwertgeräten bzgl. Wirkungsgrad, Abmessungen, Betriebssicherheit und Schadstofffreiheit gut vergleichbar ist.

Dieses Projekt ist jetzt abgeschlossen. Nach einleitenden Diskussionen ist ein neuer Partner (Gaz de France) auf dem Gebiet der katalytischen Wasserstoff-Naturgas-Verbrennung an einer Zusammenarbeit interessiert.

Verteiler	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.		Expl.
50		Prof. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	3
50		Dr. P. Kesselring ¹⁾						
01		M. Jermann ¹⁾			Dr. J. Zieger Daimler Benz		Reserve	7
51		Dr. Th. Schucan			Dir. P. Weyermann ¹⁾ BKW		Total	15
		Dr. E. Newson					Seiten	14
		Dr. P. Benz ¹⁾					Beilagen	--
		Dr. S. Stucki ¹⁾					Informationsliste	
		Dr. O. Haas ¹⁾					D 1 2 3 4 5 8 9 A	
					¹⁾ nur Zusammenfassung		Visum Abt./Laborleitung:	

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	KATALYSATOR, LEISTUNG UND LEBENSDAUER.....	1
2.1	DIE KATALYSATOREN	1
2.2	DIE KINETIK.....	2
2.3	LEBENSDAUERVERSUCHE	2
3	UNTERSUCHUNGEN AN GROSSEN KATALYTISCHEN WASSERSTOFFBRENNERN.....	3
3.1	TEMPERATUR-UND GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG	3
4	BETRIEBSERFAHRUNGEN MIT EINEM KATALYTISCHEN WASSERSTOFFBRENNER AN EINEM LUFT-WASSERWÄRMEAUSTAUSCHER, GESTEUERT UND ÜBERWACHT MIT EINEM SPS-SYSTEM.....	4
4.1	AUFBAU UND BETRIEB DER KATALYTISCHEN 25 kW VERSUCHSHEIZANLAGE.....	5
4.2	BETRIEB IM 9 , 16 UND 25 kW LEISTUNGSBEREICH	7
5	ERGEBNISSE UND VORSCHLAG FÜR DEN BAU EINES PROTOTYPEN	10
5.1	ERGEBNISSE AUS DEN BETRIEBSTEST DER VERSUCHSANLAGE	10
5.2	SCHLUSSFOLGERUNG	11
5.3	VORSCHLAG FÜR DEN BAU EINES PROTOTYPEN.....	11
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	12

1 Einleitung

Die heterogene katalytische Niedertemperatur-Wasserstoffverbrennung mit Luft oder restsauerstoffhaltigem Abgas bietet im Abgasstrom Nutzwärme ohne Schadstoffe wie Stickoxid (NO_x) und Kohlendioxid (CO_2) an. Diese Form der katalytischen Wasserstoffverbrennung mit Vormischung der Gase unterscheidet sich zum einen von den „diffusen“ Brennern ohne Vormischung der Brenngase und sehr niedriger Leistungsdichte ($1\text{--}2\text{ W/cm}^2$) [2] und zum andern von der katalytisch stabilisierten (homogenen) Flammenverbrennung, bei welcher z.T. sehr hohe Leistungsdichten (38 W/cm^2) [3] erreicht werden können. Mit dem Prinzip des Wärmetransportes durch den Gasstrom (Kühlung des Katalysators) können hohe spezifische Katalysatorleistungen von $100\text{--}200\text{ W/cm}^2$ erreicht werden. Ausgehend von einer Anwendung [1,4] zur Temperaturerhöhung des Abgasstromes eines Verbrennungsmotors (MTH-3 Projekt) [5] mit einem neuentwickelten katalytischen Wasserstoffbrenner wurden zum besseren Verständnis und zur Ausweitung der Verwendungsmöglichkeiten intensive Untersuchungen an verschiedenen edelmetallbeschichteten CATAFOAM-Katalysatoren vorgenommen und mehrere katalytische Brennermodelle getestet.

Die Untersuchungen hatten zum Ziel, einen sicheren Brennerbetrieb über lange Zeit (mehrere 1000 Betriebsstunden) bei Brennstoffumsätzen $>99\%$, d.h. mit sehr guten Wirkungsgraden aufrechtzuerhalten und zu bestätigen. Dazu wurden neben Lebensdauerversuchen an kleinen Brennermodellen (Heizleistung bis 200 W) mit katalytischen Brennern grosser Leistung (bis 30 kW) zahlreiche Untersuchungen vorgenommen. Am Beispiel einer 25 kW Wasserstoffbusheizung (Brenner-Wärmetauscherkombination) wurde eine betriebssichere speicherprogrammierbare Steuerung entwickelt und getestet.

2 Katalysator, Leistung und Lebensdauer

2.1 Die Katalysatoren

Die für Niedertemperaturanwendung (bis 550°C) geeigneten Edelmetall-CATAFOAM-Katalysatoren sind kommerziell erhältliche Produkte. Die 11 mm dicke Metallschaumplatte (die erforderlichen Querschnitte können dem Verwendungszweck entsprechend zugeschnitten werden) hat eine mittlere Dichte von 0.65 g/cm^3 . Das Metallgerüst besteht aus 0.3 bis 0.4 mm dicken Hohlstegen, welche 1 bis 1.5 mm grosse Durchtrittskanäle formen (Bild 1,2). Dieses Metallsubstrat ist mit Aluminiumoxid beschichtet, in welchem die Edelmetalle Platin oder Palladium mit einer Konzentration von ca. $0.1\text{ Gew.}\%$ eingebettet liegen. Die mit BET-Messverfahren ermittelte spezifische Oberfläche beträgt $13.7\text{ m}^2/\text{g}$.

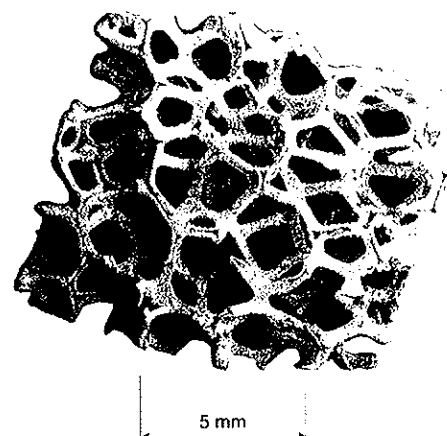
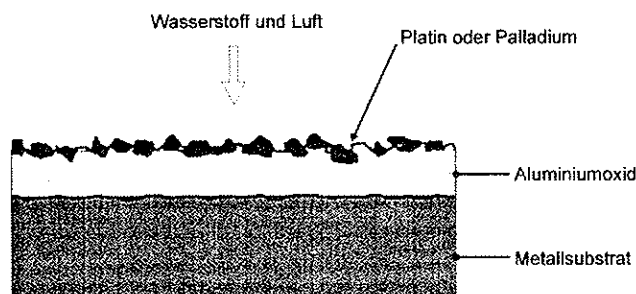


Bild 1: Schematischer Katalysatoraufbau

Bild 2: Katalysatorprobe, Vergr. ca. 5-fach

2.2 Die Kinetik

Die Untersuchung der kinetischen Faktoren erfolgte mit einer messtechnisch aufgerüsteten (PC-Messdatenerfassung) Minibrenneranlage (TM-51-94-13) ähnlicher Konstruktion wie die für die Dauerversuche. Die Katalysatorproben hatten 9.5 mm Durchmesser (aus den Original-CATAFOAM-Platten herausgeschnitten) und 11 mm Länge (Originaldicke). Mit hohen Gasgeschwindigkeiten konnten die erforderlichen niedrigen Temperatur- und Konzentrationsgradienten erreicht werden. Mit Hilfe der Messresultate wurden typische kinetische Konstanten angenommen und damit die Aktivierungsenergie E_a , ein für die Kinetik wichtiger Massstab, abgeschätzt. Diese Aktivierungsenergie von $E_a=6.5$ kJ/mol ist im Vergleich zu einem Literaturwert ($E_a=22$ kJ/mol) tief [6]. Aber Berechnungen zur Massentransportlimitierung bezüglich der Kinetik zeigten, dass im Untersuchungsbereich keine Massentransportbegrenzung auftrat. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Katalysator-Herstellungsmethoden zurückzuführen.

2.3 Lebensdauerversuche

Die letzten Langzeituntersuchungen vom Juli 1995 bis Juni 1996 erfolgten mit zwei hintereinandergesetzten Palladium-CATAFOAM-Katalysatorproben. Ihr Durchmesser betrug 9.5 mm und die Katalysatorlänge 2x11 mm. Die Versuche wurden bei einer Raumgeschwindigkeit (VHSV=Verhältnis des Gasvolumenstroms pro Stunde zum Katalysatorvolumen) von 0.315×10^6 l/h durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration betrug 6.0 Vol.%. Die spezifische Katalysatorbelastung lag bei 124 W/cm². Im Zentrum (axial und radial) der Katalysatorprobe wurden Temperaturen um 520°C gemessen.

Die adiabate Verbrennungstemperatur (T_{ad}) konnte aus Gleichung (1) berechnet werden [7].

$$T_{ad} = T_G + \frac{X_{B,G} \cdot H_u}{C_p} \quad (1)$$

T_G : Gastemperatur (K)	$X_{B,G}$: Massenbruch des Brennstoffs im Gas
H_u : unterer Heizwert (J/kg)	C_p : Wärmekapazität (J/kg K)

Im Fall von 6 Vol.% Wasserstoff in Luft ist $T_{ad} - T_G \cong 440^\circ\text{C}$, was weniger als die gemessenen 520°C ist. Eine Erklärung könnte in der Grösse der Lewis - Zahl (Le_B) für magere Wasserstoff-Luft-Gemische (3.8) liegen, wobei:

$$T_W = T_G + (Le_B)^{1-n} \cdot (T_{ad} - T_G) \quad (2)$$

T_W : Oberflächentemperatur bei diffusionslimitierter heterogener Brennstoffoxidation in einem adiabaten katalytischen Reaktor.

Le_B : D_B/a , Verhältnis zwischen Diffusionskoeffizient (H_2) und Wärmeleitzahl

Mit $n \cong 1/3$ für entwickelte Strömung in CATAFOAM-Katalysatoren (Reynoldszahl = 38), ergibt sich eine Oberflächentemperatur von ca. 1000°C .

Ueber die Messdauer von mehr als 5000 Betriebsstunden wurde im Innern des Katalysators eine Temperaturabnahme von 2.6% ermittelt. Die Temperaturabnahme aus der Differenz zwischen Abgastemperatur (hinter Katalysator) und Lufteintrittstemperatur betrug 1.6%. Aus diesen Temperaturabnahmen (primär aus dem Verlauf der Temperaturdifferenz) kann auf einen entsprechenden Rückgang des Wasserstoffumsatzes geschlossen werden.

Mit einem elektrochemischen Detektor (CROWCON TRIPLE PLUS) wurde die Wasserstoffkonzentration im Abgas überwacht. Das Messgerät ist für eine Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.% LEL (untere Explosionsgrenze) entsprechend einer Anzeige von 100% geeicht. Ueber die Versuchsdauer von 5000 Betriebsstunden (Katalysator) ergab sich eine Veränderung der Anzeige von 3 zu 4% LEL. Daraus lässt sich eine Abnahme des Wasserstoffumsatzes von 98% auf 97% errechnen. Die Veränderung liegt allerdings innerhalb des Streubandes von 2% des Messgerätes.

3 Untersuchungen an grossen katalytischen Wasserstoffbrennern

3.1 Temperatur-und Geschwindigkeitsverteilung

Die Messungen der Temperatur-und Geschwindigkeitsverteilung erfolgten im Gegensatz zu den Lebensdauer-und Kinetikuntersuchungen an einem grossen Brennermodell (Bild 3) mit einem Katalysatordurchmesser von 160 mm und einer Länge von zwei Plattendicken (2x11 mm). Der Luftstrom wird am Brenneintritt durch zwei Lochbleche mit 12 mm Distanz beruhigt. Mit dieser Brennergrösse liegen Betriebserfahrungen von ca. 500 Stunden unter wechselnden Bedingungen vor.

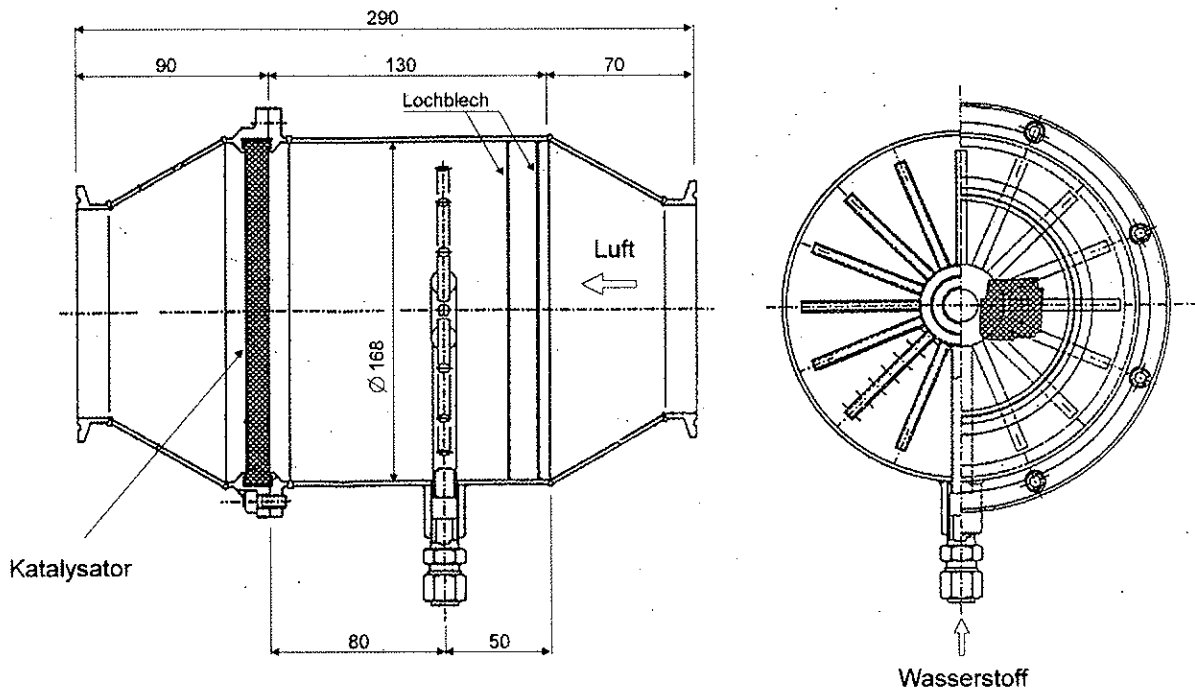


Bild 3: Katalytischer Luft-Wasserstoffbrenner, Leistung 25 kW

Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden im kalten Zustand mit einem Flügelradanemometer gemessen. Die Geschwindigkeitsverteilung ist, wie das Bild 4 zeigt, recht homogen. Bei der kleinen Luftmenge von 47 l/s und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2.46 m/s hinter dem Katalysator weichen die Extremwerte max. um 9.7% nach oben bzw. 6.5% nach unten ab. Bei der grösseren Luftmenge von 57 l/s liegen die Abweichungen von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2.98 m/s mit 12.4% nach oben und 11% nach unten etwas höher.

Die Temperaturprofile wurden nahe an der Katalysatorrückwand (Abstand 8 mm) bei zwei Heizleistungen (16 kW und 22 kW) und Luftmengen von 47 l/s bzw. 57 l/s (Luftdichte $\rho = 1.14 \text{ kg/m}^3$) aufgenommen. Im Gegensatz zur Geschwindigkeitsverteilung sind die Abweichungen von den mittleren Temperaturen bedeutend grösser (Bild 4). Bei der kleineren Heizleistung (16 kW) liegen sie bei einer Mitteltemperatur von 345°C mit $T_{\text{max}} = 560^\circ\text{C}$ bei 62% und $T_{\text{min}} = 84^\circ\text{C}$ (praktisch Wandtemperatur) bei 75%. Im Abstand von 20 mm zur Wand beträgt die maximale Abweichung noch 22%. Die Heizleistung von 22 kW zeigt ein ähnliches Bild: mittlere Temperatur=379 °C, $T_{\text{max}} = 578^\circ\text{C}$, das bedeutet eine Abweichung von 52% und $T_{\text{min}} = 62^\circ\text{C}$ eine Abweichung von 83%. Im Randabstand von 20 mm beträgt die max. Abweichung 20%.

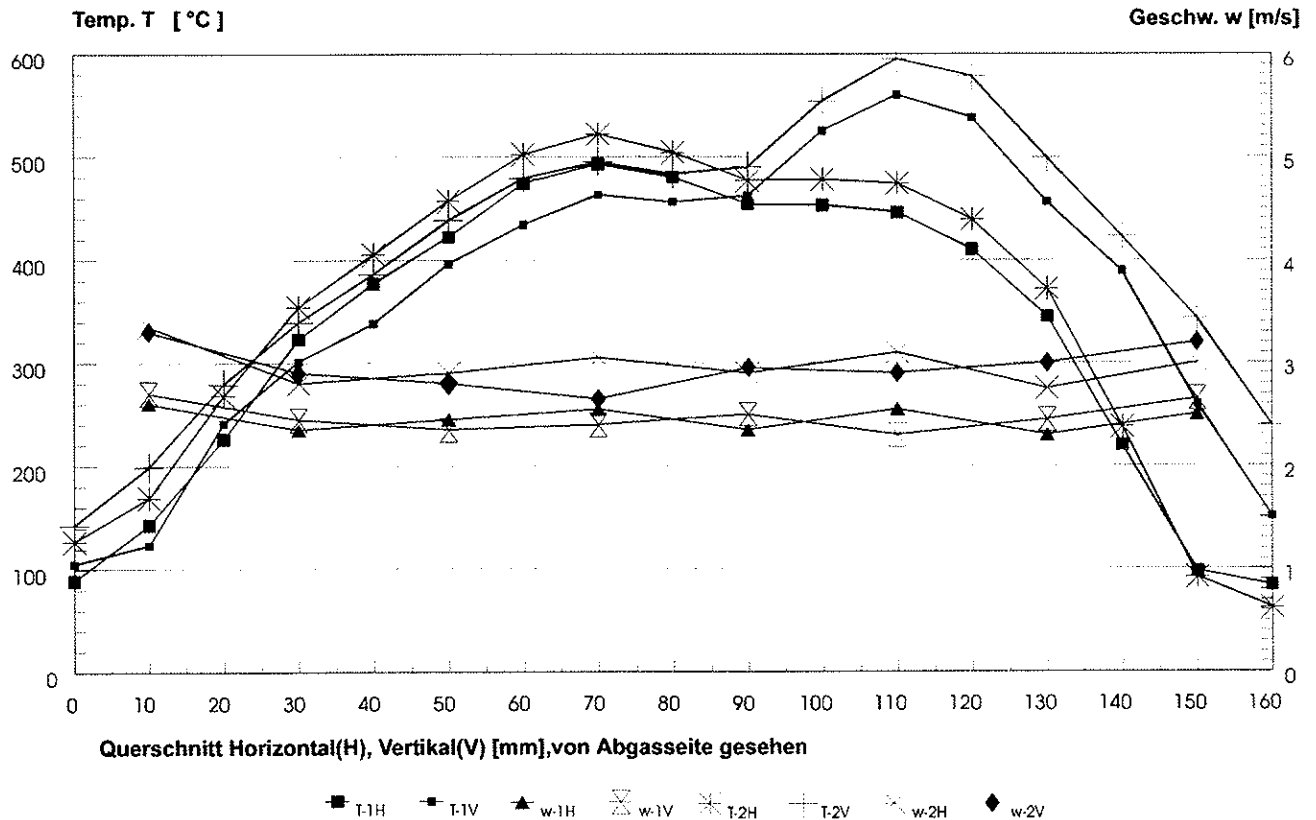


Bild 4: Katalytischer Wasserstoffbrenner, Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung
 Luftmengen 47 l/s (1) und 57 l/s (2), Luftdichte $\rho = 1.14 \text{ kg/m}^3$
 Brennerleistung 16 kW (1) und 22 kW (2), w-Messung kalt, H_2 - Konz. 3.2 / 3.7 Vol.%

Die ausgeprägten Temperaturprofile mit deutlichen Maxima weisen auf eine nicht optimale Wasserstoffverteilung hin. Ein üblicherweise im Zentrum der Brennergeometrie bestehender Hotspot wurde bei diesem Modell bereits durch konstruktive Massnahmen unterdrückt. Die Entwicklung eines verfeinerten Wasserstoffverteilsystems unter Beachtung günstiger Strömungseigenschaften (geringe Strömungswiderstände) kann zukünftig zu einem besserem Betriebsverhalten dieser katalytischen Brenner und zu einer gesicherten hohen Katalysatorlebensdauer führen.

4 Betriebserfahrungen mit einem katalytischen Wasserstoffbrenner an einem Luft-Wasserwärmeaustauscher, gesteuert und überwacht mit einem SPS-System

Die im Bericht TM-51-96-04 beschriebene Versuchsanlage wurde mit der dafür vorgesehenen speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) auf ihre Stabilität und Sicherheit hin in mehrstündigen wechselnden Betriebsphasen untersucht. Diese Untersuchungen sollten vor allem wichtige Hinweise für den zukünftigen Bau eines Prototypen mit den im letzten Bericht geforderten Aussenmassen von 100 x 50 x 50 cm liefern. Bei diesen Untersuchungen wurde auf der Steuerungsseite auf folgende Punkte besonderes Augenmerk gelegt:

- Mögliche Reduzierung der SPS-Messstellen auf die unbedingt nötigen Punkte.
- Mögliche Vereinfachung des Steuerprogrammes und die damit verbundene Erhöhung der Betriebssicherheit des SPS-Steuerprogrammes.

Dieser Teil des Berichtes beschreibt weitere Betriebserfahrungen der SPS-gesteuerten katalytischen Wasserstoff-Heizungsanlage der Leistungsklasse 10 bis 30 kW und die daraus folgenden Konsequenzen hinsichtlich des Baus eines Prototypen für die Funktion einer Busheizung mit Luft-Wasserwärmeaustauscher.

4.1 Aufbau und Betrieb der katalytischen 25 kW Versuchsheizanlage

Der Betrieb der Anlage wurde ausschliesslich mit der SPS-Steuerung an einem Luft-Wasserwärmeaustauscher vorgenommen. Die Verbindungsrohre vom Ventilator zum Brennergehäuse und vom Brennergehäuse zum Wärmeaustauscher wurden, soweit es die mechanischen Abmessungen zulassen auf ein Minimum reduziert. Durch diese Massnahmen konnten mindestens die Masse der Gebläse-Brenner-Einheit auf 105 x 30 x 25 cm reduziert werden. Da es sich bei diesem Aufbau um ein Funktionsmuster mit fest vorgegebenen Bauteilen handelt, konnten konstruktionsbedingt durch die ungünstige Anordnung des Luft-Wasser-Wärmeaustauschers die im Bericht TM-51-96-04 erwähnten Ausmasse von 100 x 50 x 50 cm für das gesamte Heizungssystem nicht erreicht werden. Ein Vorschlag zur Verkleinerung der Anlage auf das gewünschte Mass ist am Schluss dieses Berichtes beschrieben.

Die auf zwei Punkte reduzierten Temperaturmessstellen für das SPS-Ueberwachungssystem (Katalysatortemperatur und Heisswassertemperatur) wurden während der Betriebstests der Heizung mit den im Bild 5 mit * gekennzeichneten externen Messstellen ergänzt, um eine genauere Aussage über die Systemstabilität zu erhalten. Um die Luft-Wasserstoffkonzentration des Heizgases in den verschiedenen Leistungsstufen des katalytischen Brenners optimal einstellen zu können, wurde der Ventilator bei Bedarf mit einer externen Drehzahlsteuerung gespiesen, welche es ermöglicht, die Ventilatorluft bei Bedarf zu drosseln.

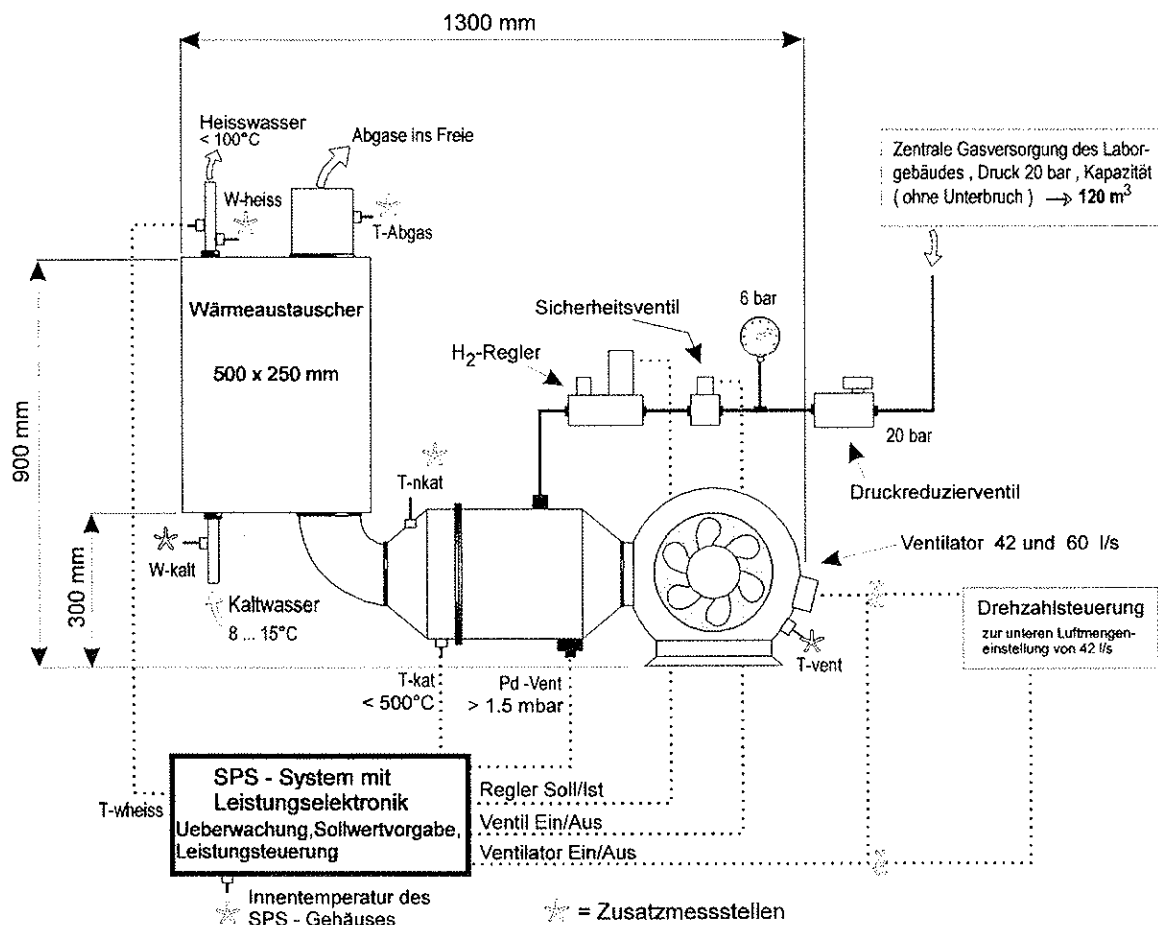


Bild 5 : Versuchsaufbau der katalytischen 25 kW-Heizanlage

Die zum Test vorgesehenen Leistungsstufen 9, 16 und 25 kW („kleine, mittlere, hohe Leistung“) können in diesem Aufbau über einen mehrstufigen Drehschalter an der Steuerungseinheit eingestellt werden. In der folgenden Tabelle 1 sind alle einstellbaren Leistungsstufen aufgelistet, die mit der SPS anwählbar sind. Die zusätzlichen Zwischenstufen haben keinen Einfluss auf die in der Software eingebauten Sicherheitsroutinen. Die untere und obere Leistungsgrenze des katalytischen Brenners ergibt sich, wie im Bericht TM-51-96-04 Kapitel 1.3 schon erwähnt, einerseits durch die notwendige minimale Strömungsgeschwindigkeit für eine gute Durchmischung des Brenngases (untere Grenze) und andererseits durch die maximale Gebläseleistung (obere Grenze).

Tabelle 1 : SPS - Leistungsstufen Voreinstellung

Drehschalter- stellung	Wasserstoff- menge in l/s	Brennerleistung in kW bei 99% H ₂ - Umsatz
1	1.552	12.11
2	1.197	12.80
3	1.550	15.94
4	1.618	17.30
5	1.697	18.14
6	1.772	18.95
7	1.851	19.79
8	1.914	20.46
9	1.977	21.14
10	2.040	21.81
11	2.102	22.48
12	2.165	23.14
13	2.227	23.81
14	2.290	24.48
15	2.353	25.16

Um den Brenner mit genügend hohem H₂-Umsatz (>90%) in *allen* Leistungsstufen betreiben zu können, wurde die Luftzufuhr für die unteren zwei Stufen (9 und 16 kW) gedrosselt. Dabei musste beachtet werden, dass der statische Druck im Brennergehäuse die vorgegebenen 1.5 mbar und die minimale Strömungsgeschwindigkeit des Brenngases in keinem Fall unterschritten wurde. Der in dieser Anlage verwendete Ventilator durfte ebenfalls bei dieser Drosselung der geförderten Luftmenge (herabsetzen der Motorendrehzahl) keine Resonanzen (Schwingungen der geförderten Luftsäule) oder sogar Strömungsabrisse aufweisen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren, sowie der vorgegebenen oberen Grenzen für den Volumenanteil von H₂ im Luft-Wasserstoff-Gemisch (4 Vol.%) und der Katalysator-Abgastemperatur von 500°C, wurde das Brennersystem abwechselungsweise in den drei Leistungsstufen während mehrerer Stunden und Tage mit folgenden zusätzlichen Einstellungen und SPS-Ueberwachungsgrenzwerten betrieben:

- Luftmenge für die Leistungsstufe 9 und 16 kW 42 +/-1 l/s (man. Einstellung)
- Luftmenge für die Leistungsstufe 25 kW 60 +/-1 l/s (man. Einstellung)
- Obere Grenztemperatur des Katalysators 500°C *
- Untere Grenztemperatur des Katalysators im Betrieb 150°C *
- Untere Ventilatordruckgrenze (SPS) 1.5 mbar *
- SPS - Reaktionszeit (10 ms Zykluszeit) < 50 ms *
- Wasserdurchflussmenge durch den Wärmeaustauscher 0.05...0.07 l/s (man. Einstellung)
- Wassereintrittstemperatur in den Wärmeaustauscher 12...14°C
- Raumtemperatur 20...24°C

* SPS - Programm Parameter

Bei folgenden Betrachtungen der Betriebsphasen sollte die Anlage ihre Tauglichkeit unter Beweis stellen:

- Ein- und Ausschaltverhalten der Anlage.
- Stabilität der Brenntemperaturen nach dem Hochlaufen der Anlage.
- Stabiler, störungsfreier Lauf in den vorgegebenen Leistungsstufen.
- Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte in allen drei Leistungsstufen.
- Umschaltverhalten (Einschwingen) der Anlage beim Leistungsstufenwechsel.
- Wiederholgenauigkeit der Brennerwerte nach mindestens eintägigem Betriebsunterbruch.
- Stabilität der SPS (Erwärmung , Konstanz der Sollwertvorgaben).

Betriebsablauf während eines Test -Tages:

- Einschalten der Anlage und Hochfahren auf die kleinste Stufe (9 kW), bis eine stabile Brenner-Betriebstemperatur erreicht war.
- Abwechslungsweises Umschalten auf die anderen Leistungsstufen (16, 25 kW) bei einer Brenndauer auf der eingestellten Stufe von mindestens 30 Minuten, wobei die Leistungsstufen 9 und 16 kW mindestens dreimal und die Stufe 25 kW einmal pro Tag gefahren wurden.
- Die grösste Leistungsstufe (25 kW) wurde, um eine Aussage über die Gehäuseerwärmung des Brenners zu machen, für mindesten 45 Minuten gefahren.

4.2 Betrieb im 9 , 16 und 25 kW Leistungsbereich

Die für jede Leistungsstufe charakteristischen stabilen Werte wurden nach allen Einbeziehungsweise Umschaltvorgängen in maximal 10 Minuten erreicht. Schwankungen, Ueberschwingen oder sonstiges instabiles Verhalten des Brennerbetriebes konnten während der Umschaltvorgänge weder bei den Messdaten noch durch sonstige Beobachtungen ausgemacht werden.

Es zeigte sich, dass bei längerer Lagerung des Katalysators (eine Woche und länger) in normal feuchter Umgebungsluft (40..60% rel. Luftfeuchtigkeit) die Aktivierung des katalytischen Brennvorganges (H_2 - Umsatz > 80%) nur mit Konzentrationen von mehr als 3 Vol.% Wasserstoff in Luft und einer zusätzlichen Luftvorheizung auf 60°C erreicht werden konnte.

Die von der SPS vorgegebenen Grenzwerte, wie maximale Katalysatortemperatur (Abgasmessung direkt hinter der Katalysatorschaumplatte), maximale Heisswassertemperatur (Temperatur des aus dem Luft-Wasserwärmeaustauscher austretenden heissen Wassers) und minimaler statischer Ventilatorruck (Druck an der Ventilator-Ausblasöffnung), wurden im normalen Betrieb der Anlage mit den vorgesehenen Leistungsstufen nicht erreicht.

Aus früheren Messungen im Leistungsbereich von 6 bis 27 kW mit einer baugleichen Brenneranlage, ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration des Wasserstoffs in der Luft des Brenngas-Gemisches und der Katalysatorabgastemperatur sowie des katalytischen Wasserstoffumsatzes zu erkennen (Bild 6) . Eine exakte Beurteilung ist hierbei aufgrund der stark ausgeprägten Temperaturprofile des Katalysators (siehe Bild 4) nicht möglich. Es zeigt aber dennoch, dass die drei getesteten Leistungsstufen sich absolut in einem sicheren Betriebsbereich befinden und mit guten Umsätzen gefahren werden können.

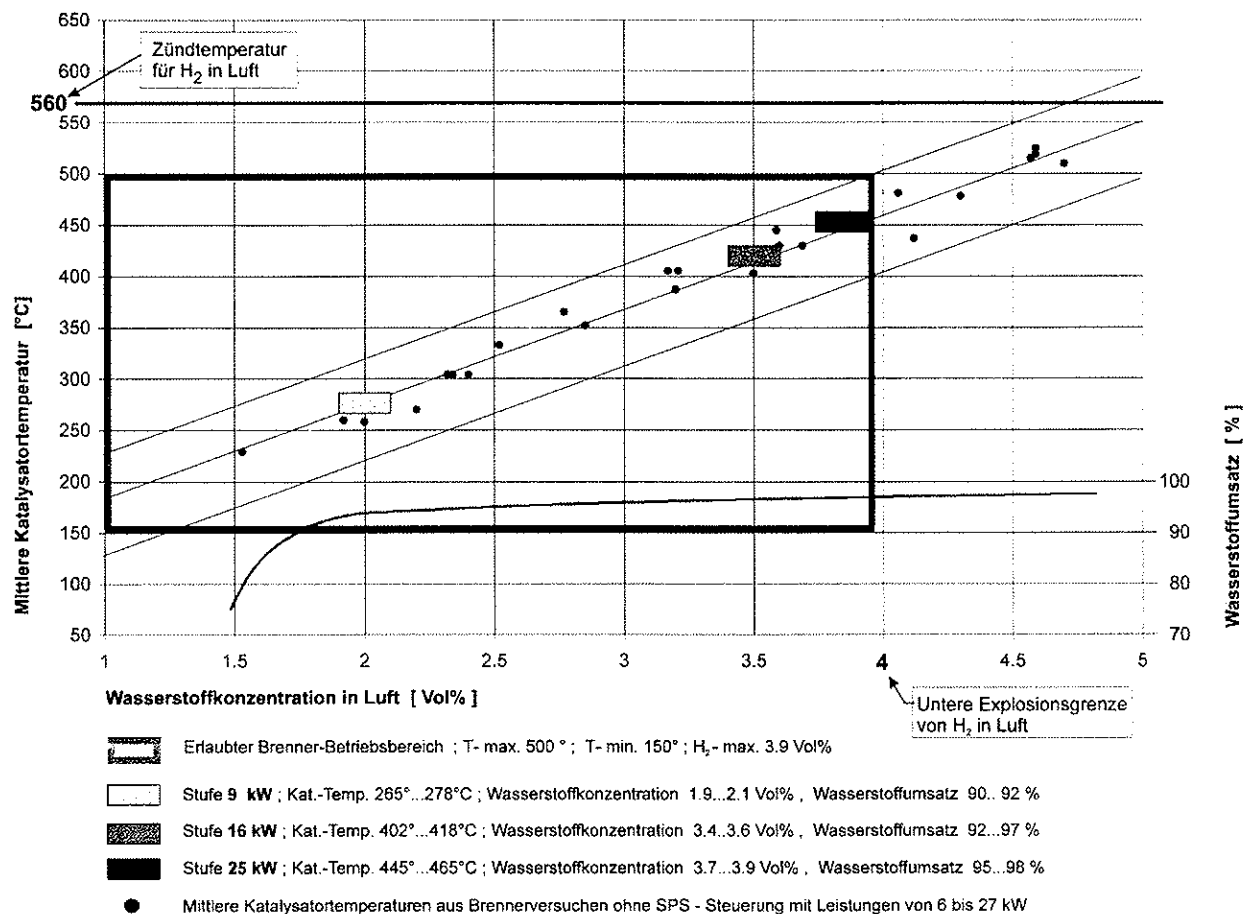


Bild 6 : Mittlere Katalysatortemperatur und Wasserstoffumsatz in Funktion der Wasserstoffkonzentration in der Luft des Brenngases

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die wichtigsten Auszüge aus den Betriebsläufen mit kleiner und mittlerer Leistung während zweier Tage. Dabei sind die mit „A“ gekennzeichneten Spalten Messungen des ersten und letztes Betriebslaufes am ersten Tag und die mit „B“ gekennzeichneten diejenigen des ersten und letzten Betriebslaufes des darauffolgenden Tages.

Tabelle 2 : Leistungsstufe „Klein“ ; 9 kW

Messtag / Messreihe		A / 1			A / 11			B / 1			B / 3		
Schaltung	Betriebszeit in Minuten	5	15	30	5	15	30	5	15	30	5	15	30
Katalysatortemperatur	(°C)	270	268	265	275	267	267	266	266	268	277	270	268
H ₂ - Volumenanteil im Abgas	(Vol.%)	0.20	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
H ₂ -Volumenstrom	(l / s)	0.853	0.853	0.853	0.852	0.852	0.852	0.853	0.853	0.852	0.853	0.852	0.852
H ₂ -Volumenanteil im Brenngasgemisch	(Vol.%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
H ₂ - Umsatz	(%)	90	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
Brennerleistung	(kW)	8.29	8.48	8.48	8.47	8.47	8.47	8.48	8.48	8.47	8.48	8.47	8.47
Ventilatordruck	(mbar)	3.54	3.52	3.42	3.42	3.44	3.44	3.42	3.44	3.40	3.40	3.42	3.40
Innentemperatur SPS-Gehäuse	(°C)	28	32	35	42	41	41	26	28	30	38	37	37
Heisswassertemperatur	(°C)	43	50	53	57	55	52	42	50	50	55	53	53
WT-Wasserdurchfluss	(l/s)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Abgastemperatur nach WT	(°C)	54	54	56	57	53	54	53	54	55	56	54	54

Tabelle 3 : Leistungsstufe „Mittel“ ; 16 kW:

Messtag / Messreihe	A / 2			A / 10			B / 2			B / 4		
Schaltung Betriebszeit in Minuten	5	15	30	5	15	30	5	15	30	5	15	30
Katalysator-temperatur (°C)	402	405	414	403	415	418	403	408	412	401	414	412
H ₂ - Volumenanteil im Abgas (Vol.%)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.12	0.12	0.16	0.12	0.12	0.16	0.16	0.12
H ₂ - Volumenstrom (l / s)	1.540	1.540	1.539	1.540	1.539	1.539	1.540	1.540	1.539	1.540	1.540	1.540
H ₂ - Volumenanteil im Brenngasgemisch (Vol.%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
H ₂ - Umsatz (%)	95	95	95	95	97	97	95	97	97	95	95	97
Brennerleistung (kW)	15.80	15.80	15.79	15.80	16.12	16.12	15.80	16.13	16.12	15.80	15.80	16.13
Ventilatordruck (mbar)	4.64	4.64	4.60	4.64	4.62	4.60	4.72	4.66	4.66	4.64	4.60	4.64
Innentemperatur SPS-Gehäuse (°C)	38	40	40	42	43	43	32	35	38	38	40	41
Heisswassertemperatur (°C)	73	72	75	70	75	72	72	73	76	71	75	75
WT-Wasserdurchfluss (l/s)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Abgastemperatur nach WT (°C)	58	62	62	60	63	64	55	60	62	57	63	62

Um die Eigenerwärmung der Anlage zu untersuchen, wurde sie bei voller Leistung mit einer Dauer von 45 Minuten gefahren. Das nachfolgende Bild 7 zeigt das Aufwärmverhalten der Anlage bei Vollast. Die Heisswassertemperaturen und die Wärmeaustauscher-Abgastemperaturen waren bei diesem Versuch mit Werten zwischen 60 und 80°C im gleichen Bereich.

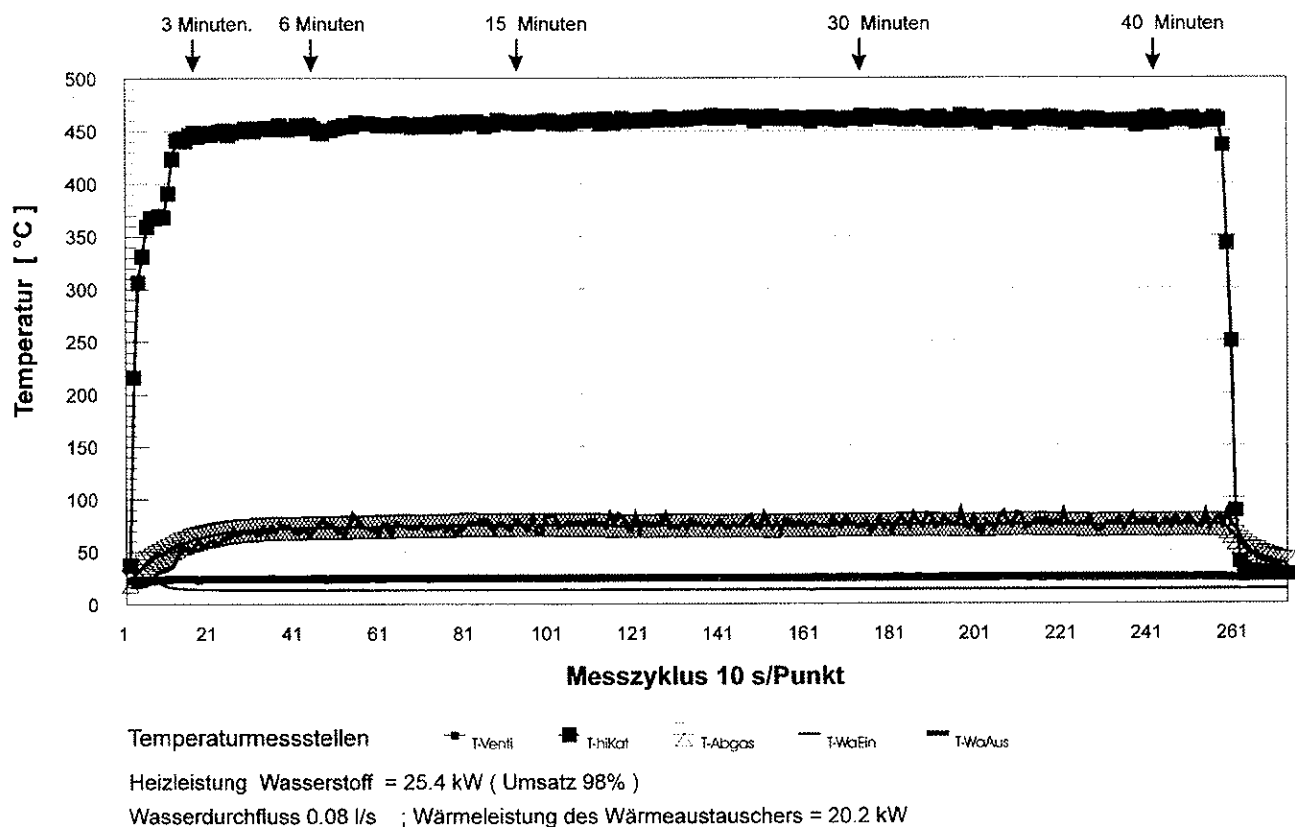


Bild 7 : Erwärmung der Brenneranlage bei Vollast während 45 Minuten

5 Ergebnisse und Vorschlag für den Bau eines Prototypen

5.1 Ergebnisse aus den Betriebstests der Versuchsanlage

Die Messungen bestätigten, dass sich die Brennerbetriebswerte der einzelnen Leistungsstufen immer auf ein stabiles sicheres Niveau einstellten, unabhängig von den verschiedenen Schaltvorgängen (Kaltstart oder Leistungsumschaltung) und Dauer der Betriebsunterbrüche. Die Abweichungen der Betriebswerte bei wiederholtem Durchfahren der Leistungsstufen, mit den für die Tests vorgegebenen Parametern, lagen zum Teil innerhalb der Messtoleranzen und können als unerheblich betrachtet werden.

Die Leistungseinstellung mit der Anpassung (Drosselung) der Luftmenge im unteren Bereich zeigte gegenüber den ersten Versuchen (siehe Bericht TM-51-96-04) eine deutliche Verbesserung im Wasserstoffumsatz von 80 auf 92%.

Eine Vorheizung der Ventilatorluft bei längeren Betriebsunterbrüchen ist selbst bei Raumtemperatur unerlässlich. Es genügt, lediglich einen Bereich der Katalysatoroberfläche kurzzeitig (ca. 20s) auf 60°C zu bringen, um den katalytischen Brennvorgang zu starten. Die Startphase sollte in jedem Fall mit einer Wasserstoffkonzentration in der Luft von über 3 Vol.% vollzogen werden, um ein schnellstmögliches Hochlaufen der Anlage (<10s) zu gewährleisten und somit die Wasserstoffkonzentration im Abgas in dieser Phase so gering wie möglich zu halten.

Eine stetige Erhöhung der Gehäusetemperaturen (Brenner, Wärmeaustauscher, Zuleitungen etc.) ist auch im Dauerbetrieb bei voller Leistung nicht feststellbar.

Die hohen Abgastemperaturwerte (60 bis 80°C) aus dem Wärmeaustauscher sind auf die nicht optimale Anpassung des Wärmeaustauschers an den Brenner zurückzuführen.

Die Erwärmung der *nicht* gekühlten speicherprogrammierbaren Steuerung liegt im garantierten Toleranzbereich des Herstellers (Betriebstemperaturbereich 0°...55°C). Abweichungen der Schaltzeiten und Sollwertvorgaben lagen innerhalb der Messtoleranz.

Zusammenfassend sind in der nachfolgenden Tabelle alle drei getesteten Leistungsstufen der Versuchsanlage mit ihren Betriebswerten und deren Toleranzbereich aufgelistet.

Tabelle 4 : Betriebswerte der 25kW Versuchsanlage

Wert	Leistungsstufe	9 kW	16 kW	25 kW
Mittlere Katalysatortemperatur	(°C)	270 +/-20	410 +/-20	460 +/-20
Wasserstoffdurchfluss	(l/s)	0.853 +/- 0.001	1.539 +/- 0.001	2.353 +/- 0.001
Max. Wasserstoffverbrauch pro Stunde	(m3)	3.075	5.544	8.475
Luftmenge am Eingang	(l/s)	42 +/- 1	42 +/-1	60 +/-1
Max. H ₂ -Konzentration am Eingang	(Vol.%)	2.04	3.62	3.84
Max. H ₂ -Konzentration am Ausgang	(Vol.%)	0.20	0.16	0.12
Min. H ₂ - Umsatz	(%)	90	95	97
Min. Brennerleistung	(kW)	8.29	15.80	24.60
Max. Abgastemperatur aus WT	(°C)	57	64	80
Min. Leistung des Wärmeaustauschers	(kW)	7.55	14.60	22.15

5.2 Schlussfolgerungen

Für den Bau eines Prototypen ist, trotz des festgestellten stabilen Betriebsverhaltens, eine Verbesserung des Wasserstoffverteilsystems vorzunehmen. Diese Massnahme führt zu höherer Katalysatorlebensdauer, einem höheren Wasserstoffumsatz (höhere Brennerleistung) und zur weiteren Erhöhung der bestehenden Anlagensicherheit.

Durch die oben erwähnten Massnahmen genügen die drei Ueberwachungsmessstellen der SPS (Katalysatortemperatur, Heisswassertemperatur und Ventilatordruck) zum sicheren Betrieb der Anlage. Die drei Sensoren werden von der SPS dauernd auf ihre Funktion hin überprüft (z.B. Thermoelementbruch-Ueberwachung).

Um die Heizung jederzeit in Betrieb nehmen zu können, ist eine Katalysatorvorheizung unbedingt erforderlich.

Für den Einsatz des Heizungssystems als Busheizung müssen alle elektronischen Komponenten wie SPS, H_2 -Regler, Magnetventil, Drucksensor, Ventilator Drehzahlsteuerung etc., einen erweiterten Betriebstemperaturbereich (-10°C ... 60°C) und Feuchteunempfindlichkeit aufweisen, um vor allem einen sicheren Betrieb der Anlage bei tiefen Temperaturen ($<0^{\circ}\text{C}$) und hoher Luftfeuchtigkeit gewährleisten zu können.

5.3 Vorschlag für den Bau eines Prototypen

Die nachfolgende Skizze zeigt eine mögliche Konstruktion einer kompakten katalytischen 25 kW Heizung mit integriertem Luft-Wasserwärmeaustauscher. Die Konstruktion des Brennergehäuses des Versuchsaufbaues wird hierbei weitgehend übernommen.

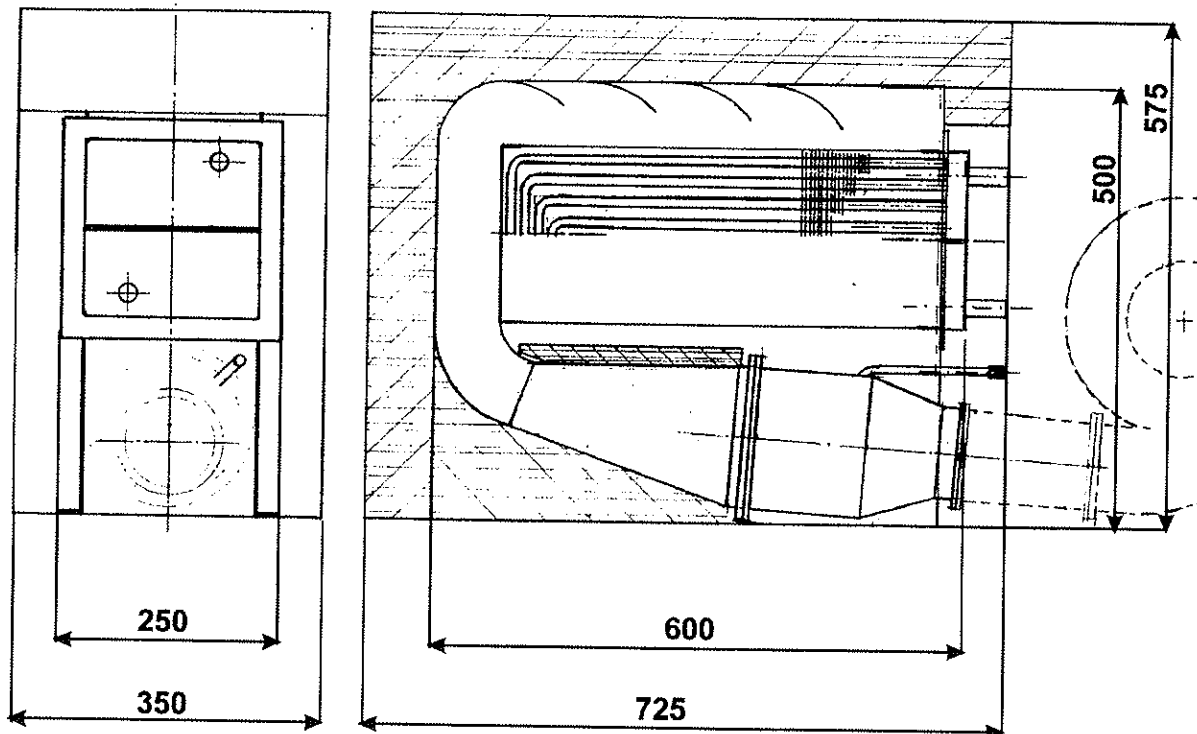


Bild 8 : Katalytische Luft-Wasserstoffbrenner-Heizung, Leistung 25 kW

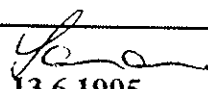
Die Ankopplung des Ventilators an das Brennergehäuse ist je nach Anforderung des Heizungssystems entweder direkt (wie gezeichnet) oder über einen Schlauch möglich. Untersuchungen bezüglich des Strömungsverhaltens der Ventilatorzuluft haben gezeigt, dass diese unterschiedlichen Ankopplungsarten keinen Einfluss auf die Brennerdaten haben.

Die heissen Abgase aus dem Brennergehäuse strömen über ein isoliertes Umlenkblech von oben quer durch den oberhalb des Brenners angeordneten Luft-Wasserwärmeaustauscher. Die Queranströmung und die zusätzlichen Lamellen im Wärmeaustauscher ergeben eine optimale Wärmeübertragung und verhindern ausserdem heisse Stellen (Dampfbildung) im Wärmeaustauscher-Zirkulationssystem. Die über dem Wärmeaustauscher abgekühlten Abgase strömen über das Mischergehäuse des Brenners, wo sie dann mit Temperaturen unter 50°C ins Freie entweichen. Die in den Mischer einströmende Luft wird durch diese Massnahme vorgewärmt, was sich wiederum positiv auf das Katalysator-temperaturprofil auswirkt.

Brenner und Wärmeaustauscher sind zusätzlich in eine mindestens 75 mm Dicke Isolierung eingebettet, welche bei Brennervollast (25 kW) eine Oberflächentemperatur an ihrer Aussenseite von 40°C nicht übersteigen sollte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] P.Binkert, F.von Roth, E.Newson, Design and Development of Catalytic Hydrogen Burners with High Power Densities, 28th- Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., (Aug 8-13, 1993), Paper 403.
- [2] K.Ledjeff, Wasserstoffnutzung durch katalytische Verbrennung, Brennstoff Wärme Kraft, Bd.39, (1987), Nr.7/8, 370-374.
- [3] M.Dzubiella, Katalytisch unterstützte Verbrennung mit dem MatriX-Kat-Brenner, 10. DVV/ 1. SVV Kolloquium, (27. September 1996), ETH Zürich.
- [4] R.Fruchi, F.von Roth, Practical Application of the Catalytic Combustion of Hydrogen in the MTH-Project, Paul Scherrer Institut, General Energy Technology Newsletter (1989), pp. 3-4.
- [5] N.F.Grünenfelder, T.H.Schucan, Seasonal Storage of Hydrogen in Liquid Organic Hydrides: Description of the Second Prototype Vehicle, Int.J. of Hydrogen Energy, Vol.14, No.8, pp.579-586, (1989).
- [6] J.M. Smith, „Chemical Engineering Kinetics“ 2nd Edn., Mc Graw-Hill, NY, (1970), p 278.
- [7] S.Buser, „Experimentelle und numerische Untersuchungen zur katalytisch stabilisierten Verbrennung von mageren Wasserstoff-Luft-Gemischen in Kanalströmung“, Diss. ETH Nr. 10488, (1994), S 11-14.

 PAUL SCHERRER INSTITUT		1. Registrierung TM-51-95-10
Titel DEHYDROGENATION IN CATALYTIC REACTORS WITH AN INTERSTAGE FOIL MEMBRANE		Ersetzt
Autor Alfredo Cuéllar M.		Erstellt  13.6.1995

Summary

A key aspect of the NEFF-supported project on *Seasonal storage of electricity with chemically bound hydrogen* is the increase of hydrogen (H_2) production from the catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane (MCH) to toluene (TOL) using H_2 permeable membranes.

As described in a previous report (TM-51-94-11), the reactor system consists of two catalytic fixed bed reactors in series and a permeable palladium-silver (Pd-Ag) membrane placed in a cell between the two reactors. For this equilibrium limited reaction, the use of a Pd-Ag membrane to separate H_2 results in higher H_2 yields compared to a conventional reactor system without a membrane.

The Pd-Ag foil membranes tested had an effective diameter of 45 mm and wall thicknesses of 25 and 50 μm . After being activated by air oxidation at 400°C followed by reduction with H_2 at 350°C, the membranes were tested for their H_2 permeability. The permeation rates measured with pure H_2 were slightly higher than the values predicted with correlations found in the literature. Additional permeability tests were performed using hydrogen/nitrogen (H_2/N_2) mixtures in order to observe the effect of a non-permeate (N_2) on the membrane permeability. It was found that the permeability was lower than with pure H_2 . An adsorption model has been proposed to describe this effect. The model predicts the experimental results well over a wide range of H_2/N_2 ratios.

The H_2 yields (40 - 60 W) obtained by performing the MTH-reaction at commercially relevant space velocities using the membrane were not only significantly higher than those measured without the membrane (e.g. 77% vs. 68%), but were also, under certain conditions, higher than the equilibrium yields (e.g. 77% vs. 72%). The increase in the H_2 yield over the equilibrium value diminished with increasing feed flow rate and increasing temperature due probably to poor heat transfer in the reactors and inhibition of membrane permeability by adsorbed unsaturated hydrocarbons like TOL.

A reactor model coupled with the permeation cell has been successfully used to describe the experimental results. However, the model needs to be improved in order to predict the behavior of the reactor system over a wide range of conditions. The model is an important tool for the design of future experimental work as well as for the design and scale-up of the reactors and the permeation cell.

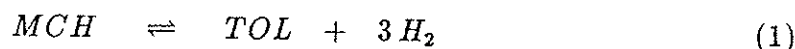
Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.									Expl.
50	Prof. Dr. A. Wokaun			extern:		Bibliothek								3
50	Dr. P. Kesselring ¹⁾			Dr. J.K. Ali ¹⁾	ETHZ	Reserve								5
01	M. Jermann ¹⁾			Dir. P.Weyermann ¹⁾	BKW	Total								12
51	Dr. T. Schucan					Seiten								17
	Dr. E. Newson													
	Dr. S. Stucki ¹⁾													
	Dr. J. Highfield ¹⁾													
	Dr. O. Haas ¹⁾													
	Dr R. Struis ¹⁾													
				¹⁾ Abstract only										
						1	2	3	4	5	8	9	A	

Contents

1	Introduction	2
2	Theoretical background	2
2.1	Hydrogen permeability	2
2.2	Reactor model	4
3	Experimental work	6
3.1	Membrane activation procedure	6
3.2	Permeation experiments with pure H_2	6
3.3	Permeation experiments with H_2/N_2 mixtures	7
3.4	Dehydrogenation experiments	7
4	Results	8
4.1	Permeation with pure H_2	8
4.2	Permeation with H_2/N_2 mixtures	9
4.3	Dehydrogenation experiments	10
4.4	Modelling the reactor system	12
4.5	Stability of the membrane	16
5	Conclusions	16
6	Future work	16

1 Introduction

The catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane (MCH) to toluene (TOL) and hydrogen (H_2) (MTH-reaction) is the basis of a seasonal energy storage project supported by NEFF, duration 4/92 - 9/95. The dehydrogenation of MCH is a strongly endothermic ($\Delta H_r^{298K} = 204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), reversible reaction:



The H_2 yield may be increased by selectively removing H_2 from the reaction mixture, whereby the reaction equilibrium is shifted to the product side. This may be achieved using commercially available palladium-silver (Pd-Ag) membranes in the form of tubes or foils.

Ali et al. [1] have successfully studied the reduction of equilibrium limitations in the MTH-reaction by removal of H_2 at commercially relevant conditions using an *in situ* tubular membrane placed in a fixed bed reactor. However, the experimental setup used in this work, consisting of an *ex situ* foil membrane located between two catalytic fixed bed reactors, allows for more flexibility in the performance of the dehydrogenation experiments and it makes the testing of Pd-Ag membranes with reduced wall thickness (25 and 50 μm) possible.

2 Theoretical background

Model equations for the MTH reactor system consisting of two fixed bed catalytic reactors and the permeation cell are presented in the following sections. Such a model is required for designing future experimental work and for predicting the system behavior at different conditions than those used in this work.

2.1 Hydrogen permeability

The permeation rate of H_2 through Pd-Ag membranes obeys Sieverts' square-root relationship between H_2 solubility and pressure [2]:

$$Q_{H_2} = \frac{P_m}{t_m} \left(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2} \right) \quad (2)$$

where P_1	(kPa)	=	H_2 partial pressure at the upstream side
P_2	(kPa)	=	H_2 partial pressure at the downstream side
P_m	(ml STP/min·kPa ^{0.5} ·cm)	=	permeation constant
Q_{H_2}	(ml STP/min·cm ²)	=	H_2 permeation rate
t_m	(cm)	=	membrane wall thickness.

The permeation constant P_m may be described by an Arrhenius relation:

$$P_m = P_m^o \exp \left[-\frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right] \quad (3)$$

where E_p (J/mol) = permeation activation energy
 P_m^o (ml STP./min·kPa^{0.5}·cm) = preexponential factor
 T (K) = mean radial temperature
 T_{avg} (K) = average temperature.

In the presence of N₂ in the feed to the upstream side of the cell, P_1 is not constant, but varies in the direction of the flow along the membrane. The permeation rate of H₂ may be obtained from the following equations:

$$\frac{d\dot{V}_{H_2}}{dz} = -\frac{P_m}{t_m} D'_{m,z} (1 - \theta_{N_2}) \left(\sqrt{y_{H_2} P} - \sqrt{P_2} \right) \quad (4)$$

$$D'_{m,z} = 100 \sqrt{d_m^2 - (d_m - 2z)^2}, \quad y_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\Sigma \dot{V}_i} \quad (5)$$

$$\theta_{N_2} = K y_{N_2}^n \quad (6)$$

$$\dot{V}_{H_2,p} = \dot{V}_{H_2}^0 - \dot{V}_{H_2} \quad (7)$$

where $D'_{m,z}$ (cm) = change in membrane diameter in the direction of flow at the upstream side
 K (-) = N₂ adsorption constant
 n (-) = N₂ adsorption power exponent
 P (kPa) = total pressure at the upstream side
 θ_{N_2} (-) = fractional surface coverage due to N₂
 $\dot{V}_{H_2}$ (ml STP/min) = volumetric flow rate of H₂ at cell upstream side
 $\dot{V}_{H_2}^0$ (ml STP/min) = volumetric flow rate of H₂ fed to cell upstream side
 $\dot{V}_{H_2,p}$ (ml STP/min) = volumetric flow rate of permeated H₂
 y_{N_2} (-) = N₂ mol fraction at the upstream side
 z (cm) = axial coordinate.

Eq. (4) represents the decrease in H₂ flow rate at the cell upstream side due to permeation along the circular membrane. Eq. (4) may be integrated under the initial condition $\dot{V}_{H_2} = \dot{V}_{H_2}^0$ at $z = 0$, and substituted into Eq. (7) to obtain $\dot{V}_{H_2,p}$. Finally, the overall permeation rate Q_{H_2} may be calculated from $\dot{V}_{H_2,p}$ as follows:

$$Q_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,p}}{A_m} \quad (8)$$

where A_m (cm^2) = surface area of membrane.

The presence of substances other than H_2 in the feed results in lower values of Q_{H_2} due to the decrease in the partial pressure of H_2 along the membrane.

2.2 Reactor model

The steady-state energy and material balances for a differential element of the reactor having a thermocouple guide tube at the center axis are given by:

$$G C_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_r) \rho_b r' - 4 U_r \left(\frac{d_t}{d_t^2 - d_{c,o}^2} \right) (T - T_w) - \dots$$

$$4 U_c \left(\frac{d_{c,o}}{d_t^2 - d_{c,o}^2} \right) (T - T_c) \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dz} = \frac{M_{cat}}{L_r} \frac{r'}{N_{mch}^0} \quad (10)$$

where	C_p	(J/kg·K)	=	specific heat of the fluid
	$d_{c,o}$	(m)	=	outer diameter of the guide tube
	d_t	(m)	=	inner diameter of the tube
	G	(kg/m ² ·s)	=	fluid mass velocity per unit area of empty annulus cross-section
	L_r	(m)	=	length of reactor
	M_{cat}	(kg)	=	mass of catalyst
	N_{mch}^0	(mol/s)	=	total molar feed
	r'	(mol/s·kg)	=	rate of reaction
	ρ_b	(kg/m ³)	=	catalyst density in the annular reactor
	T	(°C)	=	mean radial bed temperature
	T_c	(°C)	=	temperature at outer wall of the guide tube
	T_w	(°C)	=	constant reactor wall temperature
	U_c	(W/m ² ·K)	=	overall heat transfer coefficient (based on $T - T_c$)
	U_r	(W/m ² ·K)	=	overall heat transfer coefficient (based on $T - T_w$)
	x	(mols MCH reacted / MCH molar feed)	=	methylcyclohexane conversion
	z	(m)	=	axial coordinate.

In this model we assume that no temperature and concentration differences exist between the catalyst particles and the fluid phase, and within the catalyst particles (pseudo-homogeneity). Furthermore, concentration and temperature gradients in the radial direction are neglected (one-dimensional model). Finally, the flow in the reactor is assumed to be of plug flow type with negligible axial dispersion of heat and mass. The reaction rate r (kmol/s·kg) is given by Manser [3]:

$$r = k_1 P_{mch} \left(1 - \frac{P_{tol} P_{hyd}^3}{K_{eq} P_{mch}} \right) \quad (11)$$

$$k_1 = A_1 \exp \left[-\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_{abs}} - \frac{1}{\hat{T}} \right) \right] \quad (12)$$

$$K_{eq} = A_{eq} \exp \left[-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_{abs}} - \frac{1}{650} \right) \right] \quad (13)$$

where	A_{eq}	(kPa ³)	=	preexponential factor (4.61·10 ⁹ kPa ³)
	A_1	(kmol/kg·s·kPa)	=	preexponential factor (2.335·10 ⁻⁶ kmol/kg·s·kPa)
	ΔH_r	(J/mol)	=	enthalpy of reaction (2.16·10 ⁵ J/mol)
	E_1	(J/mol)	=	apparent activation energy (2.0·10 ⁵ J/mol)
	K_{eq}	(kPa ³)	=	reaction equilibrium constant
	k_1	(kmol/kg·s·kPa)	=	reaction rate constant
	P_{hyd}	(kPa)	=	partial pressure of H ₂
	P_{mch}	(kPa)	=	partial pressure of MCH
	P_{tol}	(kPa)	=	partial pressure of TOL
	r	(kmol/s·kg)	=	rate of reaction
	R	(J/mol·K)	=	universal gas constant
	T_{abs}	(K)	=	absolute temperature
	$\hat{T}$	(K)	=	reference average temperature (611.71 K).

The initial conditions are given by:

$$T(z=0) = T_0, \quad x(z=0) = 0 \quad (14)$$

where T_0 (°C) = inlet temperature of the fluid.

The temperature at the outer guide tube wall in Eq. (9), T_c (°C), may be obtained by performing a heat balance around a differential element of the guide tube, taking into consideration the thermocouple bundle inside the tube :

$$\frac{d^2 T_c}{dz^2} = \phi_2 (T_c - T) + \phi_3 (T_c - T_{tc}) \quad (15)$$

$$\phi_2 = 4 \frac{U_c}{k_c} \frac{d_{c,o}}{d_{c,o}^2 - d_{c,i}^2}, \quad \phi_3 = 4 \frac{h_{tc}}{k_c} \frac{d_{tc}}{d_{c,o}^2 - d_{c,i}^2} \quad (16)$$

$$h_{tc} d_{tc} = \frac{2}{\frac{\ln(d_{c,i}/d_{tc})}{k_{air}} + \frac{\ln(d_{c,o}/d_{c,i})}{k_c}} \quad (17)$$

with boundary conditions $T_c(z = 0) = T_0$, $dT_c/dz = 0$ at $z = L_r$. The temperature of the thermocouple, $T_{tc}(^{\circ}\text{C})$, which corresponds to the actual temperature measured in the reactors, may also be calculated from a heat balance as follows:

$$\frac{d^2 T_{tc}}{dz^2} = \phi_1 (T_{tc} - T_c) \quad (18)$$

$$\phi_1 = 4 \frac{h_{tc}}{d_{tc} k_{tc}} \quad (19)$$

where	$d_{c,i}$	(m)	=	inner diameter of the guide tube
	d_{tc}	(m)	=	thermocouple bundle diameter
	k_{air}	(W/m·K)	=	thermal conductivity of air inside guide tube
	k_c	(W/m·K)	=	thermal conductivity of guide tube
	k_{tc}	(W/m·K)	=	thermal conductivity of thermocouple
	h_{tc}	(W/m ² ·K)	=	overall heat transfer coefficient (based on $T_{tc} - T_c$).

The boundary conditions are: $T_{tc}(z = 0) = T_0$, $dT_{tc}/dz = 0$ at $z = L_r$. The solutions of the differential equations (15) and (18) subject to the boundary conditions above are given by Cichelli [4].

3 Experimental work

The catalytic fixed bed reactor system with *ex situ* permeation membrane used for the dehydrogenation of MCH has been described in detail in a previous report (TM-51-94-11).

3.1 Membrane activation procedure

A membrane activation procedure was essential to obtain a clean surface prior to performing H_2 permeation experiments with the membranes [1], [5], [6]. Both membrane sides were initially washed with acetone to remove impurities deposited on the surface prior to placing the membrane in the cell. The two membrane sides were then oxidized with a mixture of N_2 and O_2 (21% by volume) at 400°C and atmospheric pressure for 30 min. After oxidation, the membrane was reduced with H_2 for approximately 4 h at 350°C , 550 kPa at the upstream side and 200 kPa at the downstream side, until the measured H_2 permeation rate remained constant.

3.2 Permeation experiments with pure H_2

The permeation experiments were performed by introducing pure H_2 to the upstream side of the membrane and measuring the volumetric flow rate of the permeated H_2 at constant temperature and pressure difference $\delta\hat{P}$. Table 1 summarizes the scope of the H_2 permeation experiments performed with the $25 \cdot 10^{-4}\text{cm}$ and $55 \cdot 10^{-4}\text{cm}$ Pd-Ag foil membranes.

Table 1: Scope of permeation experiments with pure H₂

Nominal membrane wall thickness (cm)	Effective membrane wall thickness (cm)	Temp. range (°C)	Upstream Pressure, P ₁ (kPa)	Downstream Pressure, P ₂ (kPa)	$\delta \hat{P} = \sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$ (kPa ^{0.5})
^a 25·10 ⁻⁴	25·10 ⁻⁴	300 - 380	550 - 1150	200/300	9.31 - 19.77
^a 50·10 ⁻⁴	55·10 ⁻⁴	250 - 380	550 - 1150	200/300	9.31 - 16.59

^a Pd-Ag (23wt.%) circular foil, Diameter $d_m=4.5$ cm, Surface Area $A_m=15.9$ cm²

3.3 Permeation experiments with H₂/N₂ mixtures

Permeation experiments with pure H₂ and H₂/N₂ mixtures at 350°C and an initial H₂ partial pressure difference ($\delta \hat{P} = 9.31$ kPa^{0.5}) were done using the 55·10⁻⁴ cm membrane. The purpose of the experiments was to quantitatively determine the effect of a component other than H₂ in the feed to the cell and the influence of the feed flow rate on the permeability of the membrane. At fixed initial $\delta \hat{P}$ and constant T , pure H₂ or H₂/N₂ mixtures (20, 40 and 60 vol.% N₂) were allowed to pass through the upstream side of the membrane. The permeation rate of H₂ was measured at the downstream side of the cell.

3.4 Dehydrogenation experiments

The dehydrogenation experiments were initially performed without the membrane. At constant reaction conditions, pure MCH was fed into the first reactor where part of the MCH was dehydrogenated. After exiting from the first reactor, the mixture then entered the second reactor. On-line samples of the reaction mixture were taken at different points for chromatographic analysis. Having performed the dehydrogenation reaction for several hours without the membrane, the reaction mixture from the first reactor was allowed to pass through the cell and then through the second reactor. The scope of the dehydrogenation experiments are summarized in Table 2.

Table 2: Scope of dehydrogenation experiments

Experiment series	Temp. range (°C)	Pressure range (kPa)	Downstream Pressure, P ₂ (kPa)	Overall WHSV (h ⁻¹)	MM30S catalyst in R1 (g)	MM30S catalyst in R2 (g)
DH-2	330 - 380	600 - 1000	150	1.47	10.50 ^a	10.45 ^a
DH-3	330 - 380	800, 1000	150	1.11 - 2.77	10.22 ^a	17.55 ^b

^a Effective reaction section: $L_r=11$ cm, Inert packing section: 1 cm

^b Reactor R2: $L_r=19$ cm, Inert packing section: 1 cm

4 Results

4.1 Permeation with pure H₂

The permeability of H₂ through the Pd-Ag membranes is described by Eqs. (2) and (3) listed in section 2.1. The values of the parameters P_m^o and E_p are $1.166 \cdot 10^{-2} \pm 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ ml STP} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-0.5} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $5150 \pm 416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. A few experimental Q_{H_2} values for the $25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ and $55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ membranes at 350°C are plotted as a function of $\delta \hat{P}$ in Fig. 1. Values of Q_{H_2} measured for a membrane successfully regenerated after 200 h of continuous exposure to a gaseous mixture consisting mainly of methylcyclohexane, toluene and hydrogen have been included in Fig. 1. The permeability for the $25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ membrane is higher than twice that of the $55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ membrane, in agreement with fact that permeation rates are inversely proportional to the membrane wall thickness, t_m , as given by Eq. (2).

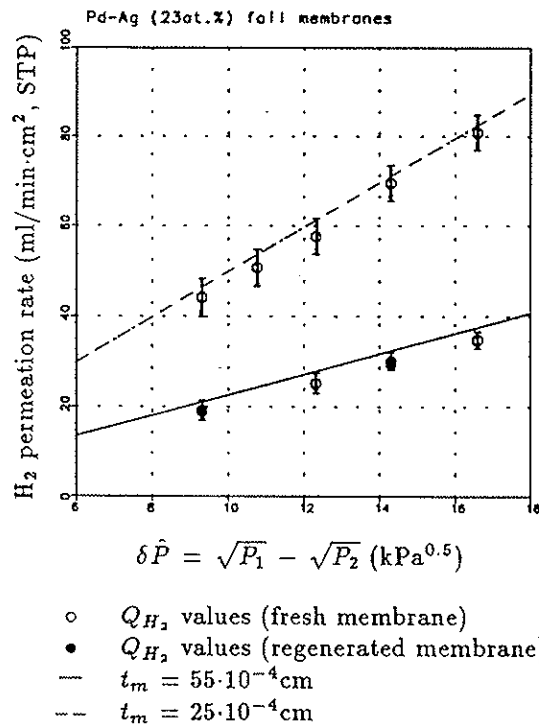
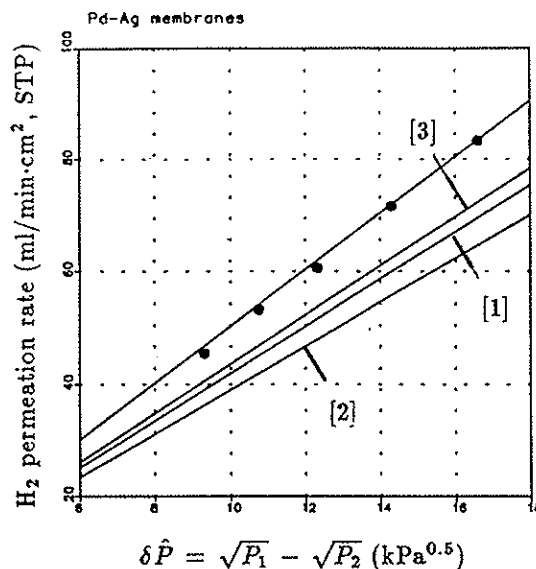


Fig. 1: Pressure dependence of H₂ permeation rate at $T = 350^\circ \text{C}$

A comparison of the Q_{H_2} values measured in this work for the $25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ Pd-Ag (23wt.%) foil membrane at 380°C with values predicted using expressions found in the literature is shown in Fig. 2. The permeation rates measured in this work are higher than the predicted permeabilities for a $25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ Pd-Ag (25wt.%) membrane according to Ackerman et al. [5], Ali et al. [7] and Rubin [8]. Oxidation of the membrane at 400°C (see section 3.1) resulted in increased H₂ permeation rates relative to preliminary values measured with membranes oxidized at 350°C (see TM-51-94-11).



- experimental Q_{H_2} (Pd-Ag 23wt.%), this work
- (1) predicted Q_{H_2} (Pd-Ag 25wt.%), Rubin [8]
- (2) predicted Q_{H_2} (Pd-Ag 25wt.%), Ackerman et al. [5]
- (3) predicted Q_{H_2} (Pd-Ag 23wt.%), Ali et al. [7]

Fig. 2: $25 \cdot 10^{-4}$ cm membrane: comparison of Q_{H_2} at $T = 380^\circ\text{C}$

4.2 Permeation with H_2/N_2 mixtures

The results of the transport experiments performed with pure H_2 and H_2/N_2 mixtures at 350°C using the $55 \cdot 10^{-4}$ cm membrane are displayed in Fig. 3. The relative H_2 permeability is plotted as a function of the flow rate of H_2 fed to the cell. The relative permeability gives the decrease in Q_{H_2} for the different mixtures relative to $Q_{H_2}^{max}$, the permeation rate for pure H_2 measured at high flow rates of H_2 , at the same temperature and initial $\delta \hat{P}$ values. The curves in Fig. 3 were calculated with Eqs. (4), (6), (7) and (8). The values of K and n used in Eq. (6) are 0.25 ± 0.01 and 2.23 ± 0.07 , respectively.

The H_2 permeability for the H_2/N_2 mixtures decreases significantly with increasing N_2 content in the feed and with decreasing H_2 feed flow rate. For the mixture with 10 vol.% N_2 , the rate of permeated H_2 at a feed flow rate of 1800 ml STP/min is 98% of $Q_{H_2}^{max}$. As the H_2 flow rate decreases to a value of 600 ml STP/min, the relative permeation rate drops to 94% of $Q_{H_2}^{max}$. At these conditions, there is enough H_2 at the upstream side of the cell to compensate for the permeated H_2 , so that the upstream partial pressure of H_2 remains practically constant. With 60 vol.% N_2 in the feed and a H_2 flow rate of 400 ml STP/min, the permeation rate value is only 65% of $Q_{H_2}^{max}$. It is clear that with a high content of N_2 and low flow rates of H_2 in the feed, the depletion of H_2 due to permeation results in a significant decrease in the upstream partial pressure of H_2 along the membrane. Consequently, the total permeation rate Q_{H_2} decreases considerably.

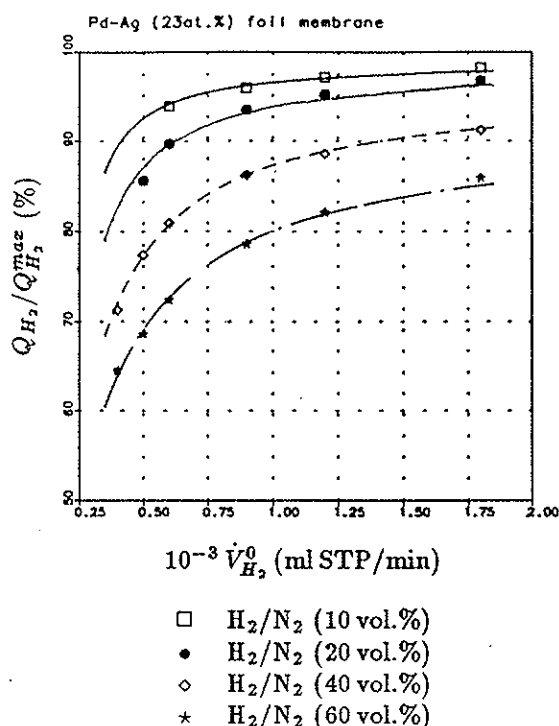


Fig. 3: H_2 permeability with H_2/N_2 mixtures, ($t_m = 55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, initial $\delta \hat{P} = 9.31 \text{ kPa}^{0.5}$, $T = 350^\circ \text{ C}$)

These results show the significance of permeation experiments with gaseous mixtures for the design of the *ex situ* permeation cell and for the choice of experimental conditions for the catalytic dehydrogenation reaction of MCH accompanied by H_2 separation from the reaction mixture.

4.3 Dehydrogenation experiments

A few results of the dehydrogenation experiments are presented in Table 3. The enhancing effect of H_2 separation from the reaction mixture on the TOL yield is significant. At 300° C and 800 kPa , the use of the Pd-Ag membrane results in an increase in the TOL yield from 24.7% without a membrane (DH-2-20) to 32.5% with membrane (DH-2-21). At constant space velocity, the enhancing effect of the membrane on the TOL yield diminishes with increasing temperature (51.5% vs. 65.0% at 330° C ; 75.0% vs. 83.6% at 350° C). This may be due to membrane permeability inhibition by larger amounts of adsorbed unsaturated hydrocarbons with increasing temperature. At 350° C and 800 kPa the overall yield obtained with the membrane is slightly higher than the equilibrium value of 81.7%.

Table 3: Toluene yields with MM30S catalyst

Temp. (°C)	Pressure (kPa)	WHSV (h ⁻¹)	Average TOL yield (%)						Equil. yield (%)
			No membrane			Membrane			
			Exp.	R1	R1+R2	Exp.	R1	R1+R2	
300	800	1.47	DH-2-21	24.4	24.7	DH-2-20	24.3	32.5	29.2
330	800	1.47	DH-2-14	47.5	51.5	DH-2-16	48.0	65.0	60.6
			DH-2-17	48.0	52.0	DH-2-19	48.0	64.0	
350	600	1.47	DH-2-12	82.0	86.0	DH-2-13	82.0	90.4	90.6
	800	1.47	DH-2-5	70.0	75.0	DH-2-9	69.9	83.6	81.7
	1000	1.47	DH-2-10	61.0	64.0	DH-2-11	59.7	76.0	72.0
350	1000	1.11	DH-3-3A	58.1	68.0	DH-3-3B	58.0	77.2	72.0
			DH-3-8	57.8	67.9	-	-	-	
		1.47	DH-3-1	51.8	64.3	DH-3-2	51.9	73.5	
		1.66	DH-3-4	49.8	63.2	DH-3-5	48.9	71.0	
		2.22	DH-3-7	43.6	59.4	DH-3-10	44.2	64.0	
		2.77	DH-3-6	39.8	57.0	DH-3-9	40.6	62.1	

DEHYDROGENATION SERIES DH-3

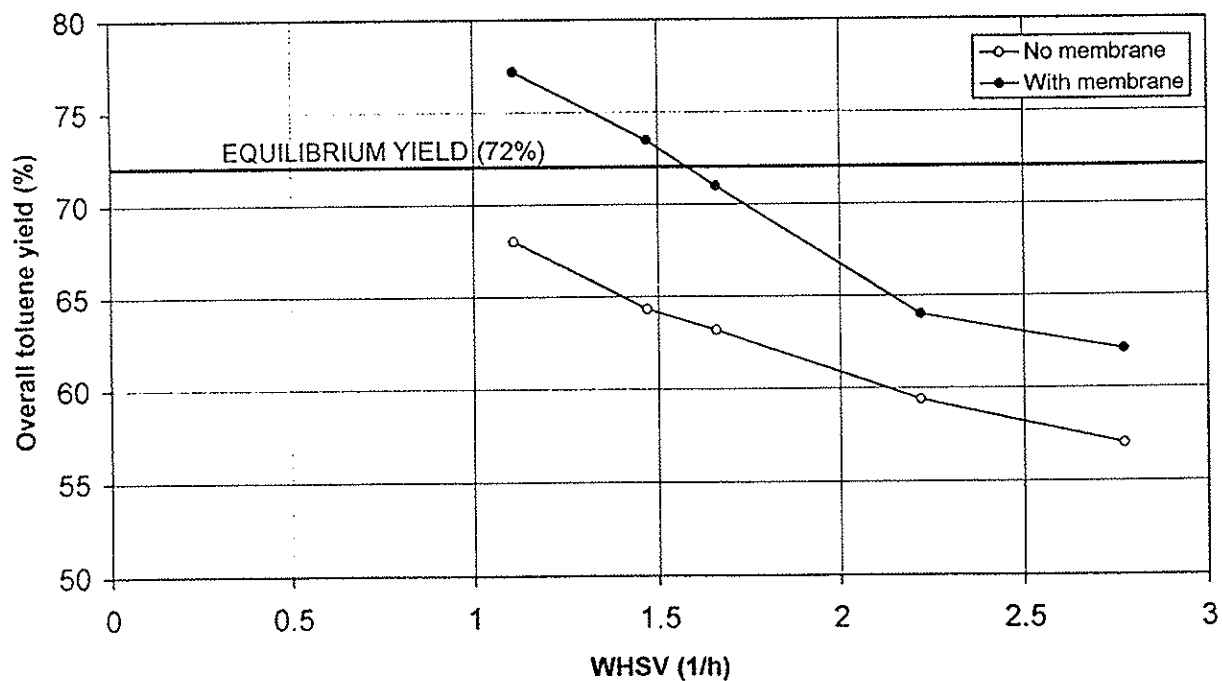


Fig. 4: TOL yield vs. WHSV: T= 350°C, P= 10bar

The effect of the space velocity on the TOL yield at constant temperature and pressure is shown in Fig. 4. As expected, the TOL yields at the lower space velocities are higher than the equilibrium values (73.5% vs. 72.0% at 1.47h^{-1} ; 77.2% vs. 72.0% at 1.11h^{-1}). With increasing feed flow rate the yields drop below the equilibrium value of 72.0%. This is probably due to poor heat transfer in the reactors. However, even at the highest space velocity value of 2.77h^{-1} , the yields obtained by using the membrane are considerably higher than the values measured without the membrane. The performance of the membrane in dehydrogenation experiments DH-2-5 through DH-2-9 is shown in Fig. 5. As mentioned at the end of section 2.1, the presence of substances other than H_2 results in lower permeabilities than with pure H_2 . In spite of this fact, the TOL yield obtained with the membrane over a period lasting approximately 70 h remains constant, as seen in Fig. 5. Thus, although the permeability is initially affected by exposure to organic substances, it does not decrease additionally with time. Exposure to the organic reaction mixture for 70 h does not result in membrane deactivation.

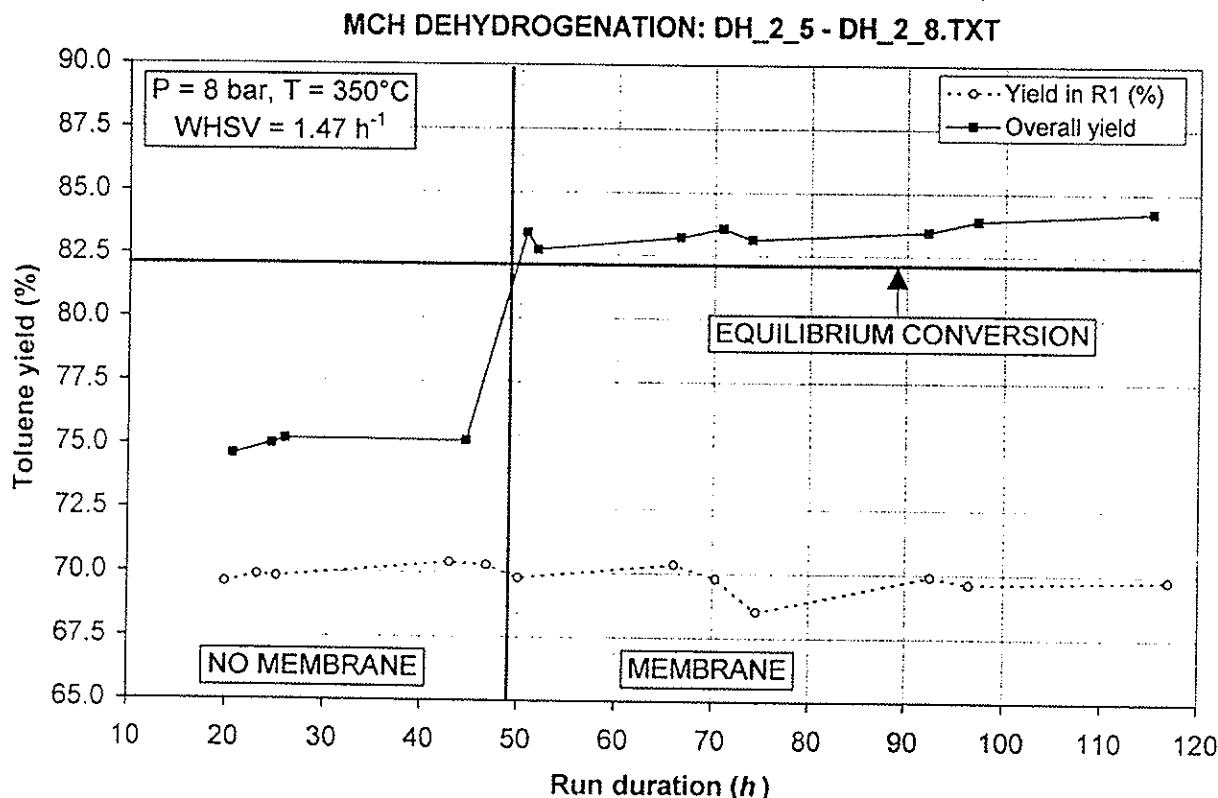


Fig. 5: Membrane performance during dehydrogenation

4.4 Modelling the reactor system

Concentration and temperature profiles in the catalytic dehydrogenation reactors have been modelled according to the equations presented in sections 2.1 and 2.2. TOL yields and temperature profiles predicted by the reactor model are compared in Table 4 and in Figs. 6, 7, 8 and 9 for experiments DH-2-5, DH-2-9, DH-3-6 and DH-3-9. These experiments have been chosen as being representative of the

two experimental series. The agreement between the experimental results and the values predicted by the reactor model is good. However, the model needs to be improved further since it overpredicts the overall TOL yields. Certain effects not considered in the model must be included: axial conductivity of mass and heat in the reactor and thermal conductivity along the reactor tube wall. Additionally, the permeation cell model will be improved to consider poisoning of the membrane by unsaturated organic substances such as TOL and benzene.

Table 4: Experimental and predicted TOL yields

Exp.	Expt'l. TOL yield (%)		Predicted TOL yield (%)		U_r (W/m ² ·K)	Q_{H_2} (ml STP/min·cm ²)
	R1	R1+R2	R1	R1+R2		
DH-2-5	70.0	75.0	71.2	83.4	74.3	-
DH-2-9	69.9	83.6	70.9	88.2	72.4	7.3
DH-3-6	39.8	57.0	38.6	63.7	78.4	-
DH-3-9	40.6	62.1	38.0	66.6	76.8	7.8

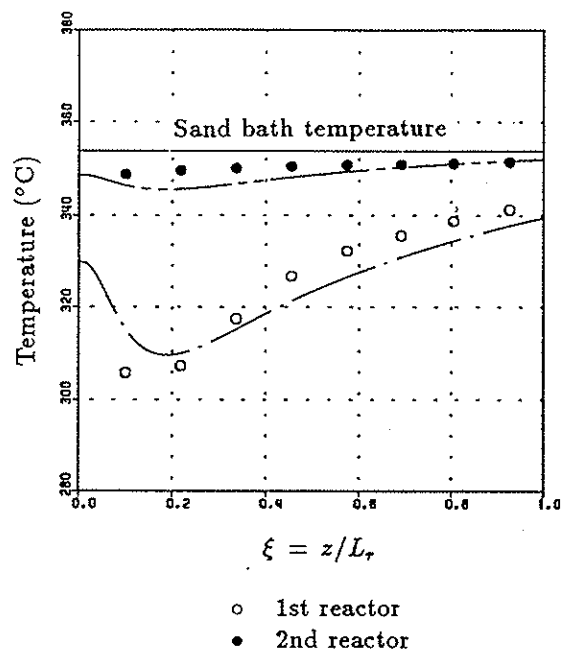


Fig. 6: Exp. DH-2-5: axial temperature profiles;
no membrane, $P=8\text{bar}$, $\text{WHSV}=1.47\text{ h}^{-1}$

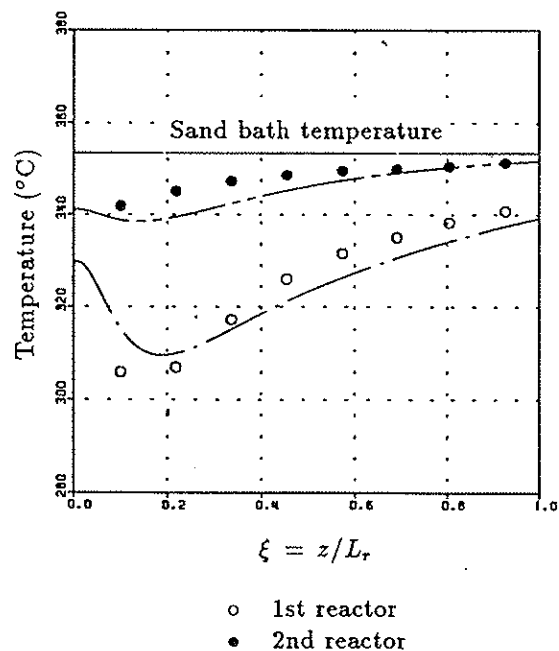


Fig. 7: Exp. DH-2-9: axial temperature profiles;
with membrane, $P=8\text{bar}$, $\text{WHSV}=1.47\text{ h}^{-1}$

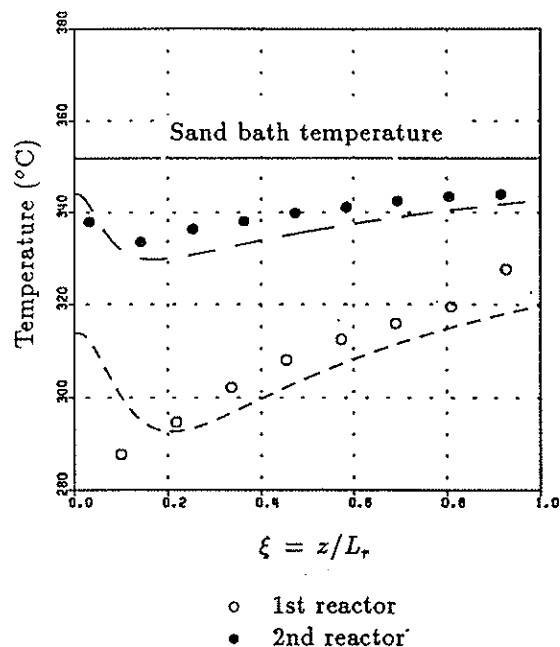


Fig. 8: Exp. DH-3-6: axial temperature profiles;
no membrane, $P = 10\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 2.77\text{ h}^{-1}$

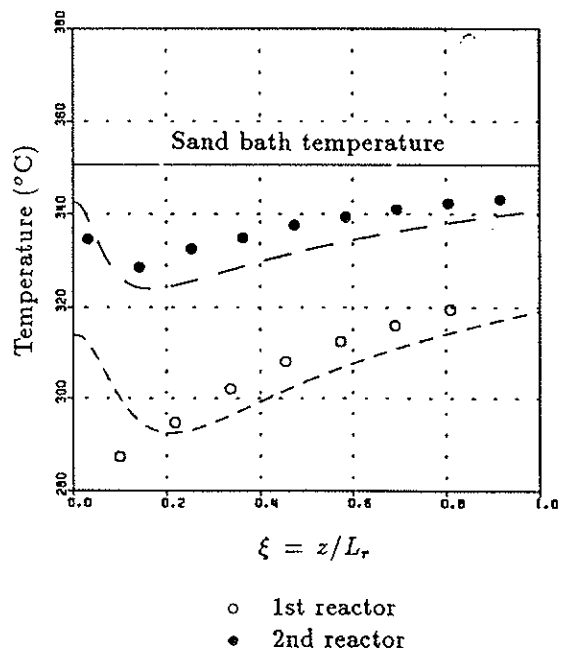


Fig. 9: Exp. DH-3-9: axial temperature profiles;
with membrane, $P = 10\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 2.77\text{ h}^{-1}$

4.5 Stability of the membrane

Blistering of the membrane surface was observed having subjected the membranes to a cycle consisting of oxidation at 400°C and atmospheric pressure, reduction at 350°C under pressure and permeation at different temperatures and pressures. Rupturing of the membrane at the irregular sites usually followed after several temperature and pressure cycles. This phenomenon has also been observed with Pd-membranes by van Swaay [9].

Stable operation of the membrane was observed during permeation and dehydrogenation experiments at constant operating conditions during 100 h.

5 Conclusions

The high oxidation temperature (400°C) used to activate the membranes resulted in increased H₂ permeation rates relative to preliminary values measured with membranes oxidized at 350°C.

The H₂ permeability measured with H₂/N₂ mixtures is lower than that obtained using pure H₂ due to depletion of H₂ along the membrane and due to surface coverage by adsorbed N₂. The adsorption model proposed describes well the effect of the nonpermeate N₂ on the permeability.

Using of a Pd-Ag foil membrane between the two catalytic reactors to perform the MTH-reaction, resulted in H₂ yields significantly higher than those measured without the membrane (e.g. 77% vs. 68%). Under certain conditions the yields were higher than the equilibrium yields (e.g. 77% vs. 72%).

A reactor model coupled with the permeation cell has been successfully used to describe the experimental results of the dehydrogenation reaction.

6 Future work

The experimental results of the permeation and dehydrogenation experiments show that larger amounts of H₂ must be produced in the first reactor in order to utilize the permeation capacity of the membrane efficiently. Longer reactors for improved heat transfer should be used to produce large amounts of H₂ at feed flow rates of commercial relevance. Alternatively, a higher operation temperature for the second reactor relative to the first, would improve the overall TOL yields.

The proposed reactor model should be improved further as it is an adequate tool for planning future experimental work and improving the design of the reactors and the permeation cell. Particular attention should be paid to the permeation cell model regarding adsorption effects of unsaturated hydrocarbons like toluene and benzene on the membrane surface.

References

- [1] Jawad K. Ali, E.J. Newson and D.W.T. Rippin. Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, 49:2129, 1994.
- [2] A. Sieverts and W. Krumphaar. Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 43:893, 1910.
- [3] R.H. Manser. *Methylcyclohexane Dehydrogenation Kinetics, Reactor Design and Simulation for a Hydrogen Powered Vehicle*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1992. Diss. ETH No. 9996.
- [4] M.T. Cichelli. Design of Temperature-Measuring Elements. *Ind. Eng. Chem.*, 40:1032, 1948.
- [5] F.J. Ackerman and G.J. Koskinas. Permeation of H_2 and D_2 through Pd-Ag alloys. *J. Chem. Eng. Data*, 17:51, 1972.
- [6] R.C. Hurlbert and J.O. Konecny. Diffusion of Hydrogen through Palladium. *J. Chem. Phys.*, 34:655, 1961.
- [7] Jawad K. Ali, E.J. Newson and D.W.T. Rippin. Deactivation and regeneration of Pd-Ag membranes for dehydrogenation reactions. *J. Memb. Sci.*, 89:171, 1994.
- [8] L. Rubin. Permeation of deuterium and hydrogen through Pd and 75 Pd-25 Ag at elevated temperatures and pressures. *Engelhard Ind. Tech. Bull.*, 7:55, 1966.
- [9] M. van Swaay and C.E. Birchenall. Permeability and Diffusion of Hydrogen Through Palladium. *Trans. Met. Soc. AIME*, 218:285, 1960.



Titel

**A Tube Membrane Module
for the Permeation of Hydrogen (1 kW)**

Ersetzt

Autoren

G.W.H. Scherer, P. Binkert, E.J. Newson

Erstellt

26. November 1996

Abstract:

As part of the NEFF-supported project "Seasonal Storage of Electricity with chemically bound Hydrogen", 3/92-12/96, this report considers the improvement in the scale-up of hydrogen purification membranes using Pd-Ag₁₀ tubes.

With a new membrane module consisting of 34 Pd-Ag tubes it was possible to exceed the mark of 1kW in hydrogen permeation experiments. Each membrane has a length of 245mm, a diameter of 1.6mm and a wall thickness of 65µm. The module itself is smaller than 300mm and has a diameter of 70mm. It can be operated up to 10 bar pressure in the temperature range 300-430°C. Further work needs to be done on the separation of hydrogen from gas mixtures and the stability and regenerability of the tube membrane construction.

The above work on tube membranes has superseded the previous work in the NEFF project on ex situ 50µm foil membranes coupled to dehydrogenation reactors, TM-51-95-10 [1]. The delicate foil construction was unsuitable mechanically for potential applications even though its technical performance of hydrogen separation from gas mixtures, stability and regenerative properties were sufficient. The ratio of foil membrane costs to catalyst costs was about 4/1 compared to the ratio for the robust tube construction of about 50/1. A new development (1996) from Johnson Matthey is the composite membrane using only 7µm of Pd-Ag, which reduces the cost ratio to about 2/1.

Future work will concentrate on the "tube" and "composite" alternatives.

Verteiler	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.		Expl.
	50 01 01 51	Prof. A. Wokaun Dr. P. Kesselring" M. Jermann" Dr. T. Schucan Dr. E. Newson Dr. S. Stucki" Dr. O. Haas" Dr. G.G. Scherer" Dr. R. Struis"			extern: Dir. P. Weyermann" BKW Prof. B. Höhle" KFA Jülich		Bibliothek	3
							Reserve	5
							Total	11
							Seiten	
							Beilagen	
							Informationsliste	
							D 1 2 3 4 5 8 9 A	
							Visum Abt./Laborleitung:	
					" Abstract only			

1 Introduction

In hydrogen energy applications where purity is important e.g. fuel cells, hydrogen separation is a critical technology. The growing significance of membranes is based on their property of separating mixtures with an energy-efficient process. Up and downsizing of membranes is convenient and the costs are mainly linear to the plant size. For practical use, the membrane has to be installed in a suitable module. Such a membrane module is shown in Figure 1. The prevention of leakage in the membrane and its module is a major problem of membrane development. Additional problems such as durability, regenerability and costs in relation to other system components must also be solved.

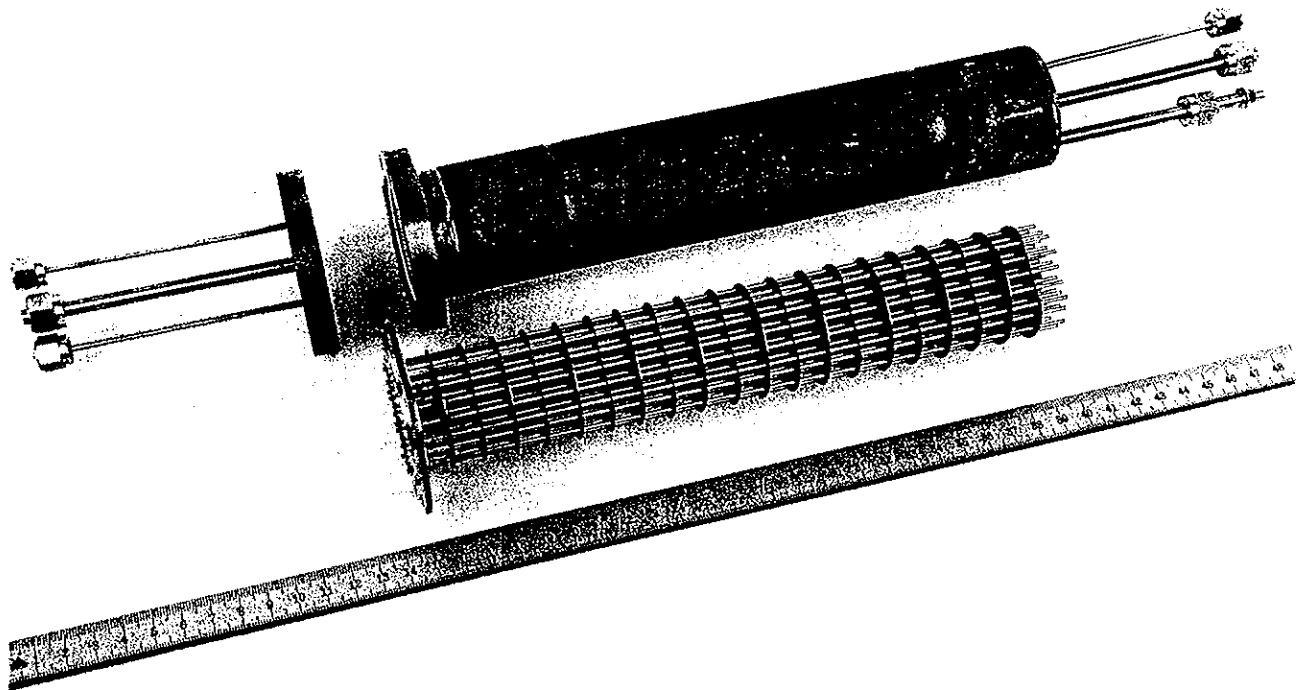


Figure 1: The new 1kW Membrane Module

The most efficient way to separate high purity hydrogen from other gases are palladium based membranes, e.g. *Pd-Ag*, *Pd-Cu*. These metallic membranes have no pores and are

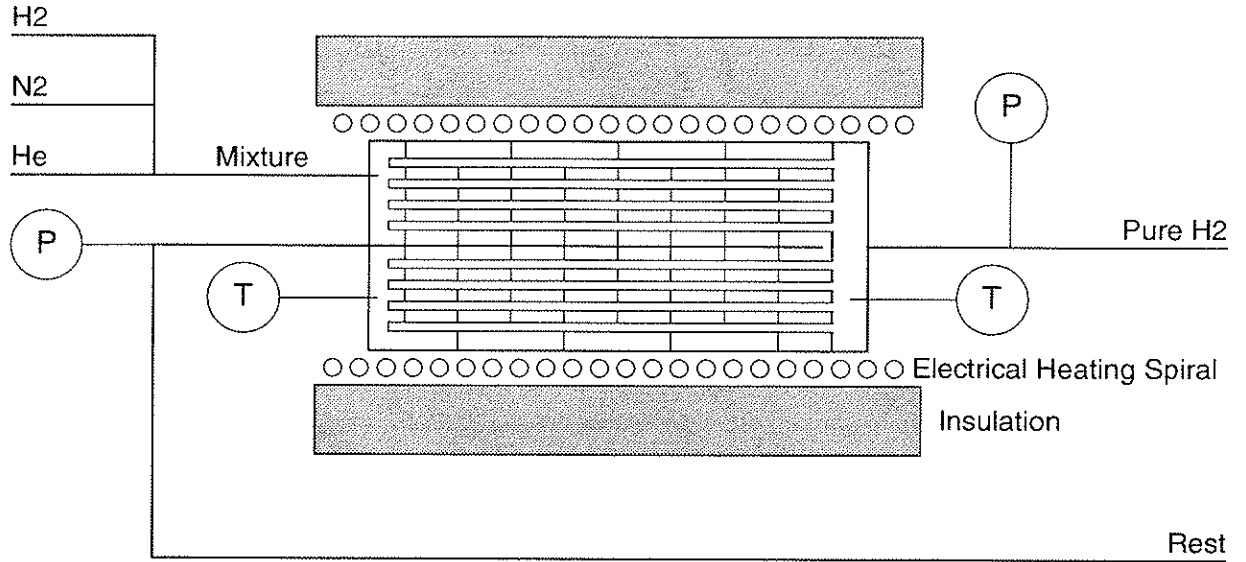


Figure 2: Multitube Membrane Module with electrical Heating

impermeable for gases except hydrogen. Hydrogen (H_2) is dissociated catalytically into two H^+ -ions at the upstream side of the membrane and recombines as gaseous H_2 at the downstream side. The H^+ -ions pass easily through the metal-hydrogen matrix of the membrane by diffusion. A part of the hydrogen atoms is incorporated in the metal lattice during the diffusion process, causing a change in the lattice structure and creating stresses in the membrane.

2 Experimental Setup

Figure 2 shows the experimental setup with an installed multi-tube membrane module. The module is heated up by the electrical heating spiral, which is thermally insulated. Temperature and pressure data are taken at both the high and low pressure sides of the membrane module. The several inputs allow different gas mixtures for testing the membrane module. The module itself consists of *Pd-Ag* tubes installed similarly to a crossflow heat exchanger. On the shellside, crossflow of the gas mixture is induced by baffles. This prevents short circuiting and nonoptimal separation of the entering rich hydrogen mixture. The separation efficiency is maximised. After shellside passage, the remaining hydrogen mixture leaves the module through the tube at its central axis. Tube side, the separated hydrogen exits the membrane module. Gas flow-meters measure the

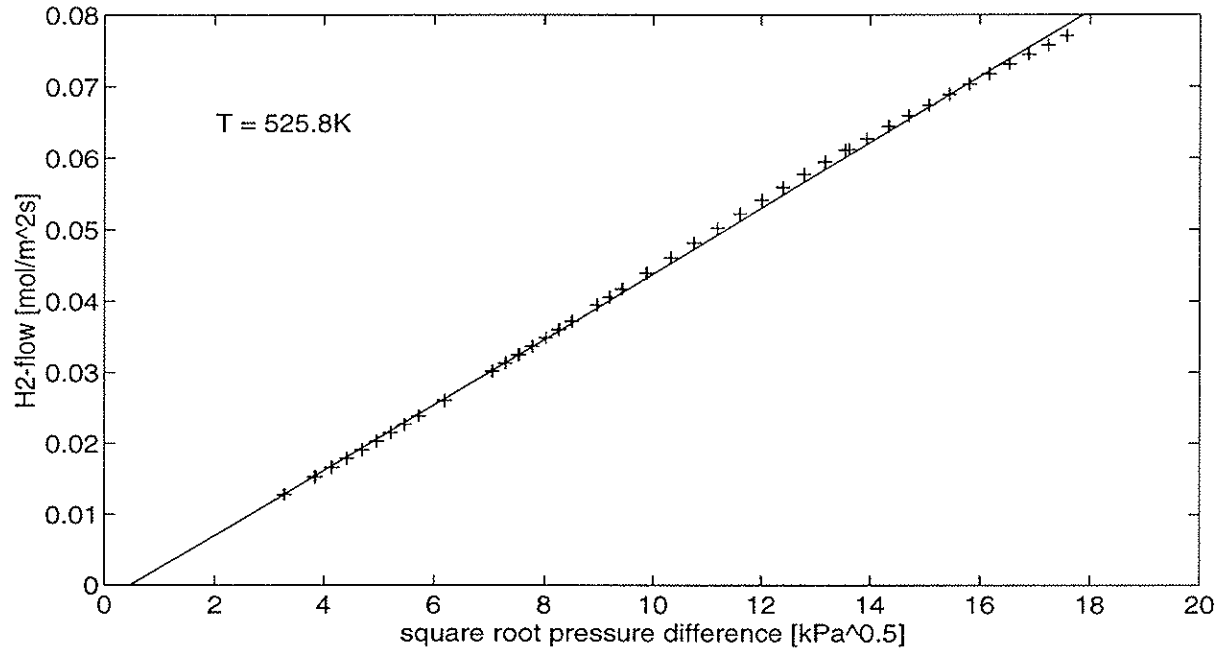


Figure 3: Pressure Dependence of Hydrogen Permeation, 10 $Pd-Ag_{23\%}$ Tubes

two output streams from the module.

3 Old Multi-Tube Membrane Module

The old membrane module consists of 10 $Pd-Ag_{23\%}$ tubes with a length of $240mm$. The diameter of these tubes is $3mm$ and the wall thickness $100\mu m$. Therefore the total separation area is $0.0226m^2$. Material costs alone for this module are about \$140 with palladium costs of \$4/g [2]. Figure 3 shows the permeation measurements for pure hydrogen at different pressures on both sides of the membrane. These data are taken at the temperature of $526K$. The permeation rate of hydrogen is approximately linearly proportional to the square root pressure difference $\sqrt{p_{front}} - \sqrt{p_{back}}$ over the membrane thickness.

4 New Multi-Tube Membrane Module

This membrane module consists of 34 $Pd-Ag_{23\%}$ tubes with a length of $245mm$. The diameter of these tubes is $1.6mm$ and the wall thickness $65\mu m$. The total membrane area

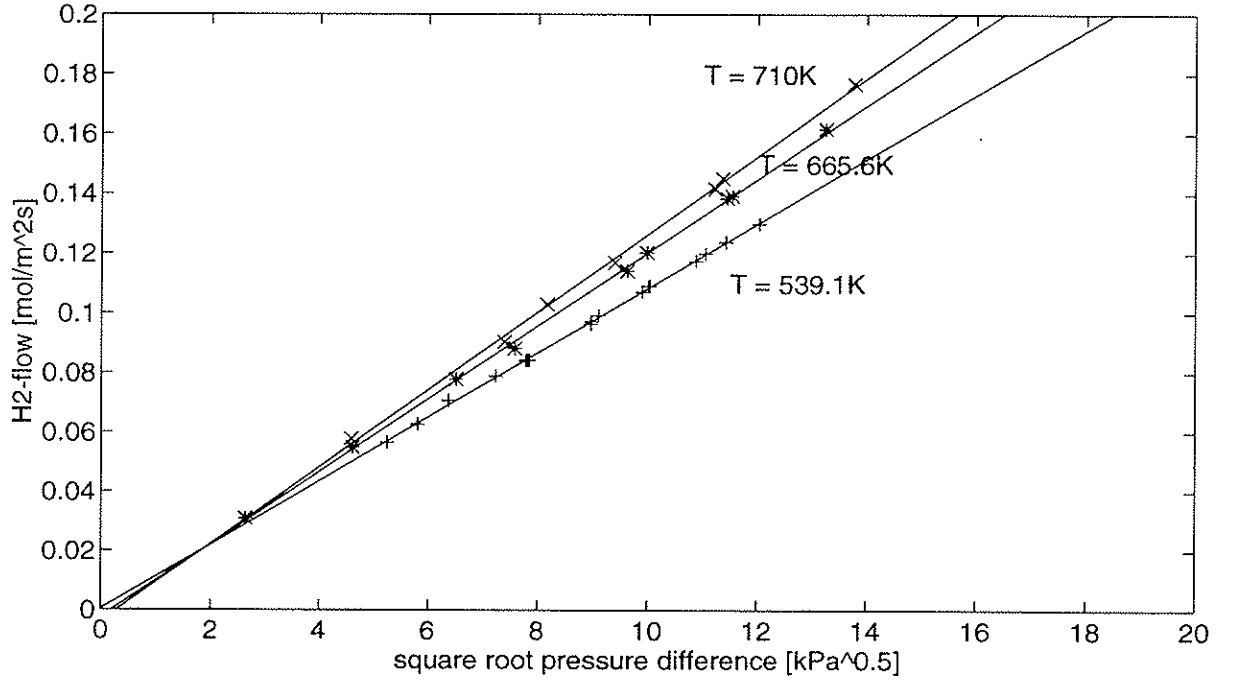


Figure 4: Pressure Dependence of Hydrogen Permeation, 34 $Pd-Ag_{23\%}$ Tubes

is $0.0418m^2$. Material costs alone for this module are about \$136. Figure 1 shows a photo of this new multi-tube membrane module. Results of pure hydrogen permeation rates at different temperatures are presented in Figure 4. It is evident from these plots that the permeation rate at a specific temperature is linearly proportional to the square root pressure difference, $\sqrt{p_{front}} - \sqrt{p_{back}}$. The permeation rate is also temperature dependent.

4.1 Separation of Hydrogen from Mixtures

By installing baffles in the membrane module, a high hydrogen permeation rate is obtained. It was possible to conduct the inlet gas mixture properly from tube to tube along the baffles. If the gas is mixed in the whole module, the hydrogen permeation rate through the membrane would be lower. The + in Figure 5 are the permeation rates at the entrance and x at exit. The solid lines represent the calculated values between entrance and exit.

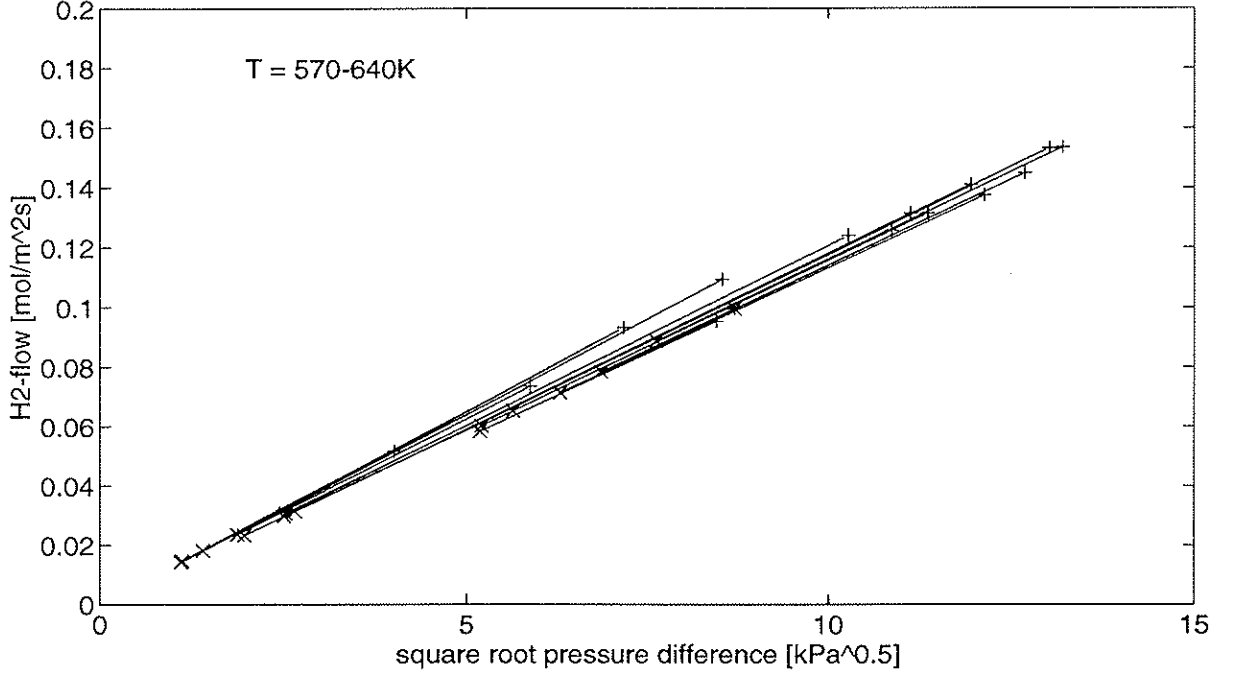


Figure 5: Different Experiments of Hydrogen Separation from Mixtures

+ entrance, x exit, the lines represent the calculated permeation rates of the decreasing hydrogen partial pressure between entrance and exit of the module

4.2 Temperature Dependence of the Permeation Rate

Figure 6 shows the hydrogen permeation rate as function of the temperature T . The data points shown in the plot are the measured values with error bars at the square root pressure difference of $\sqrt{p_{front}} - \sqrt{p_{back}} = 10\sqrt{kPa}$. An equation for the temperature dependence of the hydrogen permeation rate from the literature [3] is

$$Q = \frac{1.209 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}}{d} \exp \frac{-261K}{T} (\sqrt{p_{front}} - \sqrt{p_{back}}) \quad (1)$$

The thickness of the membrane is defined as d . To compare this approximation with the measurements shown in Figure 6, it is plotted with a dotted line. This dotted line does not fit the data well. Therefore the data are fitted again with the χ^2 -minimization method:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(f_i^{est} - f_i^{exp})^2}{\sigma_i^2} \quad (2)$$

The sum χ^2 is the least square fit which weighs the experimental data points f_i^{exp} with their deviation σ_i . The f_i^{est} is the estimated value for the data point i calculated with the

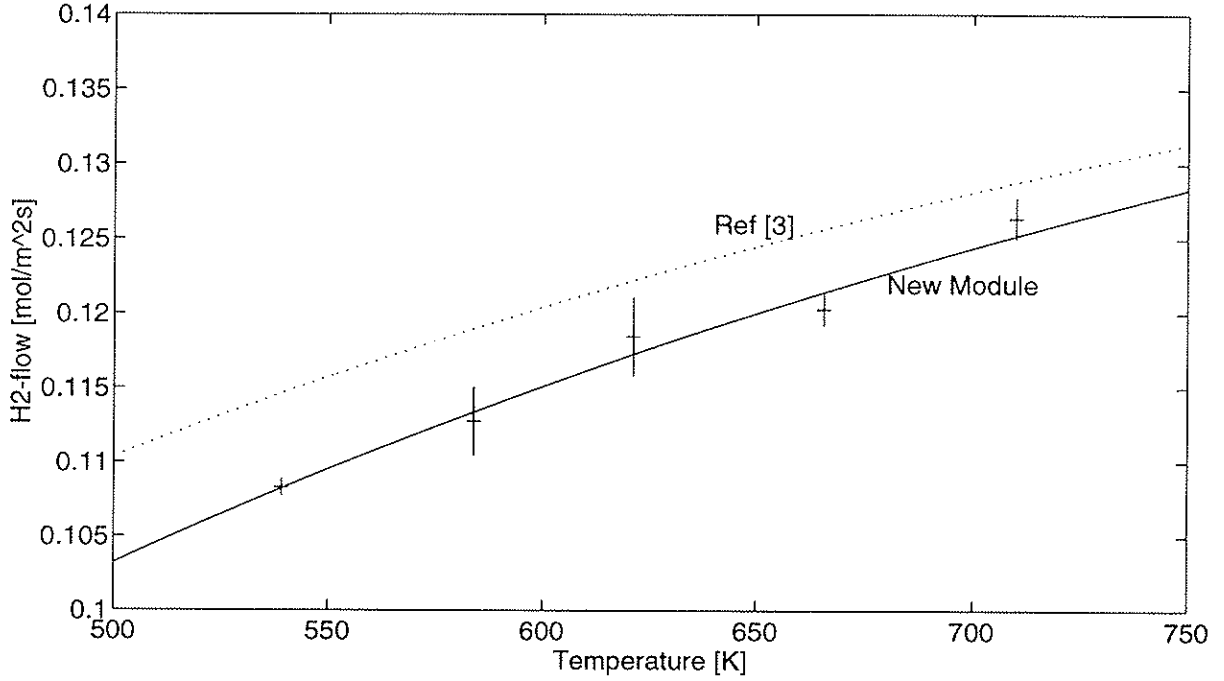


Figure 6: Temperature Dependence of Hydrogen Permeation

model (fitting function). Fitting the data points with χ^2 -minimization correlates with the equation

$$Q = \frac{1.289 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}}{d} \exp \frac{-327 K}{T} (\sqrt{p_{front}} - \sqrt{p_{back}}) \quad (3)$$

which is plotted with a solid line. The χ^2 at this minimum is 2.09. From the comparison with the degree of freedom $N - 2 = 3$, it follows that the equation 3 fits the data well.

5 Comparison of old and new Membrane Modules

The improvement in the hydrogen permeation of the new membrane module (upper curve with x) compared with the old membrane module (lower curve with +) is shown in Figure 7. The goal of $1kW$ hydrogen power is reached with the new membrane module. $1kW$ power means a hydrogen flow of 0.00414 mol/s based on the lower heating value (LHV) of 241.8 kJ/mol (dotted line in Figure 7).

For commercial applications, the ratio of membrane material costs to catalyst costs of about 1 is desirable. For the $1kW$ case with the new module, this ratio is $\$136/\$5 = 27/1$. Since permeation rates would be halved using gas mixtures instead of pure hydrogen

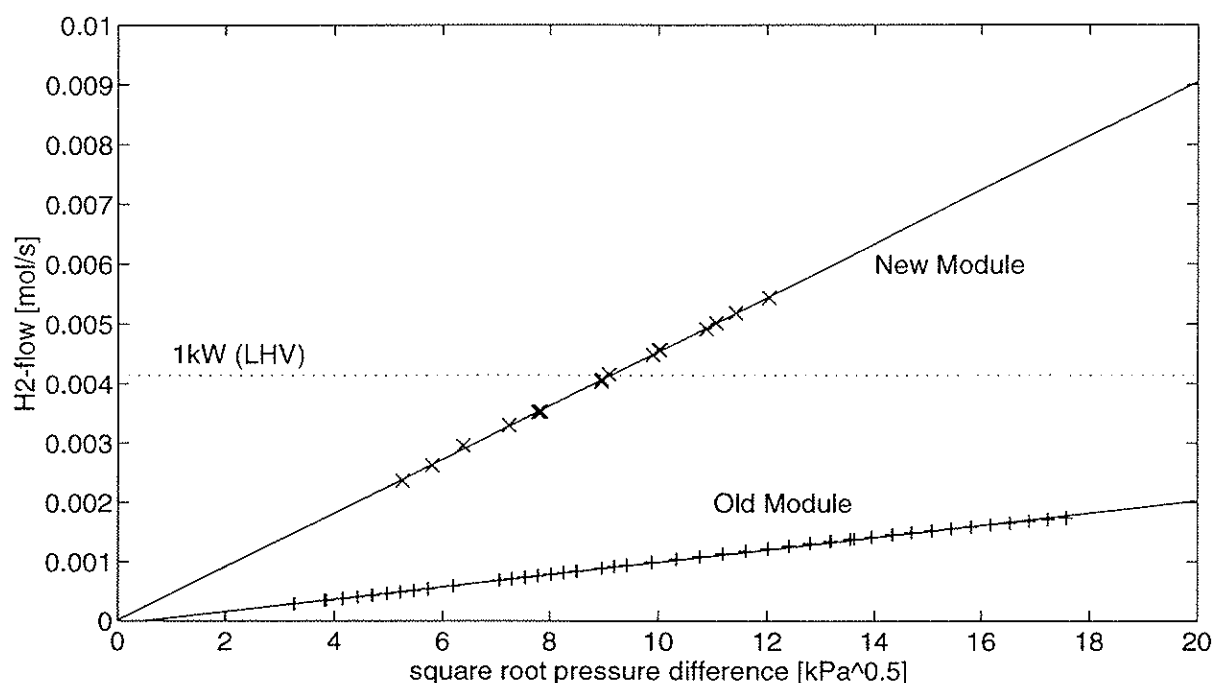


Figure 7: Comparison of Permeation of new (0.0418m^2) and old (0.0226m^2) Modules

as in Figure 7, this ratio increases to about 54/1. The incentive for using a composite membrane of $7\mu\text{m}$ thickness in future work is compelling, the ratio would then decrease to about 2/1.

Further questions of membrane durability and regenerability must be addressed before applications are seriously considered.

References

- [1] A. Cuellar. Dehydrogenation in catalytic reactors with an interstage foil membrane. Technical Report TM-51-95-10, Paul Scherrer Institiut.
- [2] Financial times, 16.10.96, p 41.
- [3] J.K. Ali, E.J. Newson, and D.W.T. Rippin. Deactivation and regeneration of Pd/Ag membranes for dehydrogenation reaction. *Journal of Membrane Science*, 89:171–184, 1994.

Titel OPTIMIZED REGENERATION OF COKE DEACTIVATED
DEHYDROGENATION CATALYSTS

Ersetzt

Autor **Alfredo Marin J.**

Erstellt Le...
13.6.1995

Abstract

The optimised regeneration of noble metal dehydrogenation catalysts deactivated by coke formed during the dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene is described in this report. This work is part of the NEFF-supported project for “the seasonal storage of electricity with chemically bound hydrogen”, duration 4/92-9/95.

Commercial, sulfided reforming catalysts were first substantially deactivated to coke levels of 8-10 wt% after 298 hours of continuous operation in two integral reactors in series. Coke analyses and the kinetics of oxidation were determined using a thermogravimetric-Fourier transform infrared (TG-FTIR) characterization method.

Optimal regeneration with oxygen/nitrogen mixtures was achieved by using a completely automated LABVIEW program which coupled the temperature difference (ΔT) between the highest temperature in the catalyst bed and the mean temperature without reaction, with inlet O_2 concentration. Two temperature levels were used, the first for coke on the metal: 350°C, the second for coke on the support: 450°C.

Proof of complete regeneration was shown by increasing the temperature to 480°C with an air flow without observing further exotherms.

The stability of regenerated catalyst at 219 hours on stream was comparable to the fresh catalyst at 280 hours on stream at the same toluene yield of 65 wt%. This improves the earlier result described in TM-51-94-10 which was regenerated only for activity.

The reactor model for the kinetics of regeneration shows qualitatively the correct temperature-time results both for the removal of coke on the metal and coke on the support, as well as, the correct oxygen and coke profiles. Improved agreement between modeling and experiments is expected by correction of temperature measurements, and refinement of kinetic and/or heat transfer parameters.

Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger/ Empfängerinnen	Expl.		Expl.
50	Prof. Dr. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	3
50	Dr. P. Kesselring ¹⁾			Dr. G. Maria	ETHZ		
01	M. Jermann ¹⁾			Dir. P. Weyermann ¹⁾	BKW	Reserve	5
51	Dr. T. Schucan					Total	12
	Dr. E. Newson					Seiten	27
	Dr. S. Stucki ¹⁾						
	Dr. J. Highfield ¹⁾						
	Dr. O. Haas ¹⁾						
	Dr R. Struis ¹⁾						
				¹⁾ Abstract only			

OPTIMISED REGENERATION OF COKE DEACTIVATED DEHYDROGENATION CATALYSTS

Alfredo Marin

1 Introduction.....	3
2 Regeneration model	4
2.1 Reaction model.....	5
2.2 Reactor model	6
3 Experimental work.....	7
3.1 Apparatus for dehydrogenation reaction.....	8
3.2 Apparatus for regeneration reaction.....	13
4 Results and Discussion	13
4.1 Catalyst deactivation reactions.....	13
4.1.1 Deactivation of fresh catalyst (G03D1_1 and G03D1_2)	13
4.1.2 Deactivation of regenerated catalyst (G03D2, G03D3, and G03D4).....	18
4.2 Catalyst regeneration.....	19
4.2.1 First catalyst regeneration (Experiment G03R1)	19
4.2.2 Second catalyst regeneration (Experiment G03R2).....	20
4.2.3 Third catalyst regeneration (Experiment G03R3).....	21
4.3 Comparison of experimental with simulation results.....	21
5 Conclusions.....	24
6 Future work.....	24
7 Nomenclature	25
8 References.....	26

1 Introduction

The dehydrogenation reaction of Methylcyclohexane (MCH) to Toluene (TOL) in fixed bed reactors is performed in this project with commercial catalysts which are bifunctional, consisting of a metallic function, platinum (Pt), and an acid function, chlorided alumina support. Coke formation is an undesirable reaction that takes place on both catalyst functions reducing gradually the activity and selectivity, and it becomes necessary to regenerate the catalyst in order to restore its original properties. The catalyst is regenerated industrially by passing initially low concentrations of oxygen-nitrogen mixtures over the catalyst at the appropriate temperature (300-500°C) to oxidize the coke off the catalyst. The temperature difference between the highest temperature in the catalyst bed and the mean temperature without reaction is kept below 30°C. After coke oxidation, a chlorine containing compound (carbon tetrachloride) may be used for redispersion of platinum metals on the alumina support.

Regeneration of bifunctional catalysts by oxygen-nitrogen mixtures can be complicated by the highly exothermic oxidation reaction when the coke is converted into carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), and water (H₂O). The high temperature can cause temperature runaway and subsequent sintering of the catalyst, specially when fixed-beds are employed because of the difficulty of adequate heat removal in this type of reactor. The usual procedure is to control the oxygen in a very low concentration in the early stages and increase carefully the oxygen concentration until completion of catalyst regeneration.

The mechanism governing the burning process of the coke deposited in the pellet changes with the temperature as shown by Weisz and Goodwin (1963). They found that at a sufficiently low temperature (approx. <470°C), depending on particle size, the rate of combustion of coke within a porous catalyst particle is controlled solely by the kinetics. At the other extreme, at high temperatures, the oxidation becomes very fast, so the reaction becomes limited by mass transport of oxygen through the pores and ultimately by film diffusion.

It has been shown (Parera et al., 1983) that cokes consist basically of two types of carbonaceous deposits: one of a low C/H ratio deposited on the metal, and the other of a higher C/H ratio deposited on the support. The coke has generally a composition in the range CH_{0.2} to CH_{1.5}, Massoth (1967) being the first to recognize the importance of hydrogen in the coke during oxidation reactions. The amount of coke and its nature generally vary with the type of feed, the

catalyst (amount of metal), and the operational conditions (pressure, hydrogen/hydrocarbon (H_2/HC) ratio, temperature, liquid hourly space velocity (LHSV), etc.). Coke on the catalyst increases by increasing the temperature, by decreasing pressure, space velocity and H_2/HC ratio (Figoli et al., 1983).

Experimental results [Barbier et al (1980); Parera, Martinelli et al (1983), Beltramini (1985), Pieck et al (1991)] as well as TG-FTIR analyses during this work show that the coke is removed at two different temperature levels. The lowest temperature ($350^\circ C$) corresponds to coke on the metal, while the higher temperature ($450^\circ C$) corresponds to coke on the support.

Parera, Pieck et al (1983) also demonstrated that the carbon oxidation in the presence of platinum produces only CO_2 whereas in the absence of platinum it produces a mixture of CO and CO_2 . This effect (solely CO_2 production) was also observed in the TG-FTIR results during this work.

Published experimental research dealing with catalyst regeneration including restoring the initial catalyst performance is scarce. Most of these studies are focussed on the control of the coke combustion exothermicity and on the oxidation mechanism, but no test for catalyst stability after regeneration is done. In this work, the catalyst is three times deactivated and regenerated in order to verify that the activity, selectivity, and stability is restored.

2 Regeneration model

A mathematical model of the coke oxidation process is a valuable tool in studying catalyst regeneration, serving as a basis for determining the best conditions to avoid harmful temperatures, optimising regeneration procedures and providing a better understanding of the reaction mechanism. The most important assumptions for the regeneration model are:

- Pseudo-steady state.
- Plug flow.
- No temperature gradients exist in the catalyst particle.
- No radial temperature gradients in reactor.
- No pore diffusion limiting the reaction.
- Reaction rate of the Arrhenius type.

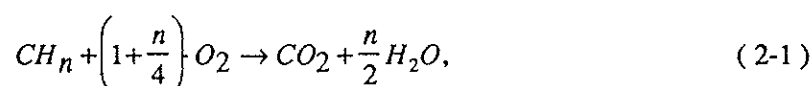
- Homogeneous coke distribution in each interval inside the catalyst bed and intraparticle.

In order to keep the regeneration model relatively simple, the following additional assumptions were made:

- No axial diffusion of mass or heat in reactor.
- Constant reactor wall temperature.
- Only CO_2 and H_2O are produced during the reaction.
- Ideal gas mixture.
- Constant total pressure.

2.1 Reaction model

The following equation (Nascimento, 1982) represents the oxidation of coke deposits:



This is a strongly exothermic reaction where the value of n depends initially on the deactivation conditions and changes continuously throughout the oxidation reaction period (Dart et al, 1949).

A first approximation to intrinsic coke burning kinetics is given by:

$$r = -K \cdot C_c \cdot P_t \cdot y_{\text{O}_2}, \quad (2-2)$$

where:

C_c	(kg coke/kg cat.)	=	weight fraction of coke on catalyst
K	(1/atm/s)	=	reaction rate constant
P_t	(atm)	=	system pressure
y_{O_2}	(-)	=	molar fraction of oxygen
r	(kg coke/kg cat./s)	=	rate of reaction.

The reaction rate constant obeys the Arrhenius law for temperature dependence:

$$K = A \cdot \exp(-E / R / T), \quad (2-3)$$

where:

A_I	(1/atm/s)	=	preexponential factor of the Arrhenius constant
E_I	(kJ/kmol)	=	activation energy of oxidation reaction
R	(kJ/kmol/K)	=	ideal gas law constant
T	(K)	=	axial temperature

2.2 Reactor model

With the assumptions stated above, the transient energy and mass equations (Schulman, 1963) for the non-adiabatic non-isothermal packed bed reactor can be written:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{G \cdot C_{pg}}{\rho_s \cdot C_{ps}} \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{\Delta H_r \cdot r}{M_s \cdot C_{ps}} - \frac{4 \cdot D \cdot U}{(D^2 - d^2)} \cdot \frac{(T - T_w)}{\rho_s \cdot C_{ps}}, \quad (2-4)$$

where:

C_{pg}	(kJ/kg/K)	=	specific heat of the gas
C_{ps}	(kJ/kg/K)	=	specific heat of the catalyst
d	(m)	=	outer diameter of the thermowell
D	(m)	=	inner diameter of the reactor
G	(kg/m ² /s)	=	fluid mass velocity per unit area of empty cross reactor section
ΔH_r	(kJ/kmol)	=	heat of combustion of carbon
M_s	(kg/kmol)	=	molecular weight of carbon
ρ_g	(kg/m ³)	=	gas density
ρ_s	(kg/m ³)	=	catalyst density in the reactor bed
T_w	(K)	=	wall temperature of reactor
θ	(s)	=	current time during burning
U	(kJ/m ² /K/s)	=	reactor wall heat transfer coefficient
Z	(m)	=	axial coordinate

The mass balance for the oxygen consumption (considering quasi-stationary conditions) is:

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial Z} = - \frac{M_g \cdot \rho_s}{M_s \cdot G} \cdot (K \cdot C_c \cdot P_t \cdot y_{O_2}) \quad (2-5)$$

where:

$$M_g \quad (\text{kg/kmol}) \quad = \quad \text{molecular weight of gas}$$

The boundary conditions for these equations are:

$$\text{At } \theta = 0 \quad T = T_{inlet} \quad \text{for all values of } Z$$

$$C_c = C_{ini} \quad \text{for all values of } Z$$

$$\text{At } Z = 0 \quad T = T_{inlet} \quad \text{for all values of } \theta$$

$$y_{O_2} = y_{ini} \quad \text{for all values of } \theta$$

where :

$$C_{ini} \quad (\text{kg coke/kg cat.}) \quad = \quad \text{initial weight fraction of coke on catalyst}$$

$$T_{inlet} \quad (\text{K}) \quad = \quad \text{inlet temperature of the gas mixture}$$

$$y_{ini} \quad (-) \quad = \quad \text{molar fraction of oxygen at the reactor entrance}$$

Due to the significant difference in the propagation of concentration and thermal waves through the fixed bed, solution of these equations proceeds by generating a temperature profile due to coke oxidation by assuming a quasi steady state. Further coke oxidation generates increasing temperature profiles in time until a maximum, followed by decreasing temperatures till the coke is completely removed.

3 Experimental work

Experiments for the methylcyclohexane (MCH) to toluene (TOL) dehydrogenation reaction of fresh and regenerated catalysts were performed in the upgraded PC-controlled dual reactor system, in order to evaluate the effectiveness of a new standard regeneration procedure. Table 3.1 shows how the experimental program for this work has been classified. The same catalyst was deactivated, analyzed, and regenerated three times to verify its activity, selectivity and stability after 298 hours on stream. The deactivated catalyst was separated for each reactor in different groups, and every group very well mixed. Then samples of these catalyst at different positions were taken and analyzed in the BOMEM TG PLUS ThermoGravimeter-Fourier Transform InfraRed spectroscopy apparatus (TG-FTIR) for catalyst characterization, as described by Marin et al, (TM-51-94-10). Every catalyst sample was again carefully loaded inside its respective reactor keeping the same positions as before. Finally in-situ regeneration of the deactivated catalyst was performed.

Name of experiment	Run time in hours	LHSV	Sandbath temp. in °C	Mol H ₂ /Mol HC
G03D1_1	72	5	450	4.0
Five intermediate catalyst samples per reactor were taken for TG-FTIR analysis				
G03D1_2	298	5-10	450-550	1.0
Five catalyst samples per reactor were taken before catalyst regeneration				
G03R1	First catalyst regeneration			
G03D2	280	5-10	450-550	1.0 and 4.0
Three catalyst samples per reactor were taken before the new catalyst regeneration				
G03R2	Second catalyst regeneration			
G03D3	240	5-10	450-550	1.0 and 4.0
G03R3	Third catalyst regeneration			
G03D4	68	5	450	4.0

□ Dehydrogenation experiments

▤ Regeneration experiments

Table 3-1: General overview of the experimental work, pressure=6 bar (abs.)

3.1 Apparatus for dehydrogenation reaction

Table 3.1 shows the dehydrogenation equipment. This bench scale system consists of an 18 liter feed tank for MCH, two fixed bed reactors in series, in an isothermal fluidised sandbath, a condenser for product separations, a personal computer (PC) with an interface for process control, and a gas-chromatograph (GC) for reaction analyses, both on- and off-line.

MCH was fed continuously into the system from the storage tank, using pressurized nitrogen at 20 bar. The MCH purity was 99.8 wt% (GC) with 0.07 wt% TOL and 0.13 wt% other hydrocarbons and 500 grams of molecular sieve 4A in the tank reduced the water content to < 10 ppm. The flow was regulated with an electronic mass flow controller MFC0 type BRONKHORST F-912-FA, with a flow range of 4-300 ml/h $\pm$ 2.0 ml/min and P=5-20 bar. The hydrogen added with the MCH and the nitrogen required for start-up and shut-down procedures were regulated by the controllers MFC1 and MFC3 respectively, both of the type BRONKHORST F-201C-FA, with a flow range of 0.06-3.0 l/min $\pm$ 10.0 ml/min.

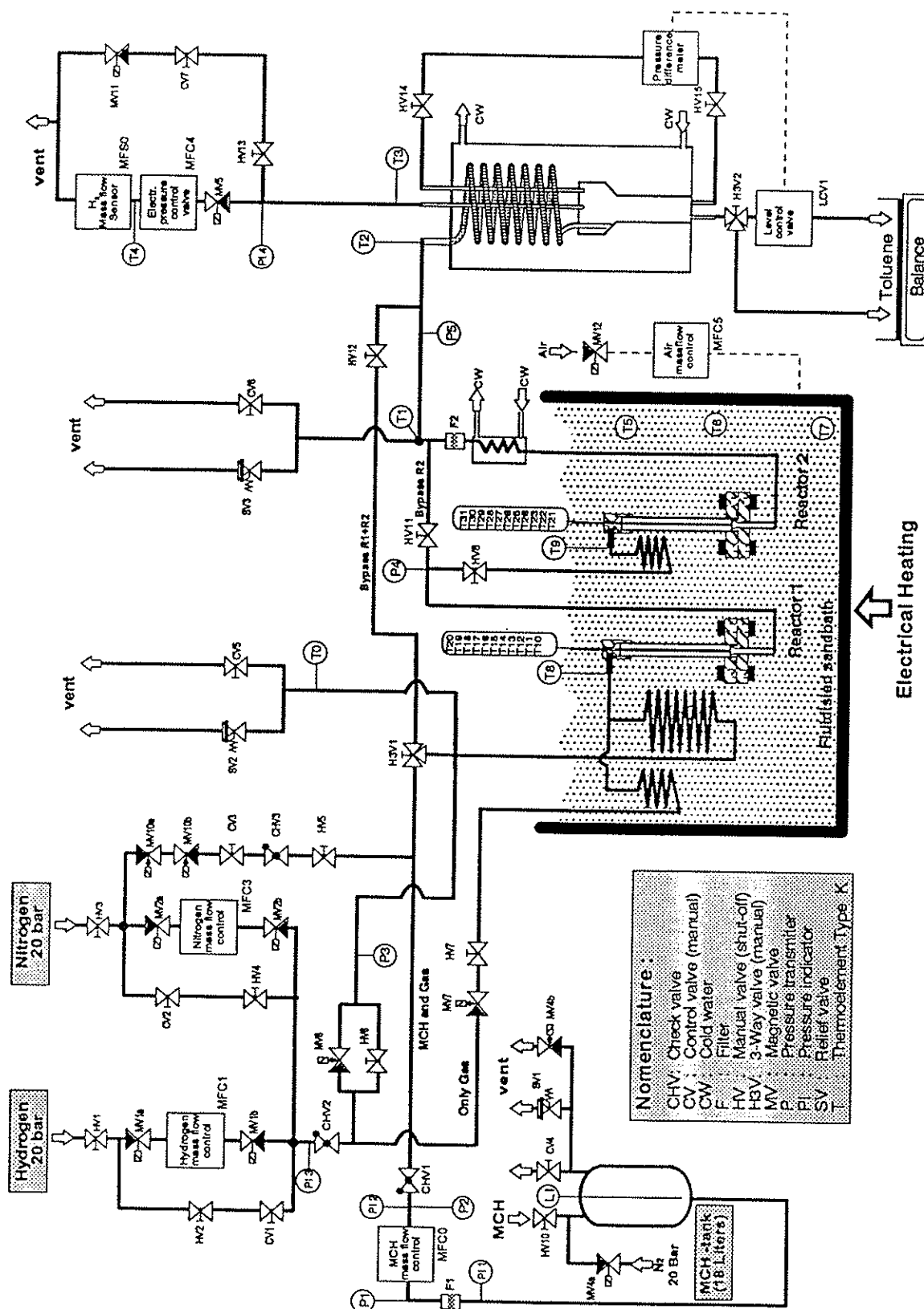


Figure 3.1: Dehydrogenation reactor system for catalyst deactivation

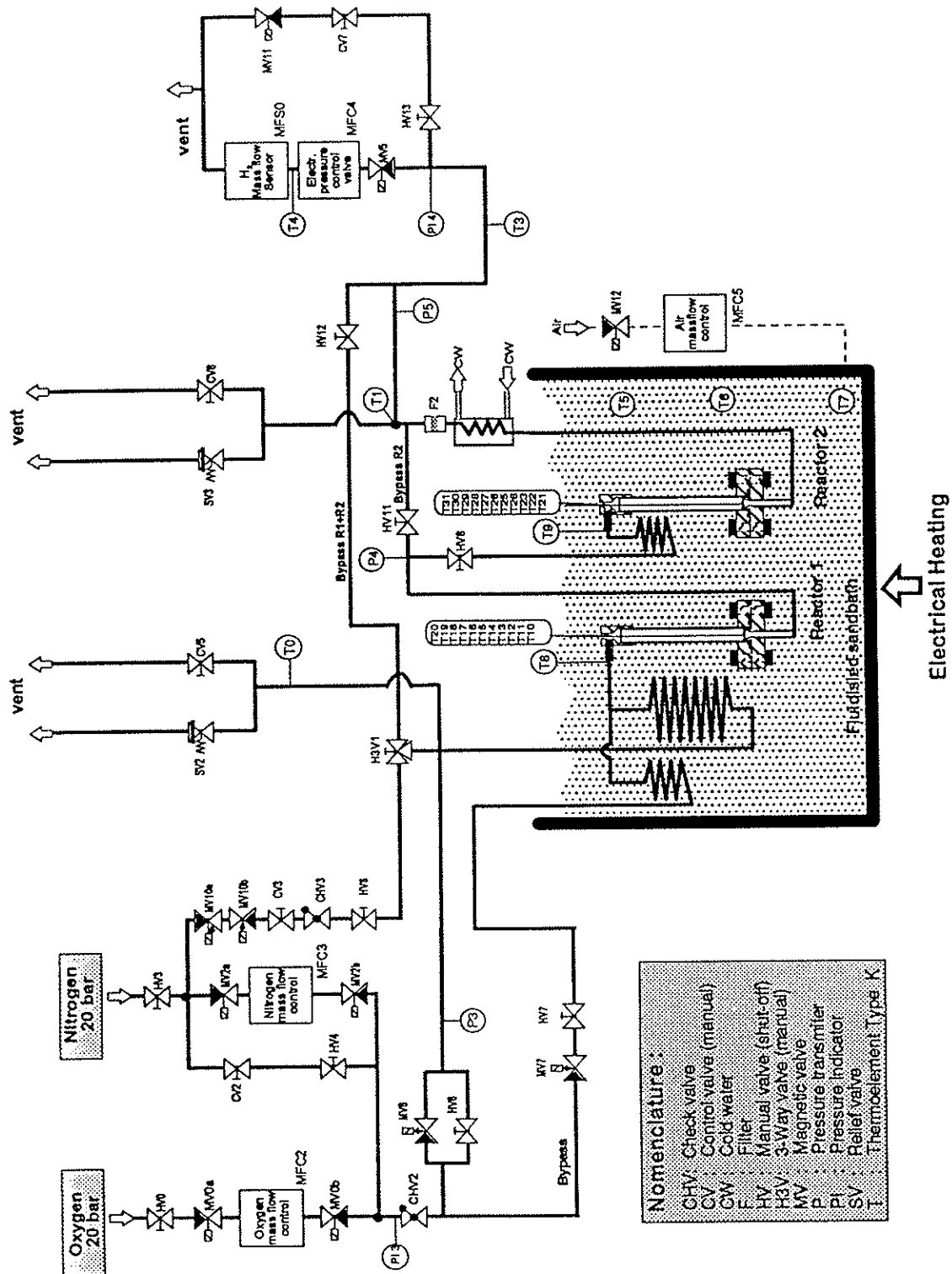


Figure 3.2: Reaction system for coked catalyst regeneration

Each reactor is 12.0 cm in length (catalyst bed) and 15 mm inside diameter, immersed in the isothermal fluidised sand bath of the type TECHNE SBL-2 with a temperature range of 50-600°C and stability of $\pm 3^\circ\text{C}$. The axial temperature profiles in both reactors were measured with 11 calibrated Chromel-Alumel thermocouples of 0.25 mm diameter, T10-T20 for reactor 1 and T21-T31 for reactor 2. They were installed inside thermowells of 1.6 mm inside and 2.0 mm outside diameter, permitting continuous measurement of the temperature profiles along the reactors. Three additional thermocouples of 0.8 mm diameter were also placed at the top, middle and bottom of the sandbath (T5, T6, and T7) to measure the temperature difference in the sand, while the bath temperature was regulated ($\pm 3^\circ\text{C}$) using a EURO THERM 808 controller. The flow rate of the fluidization air was also regulated with the MFC5 BROOKS 5851E controller and with the magnetic valve MV12. The reactors were filled with a commercial, sulphided, monometallic catalyst on a high surface area, spherical alumina of 1.5 mm diameter, used in undiluted form. Inert quartz sand granules (1.0-2.0 mm diameter) were also used to complete the reactor volume after catalyst samples were removed for analysis.

The liquid MCH feed was vaporized and superheated, by passing through coils located inside the sand bath, and passed downflow over the fixed bed of catalyst. After the second reactor, the liquid fraction of the product stream was separated continuously from hydrogen (and other gas products) in a stainless steel condenser with a level controller. The pressure difference between the bottom (liquid phase) and the top (gas phase) of the condenser was detected by a FUJI FHCV11W1-AADYY differential pressure transmitter (0-5 mbar) and used to open the level control valve LCV1 enough to keep the level constant inside the condenser, and so avoid oscillations in the pressure system.

Four different on-line samples taken after reactors 1 and 2, from the condenser, and from the H_2 stream leaving the system, were analyzed in a Hewlett Packard 5890 Series II gas chromatograph (GC) with Flame Ionization Detector (FID) to determine the products composition. The samples were taken through stainless steel capillaries of 0.3mm inside diameter and heated at approximately 300°C before being injected into the GC.

The total pressure system was regulated by the electronic back pressure controller MFC4 of the type BRONKHORST P-702C-FA-020R9 (range: 0-15 bar; accuracy 0.5%). Five manometers (P1-P5) with a pressure range of 0-30 bar were also installed to monitor the pressure at different points in the system. The total gas product stream (hydrogen and cracked products) was measured

with an electronic mass flowmeter FMS0 type BRONKHORST F-111C-HA with a flow range of 0-5.0 l/min $\pm$ 10.0 ml/min at 1 bar pressure.

Three safety valves SV1 SV2 and SV3 were installed in the storage tank, before reactor 1, and after reactor 2 respectively, to avoid pressure build-up during normal operation. These valves were manually adjusted for a max. pressure of 20 bar.

The whole system was automated for 24 hours/day of safe, unattended, and continuous operation over an interface controlled by computer software from LABVIEW, a graphical programming computer package for instrumentation. All process temperatures, pressures and flow rates as well as the date and actual time were monitored and recorded automatically as EXCEL files.

With the LABVIEW software it is possible to shut-down the system automatically under the following situations:

- If the sandbath temperature exceeds over 600°C.
- For a system pressure over 22 bar.
- For a level in the MCH storage tank less than 15%.
- For a pressure in the nitrogen and hydrogen head supply lines under 16 bar.
- For a liquid level inside the condenser over 80%.
- For a low pressure in the air supplied into the sandbath.
- For a failure of any of the electronic valves or controllers.

On automatic shut-down, the MCH feed is stopped, the sandbath heating is reduced to 30°C, and a nitrogen gas purge is activated.

The magnetic valves were selected for normal position open or closed and installed in the appropriate point of the system, in order to avoid danger in case of a failure in the power supply or in the computer.

3.2 Apparatus for regeneration reaction

Figure 3.2 shows the regeneration equipment. It is the same as described in 2.1 except the liquid feed (MCH storage tank) and the condenser system are no longer necessary during this process. The oxygen required during the oxidation reaction was regulated with the mass flow controller MFC2 of the type BRONKHORST F-201C-FA for a maximum flow of 500 ± 10 ml/min. The oxygen and the nitrogen were combined to provide the required O_2/N_2 ratio. Initially, it was necessary to use the bypass R1+R2 line for 20 seconds, because of the high oxygen peak in the initial concentration before the controller adjusted the set point value.

4 Results and Discussion

4.1 Catalyst deactivation reactions

Two deactivation runs of the same monometallic noble metal catalyst on a high surface area alumina (MM30s) were performed as shown in Tables 4.1, 4.2, 4.3, and 4.4. In all cases the catalyst was activated for two hours at 450°C at 6 bar with $500 \text{ ml H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$. On-line product samples were automatically taken after reactor 1 and 2 and analyzed also in the GC in order to verify the activity, selectivity and stability of the catalyst before and after regeneration. Carbon balances were made for all the deactivation experiments and show 98% recovery of material in all cases.

4.1.1 Deactivation of fresh catalyst (G03D1_1 and G03D1_2)

The experimental results for this dehydrogenation reaction are shown in the Table 4.1. After 72 hours on stream at 450°C , $\text{LHSV}=5.0 \text{ h}^{-1}$, and $\text{H}_2/\text{HC}=4.0$, five intermediate samples of catalyst per reactor were taken and analysed in the TG-FTIR. The reactors were again loaded as described in page 7, and the partially coked catalyst activated without regeneration. Then, the dehydrogenation reaction was continued (exp. G03D1_2) under severe conditions (sandbath temp.= $450\text{--}550^\circ\text{C}$, $\text{LHSV}=7\text{--}10 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{HC}=1.0$) for more than 220 hours. To check overall activity loss, the same initial mild conditions, were reproduced at 297 hours showing that the TOL wt% decreased to 55.28% compared with the 98.9 wt% at 20 hours on stream. Then catalyst samples

Table 4.1 : Dehydrogenation experiment G03D1_1 and G03D1_2 with fresh catalyst at P=6 bar (abs.)

Run Time	Sand-bath temp.	MCH Feed	LHSV	H2-Flow % Molar Feed	R1- GC results in wt%					R2- GC results in wt%					Selectivity	H2 flow read ml/min 25°C	H2 flow Calcul. ml/min 25°C	
					Mch	Tol	Benz	Et-cp	others	Mch	Tol	Benz	Et-cp	others				
Hours	°C	(ml/h)	1/hr.	ml/min	H2/HC													
20.1	450	208	5.0	2443	4.0	25.29	74.39	0.04	0.06	0.22	0.48	98.96	0.11	0.08	0.37	99.8	4280	4253
27.7	450	208	5.0	2443	4.0	25.46	74.21	0.04	0.06	0.23	0.60	98.90	0.10	0.08	0.32	99.8	4270	4252
45.5	450	208	5.0	2443	4.0	23.94	75.74	0.04	0.06	0.22	0.63	98.84	0.11	0.08	0.34	99.8	4270	4251
71.7	470	292	7.0	1710	2.0	31.69	68.03	0.03	0.04	0.21	3.72	95.72	0.07	0.09	0.40	99.7	4150	4168
78.0	470	277	7.0	1625	2.0	33.75	65.95	0.03	0.02	0.25	2.23	97.31	0.09	0.04	0.33	99.9	3950	3969
120.6	470	277	7.0	1625	2.0	-	-	-	-	-	5.90	93.40	0.08	0.12	0.50	99.6	3870	3875
125.4	490	396	10.0	1160	1.0	41.66	58.02	0.02	0.03	0.27	9.99	89.18	0.07	0.17	0.59	99.4	4299	4266
149.0	490	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	13.09	85.80	0.07	0.25	0.79	99.1	4172	4148
150.3	500	396	10.0	1160	1.0	38.87	60.78	0.00	0.04	0.31	9.14	89.36	0.08	0.25	1.17	98.7	4306	4272
165.5	500	396	10.0	1160	1.0	42.83	56.69	0.03	0.08	0.37	12.81	85.51	0.08	0.37	1.23	98.4	4190	4138
171.6	450	198	5.0	2322	4.0	34.59	65.04	0.03	0.06	0.28	9.83	89.15	0.06	0.25	0.71	99.2	3850	3874.3
177.3	500	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	13.05	85.29	0.08	0.37	1.21	98.5	4150	4130.2
192.6	500	396	10.0	1160	1.0	43.48	55.95	0.03	0.10	0.44	13.40	84.82	0.08	0.39	1.31	98.3	4170	4113.8
200.9	510	396	10.0	1160	1.0	11.23	86.48	0.09	0.47	1.73	11.23	86.48	0.09	0.47	1.73	97.8	4150	4171.6
213.3	510	396	10.0	1160	1.0	41.10	58.13	0.03	0.15	0.59	11.42	86.05	0.10	0.52	1.91	97.5	4186	4156.6
223.0	530	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	8.24	88.12	0.17	0.59	2.88	96.4	4200	4228.7
244.7	530	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	9.85	86.11	0.17	0.69	3.18	95.9	4122	4158.7
251.8	530	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	11.07	84.54	0.16	0.76	3.47	95.4	4101	4104
257.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	12.39	81.46	0.24	0.92	4.99	93.3	4016	3996.8
261.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	14.49	78.63	0.27	0.99	5.62	92.3	3940	3898.2
265.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	17.43	75.40	0.26	1.05	5.86	91.7	3847	3785.7
269.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	18.95	73.93	0.31	1.04	5.77	91.6	3765	3734.6
271.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	20.08	72.24	0.31	1.04	6.33	90.8	3743	3675.7
273.5	450	198	5.0	2322	4.0	-	-	-	-	-	32.16	65.27	0.04	0.78	1.75	96.7	3443	3458.5
278.7	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	21.45	71.23	0.29	1.00	6.03	91.1	3662	3640.5
289.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	27.34	65.24	0.29	0.92	6.21	90.2	3481	3431.9
293.2	550	396	10.0	1160	1.0	-	-	-	-	-	30.26	62.11	0.31	0.90	6.42	89.5	3394	3322.9
297.2	450	198	5.0	2322	4.0	54.79	44.19	0.02	0.26	0.74	41.91	55.28	0.01	0.76	2.04	95.7	3311	3051.7

Table 4.2 : Dehydrogenation experiment G03D2 with regenerated catalyst at P=6 bar (abs.)

Run Time	Sand-bath temp.	MCH Feed	LHSV	H2-Flow Feed	% Molal H2/HC	R1- GC results in wt%					R2- GC results in wt%					Selectivity	H2 flow Calcul. ml/min 25°C
						Mch	Tol	Benz	Et-cp	others	Mch	Tol	Benz	Et-cp	others		
Hours	°C	l/ml/h	1/hr.	ml/min	H2/HC												
19.1	450	180	5.0	2112	4.00	29.90	69.47	0.07	0.12	0.43	1.48	97.55	0.33	0.13	0.51	99.3	3657
30.4	450	180	5.0	2112	4.00	31.1	68.3	0.07	0.12	0.42	1.1	97.8	0.29	0.12	0.68	99.2	3661
43.8	450	180	5.0	2112	4.00	30.7	68.6	0.06	0.12	0.46	0.92	98.08	0.31	0.13	0.56	99.3	3665
52.2	450	180	5.0	2112	4.00	29.59	69.74	0.07	0.12	0.47	0.60	98.54	0.29	0.11	0.46	99.4	3672
76.2	450	180	5.0	2112	4.00	27.93	71.47	0.06	0.12	0.42	0.81	98.27	0.29	0.13	0.50	99.4	3668
108.2	450	180	5.0	2112	4.00	29.92	69.48	0.07	0.12	0.41	1.04	98.01	0.28	0.14	0.53	99.4	3664
121.2	500	360	10.0	1056	1.00	39.54	59.51	0.11	0.10	0.73	5.33	93.07	0.26	0.20	1.14	98.6	4004
147.2	500	360	10.0	1056	1.00	40.45	58.82	0.07	0.12	0.54	6.83	91.58	0.18	0.27	1.14	98.6	3957
165.2	500	360	10.0	1056	1.00	41.07	58.14	0.07	0.14	0.58	6.22	92.24	0.16	0.29	1.08	98.7	3978
173.3	530	360	10.0	1056	1.00	32.01	66.26	0.30	0.22	1.21	2.95	93.99	0.48	0.32	2.25	97.2	4033
185.2	530	360	10.0	1056	1.00	34.78	63.32	0.31	0.28	1.31	4.88	91.45	0.43	0.50	2.74	96.5	3953
197.0	530	360	10.0	1056	1.00	36.66	61.53	0.14	0.34	1.33	5.42	90.68	0.29	0.60	3.01	96.2	3928
205.4	530	360	10.0	1056	1.00	37.46	60.42	0.18	0.38	1.55	6.28	89.37	0.29	0.68	3.38	95.7	3887
229.2	550	360	10.0	1056	1.00	32.42	63.46	0.78	0.49	2.86	5.30	89.26	0.55	0.59	4.30	94.6	3883
238.2	550	360	10.0	1056	1.00	35.07	59.84	0.96	0.62	3.51	9.40	83.72	0.55	0.81	5.51	92.7	3708
245.5	550	360	10.0	1056	1.00	36.29	58.28	0.97	0.67	3.79	14.07	77.41	0.55	1.01	6.97	90.4	3508
252.2	550	360	10.0	1056	1.00	41.17	52.37	0.99	0.79	4.67	20.54	70.03	0.55	1.16	7.71	88.5	3274
258.2	550	360	10.0	1056	1.00	43.09	49.89	1.07	0.80	5.15	25.84	64.01	0.59	1.14	8.42	86.7	3083
264.2	550	360	10.0	1056	1.00	44.89	48.14	1.06	0.80	5.11	31.80	57.54	0.51	1.07	9.09	84.8	2878
270.2	550	360	10.0	1056	1.00	46.26	46.33	1.11	0.80	5.49	35.57	53.73	0.55	0.95	9.20	83.8	2758
276.2	550	360	10.0	1056	1.00	48.75	43.80	0.91	0.85	5.69	39.79	49.41	0.50	0.96	9.34	82.5	2621
280.0	450	180	5.0	2112	4.00	62.90	35.40	0.20	0.36	1.14	55.60	40.90	0.16	0.71	2.63	92.8	2760

Table 4.3: Dehydrogenation experiment G03D3 with regenerated catalyst at P=6 bar (abs.)

Run Time Hours	Sand-bath temp. °C	MCH Feed (ml/h)	LHSV 1/hr.	H ₂ -Flow Feed (ml/min)	% Molar H ₂ /HC	R1- GC results in %					R2- GC results in %					Selectivity	H ₂ flow Calcul. ml/min 25°C
						Mch	Tol.	Benz	Et-cp	others	Mch	Tol.	Benz	Et-cp	others		
21.90	450	174	5.0	2041	4.00	32.28	66.82	0.091	0.098	0.71	1.18	97.69	0.237	0.117	0.78	99.2	3536.5
30.90	450	174	5.0	2041	4.00	33.09	65.99	0.086	0.100	0.73	1.41	97.34	0.207	0.119	0.92	99.1	3531.1
46.90	450	174	5.0	2041	4.00	33.01	66.22	0.084	0.097	0.59	1.30	97.78	0.209	0.119	0.59	99.4	3537.9
50.90	450	174	5.0	2041	4.00	34.12	65.12	0.086	0.096	0.58	1.59	97.46	0.217	0.128	0.61	99.4	3533.0
62.90	450	174	5.0	2041	4.00	33.79	65.37	0.108	0.092	0.64	1.43	97.68	0.233	0.124	0.53	99.4	3536.3
78.90	450	174	5.0	2041	4.00	31.92	66.85	0.232	0.088	0.91	1.95	96.80	0.326	0.124	0.80	99.0	3522.9
90.90	450	174	5.0	2041	4.00	33.06	65.63	0.256	0.087	0.97	2.18	96.49	0.334	0.126	0.87	99.0	3518.1
105.90	450	174	5.0	2041	4.00	34.39	65.04	0.054	0.086	0.43	1.97	97.19	0.162	0.126	0.55	99.5	3528.8
121.70	450	174	5.0	2041	4.00	34.61	64.71	0.075	0.082	0.52	1.94	97.31	0.169	0.124	0.46	99.6	3530.7
145.10	500	348	10.0	1020	1.00	44.73	54.14	0.116	0.153	0.86	7.98	90.44	0.181	0.291	1.11	98.6	3789.0
149.90	500	348	10.0	1020	1.00	45.35	53.58	0.095	0.168	0.81	8.86	89.51	0.160	0.314	1.16	98.6	3760.5
163.40	500	348	10.0	1020	1.00	47.75	51.08	0.089	0.200	0.88	10.17	87.99	0.161	0.363	1.32	98.3	3714.0
178.30	530	348	10.0	1020	1.00	40.63	56.71	0.192	0.497	1.97	9.96	88.15	0.266	0.625	1.00	98.3	3718.9
187.30	530	348	10.0	1020	1.00	41.71	55.24	0.160	0.633	2.26	7.39	87.96	0.231	0.821	3.60	95.3	3713.1
193.90	530	348	10.0	1020	1.00	42.98	53.78	0.150	0.700	2.39	8.30	86.72	0.217	0.913	3.85	94.9	3675.1
196.20	550	348	10.0	1020	1.00	39.11	57.13	0.131	0.833	2.80	5.62	88.72	0.007	0.827	4.83	94.3	3736.3
203.10	550	348	10.0	1020	1.00	41.70	54.22	0.153	0.846	3.08	12.37	79.51	0.339	1.148	6.63	91.1	3454.4
207.10	550	348	10.0	1020	1.00	43.69	52.13	0.154	0.877	3.15	14.79	77.29	0.301	1.133	6.49	91.0	3386.4
211.10	550	348	10.0	1020	1.00	45.13	50.50	0.159	0.900	3.31	17.58	73.88	0.330	1.168	7.04	90.0	3282.0
215.10	550	348	10.0	1020	1.00	46.64	48.84	0.165	0.904	3.45	21.69	69.03	0.357	1.220	7.70	88.5	3133.5
219.10	550	348	10.0	1020	1.00	48.32	47.08	0.173	0.890	3.54	25.84	64.47	0.367	1.186	8.14	87.3	2993.9
223.10	550	348	10.0	1020	1.00	49.66	45.67	0.178	0.875	3.62	30.54	59.45	0.382	1.114	8.51	86.0	2840.2
227.10	550	348	10.0	1020	1.00	51.81	43.43	0.176	0.087	4.50	35.49	54.41	0.379	1.026	8.69	84.8	2685.9
231.10	550	348	10.0	1020	1.00	53.31	41.80	0.188	0.846	3.86	38.95	50.90	0.397	0.921	8.83	83.8	2578.4
235.10	550	348	10.0	1020	1.00	54.78	40.31	0.189	0.841	3.88	42.91	47.29	0.370	0.864	8.57	83.3	2467.9
240.40	450	174	5.0	2041	4.00	67.48	31.11	0.051	0.337	1.02	59.80	36.90	0.058	0.644	2.60	92.5	2605.9

Table 4.4: Dehydrogenation experiment G03D4 with regenerated catalyst at P=6 bar (abs.)

Run Time	Sand-bath temp. °C	MCH Feed (ml/h)	LHSV 1/hr.	H ₂ -Flow Feed ml/min	% Molar H ₂ /HC	R1- GC results in %					R2- GC results in %					Selectivity	H2 flow read ml/min 25°C	H2 flow Calcul. ml/min 25°C
						R1- GC results in %					R2- GC results in %							
						Mch	Tol.	Benz	Et-cp	others	Mch	Tol.	Benz	Et-cp	others			
19.00	450	174	5.0	2041	4.00	36.23	63.19	0.072	0.068	0.44	5.08	94.03	0.141	0.157	0.59	99.4	3466.7	3480.5
29.00	450	174	5.0	2041	4.00	35.24	64.20	0.066	0.068	0.42	6.35	92.67	0.143	0.169	0.67	99.3	3456.1	3459.7
44.00	450	174	5.0	2041	4.00	33.84	65.63	0.065	0.068	0.40	8.11	90.93	0.128	0.191	0.64	99.3	3454.4	3433.0
50.70	450	174	5.0	2041	4.00	35.50	63.94	0.062	0.066	0.43	8.28	90.74	0.123	0.195	0.65	99.3	3432.1	3430.1
61.30	450	174	5.0	2041	4.00	35.53	63.91	0.062	0.069	0.43	9.96	89.01	0.121	0.211	0.70	99.2	3407.1	3403.6
68.30	450	174	5.0	2041	4.00	35.67	63.77	0.055	0.066	0.44	9.94	89.44	0.125	0.220	0.28	99.7	3403.8	3410.1

were taken again for coke characterization in the TG-FTIR, and later, the first regeneration reaction (described in 4.2.1) performed.

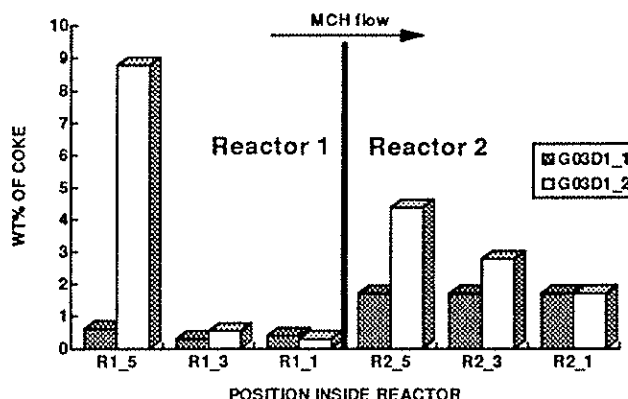


Figure 4-1 : Comparison of the coke formation during dehydrogenation experiments G03D1_1 ($H_2/HC=4.0$) and G03D1_2 ($H_2/HC=1.0$).

The intermediate catalyst sample after the dehydrogenation experiment G03D1_1 was taken in order to verify the effect of the H_2 fed with the MCH. Figure 4.1 shows the wt% of coke (TG-FTIR) formed with the dehydrogenation experiments G03D1_1 and G03D1_2. After the experiment G03D1_1, with H_2/HC molar ratio=4.0, most of the coke accumulates in the second reactor. Later, after the experiment G03D1_2, with H_2/HC molar ratio=1.0, most of the coke accumulates in the first reactor, being highest near to the reactor entrance.

4.1.2 Deactivation of regenerated catalyst (G03D2, G03D3, and G03D4)

In Tables 4.2, 4.3, and 4.4 the experimental results on deactivation of regenerated catalyst are summarized. The deactivation conditions were kept as in the experiment G03D1 in order to compare the GC results, and to verify that the activity and selectivity of the MCH to TOL dehydrogenation reaction were recovered after catalyst regeneration (see Table 4.5). For stability, the fresh catalyst data at 289 hours are comparable to the regenerated catalyst data at 258 hours for experiment G03D2, and 219 hours for the experiment G03D3, as is also shown in Table 4.5. Thus activity, selectivity and stability of fresh catalyst have been restored by the optimised regeneration procedure.

Experi- ment	Time on stream (h)	Sandbath temp. (°C)	LHSV h ⁻¹	H ₂ /HC	R2- GC results in wt %		
					Mch	Tol	others
G03D1	20.1	450	5.0	4.0	0.48	98.96	0.56
G03D2	19.1	450	5.0	4.0	1.48	97.55	0.97
G03D3	21.9	450	5.0	4.0	1.18	97.69	1.13
G03D4	19.0	450	5.0	4.0	5.08	94.03	0.59
Test for Stability							
G03D1	289.2	550	10.0	1.0	27.34	65.24	7.42
G03D2	258.2	550	10.0	1.0	25.84	64.01	10.15
G03D3	219.1	550	10.0	1.0	25.84	64.47	9.69

 Fresh catalyst

 Regenerated catalyst

Table 4-2: Comparison of experimental results for activity, selectivity, and stability of fresh and regenerated catalyst

4.2 Catalyst regeneration

4.2.1 First catalyst regeneration (Experiment G03R1)

Based on previous catalyst regeneration experience as well as published experimental research, a new empirical method was developed and used during the experiment G03R1. This method consists of basically three steps:

- Stripping the catalyst with 4 l/min of nitrogen during one hour at 350°C in order remove any residual hydrocarbons, and so avoid uncontrolled combustion during the subsequent coke oxidation step.
- Oxidation reaction at 350°C in order to burn off the coke deposited on the metal. A 0.2% O₂ concentration in N₂ is initially supplied. When the difference between the highest temperature in the catalyst bed and the mean temperature without reaction becomes small ($\Delta T < 3^\circ\text{C}$), the O₂/N₂ concentration is doubled and so on successively to 20%. In case of exotherms

($\Delta T > 25^\circ\text{C}$) after any of the O_2 increments, the O_2 supply is reduced to the previous value in order to protect the catalyst against temperature runaway; after waiting some minutes ($\Delta T < 3^\circ\text{C}$ again) a new increase in the O_2 concentration is made, but this time, at 50% of the current value.

- c) Oxidation of the coke on the support. The sandbath temperature is raised to 450°C and the O_2 treatment repeated as in b), removing this time the coke deposited on the support.

Proof of complete regeneration of the coked catalyst was shown by increasing the sandbath temperature to 480°C with air flow without observation of further exotherms.

During the first regeneration experiment, the O_2 increments were done manually using a regeneration software in LABVIEW. It meant continuous supervision was required. The maximum ΔT observed during this regeneration reaction was 20°C , the maximum being located at approximately 60 mm distance from the reactor inlet. Both reactors were regenerated simultaneously (in series). Initially, the oxygen was completely consumed in the first reactor and just after 6 minutes, when the coke concentration decreased, the oxygen left was enough to start the reaction also in the second reactor. The regeneration time was approximately 45 minutes for each catalyst function (metal and support) making a total of 180 minutes for both reactors.

4.2.2 Second catalyst regeneration (Experiment G03R2)

This second catalyst regeneration reaction was performed after the deactivation experiment G03D2. The same procedure as in 4.2.1 was followed except that this time, a regeneration software in LABVIEW was developed and used for completely automated control. This means that the O_2 and N_2 valves were also automatically positioned according to the temperature (ΔT values) inside the catalyst bed. No permanent supervision was required.

The same catalyst bed behavior as in the experiment G03R1 was observed, This means that comparable temperature profiles at different times for both reactors, comparable delay time in the second reactor after the reaction in the first reactor started, and comparable total regeneration time on both functions (metal and support).

4.2.3 Third catalyst regeneration (Experiment G03R3)

This third regeneration experiment G03R3 was performed after the dehydrogenation experiment G03D3. The regeneration procedure was the same as explained in 4.2.2, except that the highest temperature regeneration reaction (450°C) was omitted. The aim of this was to verify that the catalyst activity was restored at 350°C, by burning only the coke on the metal. It is well established that the metallic component mainly provides hydrogenation-dehydrogenation and hydrogenolysis activity, whereas the acidic function (alumina) provides cracking and isomerization activity.

The dehydrogenation experiment G03D4 (see Table 4.4) performed later, showed a toluene yield of 94.03 wt% after 19 hours on stream, comparable with the 98.96 wt% at 20 hours (see Table 4.5) for the fresh catalyst. This difference is explained by Pieck et al (1991) as migration of part of the remaining coke to the metal, resulting in metal deactivation, caused by the reduction with hydrogen at 450°C achieved during the initial activation step, as was done during the G03D4 experiment.

4.3 Comparison of experimental with simulation results

A program in SIMUSOLV, an ACSL (Advance Computer Simulation Language) based computer software, was made to simulate the experimental results of the regeneration reaction of the coked catalyst bed. The regeneration model, including kinetics, mass, and heat balances is discussed in the section 2. In all cases, based on TG-FTIR results, a coke composition corresponding to the formula $\text{CH}_{0.6}$ (graphite) was adopted. The heat transfer coefficient (U) was measured in separate experiments as $0.043 \text{ kJ/m}^2/\text{K/s}$. The activation energy was also experimentally measured in the TG-FTIR as: $E_I=52000 \text{ kJ/kmol}$ for the metal, and $E_I=100000 \text{ kJ/kmol}$ for the support, similar to Pieck et al. (1989). The value of the other parameters were those used in the experiments.

In Figures 4.2 and 4.3 the experimental and the simulated temperature profiles in the catalyst bed in reactor one are shown during the first catalyst regeneration reaction. The maxima in the temperatures are comparable in magnitude for times less than 10 minutes, but the positions along the reactor length are different. For 15 and 30 minutes, the model predicts maxima which are not in agreement with the experimental results. Similar observations were made for regeneration of the support at temperatures between 450-470°C.

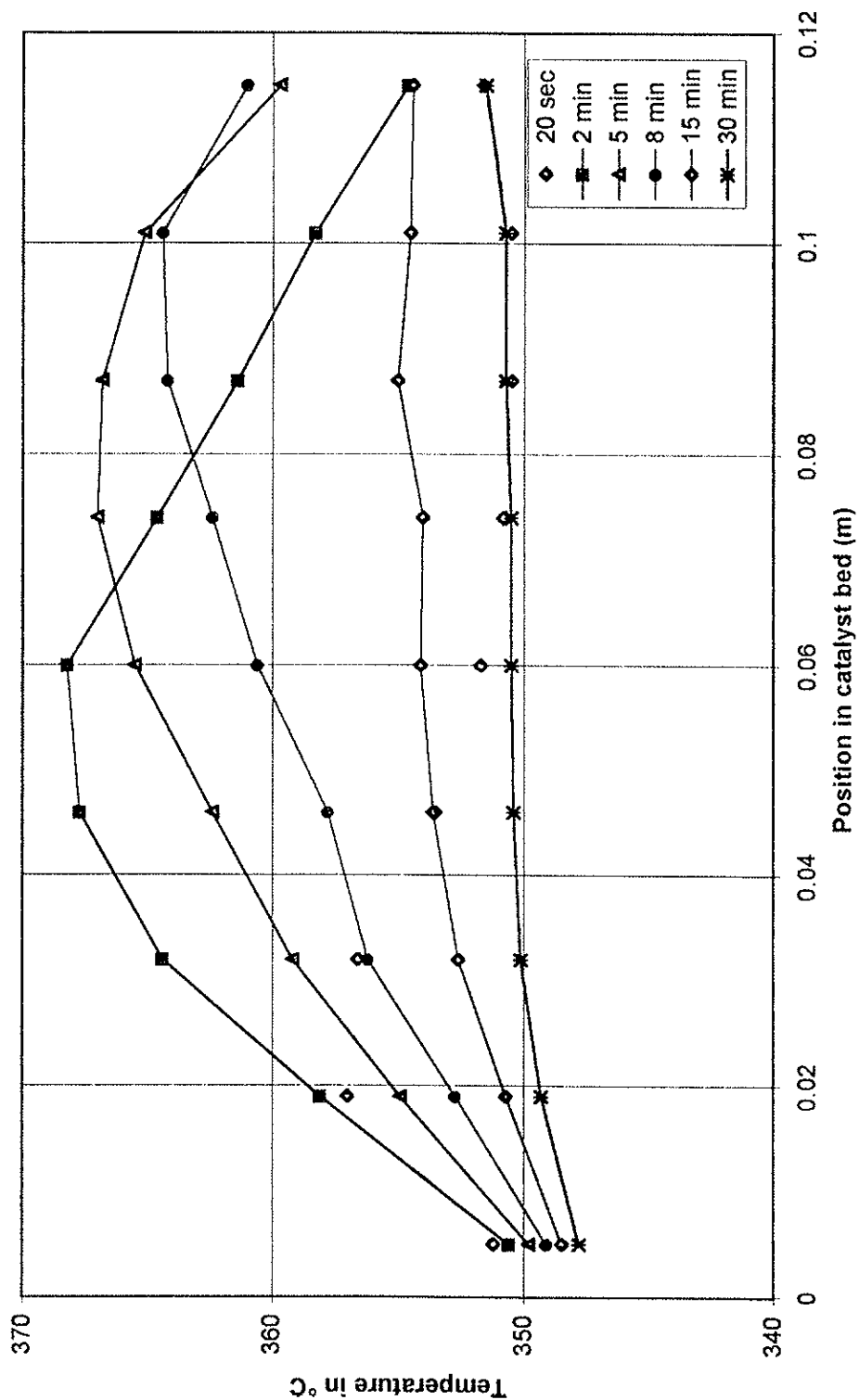


Figure 4.2: Experimental temperature profiles in the catalyst bed in reactor 1 during the regeneration reaction G03R1

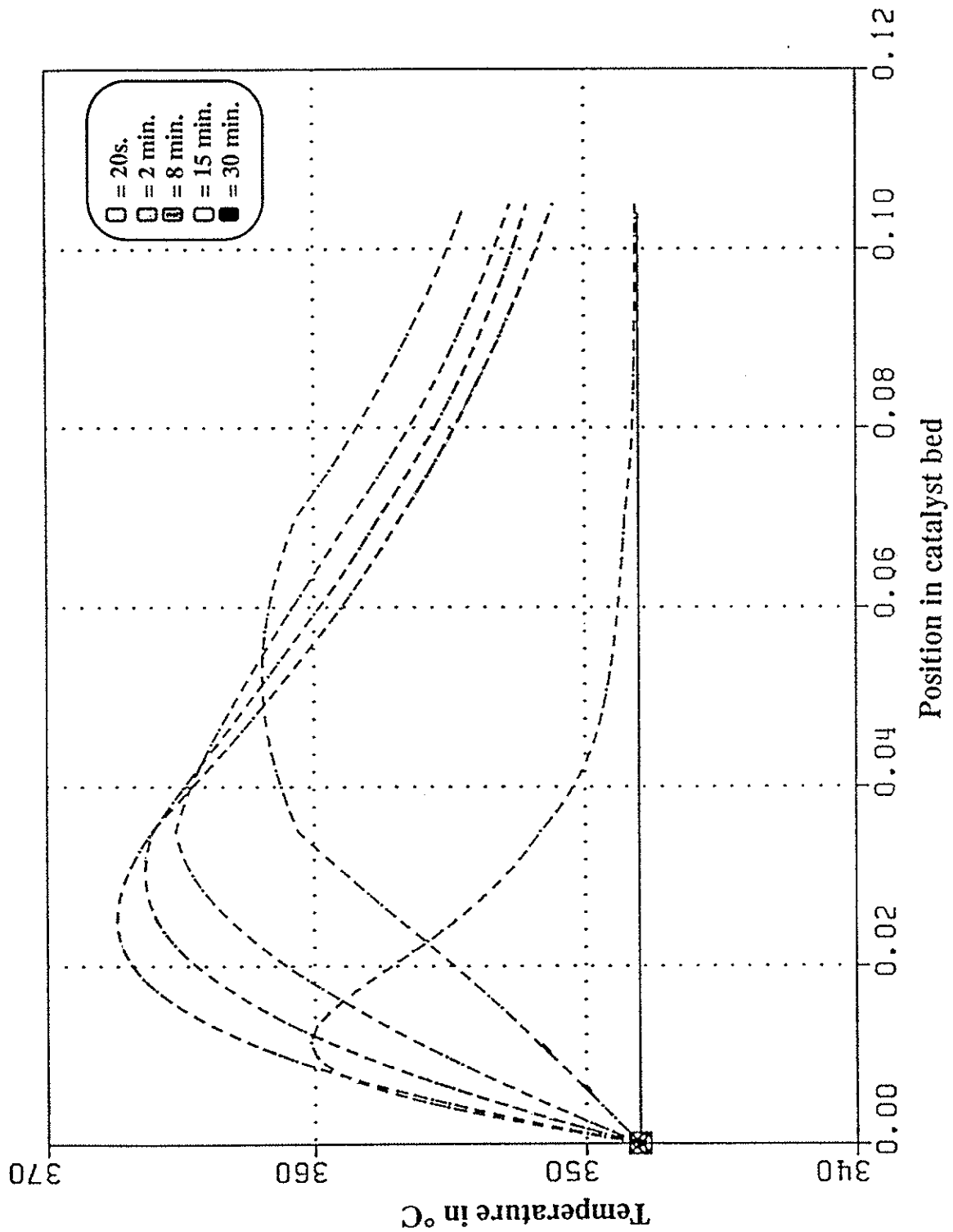


Figure 4-3: Simulated temperature profiles of reactor 1 in the catalyst bed of the regeneration experiment G03R1 with regeneration time as parameter.

5 Conclusions

Regeneration of a bifunctional catalyst, without chlorine compounds for redispersion of metal, has been successfully performed. The activity, selectivity as well as the stability of the catalyst were restored as is shown in Table 4.5. The stability of regenerated catalyst at 219 hours was comparable to the fresh catalyst at 280 hours on stream. This improves the earlier result which was regenerated only for activity.

Optimal regeneration was achieved by the new, completely automated LABVIEW program which couples ΔT (the difference between the highest temperature in the catalyst bed and the mean temperature without reaction) with the O_2/N_2 concentration. The value of $\Delta T=25^\circ C$ is similar to that used in industrial practice. This software prevents temperature runaway for both, coke on the metal ($350^\circ C$) and coke on the support ($450^\circ C$).

The maximum ΔT observed at any time during the oxidation reactions in the bench scale reactors was $20^\circ C$, located at 60 mm distance from the reactor inlet. Proof of completion of regeneration was obtained by increasing temperature to $480^\circ C$ with an air flow without observation of further exotherms.

A computer program with a regeneration model was made in SIMUSOLV, to simulate the experimental results of the oxidation reaction on the the coked catalyst bed. The model shows the same higher temperature peaks at different times as the experiments, but differs in the correct positions of these peaks in the catalyst bed.

6 Future work

Future work is aimed at closer agreement between predictions of temperature profiles from reactor modelling and experimental data. The discrepancy could be caused by heat conduction through the thermowell not yet considered in the model, or refinement of kinetic and heat transfer parameters could be required.

7 Nomenclature

ACSL	=	Advance Computer Simulation Language
A_I (1/atm/s)	=	Preexponential factor of the Arrhenius constant
BET	=	Braunauer-Emmet-Teller
C_c (kg coke/kg cat.)	=	weight fraction of coke on catalyst
C_{ini} (kg coke/kg cat.)	=	initial weight fraction of coke on catalyst
CO	=	carbon monoxide
CO ₂	=	carbon dioxide
C_{pg} (kJ/kg/K)	=	specific heat of the gas
C_{ps} (kJ/kg/K)	=	specific heat of the catalyst
d (m)	=	outer diameter of the thermowell
E_I (kJ/kmol)	=	activation energy of the oxidation reaction
D (m)	=	inner diameter of the reactor
FID	=	flame ionization detector
FTIR	=	Fourier transform infrared spectroscopy
G (kg/m ² /s)	=	fluid mass velocity per unit area of empty cross reactor section
GC	=	gas chromatograph
ΔH_r (kJ/kmol)	=	heat of combustion of carbon
HC	=	hydrocarbon
H ₂	=	hydrogen
H ₂ O	=	water
K	=	reaction rate constant
LHSV (h ⁻¹)	=	liquid hourly space velocity
MCH	=	methylcyclohexane
M_g (kg/kmol)	=	molecular weight of gas
M_s (kg/kmol)	=	molecular weight of carbon
N ₂	=	nitrogen
P_t (atm)	=	system pressure
O ₂	=	oxygen
r (kg coke/kg cat/s)	=	rate of the burning reaction
R (kJ/kmol/K)	=	ideal gas law constant

ρ_g	(kg/m ³)	=	gas density
ρ_s	(kg/m ³)	=	catalyst density in the reactor bed
T	(K)	=	axial temperature
T_{inlet}	(K)	=	inlet temperature of the gas mixture
TG		=	thermogravimetric analysis
$T(sb)$		=	sandbath temperature
T_w	(K)	=	wall temperature of reactor
θ	(s)	=	current time during burning
U	(kJ/m ² /K/s)	=	heat transfer coefficient for loss to surroundings
y_{ini}	(-)	=	mole fraction of oxygen in gas at the reactor entrance
y_{O_2}	(-)	=	mole fraction of oxygen in gas
Z	(m)	=	axial coordinate

8 References

- Barbier, P., Marecot, P., Martin, N., Ellassal, L., and Maurel, R., "Selective Poisoning by Coke Formation on Pt/Al₂O₃", Catalyst Deactivation, Delmon B., and Froment, G.F., Elsevier, Amsterdam, 6, 53 (1980).
- Beltramini, J.N., Churin, E.J., Traffano, E.M., Parera, J.M., "Influence of Pt Concentration on Activity and Combustion of Coke on Pt/Al₂O₃", Applied Catalysis, 19, 203 (1985).
- Dart, J.C., Savage, R.T. and Kirkbride, C.G., "Regeneration Characteristics of Clay Cracking Catalyst", Chem. Eng. Progress, Vol. 45, No.2, 102 (1949).
- Figoli, N.S., Beltramini, J.N., Martinelli, E.E., Sad, M.R., and Parera, J.M., "Operational Conditions and Coke Formation on Pt/Al₂O₃ Reforming Catalyst", Applied Catalysis 5, 19-32 (1983)
- Hughes, R., and Shettigar, U.R., "Regeneration of Silica-Alumina Catalyst Particles", J. Appl. Chem. Biotechnol., Vol. 21, 35, (1971).
- Marin, A., Scheidegger, Th., Wyss, Ch., Geiger, F., "Regeneration of Coke Deactivated Dehydrogenation Catalyst", PSI. TM-51-94-10, May (1994).

Massoth, F.E., "Oxidation of Coked Silica-Alumina Catalyst", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 6, No.2, 200 (1967).

Nascimento C., "Coking and Regeneration of Catalyst Pellets", Ph.D Thesis, Salford University, England (1982).

Parera, J.M., Figoli, N.S., Traffano, E.M., Beltramini, J.N., and Martinelli, E.E., "The Influence of Coke Deposition on the Functions of a Pt/Al₂O₃-Cl Bifunctional Catalyst", Applied Catalysis, 5, 33, (1983).

Parera, J.M., Traffano, E.M., Musso, J.C., and Pieck C.L., "Hydrogen and Oxygen Spillover on Pt/Al₂O₃ during Naphtha Reforming", Pajonk, G.M., Teihner, S.J., Germain, J.E. (editors), Spillover of Adsorbed Species, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1983).

Pieck, C.L., Verderone, R.J., Jablonski, E.L., and Parera, J.M., "Burning of Coke on Pt/ Al₂O₃ Catalyst. Activation Energy and Oxygen Reaction Order" Catalyst Deactivation; Delmon B., and Froment, G.F., Elsevier, Amsterdam, Vol. 55, 1 (1989).

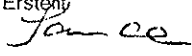
Pieck, C.L., Jablonski, E.L., Parera, "Recovery of the Catalytic functions of naphtha reforming Catalysts by Partial Coke Burning", Applied Catalysis, 70, 19 (1991).

Scheidegger, Th., Wyss, Ch., Marin, A., "PC gesteuerte Laboranlage zur Methylcyclohexan Dehydrierung und Katalysator Regenerierung", PSI. TM-51-94-09, März (1994).

Shettigar, U.R.,and Hughes, R., "Prediction of Transient Temperature Distribution in Gas-Solid Reactions", The Chemical Engineering Journal, 3, 93 (1972a).

Shettigar, U.R.,and Hughes, R., "Regeneration of Coked Catalyst", J. Appl. Chem. Biotechnol., 22, 787 (1972).

Weisz, P.B, and Goodwin, R.D., "Combustion of Carbonaceous Deposits within Porous Catalyst Particles I. Diffusion- Controlled Kinetics", Journal of Catalysis, 2, 397 (1963).

 PAUL SCHERRER INSTITUT		Registrierung
		TM-51-96-24
Titel Entwicklung einer Vorbehandlung und Durchführung von isothermen Messungen an Wandreaktoren für Dehydrierungsreaktionen		Ersetzt
Autoren S. Tschudin		Erstellt  22. November 1996

Zusammenfassung:

Die "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff", ist ein vom NEFF unterstütztes Projekt (3/92 - 12/96). Im Rahmen dieses Gesamtprojektes war das Teilprojekt "Dünnschicht-Dehydrierreaktor" eingebettet, dessen Zielsetzung in der Entwicklung eines katalytisch beschichteten Wandreaktors lag, um einen verbesserten Wärmetransport für die endotherme Reaktion zu ermöglichen. In Vorstudien in nicht isothermen Mikroreaktoren wurden verschiedene kommerzielle Katalysatoren in Pelletform studiert (TM-51-94-12), was schliesslich zur Entwicklung und ersten Messungen an einem eigentlichen Wandreaktor mit Platin/Aluminiumoxidbeschichtung führte (TM-51-95-09). Als Testreaktion diente die Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol, bei 2-7 bar Druck und $1 < H_2/MCH < 5$. Nach erfolgreichen Tests am Platinwandreaktor, wurden zusätzlich verschiedene bimetallische Systeme untersucht (TM-51-96-09).

Für die Messungen in der grösseren isothermen Anlage wurde der monometallische Katalysator (20cm Reaktorlänge, 0,4cm Innendurchmesser, 1,5% Platin, Katalysatorschicht) verwendet, da er sich punkto Ausbeute (bis 99% Toluol) nicht von den bimetallischen Katalysatoren unterschied.

Für die Wandreaktoren wurde eine Vorbehandlungsmethode festgelegt, die mit einer Oxidation der Probe bei 600°C unter 200 ml/min Luft (Heizrampe 5°C/min) beginnt. Anschliessend wird ein Trocknungsschritt mit 100ml/min Stickstoff bei 7 bar und einer Heizrampe von 5°C/min bis 300°C eingeschaltet. Schliesslich erfolgt die eigentliche Reduktion mit einer Heizrampe von 5°C/min auf 390°C unter 30 ml/min Wasserstoff bei 7 bar. Der Trocknungsschritt und eine Reduktionstemperatur von unter 400°C verhindern vermutlich bei den aus Aminalszenen hergestellten Katalysatoren (Doduco GmbH) die Agglomeration der Platinkristalle und das Sintern.

Die Messungen in der isothermen Anlage zeigten, dass im Gegensatz zu den Festbetten mit Wandreaktoren genügend Wärme zugeführt werden kann, um die Endothermie der Reaktion zu kompensieren. Sowohl radial, wie auch axial wurde maximal eine Temperaturdifferenz von +/- 1°C zwischen den verschiedenen Thermoelementen gemessen.

Aus den isothermen Messungen konnte unter der Annahme einer Power-Law-Kinetik 1. Ordnung bezüglich MCH [5] eine Aktivierungsenergie von 155 +/- 30 kJ/mol bestimmt werden. Der Wert ist vergleichbar mit den Daten von Müller (1995: 230 kJ/mol) und Manser (1992: 250 kJ/mol) [6].

Im Vergleich der Wandreaktoren mit den Festbettreaktoren zeigt sich, dass sie bei den im Labor verwendeten Dimensionen ungefähr gleiche Leistung bringen. Gemäss Murata et al. (1996) wird die Diskrepanz aber beim Scale-up grösser und fällt zu Gunsten des Wandreaktors aus.

Verteiler

Abt.	Empfänger	Expl.	Abt.	Empfänger	Expl.		Expl.
50	Prof. A. Wokaun			extern:		Bibliothek	3
01	Dr. P. Kesselring ¹⁾			Dir. P. Weyermann ¹⁾ BKW		Reserve	5
	M. Jermann ¹⁾					Total	12
51	Dr. T. Schucan					Seiten	8
	Dr. E. Newson					Beilagen	
	Dr. S. Stucki ¹⁾					Informationsliste	
	Dr. O. Haas ¹⁾					D 1 2 3 4 5 8 9 A	
	Dr. R. Struis ¹⁾					Visum Abt./Laborleitung:	
				1) Nur Zusammenfassung			

1 Einleitung

Dieser abschliessende Bericht ist Teil des vom Nationalen Energie Forschungs Fonds (NEFF) unterstützten Projekts: "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff", NEFF 505 (3/92 - 12/96). Nach den Vorstudien für die Entwicklung eines Dünnschicht-Dehydrierreaktors (TM-51-94-12) [1] an verschiedenen Katalysatorpellets, wurden die ersten Messungen an einem eigentlichen nicht isothermen Wandreaktor mit Platin/Aluminiumoxidbeschichtung gemacht (TM-51-95-09) [2]. Nachdem die ersten Tests am Platinwandreaktor erfolgreich waren, wurden zusätzlich verschiedene bimetallische Systeme untersucht (TM-51-96-09) [3].

Da der monometallische Katalysator im Vergleich mit den bimetallischen Katalysatoren etwa das selbe Verhalten zeigte, wurde er für die Messungen in der grösseren isothermen Anlage verwendet, die in diesem Bericht zusammengefasst sind.

Das Konzept des Wandreaktors ist in der Literatur in letzter Zeit von Murata et al, (1996) [4] beschrieben worden. Sie zeigen die Vorteile der Wand gegenüber Festbettreaktoren, arbeiten allerdings nur bei Umsätzen von 30 Prozent.

2 Experimentelles

2.1 Oxidierung der Probe

Wegen der im letzten Bericht (TM-51-96-09) [3] erwähnten Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit der Messresultate wurde Rücksprache mit der Firma Doduco genommen, um abzuklären, ob es Veränderungen in der Präparation gegeben hat. Der einzige Schritt, bei dem laut Doduco Abweichungen aufgetreten sein, könnten ist die Oxidation der Proben.

Deshalb wurden die Proben vor dem Einsatz in einem Röhrenofen unter 100 ml/min Sauerstoffzufluss auf 600°C aufgeheizt und dort für 2 Stunden gehalten, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten.

2.2 Neue Vorbehandlung

Da die aus Aminsalzen synthetisierten Katalysatoren wasserempfindlich sind (Doduco, Prof. Prins ETHZ), wurde ein Trocknungsschritt eingefügt vor der eigentlichen Reduzierung. Die neue Vorbehandlung besteht aus dem Aufheizen der Probe im Stickstoffstrom (100 ml/min) auf 300°C mit einer Heizrampe von ca. 5°C/min (nicht direkt kontrollierbar). Anschliessend wird auf Wasserstoff (20 resp. 30 ml/min) umgestellt und auf 390°C aufgeheizt. Bei 390°C, 7 bar und dem für die Anlage entsprechenden Wasserstoffstrom wird die Probe für 2 Stunden belassen.

2.3 Messungen im Mikroreaktorsystem

Die Messungen im Mikroreaktor wurden folgendermassen durchgeführt:

Aktivierung bei 7 bar → 1. Reaktionszyklus bei 7 bar → 2. Reaktionszyklus bei 2 bar
(300-400°C) (300-400°C)

Als Raumgeschwindigkeit wurde jeweils $8,12 \text{ h}^{-1}$ gewählt, was einem Methylcyclohexan-durchfluss je nach Beladung von $0,44 - 0,51 \text{ ml/h}$ entspricht. Wasserstoff wurde im Verhältnis von 5:1 respektive 1:1 H_2/MCH zu dosiert. Die Temperaturen im 11cm Reaktor waren nicht isotherm und variierten zwischen 300°C am Eingang, 430°C in der Mitte und 350°C am Ausgang.

2.4 Anlagenschema der isothermen Anlage

Das Mikroreaktorsystem eignet sich hervorragend für ein Screening von Katalysatoren, es können aber keine Messungen im isothermen Zustand gemacht werden. Mit der im folgenden Bild schematisch dargestellten Anlage lassen sich zugleich zwei Ziele verwirklichen, Messungen unter isothermen Bedingungen und mit grösseren Reaktoren durchzuführen.

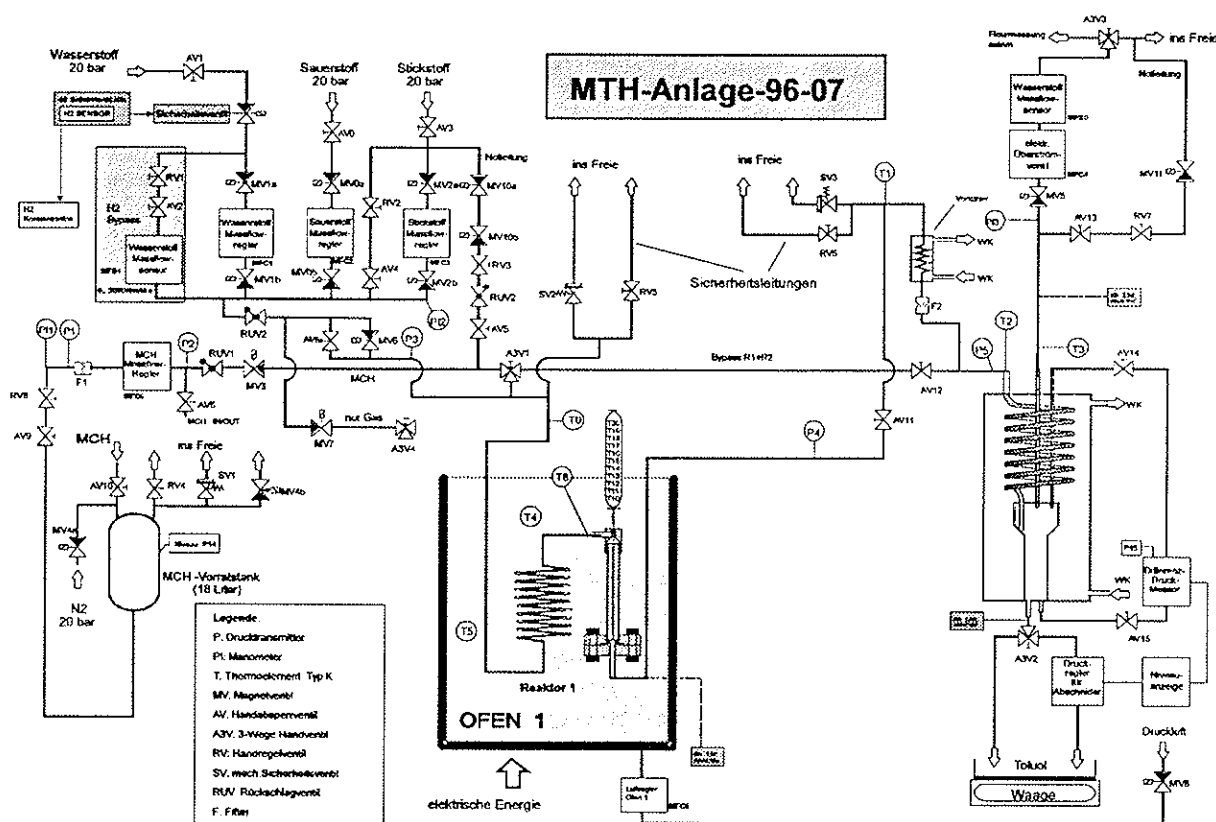


Abbildung 1 Schema der Anlage mit isothermem Reaktor mit Sandbadheizung

2.5 Isotherme Messungen

In der isothermen Anlage wurde der Platinkatalysator (mit 1,5%-Gew. Beladung) jeweils bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen (295°C , 310°C und 320°C). Die Temperaturen wurden tief gewählt, um geringe Umsätze zu erzielen und den Katalysator möglichst frisch zu halten. Die Raumgeschwindigkeit wurde zwischen 10 h^{-1} und 40 h^{-1} variiert, was einem Methylcyclohexan-durchfluss von 1 bis 4 ml/h entspricht. Der Druck wurde konstant bei 7 bar gehalten.

3. Resultate und Diskussion

3.1 Auswirkungen der Vorbehandlung

3.1.1 Oxidation

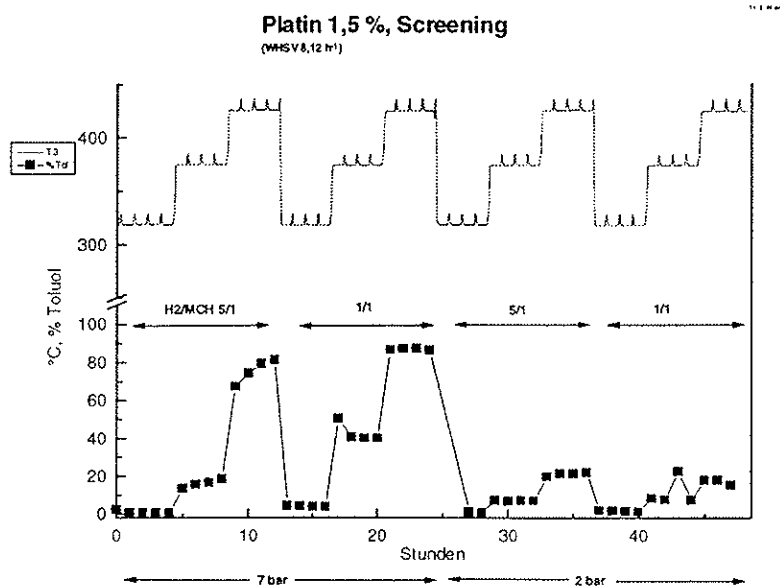


Abbildung 2 Messung vor der O₂ Behandlung im Mikroreaktor

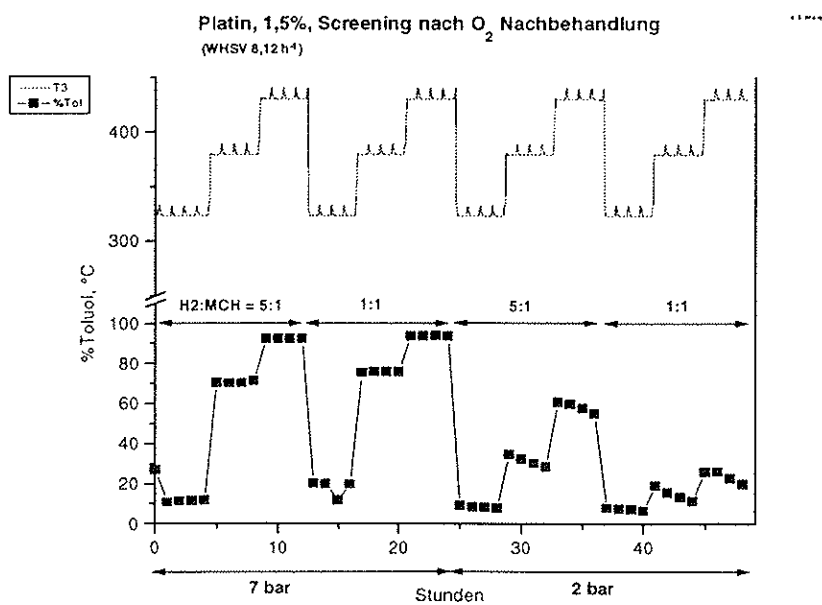


Abbildung 3 Messung nach der O₂ Behandlung im Mikroreaktor

Aus den Abbildungen 2 respektive 3 ist ersichtlich, dass der Oxidationszustand der Probe vor Beginn der Vorbehandlung und Reaktion einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Sowohl im 7 bar-Bereich, wie auch im 2 bar-Bereich ist ein Anstieg der Toluolausbeute feststellbar. Zu bemerken gilt, dass es sich bei der durchgeführten Vorbehandlung um die alte Vorbehandlung handelt, und zwar in beiden Abbildungen. Das heisst, dass direkt vom Beginn weg mit 30 ml/min Wasserstoff gefahren und auf 400°C aufgeheizt wurde.

3.1.2 Trocknungsschritt in der Vorbehandlung

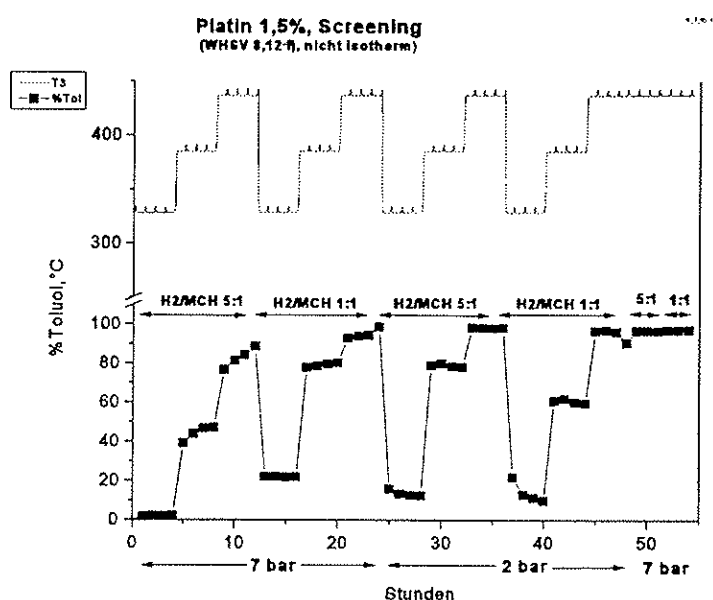


Abbildung 4 Messung mit O₂ Nachbehandlung und neuer Vorbehandlung im Mikroreaktor

Abbildung 4 zeigt im Vergleich zu Abbildung 3 nochmals eine Verbesserung der Toluolausbeuten. Der Trocknungsschritt bewirkt, dass die Platinkristalle auf der Oberfläche nicht agglomerieren, was eine grössere Anzahl aktiver Zentren zur Folge hat. Zusätzlich verhindert die gegenüber der alten Vorbehandlung tiefere Temperatur während der Reduzierung mit Wasserstoff das Sintern des Katalysators. Dadurch entsteht kein Verlust an Oberfläche, was die erhöhte Aktivität erklärt.

Mit der neuen Vorbehandlung sind auch Verbesserungen oder Veränderungen für den monometallischen Palladiumkatalysator (Ausbeute 70% Toluol) und den bimetalischen Platin/Palladiumkatalysator (Ausbeute 40-90%) feststellbar.

3.2 Isotherme Versuche

Zur Kontrolle der Isothermie wurden die Temperaturen sowohl an der Reaktoreninnenwand, wie auch an der Aussenwand gemessen. Diese Messungen wurden unter einem Inertgasstrom und unter Reaktion mit Methylcyclohexan und Wasserstoff durchgeführt. In beiden Fällen unterschieden sich die Innen- und Aussentemperaturen der Wand um maximal ein Grad Celsius. Auch über die Länge des Reaktors sind keine Temperaturdifferenzen messbar. Um auch die Temperatur des Gases messen zu können, wurde ein Rohr mit drei Thermoelementen direkt in der Mitte des Reaktordurchmessers fixiert. Auch in radialer Richtung wurde keine Temperaturdifferenz gegenüber der Wand von mehr als einem Grad Celsius registriert. Im Vergleich zu den Reaktoren mit Festbetten ist der Wandreaktor absolut isotherm und das auch unter Reaktionsbedingungen.

Die bisher gemachten Experimente zeigten folgende Ausbeuten an Toluol:

	WHSV 10h ⁻¹
295°C	12,58 %
310°C	35,44 %
320°C	57,62 %

	WHSV 30h ⁻¹	WHSV 40h ⁻¹ *
282 °C	3,1 %	2,28 %
308 °C	16,06 %	13,9 %
320 °C	38,92 %	36,13 %

* diese Werte liegen auf Grund eines noch unbekannten Problems in der Analytik über dem Gleichgewicht.

Aus den Werten wurde eine Aktivierungsenergie abgeschätzt, gemäss dem Modell

$$r = k * p_{MCH} * \left[1 - \frac{p_{Tol} * p_{H_2}^3}{K_{eq} * p_{MCH}} \right] \quad \text{aus [4]}$$

Es handelt sich dabei um eine sogenannte Power-Law-Kinetik mit einer Abhängigkeit 1. Ordnung bezüglich Methylcyclohexan. Dabei werden keine weiteren Inhibierungsterme berücksichtigt. Mit einem kombinierten Gradientensuchverfahren konnte eine minimale Aktivierungsenergie von 155 +/- 30 kJ/mol gefunden werden.

4. Schlussdiskussion

Im Rahmen des vom NEFF unterstützten Gesamtprojekts "Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff" konnte der experimentelle Teil des Teilprojekts "Dünnschicht-Dehydrierreaktor" erfolgreich abgeschlossen werden. In Zusammenarbeit mit der Firma Doduco konnte eine katalytisch aktive Beschichtung gefunden werden, mit der es möglich ist, Methylcyclohexan selektiv zu Toluol und Wasserstoff umzusetzen, mit Ausbeuten von bis zu 99% Toluol.

Eine erste Kinetik mit einfachen Annahmen wurde erstellt. Die kinetischen Konstanten liegen im Bereich der von Müller [5] und Manser [6] bestimmten Konstanten. Weitere Phänomene wie eine eventuelle Produktinhibierung muss noch geprüft werden. Ebenfalls muss noch eine Massenbilanz über den Reaktor erstellt werden.

Zudem wurde eine Vorbehandlungsmethode entwickelt, die es erlaubt, den Katalysator schonend zu reduzieren, um seine optimale Leistung zu gewährleisten.

Die Motivation, die zu diesem Reaktorkonzept führte, war, den Wärmebedarf der hoch endothermen Reaktion zu gewährleisten. Anhand der durchgeführten Messungen konnte gezeigt werden, dass es mit einem Wandreaktor möglich ist, genügend Wärme für die Reaktion zur Verfügung zu stellen, auch bei fast hundertprozentigen Umsätzen. Mit der direkten Aufbringung des Katalysators auf die Innenwand des Reaktors kann ein Wärmewiderstand (Gas zu Feststoff) eliminiert werden. Es entsteht keine lokale Senkung der Temperatur durch die Reaktion (cold spot) wie in den Festbetten, und es kommt deshalb auch zu keiner Verlangsamung der Reaktion.

Vergleich von den bis jetzt verwendeten Festbettreaktoren (FBR) mit einem Wandreaktor (WR):

DATEN	Festbettreaktor	Wandreaktor
Durchmesser/Länge	1 cm / 25 cm	0,4 cm / 25 cm
Katalysatormenge	17,8 g	95,69 mg
Anzahl Rohre	2 (in Serie geschaltet)	1
WHSV [h^{-1}]	10	10
% Toluol	98 %	98 %

Für den Wandreaktor entsprächen 186 Rohre der gleichen Katalysatormenge, wie sie in den obigen Festbettreaktoren verwendet wird. Damit könnte die gleiche Menge an Methylcyclohexan umgesetzt werden. Für die Wandreaktoranordnung spricht die viel grössere Wärmeaustauschfläche, der geringere Druckabfall und das isotherme Verhalten.

Wie Murata et al (1996) [4] zeigen, werden die Differenzen zwischen den beiden Typen beim Scale-up extremer und fallen zu Gunsten des Wandreaktors aus.

5. Ausblick

1. Zukünftig soll eine konsistente Kinetik bestimmt werden, durch Abklärung der Einflüsse der Parameter: Druck, Partialdruck Wasserstoff, Partialdruck Methylcyclohexan, Feedzusammensetzung und Kontaktzeit.
2. Der Katalysator muss weiter optimiert werden, um leistungsfähigere Wandreaktoren herstellen zu können.
3. Ein Rohrbündel aus Wandreaktoren muss konstruiert, und die entsprechenden Untersuchungen müssen damit gemacht werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Tschudin, S., "Charakterisierung von Dehydrierungskatalysatoren durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und Desorption (TPD)", PSI TM-51-94-12
- [2] Tschudin, S., "Untersuchungen an katalytisch beschichteten Wandreaktoren und Katalysatorpellets in einem Dehydrierungs-Mikroreaktorsystem", PSI TM-51-95-09
- [3] Tschudin, S., "Aktivitäts- und Dauertests an verschiedenen katalytisch beschichteten Wandreaktoren für die Dehydrierung", PSI TM-51-96-09
- [4] Murata, K. et al., "Performance of a Tube-Wall Reactor for Transforming Heat Energy into Chemical Energy Efficiently", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 21, No. 3, 201-205, 1996
- [5] Müller, S., "Heterogenisierte Platin-(0)-Cluster als Dehydrierungskatalysatoren", Dissertation ETH Nr. 11160, 1995
- [6] Manser, R., "Methylcyclohexane Dehydrogenation Kinetics, Reactor Design and Simulation for a Hydrogen Powered Vehicle", Dissertation ETH Nr. 9996, 1992



Titel

**Economic Analysis of the MTH-System
for Seasonal Storage of Electricity**

Ersetzt

Autoren

G.W.H. Scherer, E.J. Newson

Erstellt

12. December 1996

Abstract:

"Seasonal Storage of Electricity with chemically bound Hydrogen", has been a NEFF-supported project from 3/92-12/96. Systems and economic analyses have been made initially of the overall process (NEFF-ETHZ 1994). Finer details were investigated in subsequent reports using sensitivity analyses (NEFF-ETHZ 1995) and closer examination of summer (TM-51-96-08) and winter processes (NEFF-ETHZ 1995).

Since, from the above reports, the reelectrification step of the winter process proved to be critical for overall system efficiency, this report considers in detail the three alternatives for electrification in the winter process of the MTH-System: MTH-SOFC (with solid oxide fuel cells), MTH-MCFC (with molten carbonate fuel cells) and MTH-Turbines (with gas and steam turbines). The overall efficiencies and the economic results of these alternatives are

	Efficiency	kWh-Costs
MTH-SOFC	0.40	0.22 \$/kWh
MTH-MCFC	0.33	0.25 \$/kWh
MTH-Turbines	0.24	0.31 \$/kWh

These cost and efficiency data are based on mature technology. Compared with today's conventional cost of electricity using fossil fuels (0.05-0.1\$/kWh), the electricity produced by the MTH-System is expensive. From the aspect of CO₂-emissions the MTH-System (51g_{CO₂}/kWh) is superior to the best combined cycle plant (370g_{CO₂}/kWh). Therefore an economic comparison including a CO₂-tax is made to take the environmental impacts of CO₂-emissions into account. It concludes that the MTH-System is only competitive with a CO₂-tax of 500\$/ton_{CO₂}, which is much higher than the taxes (13-175\$/ton_{CO₂}) proposed by various governments[1,2].

Due to the disparities in economics and carbon taxes, best case analyses of the MTH-System will be made to reduce its economic disadvantages.

Verteiler	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.	Abt.	Empfänger / Empfängerinnen	Expl.		Expl.
	50 01 01 51	Prof. A. Wokaun Dr. P. Kesselring" M. Jermann" Dr. T. Schucan Dr. E. Newson Dr. S. Stucki" Dr. O. Haas" Dr. R. Struis"			extern: Dir. P. Weyermann" BKW		Bibliothek	3
							Reserve	5
							Total	11
							Seiten	15
							Beilagen	
							Informationsliste	
							D 1 2 3 4 5 8 9 A	
					" Abstract only		Visum Abt./Laborleitung:	

1 Introduction

The seasonal mismatch between supply and demand of electricity in Switzerland is solved by the significant contribution of stored hydropower to electricity production. Hydropower storage is becoming more difficult due to decreasing public acceptance of remaining sites. A possible alternative to hydraulic pump storage is hydrogen as an environmentally acceptable secondary energy source. The cheapest pathway to store hydrogen on a seasonal basis is the MTH-System [3] (1000GWh to storage for a constant winter electricity output of 80MW). This means electrolysis and hydrogenation in the summer process followed by dehydrogenation in the winter process. The summer process was described in TM-51-96-08 [4]. The waste heat from the exothermic hydrogenation is used for separation of the byproducts produced in the dehydrogenation step. The dehydrogenation is an endothermic reaction which requires heat at a temperature level of 750K. The conventional approach is electricity production from fossil sources during the winter months without storing any summer electricity. These three major alternatives are shown in the middle of the decision tree in Figure 1.

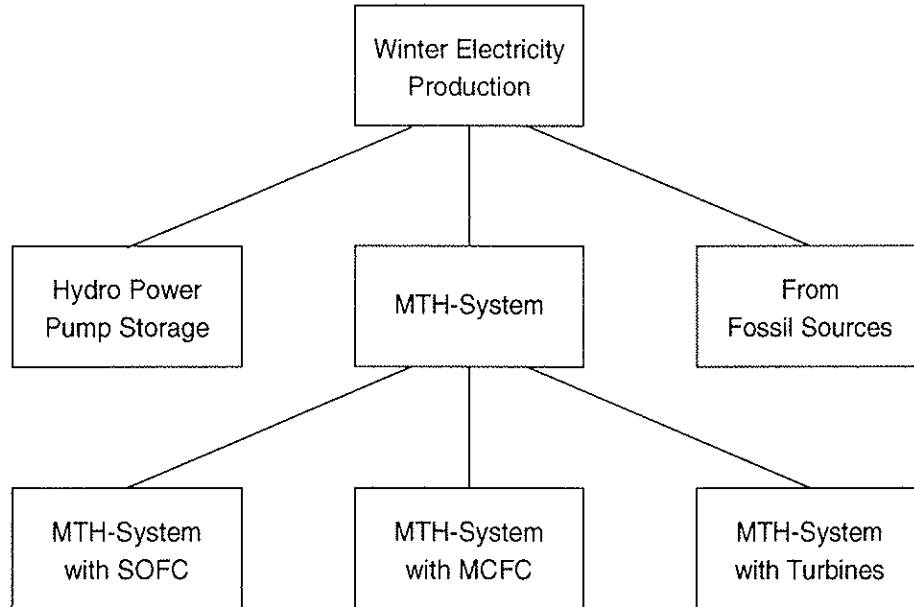


Figure 1: Decision Tree for Winter Electricity Production

The optimization of the objective function kWh-costs for seasonal storage of electricity concludes in a decision making problem. Figure 1 shows the decision tree. Hydropower is a strong competitor to the MTH-System because it has the additional advantage of peak power production which has a higher economic value than the constant power production

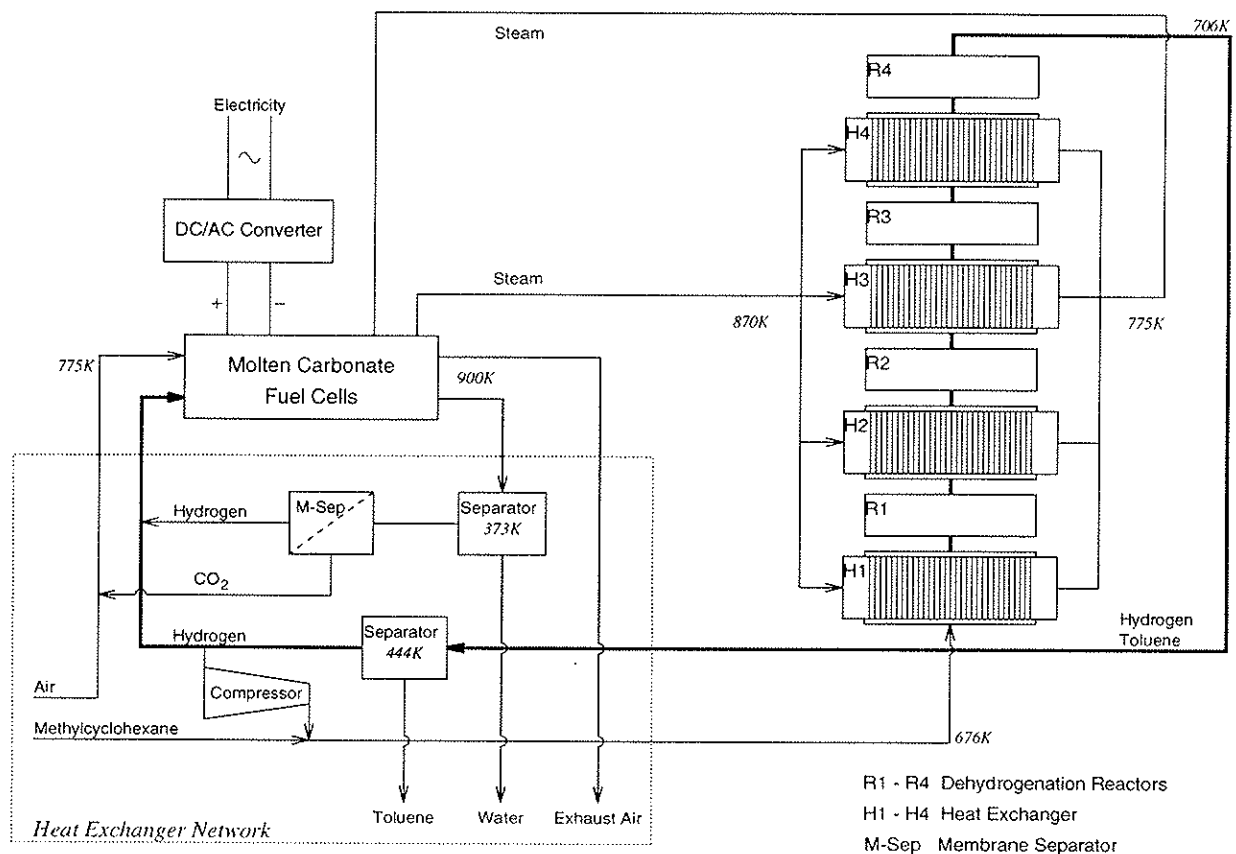


Figure 2: Flowsheet of Winter Process combining Dehydrogenation with MCFC

in the MTH-System, as considered in our present calculations.

The three process alternatives of the MTH-System refer to the reelectrification of the hydrogen. These reelectrification alternatives are considered in detail in the next sections:

MTH-SOFC MTH-System with solid oxide fuel cells (NEFF-ETHZ report 1995)

MTH-MCFC MTH-System with molten carbonate fuel cells (section 2)

MTH-Turbines MTH-System with gas- and steam turbines (section 3)

Low temperature fuel cells are excluded because it is impossible to use their waste heat in the dehydrogenation plant, which would result in a low overall efficiency.

Detailed cost estimations have been made for each process alternative based on technical calculations of the individual system components. This resulted in the derivation of kWh-costs (objective function) of the three alternatives. The capital costs calculations are made by combining a sinking fund depreciation with a continuous compound interest of 5% yearly.

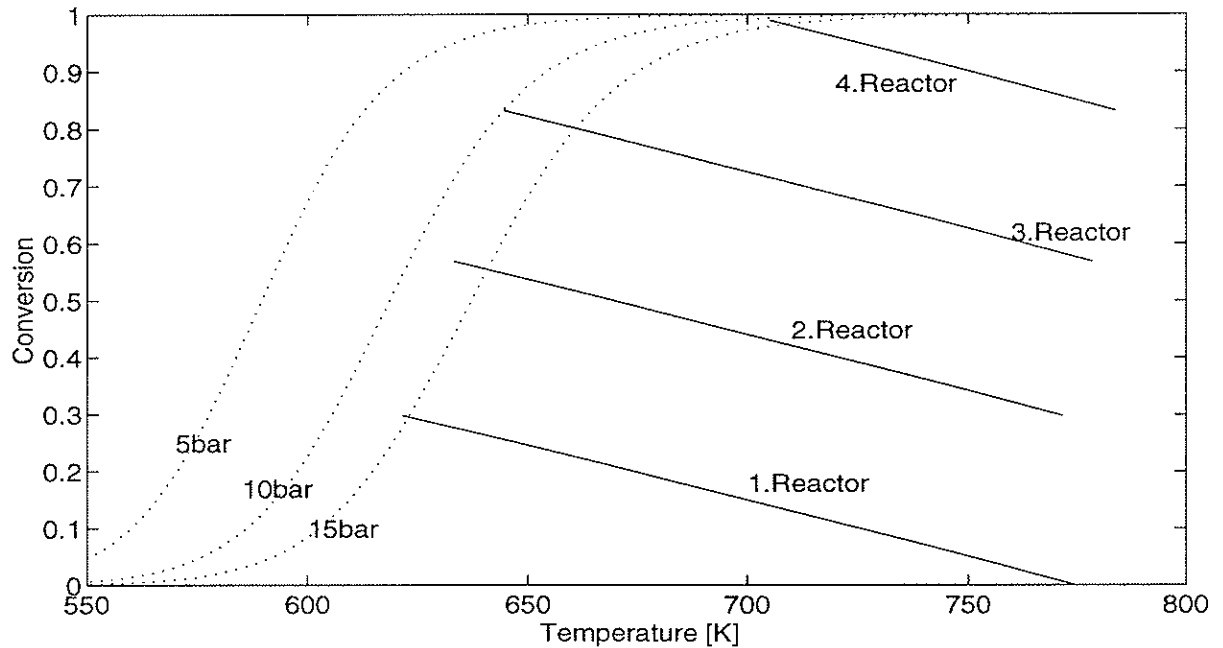


Figure 3: Four Reaction Steps of Dehydrogenation heated from MCFC

2 MTH-System with Molten Carbonate Fuel Cells

The operating temperature of these fuel cells is high (650°C), which makes the heat integration of the dehydrogenation plausible. The main problem of integrating molten carbonate fuel cells in the MTH-System is the required use of CO_3^{2-} as transfer ions. This implies a nearly closed recycle of CO_2 . The remaining hydrogen in the exhaust stream of the fuel side of the cell must be separated from CO_2 and water. Then CO_2 is transferred to the input stream to the fuel cells air side (Figure 2). During the electrochemical reaction in the cell CO_2 diffuses in form of CO_3^{2-} ions through the carbonate matrix to the fuel side of the cell. It is too difficult to separate the remaining CO_2 from nitrogen and oxygen in the stream leaving from the air side of the cell. Thus the remaining CO_2 is lost from the system. A lower loss of CO_2 implies a lower partial pressure of CO_2 on the air side of the fuel cell, what concludes in a lower cell voltage and a lower efficiency. To close the CO_2 balance of the system, the loss of CO_2 from the system is equal to the available CO_2 from the combustion of the byproducts produced in the dehydrogenation step. The available CO_2 is produced only in limited quantity. Therefore the efficiency of the molten carbonate fuel cells is significantly lower than that of the solid oxide fuel cells.

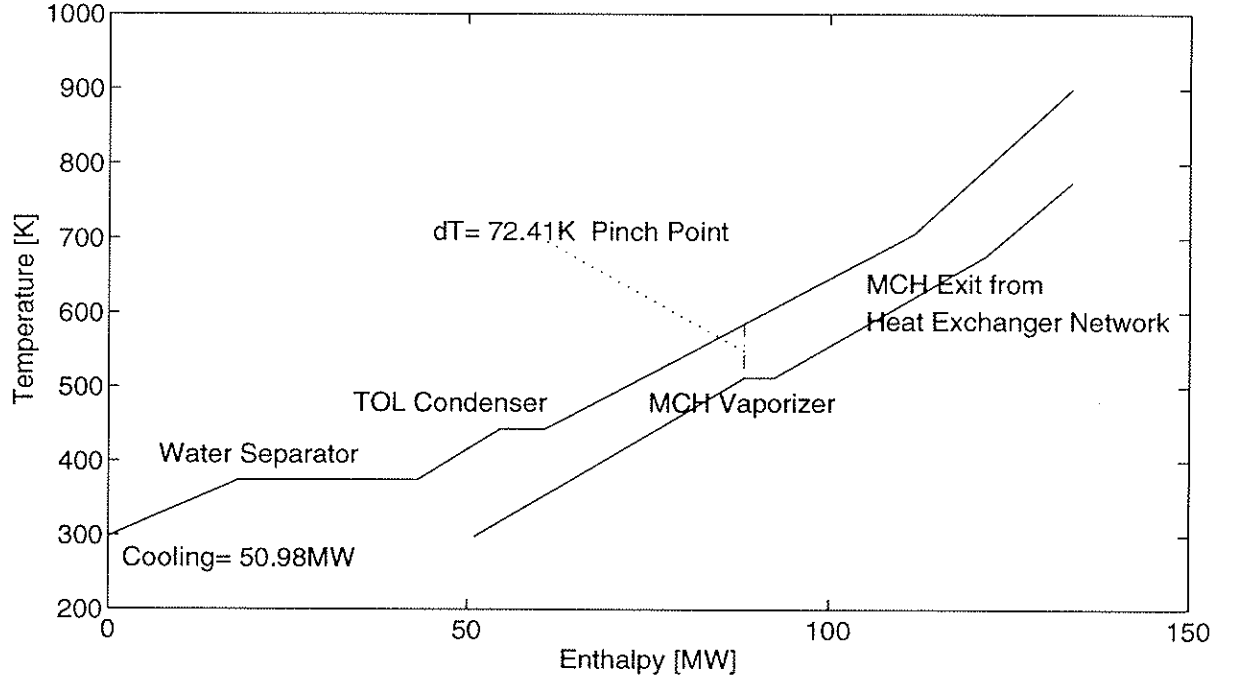


Figure 4: Pinch Analysis of the Heat Exchanger Network for MTH-MCFC

2.1 Dehydrogenation

The dehydrogenation plant consists of four reaction steps. Each reaction step contains a cross flow heat exchanger and four fixed bed reactors with a length of $2.5m$ and a diameter of $1.15m$. The fixed bed reactors are filled with $1.6mm$ diameter spherical catalyst particles. Kinetics for the reaction were taken from R.H.Manser [5]. Figure 3 shows the four reaction steps of the adiabatic dehydrogenation with interstage heat exchange to satisfy the endothermic heat of reaction. The heat required for the dehydrogenation plant is supplied by steam produced with the waste heat from the molten carbonate fuel cells.

2.2 Heat Exchanger Network

Pinch analysis [6] is the suitable method for analysing the heat exchanger network outlined in Figure 2 by balancing, with respect to the temperature level, the heat transfer processes between output streams providing heat (reactor products, fuel cell exhaust) and input streams accepting heat (MCH feed, fuel and air to the fuel cell). The purpose of this pinch analysis was to determine the total heat exchange of the heat exchanger network. In the cold composite curve the heat requirements for all input streams are added for each temperature increment (lower curve in Figure 4). The same addition is done for the hot composite curve, which contains the heat supply of the output streams to the heat exchanger network. The results (composite curves) presented in Figure 4 show that

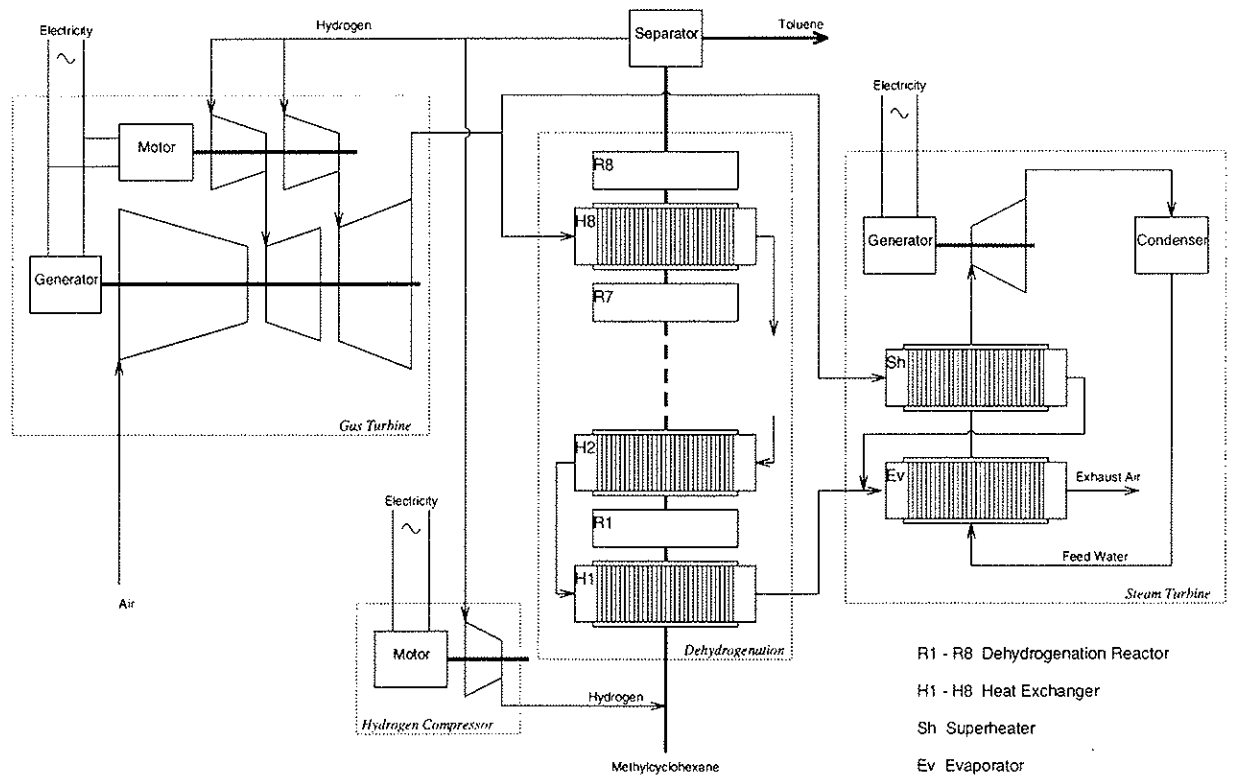


Figure 5: Integration of Gas and Steam Turbine in the MTH-Winter Process

the MCH-feed is preheated to the reactor temperature by heat rejected from the reactor products. The pinch point is given by the minimal temperature difference between the methylcyclohexane feed vaporizer and the reaction product cooling. The hydrogen and the air is passed to the fuel cell and raised to a temperature of $780K$ with exhaust air from the fuel cell. It is assumed in the calculations that 4% of the exchanged heat in the heat exchanger network would be lost.

The pinch analysis shows that the preheating of the input streams needs no additional heat from the fuel cell. There are enough heat streams at sufficient temperature levels available for preheating the input streams. Most of the required cooling is caused by the condensing water from the fuel cell reaction exhaust.

2.3 Results

Even though molten carbonate fuel cells will have lower investment costs ($600\$/kW$ [7]) than solid oxide fuel cells ($1100\$/kW$ [8, 9]) based on mature technology, the costs of the output electricity is higher with $0.25\$/kWh$, Table 1. This fact is caused by the lower overall efficiency of 0.33.

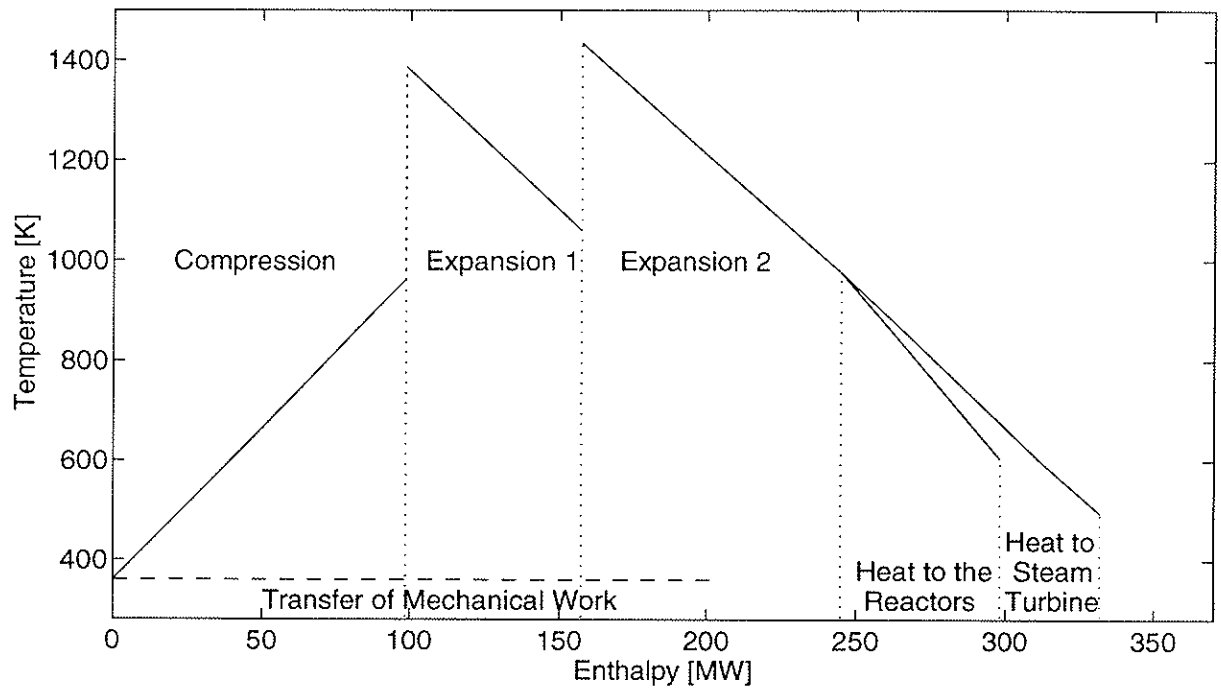


Figure 6: Thermodynamical Overview of the MTH-Turbine System

3 MTH-System with Gas and Steam Turbines

Figure 5 shows the whole winter process of the MTH-System with turbine technology. It consists mainly of the gas turbine, dehydrogenation plant, steam turbine and hydrogen compressor. The hydrogen produced in the dehydrogenation reactors is injected in the gas turbine. One part of the exhaust gases (80%) is passed to the dehydrogenation plant to supply the endothermic dehydrogenation reaction. The rest (20%) is supplied to the superheater of the steam turbine. After heating the dehydrogenation reactors and superheating steam, the exhaust gases enter into the evaporator of the steam turbine to preheat and vaporize the feedwater. Recirculating a part of the produced hydrogen to the methylcyclohexane feed needs a hydrogen compressor. While gas and steam turbines are producing electricity, the hydrogen compressor consumes a part of it.

The flow of the air/exhaust through the system gas turbine - dehydrogenation plant - steam turbine is shown in Figure 6. Most of the mechanical work of the expansion parts of the gas turbine is used for the air compression. This transfer of mechanical work is marked with a dashed line in Figure 6. The remaining mechanical work is available for electricity production. At medium temperature, heat is transferred to the dehydrogenation plant (80%) and to the superheater (20%). The remaining heat at low temperature supplies the evaporator of the steam turbine.

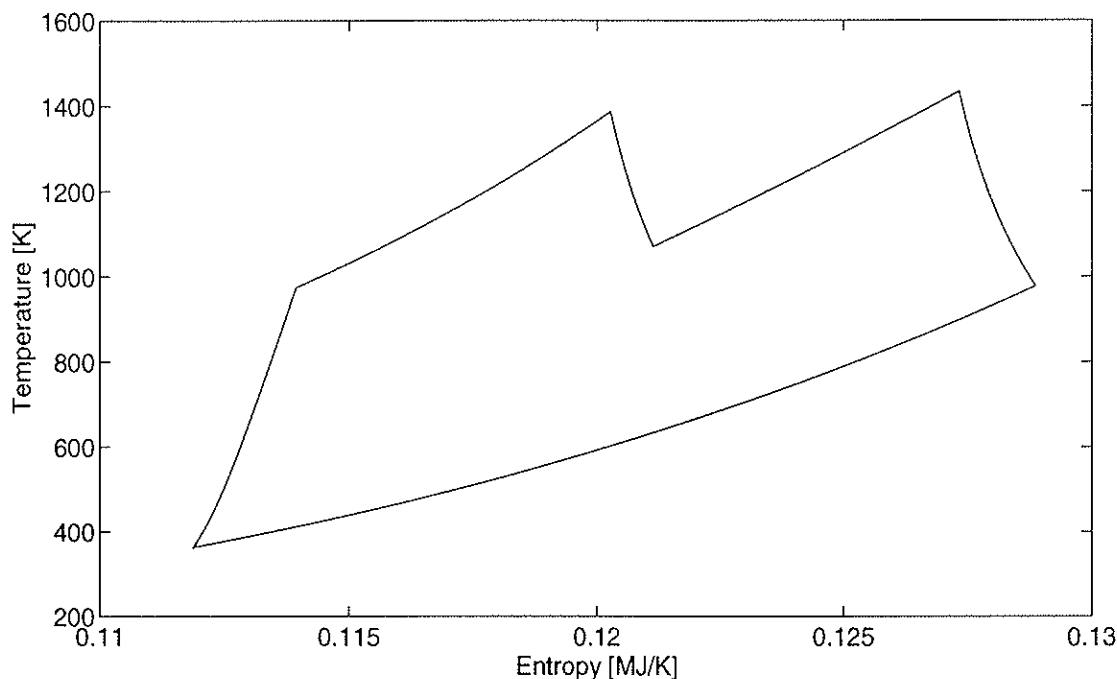


Figure 7: Gas Turbine with two Injection Points

3.1 Gas Turbine

A gas turbine with two injection points was used in the simulation. After partial pressure reduction (expansion 1 in Figure 6) of the combustion gases the second part of the available hydrogen is injected to the turbine. Then the combustion gases are reduced further (expansion 2 in Figure 6) to atmospheric pressure. Figure 7 shows the TS-plot of the gas turbine. The exhaust temperature of the turbine is higher than in normal operation, e.g. gas turbine in a combined cycle plant. This high temperature level of 980K is necessary to supply the dehydrogenation reactors with heat.

3.2 Dehydrogenation

Eight adiabatic dehydrogenation reactors convert nearly all of the methylcyclohexane to toluene. The operation of these eight reactors is shown in Figure 8. The reactors consist of a relatively thin fixed bed ($0.2\text{--}0.3\text{m}$) arranged in a radial flow reactor. Only the last reactor has a deeper fixed bed with a depth of 0.8m to convert nearly all of the methylcyclohexane. The dotted lines represent the equilibrium of the dehydrogenation reaction at different pressure. Methylcyclohexane is fed to the dehydrogenation plant with hydrogen (ratio 1:4) at a pressure of 6bar . The product stream leaves the plant at a pressure of 5.7bar . The reason for the use of eight instead of four reaction steps used in the fuel cell cases is the lower temperature of the available heat. The reaction gases are

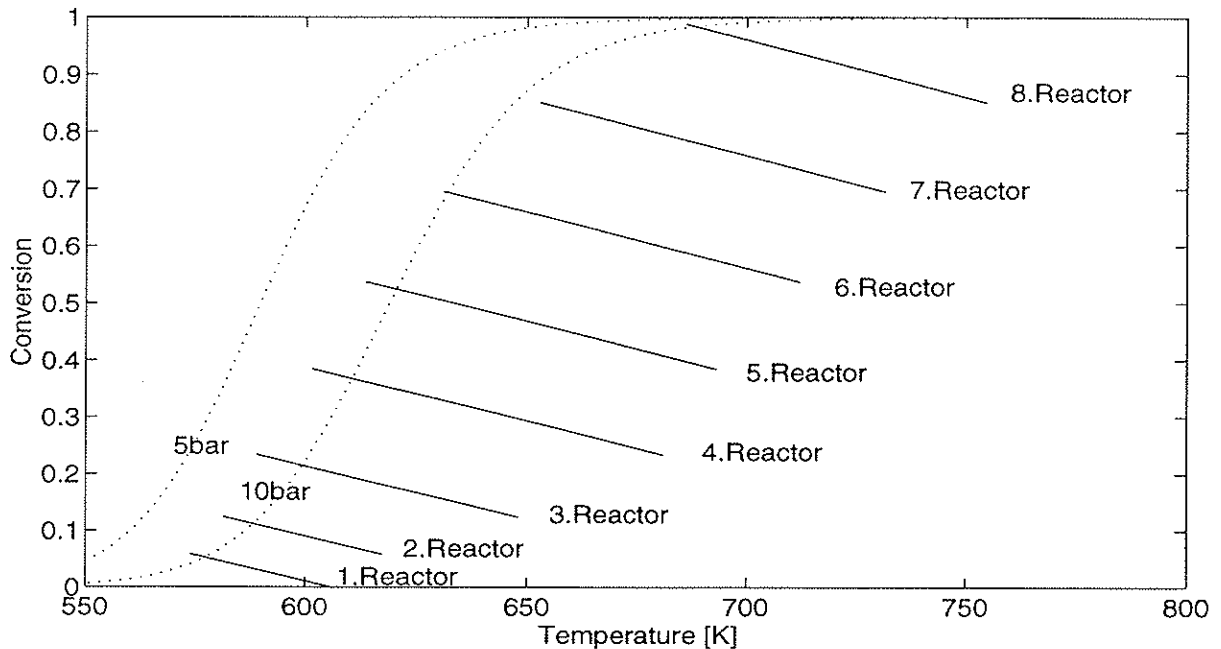


Figure 8: Eight Reaction Steps of Dehydrogenation heated with Exhaust from the Gas Turbine

heated to a lower temperature before feeding to the next reaction step (compare Figure 8 with Figure 3). Additionally the input pressure of the feed is only 6bar instead of 16bar resulting in a shift of the equilibrium of the reaction to lower temperatures.

3.3 Steam Turbine

The lower part of Figure 9 shows the enthalpy-entropy diagram of the steam turbine cycle. The upper one shows the temperature-entropy (TS) plot. The dotted line on both parts of Figure 9 represents the saturation line of steam and water.

Feedwater (9.5kg/s) is pumped at 35bar to the evaporator. Finally the dry steam is expanded to a pressure of 0.1bar . This low pressure implies a low condensing temperature of 319K .

3.4 Preheating

In Figure 10 heat exchanges are shown in the pinch analysis representation. The preheating (lower curve in Figure 10 left) of methylcyclohexane (MCH) feed is done by the product stream containing toluene and hydrogen (upper curve). Hydrogen is removed from the product stream at the toluene (TOL) condenser. The right side of Figure 10 shows the pinch analysis of the heat exchange to the steam turbine. The hot stream

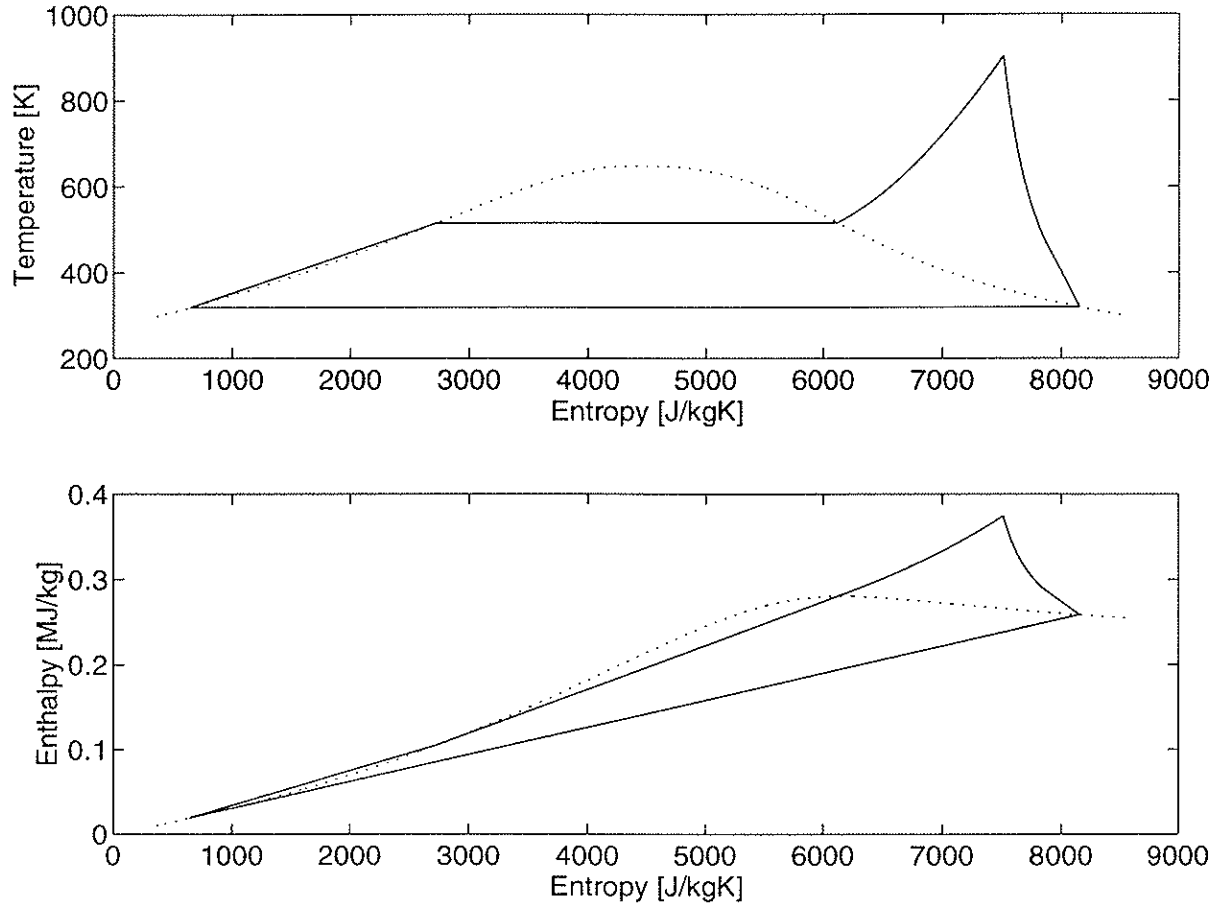


Figure 9: Steam Turbine with Decreased Condensing Pressure

contains a part (20%) of the hot exhaust gases from the gas turbine at a temperature of 980K and the whole exhaust stream from the gas turbine at lower temperature from 604K to 298K including the heat of water condensation in the combustion product of the gas turbine. The heat requirements of the steam turbine are shown in the lower curve of the right side in Figure 10. It contains the preheating of the feedwater, its vaporization and the superheating of the steam.

3.5 Results

The integration of gas and steam turbines for electricity production in the winter process of the MTH-System leads to a total system efficiency of 24%. The winter process itself has an efficiency of 35%. Because the costs of gas- and steam turbines are relatively low, the total cost is $0.31\$/\text{kWh}$ for the stored winter electricity.

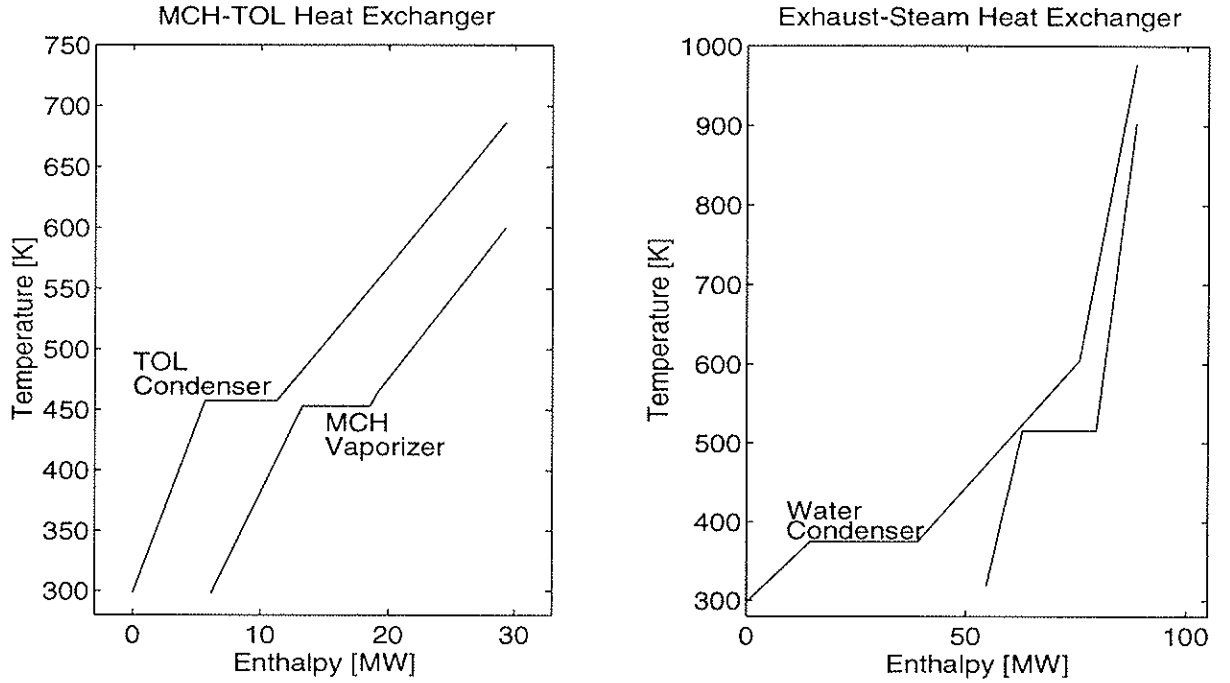


Figure 10: Heat Exchange

4 Economic Comparison of MTH-Alternatives

In Table 1 the three alternatives for the MTH winter process are compared with respect to efficiencies and costs. Because the summer process and the input electricity (320 MW at 3200 hours) are the same for each design alternative presented in Table 1 the power output is proportional to the winter efficiency as well as to the total efficiency. The values given in Table 1 are based on a byproduct rate of 2% and a price of $0.26\$/\text{kg}$ for the makeup toluene. The MTH-System with the solid oxide fuel cells has the highest overall efficiency of 0.39 . But it is also the alternative with the highest annual costs ($88.8\text{ M\$/year}$). Nevertheless it has the lowest kWh -costs ($0.22\$/kWh$). According to the optimization of the objective function kWh -costs the decision seems to be clear. On the other hand the assumption on fuel cell's costs are uncertain, because they are future cost predictions (MCFC: $600\$/kW$ [7] and SOFC: $1100\$/kW$ [8]).

This is a typical case of decision making under uncertainty because the probabilities (cost and efficiency) of future fuel cell development are unknown. The only available technology today is the MTH-System with gas- and steam turbines.

MTH-System with	MTH-SOFC	MTH-MCFC	MTH-Turbines
Power Output [<i>MW</i>]	84.3	70.5	51.6
Total Efficiency	0.39	0.33	0.24
Winter Efficiency	0.54	0.45	0.35
Investment [<i>M</i> \$]	421	385	333
Capital Costs [<i>M</i> \$/ <i>year</i>]	37.3	34.7	29.6
Operating Costs [<i>M</i> \$/ <i>year</i>]	19.4	17.5	14.6
Input Electricity [<i>M</i> \$/ <i>year</i>]	30.6	30.6	30.6
Total Costs [<i>M</i> \$/ <i>year</i>]	88.8	84.3	76.2
kWh-Costs [<i>\$</i> / <i>kWh</i>]	0.22	0.25	0.31

Table 1: Economic Comparison of the Winter Electricity Production Alternatives

5 Comparison with Conventional Alternatives including a CO_2 -Tax

The MTH-System alternatives must be compared economically with other methods of winter electricity production shown in Figure 1. Economic analyses show that electricity from new hydro power plants (Grimsel West) costs 0.21\$/*kWh* [3] just as the best alternative of the MTH-Systems (MTH-SOFC) with 0.22\$/*kWh* listed in Table 2. In spite of the lower efficiency of the MTH-System, 0.39 versus 0.95 for hydropower production, the relatively lower specific investment allows the decentralised MTH-System to provide electricity at about the same cost as a new hydropower project. The hydropower project has the advantage of short-term high-load operation, which is also possible with the MTH-System, but in the latter case the increased costs have not been accounted for.

However, the MTH-System (50*gCO₂*/*kWh*) has also to compete with conventional fossil fueled power plants, which have the disadvantage of producing CO_2 (greenhouse gases) in large quantities (300-800*gCO₂*/*kWh*). In consequence governments in different countries are considering regulating CO_2 -emissions by a carbon tax. This tax should internalize

MTH-System with	MTH-SOFC	Hydro-Project
Summer Energy to Storage [<i>GWh/year</i>]	1024	1090
Winter Energy from Storage [<i>GWh/year</i>]	400	1040
Storage Efficiency	0.39	0.95
Investment [<i>M</i> \$]	421	2300
Annual Costs [<i>M</i> \$/ <i>year</i>]	88.8	215
kWh-Costs [<i>\$</i> / <i>kWh</i>]	0.22	0.21

Table 2: Economic Comparison of the MTH-System with a new Hydropower Project

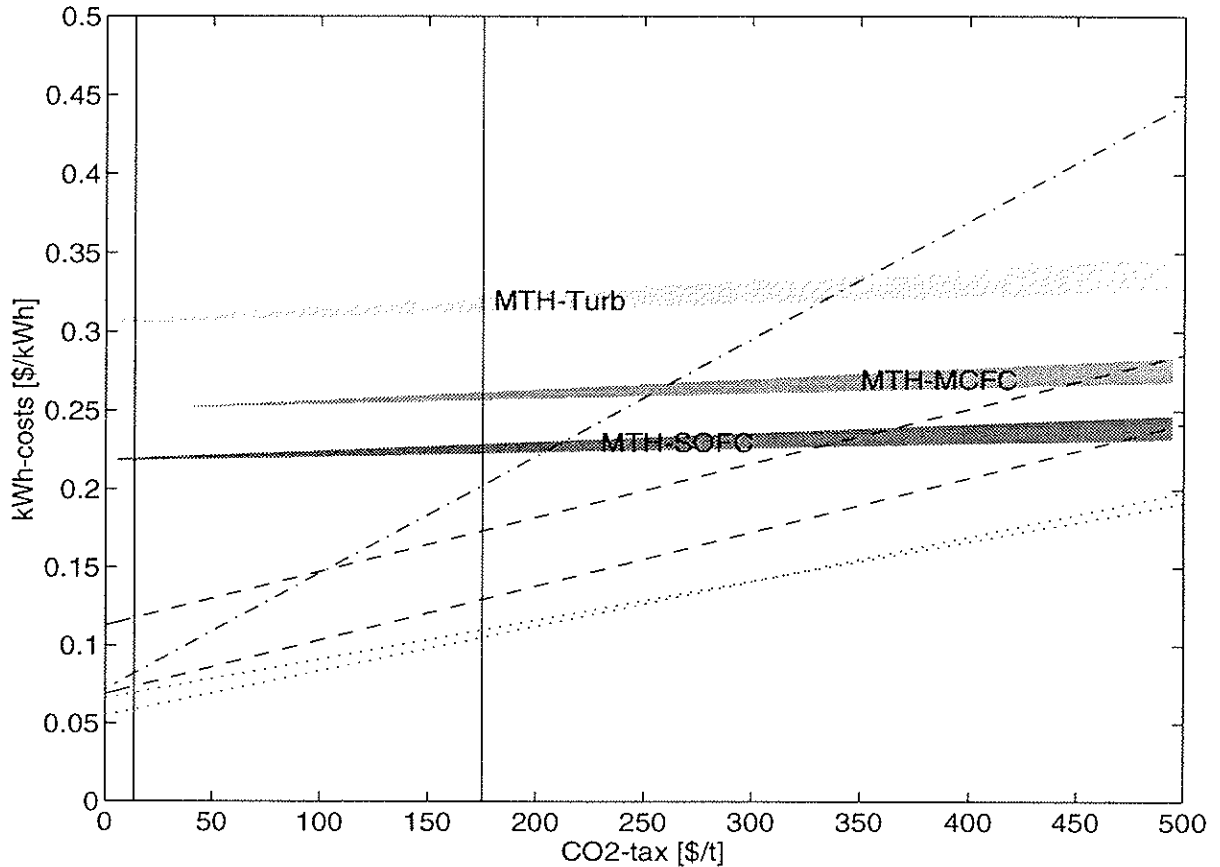


Figure 11: Comparison of Conventional Electricity Costs (Mature Technology) as a Function of a CO_2 -Tax and the MTH Storage Systems

- shade: MTH-Projects (Byproducts 1-2%)
- Gas Turbine (upper line with doubled price of natural gas)
- .-.-.- Coal Power Plant
- Fuel Cells fed with Gas
- Tax Proposal (EU and Switzerland)

the cost of damages caused to the environment. The suggestions for carbon taxes are in the range between $2\$/t_{CO_2}$ and $100\$/t_{CO_2}$ [10].

Gas turbines, coal power plant and gas fed fuel cells are alternatives to the MTH-project for the production of winter electricity. The fact that the fossil fueled power plants produce more CO_2 could be taken into account with a theoretical CO_2 -tax. It is necessary to have the same assumptions for the economical relevant parameters as used in the MTH-project. Therefore the operating time is 4800 hours per year and the total annual operating costs are 15% of the investment costs (interest rate 5%, depreciation 5%, maintenance 5%). All of the alternative plants are combined cycle plants. This causes the relatively high efficiencies.

The specific investment costs of the gas turbine (combined cycle plant) is assumed to

be 800\$/kW at an efficiency of 58% [11]. For fuel cells the same future cost predictions as in section 4 are assumed (MCFC: 600\$/kW and SOFC: 1100\$/kW). The feed gas costs 0.019\$/kWh [12]. The electrical efficiency of the fuel cells integrated in combined cycle plants are 70% (MCFC) and 80% (SOFC) [13]. The coal power plant with an efficiency of 45% costs 1830\$/kW [14]. The price of the coal on the import market is 0.054\$/kg [15].

The production rate of byproducts in the dehydrogenation reaction lies between 1 and 2% (Table 1 refers to 2% assumed byproducts). This is the only CO₂-source of the electricity production with the MTH-System, assuming that the input electricity is produced from renewable energy sources (hydropower).

The kWh-costs as a function of a CO₂-tax are given for the several alternatives in Figure 11. The steep increase of kWh-costs of the coal power plant depending on the CO₂-tax is caused by the low efficiency and the high carbon content of the coal. Therefore coal power plants are not serious competitors in an electricity market with a CO₂-tax. The MTH-System alternatives have to compete with combined cycle plants including gas turbines or fuel cells (dotted lines in Figure 11). It is evident, that the MTH-System is only economically competitive to the other alternatives if a CO₂-Tax of more than 500\$/tCO₂ is introduced.

6 Conclusion

According to the preceding section 5 the MTH-System is competitive only with a virtual CO₂-tax of 500 \$/tonCO₂. An economic analysis by the Paul Scherrer Institute calculates the marginal CO₂-tax to pursue the recommendations of the Toronto conference (i.e. 50% reduction of CO₂-emissions by the year 2050). To reach this goal in Switzerland, average costs of 270-350 SFr/tonCO₂ are necessary [16]. On the other hand the EU proposed a tax of 13.3\$/tCO₂ (=9.4ecu) [1] and the Swiss government a maximum tax of 175\$/tCO₂ (=210SFr) [2]. However, it is uncertain whether these taxes will be implemented in the near future. Even with implementation, conventional electricity production costs would be one half those of the MTH-System.

The comparison with the hydro power pump storage shows that the MTH-System is economically competitive on a seasonal storage basis (i.e. when the duration of the winter process is 4800 hours).

References

- [1] H.-W. Schiffer. Der Richtlinienvorschlag der EG-Kommission zur Einführung einer CO₂/Energiesteuer. *Braunkohle*, (11):4-12, 1992.

- [2] Eidgenössisches Departement des Inneren. Vernehmlassung zum Bundesgesetz zur Reduktion der CO_2 -Emissionen, 1996.
- [3] E. Newson, Th. Haueter, P. Hottinger, F. von Roth, G.W.H. Scherer, and Th.H. Schucan. Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides. In *Hydrogen Energy Progress XI*, volume 2, pages 1017–1026, 1996.
- [4] G.W.H. Scherer and E.J. Newson. Systems analysis of the summer process for seasonal energy storage, electrolysis, toluene purification and hydrogenation. Technical Report TM-51-96-08, Paul Scherrer Institut.
- [5] R.H. Manser Sonderer. *Methylcyclohexane Dehydrogenation Kinetics, Reactor Design and Simulation for a Hydrogen Powered Vehicle*. PhD thesis, ETH, Zürich, 1992. Nr.9996.
- [6] B. Linnhoff. Use pinch analysis to knock down capital costs and emissions. *Chemical Engineering Progress*, 90(8):32–57, 1994.
- [7] M.N. Mugerwa and L.J.M.J. Blomen. Fuel cell system economics. In L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa, editors, *Fuel Cell Systems*. Plenum Press, New York, 1993.
- [8] C.A. Forbes and J.F. Pierre. The solid fuel-cell future. *IEEE Spectrum*, pages 40–44, October 1993.
- [9] K.A. Murugesamoorthi. Solid oxide fuel cell systems. In L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa, editors, *Fuel Cell Systems*. Plenum Press, New York, 1993.
- [10] R.L. Ottinger. Pollution taxes - the preferred means of incorporation of environmental externalities. In O. Hohmeyer and R.L. Ottinger, editors, *Social costs of energy, proceedings of an international conference, held at Racine, Wisconsin, September 8-11, 1992*, pages 228–247, Berlin, 1994. Springer.
- [11] D.M. Mukherjee. *ABB Review*, (9), 1995.
- [12] Internationaler Gaspreis - Vergleich. *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 48(4):8, 1996.
- [13] W. Winkler. Analyse des Systemverhaltens von Kraftwerksprozessen mit Brennstoffzellen. *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 45(6):302, 1993.
- [14] W. Schellberg and R. Wetzel. Entwicklungstendenzen in Kombikraftwerken mit integrierter Flugstromvergasung: Wirkungsgrade, Umweltdaten, Kosten. *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 47(9):354–358, 1995.
- [15] Wird Importkesselkohle teurer? *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 48(6):7–8, 1996.
- [16] S. Kypreos. CO_2 emission control in Switzerland using mathematical programming. *INFOR*, 30(3):194–206, 1992.