

**Entwicklung eines
Thermogravimetrie-Reaktors
zur simultanen Untersuchung von Reaktion
und Desaktivierung heterogener Katalysatoren**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Judith Krautwald
geboren in Mühlhausen/Thüringen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein
Prof. Dr.-Ing. Christian Stollberg

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Juni 2009

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus entstanden.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung und ihr Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein für die Betreuung dieser Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen, seine Diskussionsbereitschaft sowie die Freiheiten, die er mir bei der Ausgestaltung dieser Arbeit überließ.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Christian Stollberg möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen beiden Kollegen Frau Katja Saulich und Herrn Stephan Machefer, die ihren ganz persönlichen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet haben. Vielen Dank!

Herrn Norbert Heinzelmann möchte ich für seine Unterstützung in allen EDV-Angelegenheiten danken. Besonders durch die Programmierung der Software «Steuerung TGA» hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Allen Studenten möchte ich danken, die durch ihr Engagement im Rahmen von Studien-, Projekt- und Diplomarbeiten einen erheblichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Zu guter Letzt gilt ein besonderer Dank meinen Eltern, die mich über all die Jahre in jeder erdenklichen Sicht unterstützt haben.

Judith

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vi
Symbolverzeichnis	ix
1 Motivation	1
2 Thermogravimetrie als Instrument in der Heterogenen Katalyse	3
2.1 Einführung in die Thermogravimetrische Analyse	4
2.1.1 Einflussgrößen	5
2.1.2 Methodik	6
2.2 Thermogravimetrie in der Heterogenen Katalyse	8
2.2.1 Überblick	8
2.2.2 Katalysatorcharakterisierung	9
2.2.3 Reaktion und Desaktivierung	11
2.2.4 Regeneration	12
2.3 Vor- und Nachteile der Thermogravimetrie	13
2.3.1 Vorteile konventioneller Thermowaagen	13
2.3.2 Nachteile konventioneller Thermowaagen	14
2.3.3 Strategien zur Vermeidung der Stofftransportlimitierung	16
2.4 Zusammenfassung und Zielstellung	18
3 Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors	19
3.1 Vorstellung der Entwicklungsstrategie	19
3.2 Numerische Strömungssimulationen	21
3.2.1 Methodik	21
3.2.1.1 Software ANSYS CFX	21
3.2.1.2 Erzeugung der Geometrie	23

3.2.1.3	Gittergenerierung	26
3.2.1.4	Vorgaben für die Strömungsberechnungen	30
3.2.2	Strömungsverhältnisse in einer konventionellen Thermowaage	32
3.2.2.1	Ungelochte Reaktivgaskapillare	32
3.2.2.2	Gelochte Reaktivgaskapillare	34
3.2.2.3	Zusammenfassung	36
3.2.3	Strömungsverhältnisse im Thermogravimetrie-Reaktor	37
3.2.3.1	Randbedingungen für die Entwicklung	37
3.2.3.2	Konzept des Thermogravimetrie-Reaktors	38
3.2.3.3	Strömungsanalyse des Thermogravimetrie-Reaktors	39
3.2.3.4	Zusammenfassung	41
3.3	Experimentelle Validierung der numerischen Strömungssimulationen	41
3.3.1	Versuchsaufbau für die experimentelle Validierung	41
3.3.1.1	Gasdosierung	42
3.3.1.2	Thermowaage	45
3.3.1.3	Gasphasenanalytik	47
3.3.2	Wägesignal des Thermogravimetrie-Reaktors	49
3.3.3	Experimenteller Nachweis der Zwangsdurchströmung	51
3.3.3.1	Vorstellung der Methodik	51
3.3.3.2	Herstellung der Naphthalinproben	53
3.3.3.3	Kalibrierung im zwangsdurchströmten Modell	58
3.3.3.4	Volumenstrom im Thermogravimetrie-Reaktor	59
3.3.3.5	Stofftransport im Thermogravimetrie-Reaktor	60
3.3.4	Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage	61
3.3.5	Verweilzeitverhalten in der Thermowaage	63
3.3.5.1	Untersuchung des Verweilzeitverhaltens	64
3.3.5.2	Vergleich zwischen Strömungssimulation und Experiment	65
3.3.5.3	Modellierung des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage	68
3.4	Zusammenfassung	70
4	Praktische Erprobung des Thermogravimetrie-Reaktors	71
4.1	Reaktionssystem und Katalysator	71
4.2	Versuchsaufbau des Thermogravimetrie-Reaktors	72
4.2.1	Gasversorgung	74
4.2.1.1	Reingase und Gasgemische	74
4.2.1.2	Ethanoldosierung	74
4.2.2	Thermogravimetrie-Reaktor	75
4.2.3	Gasphasenanalytik	76
4.2.3.1	Massenspektrometer	76
4.2.3.2	Gaschromatograph	77
4.3	Versuchsdurchführung	79

4.3.1	Desorption flüchtiger Bestandteile	80
4.3.2	Reduktion des Katalysators	80
4.3.3	Katalytische Reaktion und Desorption	81
4.3.4	Auswertung der Messdaten	83
4.4	Ergebnisse und Diskussion	83
4.4.1	Reduktion des Katalysators	83
4.4.1.1	Reduktion im Thermogravimetrie-Reaktor	84
4.4.1.2	Vergleich zur Standardkonfiguration der Thermowaage	85
4.4.2	Katalytische Reaktion und Desaktivierung	87
4.4.2.1	Blindreaktionen	87
4.4.2.2	Einfluss des Sättigers auf das Wägesignal	87
4.4.2.3	Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse	87
4.4.2.4	Externe Stofftransportlimitierung	89
4.4.2.5	Aufklärung des Desaktivierungsmechanismus	90
4.4.2.6	Vergleich zur Standardkonfiguration der Thermowaage	98
4.4.3	Zusammenfassung	98
5	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	Gasphasenanalytik	105
B	Naphthalinsublimationstechnik	107
B.1	Herstellung sphärischer Naphthalinpellets	107
B.2	Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten	107
B.3	Anwendung von Ähnlichkeitsbetrachtungen	108
C	Versuchsparameter	109
C.1	Reduktion des Kupferkatalysators	109
C.2	Untersuchung der Ethanoldehydrierung	110
C.2.1	Reaktion bei 300 °C	110
C.3	Reaktion bei 400 °C	111
D	Literaturverzeichnis	113

Abbildungsverzeichnis

2.1	Thermogramm und Differenzthermogravimetrie (Beispiel)	4
2.2	Thermogravimetrie in der Heterogenen Katalyse (Überblick)	8
2.3	Koksbildung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Beispiel)	11
2.4	Probenfixierung und Strömungsführung in Thermowaagen	15
2.5	Schematische Darstellung TEOM	17
3.1	Entwicklungsstrategie für Thermogravimetrie-Reaktor	20
3.2	Strömungssimulation – Einsatz der Software ANSYS CFX	22
3.3	Strömungssimulation – Schnittbild der Thermowaage (2D)	24
3.4	Strömungssimulation – Strömungsraum der Thermowaage (3D)	25
3.5	Gittergenerierung – Tetraederbasiertes Oberflächengitter	27
3.6	Gittergenerierung – Einfluss der Gitterelementanzahl	28
3.7	Gittergenerierung – Gitterverfeinerungsstudie (Beispiel)	29
3.8	Strömungssimulation – Standardkonfiguration (ungelochte Kapillare)	33
3.9	Strömungssimulation – Standardkonfiguration (gelochte Kapillare)	34
3.10	Strömungssimulation – Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage	36
3.11	Konzept des Thermogravimetrie-Reaktors	39
3.12	Strömungssimulation – Thermogravimetrie-Reaktor	40
3.13	Validierung – Versuchsaufbau (Überblick)	41
3.14	Validierung – Versuchsaufbau (Gasdosierung, Auszug)	43
3.15	Validierung – Versuchsaufbau (Software »Steuerung TGA«)	44
3.16	Validierung – Versuchsdurchführung (Methodendefinition)	46
3.17	Validierung – Wägesignal des Thermogravimetrie-Reaktors	50
3.18	Naphthalinsublimation – Methodik	53
3.19	Naphthalinsublimation – Herstellungsverfahren	55
3.20	Naphthalinsublimation – Pelletgrößenverteilung	56
3.21	Naphthalinsublimation – Nachweis einer homogenen Pelletdichte	58
3.22	Naphthalinsublimation – Kalibrierung der Sublimationsrate	59
3.23	Validierung – Zwangsdurchströmung im Thermogravimetrie-Reaktor	60
3.24	Validierung – Stofftransport im Thermogravimetrie-Reaktor	62

3.25	Validierung – Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage	63
3.26	Verweilzeitverhalten – Simulation & Experiment	66
3.27	Verweilzeitverhalten – Vergleich TGR & Standardkonfiguration	66
3.28	Verweilzeitverhalten – Einfluss der MS-Kapillarposition	68
3.29	Verweilzeitverhalten – Modellierung I (CSTR)	69
3.30	Verweilzeitverhalten – Modellierung II (Modellvorschlag)	70
4.1	Versuchsaufbau – Ethanoldehydrierung (Grundfließbild)	72
4.2	Versuchsaufbau – Ethanoldehydrierung (Verfahrensfließbild)	73
4.3	Versuchsaufbau – Dosierung von Ethanol	74
4.4	Gasphasenanalytik – Einfluss von Auftriebseffekten	77
4.5	Gasphasenanalytik – Kalibrierung des Gaschromatographen	79
4.6	Reduktion im TGR – Einfluss des Reaktivgasvolumenstromes	84
4.7	Reduktion im TGR – Simultane Gasphasenanalytik	85
4.8	Reduktion im TGR – Vergleich mit Standardkonfiguration	86
4.9	Versuchsdurchführung – Einfluss der Ethanoldosierung auf TG-Signal . . .	88
4.10	Versuchsdurchführung – Reproduzierbarkeit der TG-Kurven	89
4.11	Versuchsdurchführung – Externe Stofftransportlimitierung	90
4.12	Verkokung im TGR in Abhängigkeit von <i>Time on Stream</i>	93
4.13	Verkokung im Thermogravimetrie-Reaktor simultan zur Gasanalyse	93
4.14	Einfluss des Eingangsmolenbruches auf die Verkokung im TGR	94
4.15	Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Verkokung im TGR	96
4.16	Postulierter Desaktivierungsmechanismus	97
4.17	Koksbildung – Vergleich zwischen TGR & Standardkonfiguration	98

Tabellenverzeichnis

3.1	Massenspektrometrie – Fragmentierung gasförmiger Komponenten	49
3.2	Versuchsparameter – Nachweis der Reaktivgaskonzentration	62
3.3	Versuchsparameter – Verweilzeituntersuchung	64
4.1	Methodendefinition – Desorption flüchtiger Bestandteile	80
4.2	Methodendefinition – Reduktion des Katalysators	81
4.3	Methodendefinition – Reaktion & Desorption adsorbierter Bestandteile . .	82
4.4	Koksgehalt – Vergleich TGR & Elementaranalyse	89
4.5	Modellparameter für Desaktivierungsfunktion	95
A.1	Betriebsparameter – Massenspektrometer	105
A.2	Betriebsparameter – Gaschromatograph	105
B.1	Betriebsparameter – Herstellung sphärischer Naphthalinpellets	107
C.1	Versuchsparameter – Reduktionsversuche	109
C.2	Versuchsparameter – Reaktion bei 300 °C	110
C.3	Versuchsparameter – Reaktion bei 400 °C	111

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	[1/s]	Parameter der Sigmoid-Funktion
a_0	[g/s]	Parameter der Regressionsfunktion
a_{i0}	$[\frac{\text{mol}}{\text{mol}\cdot\text{A}}]$	gasspezifischer Kalibrierfaktor der Komponente i
A	[m ²]	Fläche
A_i	[pA · s]	Integrations-/Peakfläche für die Komponente i
b	[s]	Parameter der Sigmoid-Funktion
b_0	[g]	Parameter der Regressionsfunktion
c_b	[mol/m ³]	Bulkphasenkonzentration
c_i	[mol/m ³]	Konzentration der Komponente i
c_{i0}	[mol/m ³]	Eingangskonzentration der Komponente i
c_s	[mol/m ³]	Sättigungskonzentration
d	[m]	Innendurchmesser
d_p	[m]	Partikel- oder Pelletdurchmesser
D	[m]	Außendurchmesser
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_{ax}	[m ² /s]	axialer Dispersionskoeffizient
DTG	$[\frac{\text{wt.}\%}{\text{min}}]$	Differenzthermogravimetrie
$E(t)$	[1/s]	Verweilzeitverteilungsdichte
f	[1/s]	Eigenfrequenz
f_i	[pA · s]	Response- bzw. Kalibrierfaktor der Komponente i
F	[mol/s]	Molenstrom
$F(t)$	–	Verweilzeitsumme
ΔH_{298K}^0	[J/mol]	Standardreaktionsenthalpie
i_{ij}	[A]	Ionenstrom der Komponente i auf der Massenzahl j
I_0	[A]	Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$
I_j	[A/A]	relative Intensität auf der Massenzahl j
\hat{I}_j	[A]	Intensität auf der Massenzahl j

I_{ref}	[A]	Intensität des internen Standards
k	[N/m]	Federkonstante
k_s	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
k_v	–	Volumen-Formfaktor
m	[mg, g]	Masse
m_0	[mg, g]	Einwaage
M_i	[g/mol]	molare Masse der Komponente i
M_N	[g/mol]	molare Masse des Naphthalins
\dot{m}	[g/s]	Massenstrom, Sublimationsrate
n_i	[mol]	Stoffmenge der Komponente i
N_j	$[\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2}]$	Stoffstromdichte
p	[Pa]	Gesamtdruck
p_i	[Pa]	Partialdruck der Komponente i
p_s	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
p_s^i	[Pa]	Sättigungsdampfdruck der Komponente i
q	[m ³ /s]	Volumenstrom
q_0	[m ³ /s]	Eingangsvolumenstrom
$q_0(x)$	[1/mm]	Anzahlverteilungsdichte
$q_3(x)$	[1/mm]	Volumenverteilungsdichte
$q_3^*(x)$	[1/mm]	Massenverteilungsdichte
r_0	$[\frac{\text{mg}_c}{\text{mg}_{\text{kat}} \cdot \text{min}}]$	Anfangskoksbildungsgeschwindigkeit
R	[mol/K]	allgemeine Gaskonstante
Re	–	Reynolds-Zahl
S_{12}	–	Selektivität
S_v	[m ² /g]	spezifische Oberfläche
Sc	–	Schmidt-Zahl
Sh	–	Sherwood-Zahl
t	[s]	Zeit
t_d	[s]	Totzeit
T	[°C]	Temperatur
T_z	[°C]	Zieltemperatur
TG	[mg, wt. %]	TG-Kurve (Thermogramm)
u	[m/s]	Geschwindigkeit
u_0	[m/s]	Ziel- oder Endwert der Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
V_G	[m ³]	Gasvolumen
V_L	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen, -menge
w_c	[wt. %]	Koksgehalt
x_i	[mol/mol]	Molenbruch der Komponente i
x_{i0}	[mol/mol]	Eingangsmolenbruch der Komponente i

X_1	–	Umsatz
z	[m]	Längsachse

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	$[\frac{\text{mg}_{\text{kat}}}{\text{mg}_c}]$	Parameter der Desaktivierungsfunktion
α_{ij}	[pA/pA]	Peakflächenverhältnis
θ	–	dimensionslose Verweilzeit
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ_p	[kg/m ³]	Partikel- /Pellettdichte
τ	[s]	hydrodynamische Verweilzeit
τ_{Kat}	$[\frac{\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{s}}{\text{m}^3}]$	hydrodynamische Verweilzeit unter Berücksichtigung der Katalysatoreinwaage
$\bar{\tau}$	[s]	mittlere Verweilzeit
ϕ	–	Desaktivierungsfunktion der Verkokung

Abkürzungen

DSC	Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differenzthermogravimetrie
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
MFC	Massendurchflussregler
MS	Massenspektrometrie
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TA	Thermische Analyse
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGR	Thermogravimetrie-Reaktor
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion

Motivation

Die Thermogravimetrie ist hervorragend zur kinetischen Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen geeignet, deren Desaktivierung mit einer Änderung der Katalysatormasse einhergeht (z.B. Verkokung). Während sich die Kinetik der Gasphasenreaktion aus der kontinuierlichen Analyse der Gasphase ermitteln lässt, folgt die Desaktivierungsgeschwindigkeit in solchen Fällen unmittelbar aus der zeitlichen Änderung der Katalysatormasse. Reaktion und Desaktivierung sind somit simultan und unter Reaktionsbedingungen untersuchbar.

Trotz ihrer hohen Attraktivität für die Heterogene Katalyse werden konventionelle Thermowaagen für reaktionskinetische Untersuchungen bisher nur im geringen Umfang eingesetzt. In den meisten Fällen führen ungünstige Strömungsverhältnisse zum Auftreten einer Stofftransportlimitierung, wodurch die ermittelte Kinetik nicht oder nur bedingt auf andere Reaktoren übertragbar wäre. Bei einem neueren Modell wird sich der Vorteil der Zwangsdurchströmung durch hohe Wartungs- und Investitionskosten erkauft. Demgegenüber sind konventionelle Thermowaagen vergleichsweise günstig und genießen überdies eine sehr weite Verbreitung.

Gelänge die Realisierung einer Zwangsdurchströmung in einer konventionellen Thermowaage, würde deren Flexibilität für reaktionskinetische Untersuchungen erheblich erweitert. Blicke das Grundsystem hierbei erhalten, stünde zugleich eine äußerst preisgünstige Alternative zur Verfügung.

Dies war der Anlass für die Entwicklung eines «Thermogravimetrie-Reaktors», der als einfacher Ersatz für das Standardprobengefäß eine Zwangsdurchströmung in konventionellen Thermowaagen erlauben soll. Dadurch ließen sich an der Probe eindeutige Strömungsverhältnisse einstellen, wodurch das Anwendungsgebiet der weit verbreiteten Grundsysteme für reaktionskinetische Untersuchungen in einfacher Weise erheblich erweitert würde.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und deren Ergebnisse. Weiterhin werden die Vorteile gegenüber der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage anhand eines praktischen Beispiels aufgezeigt.

Thermogravimetrie als Instrument in der Heterogenen Katalyse

In der Katalyse heterogener Gasphasenreaktionen unterliegen viele Katalysatoren einem Aktivitätsverlust. Im Zusammenhang mit der Umsetzung organischer Verbindungen ist diese Desaktivierung oft auf kohlenstoffhaltige Ablagerungen zurückzuführen, die in unerwünschten Nebenreaktionen entstehen und als leicht- und schwerflüchtige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche kondensieren. Dabei kann es sowohl zu einer Blockierung der Poren als auch der Zugänge zur Porenstruktur kommen, d. h. von der Verkokung können sowohl die innere als auch die äußere Oberfläche eines Katalysators betroffen sein.

Im Allgemeinen lässt sich die Aktivität verkokter Katalysatoren wieder herstellen, was üblicherweise durch einen Koksabbrand in sauerstoffhaltiger Atmosphäre geschieht, z. B. innerhalb des Reaktors durch abwechselnde Reaktions- und Regenerationszyklen. Hierbei kann die Exothermie der Oxidation zum Auftreten lokaler Temperaturspitzen im Katalysatorbett und im ungünstigsten Falle zu einer irreversiblen Beschädigung des Katalysators führen. Derartige Betriebszustände sind während der Regeneration durch eine optimale Fahrweise zu vermeiden.

Die Verkokung heterogener Katalysatoren beeinflusst demzufolge die Ökonomie und Technologie eines Verfahrens maßgeblich, was zu einer hohen Forschungsaktivität auf diesem Gebiet führte. Innerhalb der Katalysatorentwicklung steht beispielsweise die Generierung möglichst koksresistenter Katalysatoren im Mittelpunkt⁴⁵, wofür u. a. Kenntnisse über die Abhängigkeit der Koksbildung und -zusammensetzung von den Katalysatoreigenschaften benötigt werden. Für diesen Zweck sind vor allem spektroskopische Methoden sehr weit verbreitet (z. B. IR, UV/VIS)¹⁸. In der Verfahrensentwicklung und -optimierung liegt der Schwerpunkt dagegen auf reaktionskinetischen Untersuchungen, um den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Reaktion, Desaktivierung und Regeneration aufzuklären. Zur Ermittlung des Koksgehaltes hat sich hierbei die Thermogravimetrie etabliert, die sich beispielsweise auch zur Untersuchung der Regenerationskinetik eignet.

Mittlerweile hat sich die Thermogravimetrie als sehr vielfältig einsetzbares Instrument innerhalb der Heterogenen Katalyse entwickelt. Durch die Adaption zahlreicher konventioneller Methoden der *Thermischen Analyse* (TA) auf die Thermogravimetrie, kann diese mittlerweile auch zur Katalysatorcharakterisierung eingesetzt werden.

Interessanterweise wurde das Nächstliegende – die simultane Untersuchung der Kinetik von Reaktion und Desaktivierung heterogener Gasphasenreaktionen – in konventionellen Thermowaagen bisher kaum untersucht. Gerade hierfür wäre die Technologie prädestiniert, da die Verkokung *online* in Form der Massenänderung des Katalysators und simultan zur Gasphasenanalyse erfassbar wäre. Es müssen demzufolge erhebliche Gründe existieren, die einen derartig attraktiven Einsatz der Thermogravimetrie bisher verhinderten. Ziel dieses Kapitels ist es, nach einer Einführung in die Thematik die Ursachen für dieses Phänomen aufzuklären.

2.1 Einführung in die Thermogravimetrische Analyse

Die *Thermogravimetrische Analyse* (TGA), kurz *Thermogravimetrie* (TG), zählt zu den Methoden der *Thermischen Analyse* (TA) und erfasst die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur²⁵. Das Messinstrument wird als *Thermowaage* bezeichnet. Je nach Methode kann dabei die zeitliche Abhängigkeit (isotherme Messung) oder die Temperaturabhängigkeit (dynamische Messung) der Massenänderung untersucht werden. Die ermittelte Messkurve wird als *Thermogramm* (TG-Kurve) bezeichnet, deren zeitliche Ableitung als *Differenzthermogravimetrie* (DTG).

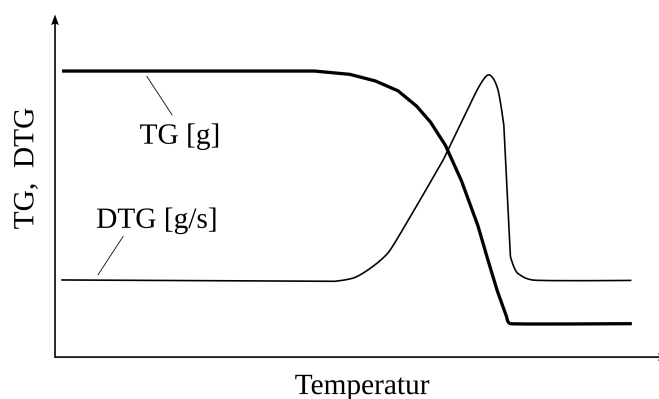


Abbildung (2.1) Thermogramm und Differenzthermogravimetrie (Beispiel)

Prinzipiell lassen sich mit Hilfe der Thermogravimetrie alle Prozesse untersuchen, die mit einer Massenänderung der Probe einhergehen, z. B. Sublimation und Zersetzungsreaktionen, chemische Reaktionen, Adsorption und Desorption, Verdampfung oder Freisetzung flüchtiger Bestandteile. Dabei entscheiden Temperatur und Gasatmosphäre über die Art und Weise der Wechselwirkungen an der Probe. Die Gase werden in der Regel

über eine Reaktivgaskapillare dosiert, z. B. als Inertgas (Stickstoff, Helium etc.) oder als Reaktivgas (Sauerstoff, Wasserstoff, Reaktionsgemisch etc.).

Neben der Feststoffanalyse spielt in der Thermogravimetrie auch die simultane Erfassung der Gasphasenkonzentrationen eine zentrale Rolle. Gerade diese Applikation macht die Messtechnik für viele Anwendungen so reizvoll, da die Kinetik der Gasphasenreaktion in unmittelbarem Zusammenhang zur Feststoffreaktion gebracht werden kann. Am weitesten verbreitet sind hierbei die Massenspektrometrie (TG-MS), die Gaschromatographie (TG-GC) und die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (TG-FTIR).

Eine weitere wichtige Anwendung ist die *Simultane Thermogravimetrie*, die eine gravimetrische und kalorische Analyse der Probe in einem Gerät miteinander vereint. Die kalorische Analyse erfolgt entweder durch die Ermittlung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und einer Referenz (DTA) oder mit Hilfe der *Differenzkalorimetrie* (DSC). Dadurch sind parallel zur Massenänderung auch die damit korrelierenden Wärmemengen quantifizierbar.

Thermowaagen

Thermowaagen bestehen im Allgemeinen aus einem Ofenraum, einer Probenhalterung und einem Waagenelement. Das Waagenelement, im Allgemeinen eine Mikro- bzw. Analysenwaage, wird zum Schutz vor Temperatur und aggressiven Gasen außerhalb des Ofenraumes angeordnet und über einen Wägearm mit der Probenhalterung verbunden. Um das Eindringen aggressiver Gase in das Waagenelement zu verhindern, wird üblicherweise ein Schutzgas (z. B. Stickstoff) durch das Waagenelement dosiert, welches anschließend über ein Interface in den Ofenraum strömt. In vielen Fällen findet dadurch eine Vermischung des Reaktivgases mit dem Waagenschutzgas statt.

Moderne Thermowaagen verfügen über eine Schnittstelle, über die eine Software sowohl die Temperaturregelung als auch die Erfassung der Probenmasse vollautomatisch und mit hoher zeitlicher Präzision übernimmt. Die Kontrolle der Gasdosierung und der Instrumente zur Gasphasenanalyse kann ebenfalls über diese Software oder über externe Programme erfolgen. Die Komplexität der Gasdosierung entscheidet dabei über die Flexibilität der Thermowaage. Einige Thermowaagen verfügen über einen automatischen Probenwechsler, der zu einer Erhöhung des Automatisierungsgrades und Probendurchsatzes beiträgt.

2.1.1 Einflussgrößen

Heizrate

In dynamischen Experimenten, d.h. bei Verwendung einer Temperaturrampe, beeinflusst die Heizrate entscheidend die Temperaturverteilung innerhalb der Probe und die zeitliche Auflösung des zu beobachtenden Phänomens²⁵. Gerade bei endothermen oder exothermen Reaktionen können hohe Heizraten einen starken Temperaturgradienten innerhalb

der Probe verursachen. Desweiteren führen zu hohe Heizraten zu einem scheinbaren Temperaturvorlauf, d.h. die Phänomene werden zu höheren Temperaturen verschoben und zeitlich verkürzt. Dagegen kann eine zu geringe Heizrate zu einem scheinbaren Temperaturnachlauf führen, d.h. die Phänomene werden zeitlich stark verzerrt bzw. über einen weiten Temperaturbereich gedehnt. Daher muss für das vorhandene System und die verwendete Probenmenge eine optimale Heizrate gefunden werden, die in vielen Fällen bei etwa 10 K/min liegt.

Probenmenge, Partikelgröße und Packungsdichte

Sowohl die Probenmenge als auch die Partikelgröße beeinflussen die TG-Resultate²⁵. Kleine Probenmengen minimieren ebenso wie kleine Probenpartikel den Temperaturgradienten von der Umgebung zum Packungsinneren bzw. innerhalb des Probenpartikels. So können beispielsweise bei großen Probenpartikeln erhebliche Temperaturgradienten innerhalb des Partikels auftreten und auf diese Weise zu einer zeitlichen Verzerrung der Phänomene führen.

Ferner beeinflusst die Packungsdichte der Probenpartikel die TG-Resultate²⁵. Bei sehr dicht gepackten Probenpartikeln erschwert sich die Gasdiffusion innerhalb der Probenschüttung, verursacht durch den erhöhten Druckverlust, was letztendlich wiederum zu einer zeitlichen Verzerrung der beobachteten Phänomene führen kann.

Gasatmosphäre

Die Art der Reaktion bzw. Wechselwirkung am Feststoff wird durch die Gasatmosphäre bestimmt, wobei insbesondere die Gasatmosphäre in unmittelbarer Probennähe die TG-Resultate entscheidend beeinflusst²⁵. Eine stagnierende Gasatmosphäre in Probennähe kann zu einer Verschlechterung des Stofftransportes und damit zu einer scheinbaren Verlangsamung bzw. Verschiebung der Phänomene zu höheren Temperaturen führen. Ein zu hoher Gasvolumenstrom kann dagegen zu einer Verschlechterung des Wägesignals beitragen (u. a. Drift, Grundrauschen). Der optimale Gasvolumenstrom wird u. a. vom Wägesprinzip, der Konstruktion von Ofenraum und Probengefäß und der Art und Weise der Reaktivgaszufuhr bestimmt.

2.1.2 Methodik

Temperaturprogramm und Gasatmosphäre

Eine Hauptanwendung der *Thermischen Analyse* ist die Ermittlung der kinetischen Parameter temperaturabhängiger Prozesse. Hierfür werden temperaturprogrammierte Methoden eingesetzt, bei denen die Massenänderung in Abhängigkeit von einer linearen Heizrate (5 – 10 K/min) ermittelt wird. Den klassischen Vertretern dieser Messtechnik gehören die drei folgenden Methoden an:

- **Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)** – Während des Aufheizens mit einer linearen Heizrate (5 – 10 K/min) werden Moleküle von der Feststoffoberfläche desorbiert, die zuvor isotherm bis zum Erreichen einer Gewichtskonstanz adsorbiert wurden. Zur Auswertung wird die Differenzthermogravimetrie verwendet, bei der sich z. B. anhand der Lage (Temperaturbereich) und Fläche ausgewählter Peaks die Art und Stärke von Molekülbindungen charakterisieren lässt.

Die Methode wird z. B. zur Charakterisierung von Oberflächenzentren bzw. -spezies verwendet, die bei heterogenen Katalysatoren als aktive Zentren fungieren. Unter Verwendung geeigneter Modellgleichungen zur Beschreibung der Desorptionskinetik sind die kinetischen Parameter der Desorption bestimmbar, durch den Einsatz der *Simultanen Thermogravimetrie* können die mit der Adsorption korrelierenden Wärmemengen quantifiziert werden. Ist die Desorption gleichzeitig mit einer chemischen Reaktion verbunden, wird die Methode als temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion (TPSR) bezeichnet und dient beispielsweise der Charakterisierung der Reaktivität von Oberflächenspezies²⁷.

- **Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)** – Die Oxidation einer Probe wird während des Aufheizens in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (z. B. Luft, verdünnter Sauerstoff) untersucht. Die entstehenden Verbrennungsgase können simultan durch eine entsprechende Gasphasenanalytik erfasst werden. Zur Auswertung wird neben dem Massenverlust auch die Differenzthermogravimetrie herangezogen, die beispielsweise eine kinetische Modellierung der Feststoffreaktionen ermöglicht.
- **Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)** – Die Probe wird in einer reduzierenden Atmosphäre aufgeheizt, wobei sich in Abhängigkeit vom Reduktionsmechanismus charakteristische Peaks im DTG-Profil ergeben. Der Konsum des Reduktionsmittels ist parallel zum Massensignal mit Hilfe geeigneter Gasphasenanalytik quantifizierbar, die auch zur Erfassung der Produktgase eingesetzt wird. Anhand der Ergebnisse lassen sich Schlussfolgerungen über den zugrunde liegenden Reduktionsmechanismus und den Oxidationszustand der reduzierbaren Probebestandteile ziehen.

Berücksichtigung von Strömungs- und Auftriebskräften (Blindkurve)

Temperatur- und Strömungseffekte beeinflussen in Abhängigkeit von den aktuellen Bedingungen das Wägesignal einer Thermowaage. Während eines Versuches können sich sowohl das Probenvolumen als auch die Eigenschaften der Gasatmosphäre im Ofenraum ändern, jeweils bedingt durch die Temperatur und/oder Reaktion. Die dadurch entstehenden Auftriebskräfte führen zu einer scheinbaren Massenänderung der Probe. Durch das Reaktivgas werden zudem Kräfte auf den Probesteller bzw. Tiegelhalter ausgeübt, die in

Form von Strömungskräften (Widerstandskraft, Rückstoßeffekte) ebenfalls eine scheinbare Massenänderung hervorrufen.

Strömungs- und Auftriebskräfte werden üblicherweise in Form einer *Blindkurve* erfasst, die unter Verwendung einer Inertprobe bei gleichen Betriebsbedingungen (z. B. Gasatmosphäre, Volumenstrom) aufgenommen wird. Diese Kurve wird später mit der Messkurve der Probe verrechnet, so dass die wahre Änderung der Probenmasse erhalten wird. Die Ermittlung von Blindkurven zählt zu den Standardroutinen in der Thermogravimetrie und ist eng mit der Methodenentwicklung verknüpft.

2.2 Thermogravimetrie in der Heterogenen Katalyse

2.2.1 Überblick

Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über die Hauptanwendungsgebiete der Thermogravimetrie innerhalb der Heterogenen Katalyse. Prinzipiell eignet sich die Thermogravimetrie zur Untersuchung aller Wechselwirkungen, die mit einer Massenänderung der Probe einhergehen. In der Heterogenen Katalyse betrifft dies vor allem die Adsorption und Desorption spezifischer Moleküle auf der Katalysatoroberfläche und die Oxidation verkokter Katalysatoren. Am weitesten verbreitet ist die Thermogravimetrie zur Kokscharakterisierung, um die Reaktion und Desaktivierung heterogener Katalysatoren in Abhängigkeit von den Katalysatoreigenschaften und Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

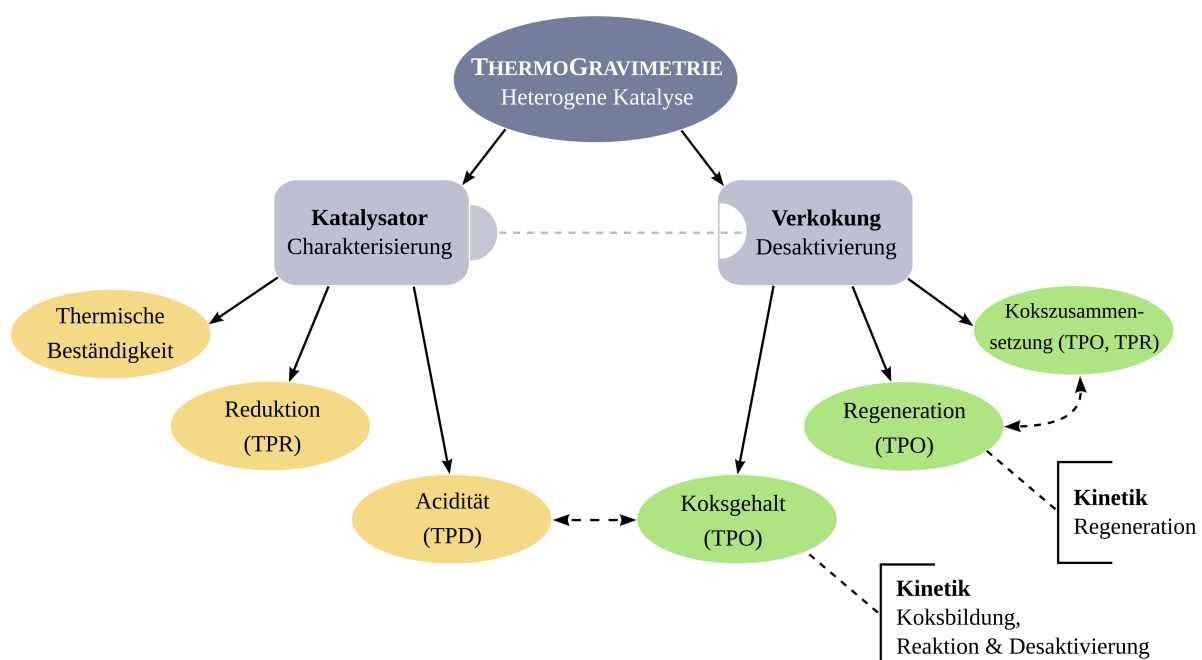


Abbildung (2.2) Thermogravimetrie in der Heterogenen Katalyse: Hauptanwendungsgebiete und verwendete Untersuchungsmethoden

Mittlerweile wird die Thermogravimetrie auch zur Katalysatorcharakterisierung eingesetzt, wobei besonders die Charakterisierung jener Oberflächenzentren im Mittelpunkt steht, die als aktive Zentren in Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität des Katalysators gebracht werden. Daher ist die Thermogravimetrie beispielsweise zur Charakterisierung der Acidität saurer Katalysatoren weit verbreitet. Bei Metalloxidkatalysatoren wird die Reduktion der metallischen Oberflächenzentren untersucht, wobei u. a. das Auffinden einer für die Reduktion optimalen Fahrweise von Bedeutung ist (Reduktionskinetik).

Die Thermogravimetrie hat sich folglich zu einem sehr vielseitig einsetzbaren Instrument entwickelt, das in der Heterogenen Katalyse sowohl von Katalysatorentwicklern als auch innerhalb der Verfahrensentwicklung zur Charakterisierung von Reaktion und Desaktivierung eingesetzt wird.

2.2.2 Katalysatorcharakterisierung

Ein zentraler Gegenstand der Katalysatorforschung ist die Entwicklung möglichst koksresistenter Katalysatoren. Hierbei reiht sich die Thermogravimetrie in die umfangreiche Palette der Methoden zur Oberflächen- bzw. Katalysatorcharakterisierung ein. Dabei steht der Einfluss von Trägermaterial, Katalysatorzusammensetzung, Herstellungsverfahren und Vorbehandlung auf die Katalysatoreigenschaften im Mittelpunkt der Untersuchungen. Im Zusammenhang mit einer Verkokung wird vielfach deren Einfluss auf die Verfügbarkeit und Verteilung der aktiven Oberflächenzentren untersucht.

Thermische Beständigkeit

Die Beurteilung der thermischen Stabilität von Katalysatoren zählt zu den klassischen Anwendungen der Thermogravimetrie^{10;17}. Mit ihrer Hilfe lassen sich z. B. Rückschlüsse auf die Freisetzung flüchtiger Bestandteile während des Aufheizens auf Reaktionstemperatur ziehen. In Kombination mit der Differenzthermoanalyse (TG-DTA) sind Phasenübergänge durch z. B. eine Umkristallisation identifizierbar. In Kombination mit einer weiteren Oberflächencharakterisierung (z. B. spezif. Oberfläche, Porenstruktur) kann das Auftreten einer irreversiblen thermischen Beschädigung wie z. B. Sintern untersucht werden.

Katalysatoracidität

Die katalytische Aktivität saurer Katalysatoren wird vielfach mit der Verteilung und Acidität saurer Oberflächenzentren in Zusammenhang gebracht. Nicht selten wird mit zunehmender Katalysatoracidität eine Zunahme der katalytischen Aktivität beobachtet, mit zunehmender Verkokung dagegen eine abnehmende Acidität^{1;9;22}. Das liegt darin begründet, dass durch die sauren Oberflächenzentren viele jener Reaktionen katalysiert werden, die auch für die Koksbildung typisch sind (u. a. Wasserstofftransfer, Polymerisationsreak-

tionen). Die Untersuchung der Katalysatoracidität erfolgt daher sowohl in Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften als auch der Verkokung.

Viele konventionelle Methoden wie z. B. die Titration oder IR-Spektroskopie werden bei Umgebungstemperatur durchgeführt und sind nicht selten gerade bezüglich der Probenaufbereitung sehr aufwendig^{2;47}. Demgegenüber bieten thermoanalytische Methoden den Vorteil, die Katalysatoracidität unter zur Reaktion vergleichbaren Bedingungen zu charakterisieren. Ein klassisches Beispiel ist die temperaturprogrammierte Adsorption und Desorption (TPD) basischer Moleküle, z. B. die Adsorption und Desorption von Pyridin in Kombination mit einer FTIR-Analyse^{1;21;23;48}. Aus der Desorption lassen sich u. a. Rückschlüsse auf die Anzahl und Bindungsstärke der sauren Oberflächenzentren und die Art und Weise der Molekülbindung (Physisorption, Chemisorption) ziehen.

Mittlerweile ist die Methodik auch auf den Einsatz konventioneller Thermowaagen adaptiert, z. B. die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 TPD)^{17;21;23} oder organischen Basen (z. B. t-Butylamin, Pyridin)^{2;22;32}. Ein wesentlicher Vorteil ist hierbei, dass bereits während der isothermen Adsorption der Base die Sättigung der Probe anhand der Gewichtskonstanz des Massensignals beurteilt werden kann. In Kombination mit kalorischen Untersuchungen (DSC) ist eine Quantifizierung der während der Adsorption freiwerdenden Wärmemenge möglich²². Die Acidität kann auch anhand der Massenzunahme der Probe während der isothermen Adsorption der Base ermittelt werden³². Dies kann zur Charakterisierung verkokter Katalysatoren von Vorteil sein, bei denen eine teilweise Freisetzung flüchtiger Koksbestandteile während der temperaturprogrammierten Desorption zu befürchten ist.

Reduktion von Metalloxidkatalysatoren

Die Reduktion von Metalloxidkatalysatoren wird mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) meist in wasserstoffhaltiger Atmosphäre untersucht. Die Untersuchung wird nicht nur zur Katalysatorcharakterisierung sondern auch zur Prozessoptimierung durchgeführt, z. B. zum Auffinden einer optimalen Fahrweise für die Reduktion. Die Untersuchungen finden sowohl in konventionellen Laborreaktoren (z. B. Festbettreaktor)^{29;47} als auch in einer Thermowaage¹⁷ statt. In beiden Fällen wird der Wasserstoffkonsum und/oder die Entstehung gas- bzw. dampfförmiger Produkte durch eine entsprechende Gasphasenanalytik erfasst.

Der Vorteil der Thermogravimetrie ist, dass zusätzlich zur Analyse der Gasphase die Massenänderung der Probe erfasst wird. Anhand der Differenzthermogravimetrie (DTG) lassen sich z. B. Rückschlüsse auf die Verteilung und Oxidationsstufe der metallischen Oberflächenzentren und den zugrunde liegenden Reduktionsmechanismus ziehen. Unter Verwendung geeigneter Modellgleichungen zur Beschreibung der Reduktionskinetik ist ferner die Ermittlung der kinetischen Parameter möglich.

2.2.3 Reaktion und Desaktivierung

Die wohl wichtigste und mit Abstand am weitesten verbreitete Anwendung der Thermogravimetrie in der Heterogenen Katalyse ist die Ermittlung des Koksgehaltes desaktivierter Katalysatoren^{1;3-5;7;8;11;17;21;37;39;46}. Die Ergebnisse werden mit den Resultaten anderer Untersuchungen kombiniert, z.B. Gasphasenanalyse im katalytischen Reaktor, spektroskopische Kokscharakterisierung und/oder Katalysatorcharakterisierung. Innerhalb der Katalysatorentwicklung steht hierbei die Abhängigkeit des Koksgehaltes und Koksalters (Reaktionszeit) von den Katalysatoreigenschaften im Mittelpunkt. In der Verfahrensentwicklung erfolgen die Untersuchungen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und dem Reaktionsfortschritt. Für die Koksgehaltbestimmung existiert aber unabhängig vom Untersuchungsziel eine nahezu einheitliche Vorgehensweise:

Die katalytische Reaktion wird in einem konventionellen Laborreaktor durchgeführt und nach definierter Reaktionszeit durch Inertisieren des Festbettes gestoppt. Zu beachten ist, dass durch das Inertisieren ggf. hochflüchtige Koksbestandteile von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Nach dem Herunterkühlen lassen des Reaktors werden Proben entnommen und der Koksgehalt mit Hilfe der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) in der Thermowaage bestimmt. Vielfach wird von einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit berichtet, wenn die Probe zuvor bei höherer Temperatur mit Helium gespült wurde (u. a. Entfernung von hochflüchtigen organischen Bestandteilen und Feuchtigkeit)^{3;4;8;11;17;21}.

Verkockung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren (z.B. Katalysatortyp, Reaktionssystem, Reaktionsbedingungen) und der Verwendung unterschiedlicher Betrachtungsebenen (z.B. Partikel, aktives Zentrum) existiert zur Beschreibung der Koksbildung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit kein allgemein gültiges Modell³⁰. Viele Fälle haben aber gemeinsam, dass anfänglich eine sehr hohe Koksbildungsgeschwindigkeit beobachtet wird, die im Anschluss auf ein geringes Niveau absinkt (Abbildung 2.3)^{1;9;22;46}.

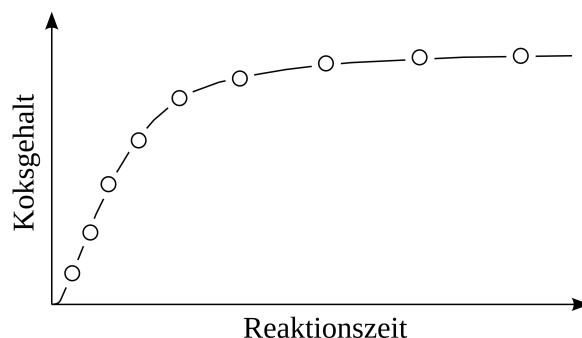


Abbildung (2.3) Koksbildung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Beispiel)

Die Verkokung scheint sich nach einer anfänglich autokatalytischen Phase zunehmend selbst zu deaktivieren, was in einer Abnahme der Koksbildungsgeschwindigkeit resultiert. Hierfür gibt es in Abhängigkeit vom Katalysatortyp und der Betrachtungsebene unterschiedliche Erklärungsansätze. Bei sauren Katalysatoren wird z. B. davon ausgegangen, dass die Verkokung zunächst die Oberflächenzentren mit der größten Acidität betrifft, die auch für die Bildung des Koksprecursors verantwortlich sind^{1;9;22}. Diese Zentren deaktivieren sich mit zunehmendem Koksgehalt schrittweise selbst.

Oft nähert sich die Koksbildungsgeschwindigkeit nach einer definierten Reaktionszeit einem charakteristischen Grenzwert an, der von den Katalysatoreigenschaften und den Reaktionsbedingungen abhängt und z. T. mit einer definierten Restaktivität des Katalysators einhergeht^{1;46}. Häufig wird dieser Grenzwert mit einer vollständigen Befüllung der Poren in Zusammenhang gebracht, in denen sich die katalytisch aktiven Zentren befinden⁴⁶. Von einer Blockierung der Porenstruktur muss aber nicht zwangsläufig ausgegangen werden. Eine Blockierung der aktiven Zentren kann bei sehr geringen Koksgehalten (< 6 wt.%) vorliegen, z. B. wenn sich unter diesen Bedingungen die physikalischen Eigenschaften des Katalysators (z. B. spezif. Oberfläche) nicht verändert haben^{9;22}.

Verkokung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Verkokung gibt es ebenfalls keinen allgemein gültigen Zusammenhang. In den meisten Fällen wird mit zunehmender Temperatur eine Zunahme der Verkokung beobachtet^{9;42;46}. Das liegt in erster Linie darin begründet, dass durch die Temperaturzunahme auch solche Reaktionen begünstigt werden, die für die Koksbildung typisch sind (z. B. Crack- und Polymerisationsreaktionen). In anderen Fällen wird dagegen von einer Abnahme der Verkokung berichtet und z. B. durch eine Änderung des Koksbildungsmechanismus erklärt^{2;19}. Dies kann z. B. zur Folge haben, dass mit zunehmender Temperatur wesentlich flüchtigere Koksprecursor gebildet werden, die leichter desorbieren und zu einer geringeren Verkokung führen.

2.2.4 Regeneration

Die Regeneration verkokter Katalysatoren ist ein wichtiger Bestandteil der Prozessgestaltung heterogener Reaktionen, da sich die Aktivität in vielen Fällen durch einen Abbrand des Kokes wieder herstellen lässt. Eine wichtige Grundlage für die Gestaltung und Bilanzierung dieses Verfahrensschrittes ist die Regenerationskinetik, wofür insbesondere Kenntnisse über die freiwerdenden Wärmemengen, die benötigten Gasmengen sowie die Zusammensetzung der Produktgase (u. a. CO, CO₂, H₂O) benötigt werden^{4;5}.

Die Thermogravimetrie bietet den Vorteil, unmittelbar aus dem temperaturabhängigen Massenverlust während der TPO die Regenerationskinetik ableiten zu können. Hierbei ist die Kombination mit einer *online* Massenspektrometrie zur kontinuierlichen Erfassung der Verbrennungsgase weit verbreitet^{4;40}. Nicht selten finden die Untersuchungen in Kom-

bination mit der Koksgehaltbestimmung statt (vgl. Abschnitt 2.2.3), d. h. die katalytische Reaktion wurde zuvor in einem konventionellen Laborreaktor durchgeführt.

Regenerationskinetik

Der Einsatz der Thermogravimetrie ist zur Untersuchung der Regenerationskinetik weit verbreitet^{4;5;11;40}. Unter Verwendung geeigneter Modellgleichungen zur Beschreibung der Regeneration sind anhand der Differenzthermogravimetrie (DTG) die kinetischen Parameter ermittelbar. Die Anpassung erfolgt in der Regel für unterschiedliche Heizraten (3 – 10 K/min), wobei der Koksverbrennung oft eine Kinetik erster Ordnung zugrundegelegt werden kann^{4;40}. In Kombination mit der Differenzkalorimetrie (DSC) lassen sich parallel zu den Experimenten in der Thermowaage wiederum die während der Verbrennung freiwerdenden Wärmemengen quantifizieren⁵.

Charakterisierung der Koks zusammensetzung

Aus der Analyse der Verbrennungsgase lässt sich das H/C-Verhältnis des Kokes ermitteln^{3;4;21;40}. Mit Hilfe der Thermogravimetrie können anhand der Differenzthermogravimetrie (DTG) Rückschlüsse auf die prinzipielle Zusammensetzung des Kokes gezogen werden, wonach sich der Koks häufig in eine leichte und eine schwere Fraktion unterteilen lässt^{5;17;21;40;46}. Die leichte, sehr flüchtige Fraktion besitzt ein hohes H/C-Verhältnis und verbrennt als sehr reaktiver Koks bereits bei vergleichsweise geringer Temperatur. Hierbei können die aktiven Zentren katalysierend auf die Verbrennung wirken. Die hohe Reaktivität kann aber auch auf die überwiegend aliphatische Natur der flüchtigen Koksbestandteile zurückgeführt werden⁴⁶. Die schwere Fraktion weist dagegen eine vom Katalysator und Reaktionssystem weitgehend unabhängige aromatische Struktur auf, die entsprechend des hohen Kondensationsgrades einen hohen C-Anteil besitzt. Dieser nicht flüchtige Koks verbrennt bei wesentlich höheren Temperaturen.

Die Verbrennungstemperatur ändert sich mit dem Koksalter, das sich aus der Verweilzeit des Katalysators im Festbett ergibt. Mit zunehmender Reaktionszeit wird eine Zunahme des aromatischen Anteils im Koks beobachtet, was in einer Erhöhung der Verbrennungstemperatur des Kokes resultiert^{5;12}.

2.3 Vor- und Nachteile der Thermogravimetrie

2.3.1 Vorteile konventioneller Thermowaagen

Der wohl wichtigste Vorteil der Thermogravimetrie liegt in der Möglichkeit der simultanen Erfassung von Feststoff- und Gasphasenreaktion begründet. Daneben existieren eine ganze Reihe weiterer Vorteile²⁵, die für die weite Verbreitung der Technologie, nicht nur innerhalb der Heterogenen Katalyse, verantwortlich sind.

Messtechnik und Methodik

Konventionelle Thermowaagen sind verhältnismäßig preisgünstig. Die Messtechnik ist vergleichsweise einfach und in den meisten Fällen vollautomatisiert. Dem Nutzer verbleibt lediglich die Vorgabe der Probeneinwaage, der gewünschten Temperatur bzw. des Temperaturprogramms und die Bereitstellung der benötigten Gasatmosphäre. Die Software übernimmt vollautomatisch die Versuchsdurchführung, die gewöhnlicherweise auch das simultane Starten der Messroutinen für die Gasphasenanalytik beinhaltet.

Ferner werden für die Messungen nur sehr geringe Probenmengen benötigt, die im Allgemeinen im μg - bis mg -Bereich liegen. Je nach Temperatureausführung (Arbeitsbereich der Thermowaage) können die Messungen dabei weit unterhalb von 1000°C oder oberhalb dieser Temperatur durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Druckausführung des Modells sind Messungen bei höheren Drücken oder im Vakuum möglich. Dynamische Methoden, die unter Verwendung einer konstanten Heizrate arbeiten, ermöglichen die Ermittlung kinetischer Parameter.

Attraktivität der Technologie für die Heterogene Katalyse

Aufgrund der bereits genannten Vorteile besitzt die Thermogravimetrie für die Heterogene Katalyse eine besonders hohe Attraktivität. Gegenüber konventionellen Laborreaktoren wie z. B. einem Festbettreaktor können die Vorgänge am Katalysator in der Thermowaage *in situ* und parallel zur Gasphasenreaktion untersucht werden. Insbesondere bei einer Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung bietet die Thermogravimetrie den entscheidenden Vorteil, die Verkokung unmittelbar über die Massenzunahme des Katalysators *online* zu verfolgen. In konventionellen Laborreaktoren ist diese Information unter Reaktionsbedingungen nicht direkt zugänglich.

2.3.2 Nachteile konventioneller Thermowaagen

Leider besitzen konventionelle Thermowaagen erhebliche Nachteile, die eine weite Verbreitung der Technologie zur simultanen Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung heterogener Katalysatoren bisher verhinderten. Besonders beim Einsatz der Thermogravimetrie zur Koksgehaltbestimmung wird deutlich, dass diese nahezu ausschließlich ausserhalb des katalytischen Reaktors erfolgte. Die Ergebnisse werden mit denen der Gasphasenanalyse des Laborreaktors kombiniert, um z. B. die Desaktivierung eines Katalysators zu beschreiben. Hierbei kann der ermittelte Koksgehalt aber in den meisten Fällen lediglich als Mittelwert über das gesamte Festbett verstanden werden. Nur selten werden Proben gezielt an bestimmten Stellen entlang der Längsachse eines Reaktors entnommen¹¹.

Nun stellt sich die Frage, warum bisher ein derartiger Aufwand betrieben wurde, obwohl die Thermogravimetrie doch offensichtlich die Möglichkeit einer simultanen Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung bietet. Gerade die bisherige Vorgehensweise verursacht einen erheblichen Versuchsaufwand, um reproduzierbare Ergebnisse mit einer akzeptablen

zeitlichen Auflösung zu erhalten. Die Ursache hierfür liegt in den Nachteilen konventioneller Thermowaagen begründet, die u. a. durch die Strömungsführung innerhalb der Geräte hervorgerufen werden.

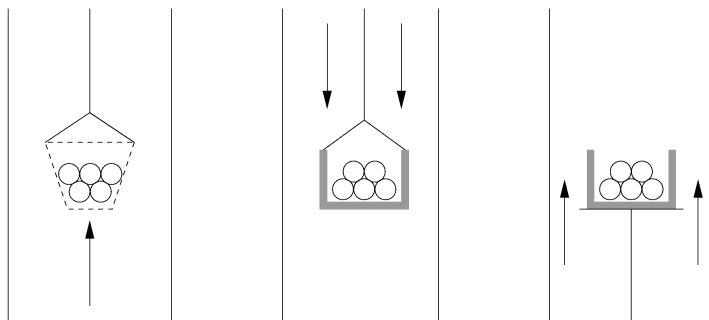
Messtechnik und Methodik

Die Thermogravimetrie ist eine indirekte Methode²⁵. Dabei erfolgt die Messung nicht zwangsläufig unter Gleichgewichtsbedingungen, insbesondere wenn ein Temperaturprogramm (Heiz-, Abkühlrate) eingesetzt wird, das zum Vorlauf oder Verzug des zu beobachtenden Phänomens führen kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Temperatur innerhalb der Probe nicht direkt messbar und die exakte Proben temperatur daher unbekannt ist.

Probenfixierung und Strömungsführung

Der größte Nachteil konventioneller Thermowaagen ergibt sich aus der Art und Weise der Probenfixierung. In Abbildung 2.4 sind typische Beispiele für die Probenfixierung und Strömungsführung in konventionellen Thermowaagen zusammengestellt.

a) vertikale Waagenausführung



b) horizontale Waagenausführung

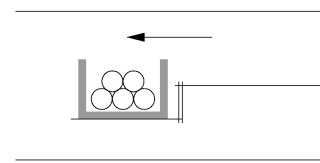


Abbildung (2.4) Beispiele für typische Ausführungsvarianten der Probenfixierung und Strömungsführung in konventionellen Thermowaagen

In den meisten Fällen befindet sich die Probe in einem Tiegel, Netz oder Korb und wird vom Reaktivgas vertikal oder horizontal um- bzw. überströmt. Die Strömungsverhältnisse an der Probe ergeben sich aus der konkreten Ausführungsvariante der Thermowaage. Wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich wird, befindet sich die Probe dabei nicht zwangsläufig im Einflussbereich der Strömung. Sie wird teilweise sogar von der Strömung isoliert. Das hat die Ausbildung von Stoff- und Wärmetransportgradienten zwischen Probe und der umgebenden Gasatmosphäre zur Folge, wodurch ein gradientenfreier Betrieb in konventionellen Thermowaagen nicht mehr gegeben ist.

Die Stofftransportlimitierung kann durch eine Freisetzung gas- bzw. dampfförmiger Bestandteile von der Probe verstärkt werden. Im ungünstigsten Fall kann unter solchen Bedingungen jeglicher Kontakt zwischen Reaktivgas und Probe sogar verhindert werden. Gleiches gilt für eine starke Wärmetönung während der Feststoffreaktion. Nicht selten

beeinflusst eine Kombination aus beiden Effekten die in der Thermowaage ermittelten Resultate. So führt beispielsweise eine Kombination aus Sauerstoff- und Wärmetransportlimitierung während der temperaturprogrammierten Oxidation von Ruß zum Auftreten typischer Doppelpicks im DTG-Profil, die vor allem bei Verwendung von großen Probenmengen zu beobachten sind³⁸.

Die Ergebnisse konventioneller Thermowaagen sind demzufolge sehr sorgfältig zu beurteilen, insbesondere wenn die ermittelte Kinetik die Grundlage für die Auslegung industrieller Reaktoren darstellen soll.

2.3.3 Strategien zur Vermeidung der Stofftransportlimitierung

In konventionellen Thermowaagen verhinderte das Auftreten einer Stofftransportlimitierung bisher deren Einsatz zur Untersuchungen der Reaktionskinetik heterogener Gasphasenreaktionen. Aufgrund der hohen Attraktivität der Technologie für derartige Anwendungen gibt es aber mittlerweile vermehrt Bestrebungen, das Auftreten einer Stofftransportlimitierung zu verhindern oder zumindest deren Einfluss zu minimieren.

Minimierung der Stofftransportlimitierung in konventionellen Thermowaagen

Vereinzelt besteht die Möglichkeit, die Stofftransportlimitierung in einer konventionellen Thermowaage zu minimieren. Beim Einsatz eines Probeniegels kann dies beispielsweise durch eine Reduktion der Probenmenge gelingen^{14;38}. Eine Reduzierung der Wärmetransportlimitierung ist durch eine Verdünnung der Probe mit Inertpartikeln erreichbar³⁸. Einige Konstruktionen lassen eine Reduzierung der Stofftransportlimitierung durch eine Erhöhung des Reaktivgasvolumenstromes zu. Manche Anwender verzichten gar ganz auf den Einsatz eines Probeniegels und platzieren die Probe unmittelbar auf dem Tiegelhalter, der normalerweise den Probeniegel trägt⁵⁰.

All diese Maßnahmen tragen aber im Endeffekt höchstens zu einer Minimierung des Druckverlustes innerhalb der Probenschüttung bei. Die eigentliche Ursache für die Stofftransportlimitierung, nämlich die ungünstige Reaktivgasführung, wird dadurch nicht behoben.

Alternative Konstruktionsvarianten

Vereinzelt werden alternative Konstruktionen entwickelt, um die Verkokung in situ unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen. *Reyniers et al. (2000)*^{42;43} kombinierten beispielsweise mit dem *Electrobalance-Microreactor* das Konzept eines Kreislaufreaktors mit einer Mikrowaage, um die Verkokung während des katalytischen Crackens an USY-Zeoliten zu untersuchen.

*Lipiäinen et al. (1999)*³³ entwickelten ein speziell auf einen Gaschromatographen optimiertes Equipment, das als katalytischer Testreaktor die Untersuchung von Reaktion und Regeneration in einer Apparatur ermöglicht. Der Koksgehalt wurde aber mit Hilfe der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) bestimmt.

Veränderung der Waagenkonstruktion (TEOM)

Die TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) stellt eine alternative Konstruktionsvariante zu konventionellen Thermowaagen dar, bei der sich die Probe innerhalb eines mit seiner Eigenfrequenz schwingenden Glasreaktors befindet (Abbildung 2.5). In dieser Konstruktion kann das Auftreten einer Stofftransportlimitierung durch eine Zwangsdurchströmung der Probe verhindert werden.

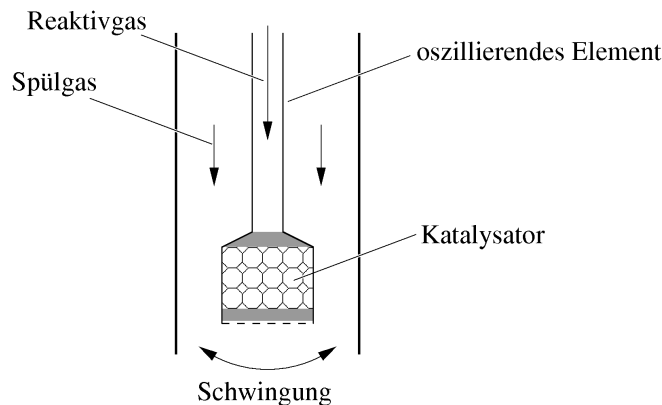


Abbildung (2.5) Vereinfachte schematische Darstellung der TEOM

Die Masse ist indirekt proportional zum Quadrat der Eigenfrequenz f^2 des Glasreaktors (*Tapered Element*), so dass sich eine Massenänderung der Probe unmittelbar aus der Frequenzänderung des Reaktors ergibt,

$$f^2 = \frac{k}{m} \quad (2.1)$$

wobei k die Federkonstante des oszillierenden Glasreaktors ist. Die Technologie geht auf *Patashnick & Rupprecht (1980)*⁴¹ zurück und wurde durch *Fung & Liu (1994)*^{19;34-36} in Zusammenarbeit mit *Rupprecht & Patashnick (R&P)* erweitert, um mit dem *Vibrational Microbalance Reactor* die Nachteile konventioneller Thermowaagen zu vermeiden. *Hershkowitz & Madiara (1993)*²⁶ entwickelten parallel dazu eine ähnliche Applikation mit gepulster Reaktandenzugabe, was schließlich zur Entwicklung des *Model 1500 Puls Mass Analyzer* führte, welches heute als TEOM 1500 PMA bekannt ist.

Bedingt durch die Historie der TEOM beschäftigen sich zahlreiche Publikationen mit der Untersuchung der Adsorption von Reaktanden an frischen oder verkokten Katalysatoren^{14;15;19;28;31;44;51;52}. Mit der Entwicklung der TEOM 1500 PMA kamen vermehrt Untersuchungen hinzu, die sich mit der Verkokung heterogener Katalysatoren beschäftigen^{6;13;16;19;24;34-36;49}. Die Ergebnisse werden für Demonstrationszwecke häufig mit den Resultaten konventioneller Thermowaagen verglichen und die Abweichungen auf den Einfluss der Stofftransportlimitierung zurückgeführt^{13;14;16;19}.

Trotz ihres Vorteils, einen gradientenfreien Betrieb zu gewährleisten, besitzt die TEOM einige Nachteile, die eine weite Verbreitung dieser Technologie bisher einschränkten. Der

wohl größte Nachteil sind die nicht unerheblichen Anschaffungskosten, die deutlich über den Aufwendungen für konventionelle Thermowaagen liegen. Auch die Materialkosten für z. B. einen Ersatz des Glasreaktors sind im Vergleich zu konventionellen Systemen (z. B. Probeniegel) deutlich höher. Erschwerend kommt hinzu, dass bisher das Anbieternetzwerk in Deutschland und Europa nur geringflächig ausgebaut ist.

Auch seitens der Anwender wird von Problemen berichtet. Die Probenschüttung innerhalb des Glasreaktors sollte beispielsweise sorgfältig gepackt werden, um ein erhöhtes Grundrauschen des Massensignals durch unerwünschte Partikelbewegungen zu vermeiden^{19;35}. Bei heterogen katalysierten Reaktionen, die durch eine starke Verkokung gekennzeichnet sind, kann es sogar zum Bersten des Glasreaktors kommen⁶. Eine weitere Einschränkung besitzt die TEOM für dynamische Messungen, die aufgrund der temperaturabhängigen Federkonstante bisher nur unter erheblich erhöhtem Kalibrieraufwand möglich sind¹⁶.

2.4 Zusammenfassung und Zielstellung

Die Thermogravimetrie besitzt für die simultane Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung heterogener Katalysatoren eine äußerst hohe Attraktivität, insbesondere, wenn die Reaktion durch eine Verkokung des Katalysators begleitet wird. In der Thermowaage könnte die Koksbildung unter Reaktionsbedingungen und simultan zur Gasphasenanalyse in Form der Massenzunahme des Katalysators erfasst werden. Allerdings wurde eine derartige Anwendung bisher durch das Vorhandensein einer Stofftransportlimitierung verhindert, die in konventionellen Thermowaagen durch eine ungünstige Probenfixierung und Strömungsführung hervorgerufen wird. Dadurch ist ein gradientenfreier Betrieb in konventionellen Thermowaagen nicht möglich, was bisher zu einer erheblichen Verfälschung der Messergebnisse führte.

Neben vereinzelt Spezialkonstruktionen kann bisher nur die TEOM das Auftreten einer Stofftransportlimitierung verhindern. Bei letzterer wird sich der Vorteil einer Zwangsdurchströmung jedoch mit erheblichen Investitions- und Wartungskosten erkaufen. Konventionelle Thermowaagen sind im Vergleich dazu wesentlich preisgünstiger und überdies hinaus sehr weit verbreitet.

Gelänge die Realisierung einer Zwangsdurchströmung in einer konventionellen Thermowaage, stünde somit eine äußerst attraktive und preisgünstige Alternative zur TEOM-Technologie zur Verfügung. Blicke das Grundsystem der Thermowaage hierbei erhalten, würde sich die Flexibilität derartiger Systeme bzgl. reaktionskinetischer Untersuchungen deutlich erhöhen und weit über den Anwendungsbereich der Heterogenen Katalyse hinausreichen. Dies war der Anlass für die Entwicklung eines «Thermogravimetrie-Reaktors», der als einfacher Ersatz für den Standardprobeniegel einen gradientenfreien Betrieb in konventionellen Thermowaagen ermöglichen soll. Die Entwicklung sowie die Vorstellung ihrer Ergebnisse ist der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors (Abk.: TGR), was als zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit anzusehen ist. Als einfacher Ersatz für das Standardprobengefäß soll der Thermogravimetrie-Reaktor eine Zwangsdurchströmung der Probe in konventionellen Thermowaagen ermöglichen, um auf diese Weise die Durchführung kinetischer Untersuchungen bei definierten und reproduzierbaren Strömungsverhältnissen zu gewährleisten.

Die Reaktorentwicklung wurde durch numerische Strömungssimulationen unterstützt, um einerseits die noch unbekanntes Strömungsverhältnisse in einer konventionellen Thermowaage aufklären zu können. Andererseits reduzierte sich der experimentelle Aufwand durch den Einsatz der Strömungssimulationen erheblich, da lediglich die als optimal favorisierten Konstruktionsvarianten des Thermogravimetrie-Reaktors einer experimentellen Validierung unterzogen wurden. Letzteres beinhaltet u. a. den Nachweis der Zwangsdurchströmung mit Hilfe einer Modifizierung der Naphthalinsublimationstechnik.

3.1 Vorstellung der Entwicklungsstrategie

Als Strategie für die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors wurde eine Kombination aus numerischer Strömungssimulation und experimenteller Validierung gewählt. Diese Vorgehensweise, die eine ganze Reihe an Vorteilen bietet, wird in Abbildung 3.1 vorgestellt und im Folgenden ausführlicher erläutert.

Der Einsatz der Strömungssimulationen gestattet zunächst die Aufklärung der noch unbekanntes Strömungsverhältnisse in der Gasphase einer konventionellen Thermowaage. Diese sind, aufgrund der geometrischen Gegebenheiten in der Thermowaage, in der Realität messtechnisch nicht oder nur unter erhöhtem technischen Aufwand erfassbar. Aufbauend auf der Strömungsanalyse in der Standardkonfiguration einer solchen Thermowaage, wur-

den unterschiedliche Konstruktionsvarianten des Thermogravimetrie-Reaktors entwickelt und strömungstechnisch hinsichtlich ihrer Eignung analysiert. Mit Hilfe der Strömungssimulationen ließen sich dabei eine Vielzahl unterschiedlicher Konstruktionsvarianten innerhalb eines vergleichsweise kurzen Zeitraumes untersuchen.

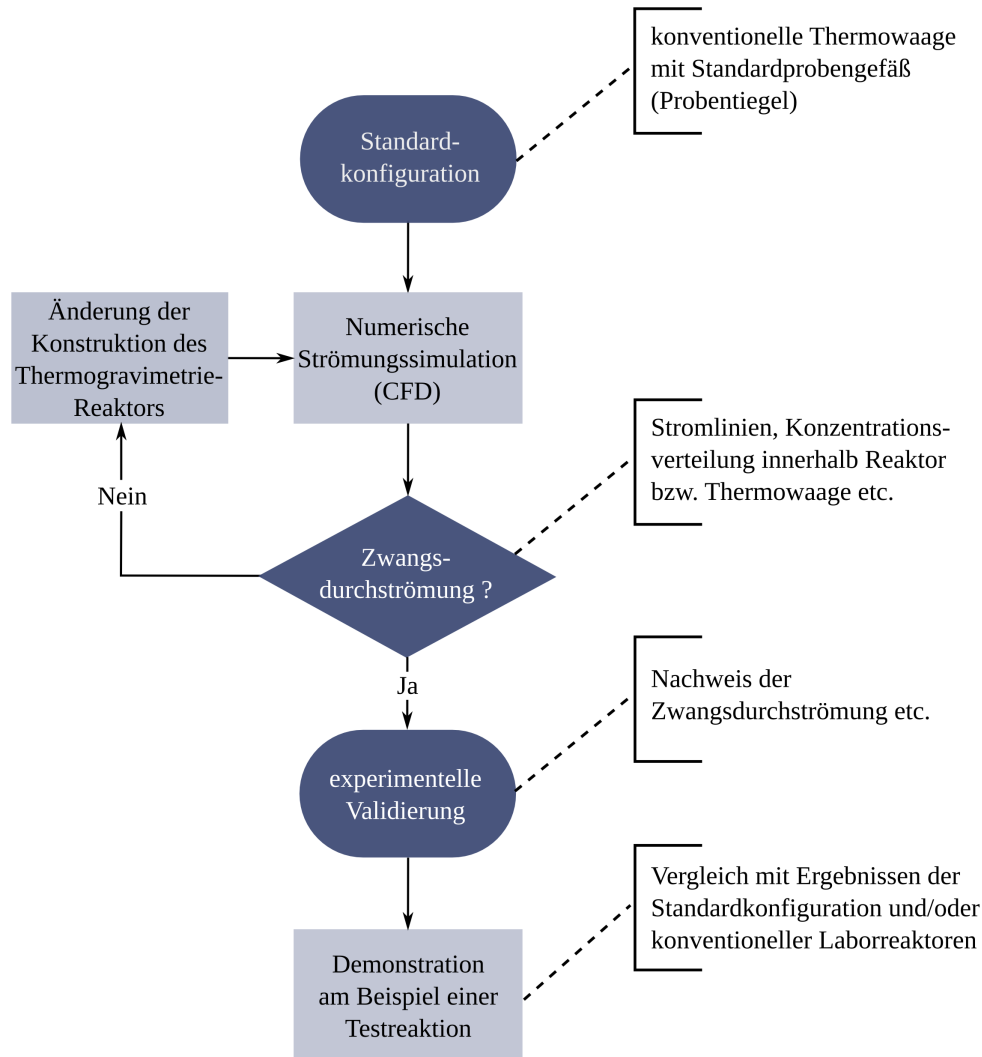


Abbildung (3.1) Vorstellung der Strategie zur Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors

Nach Abschluss der strömungstechnischen Optimierung wurden lediglich die als optimal favorisierten Konstruktionsvarianten des Thermogravimetrie-Reaktors einer experimentellen Validierung unterzogen. Diese Herangehensweise sichert eine Minimierung des experimentellen Aufwandes innerhalb der Reaktorentwicklung.

Der wichtigste Bestandteil der Validierung war der experimentelle Nachweis der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors. Hierzu wurde die Naphthalinsublimationstechnik verwendet, die üblicherweise zur experimentellen Bestimmung von Stoff- und

Wärmetransportparametern in konvektiven Strömungen angewendet wird^{6;14}. Eine Modifizierung der Sublimationstechnik gestattet die indirekte Bestimmung des Volumenstromes im Thermogravimetrie-Reaktor, der in der Thermowaage messtechnisch nicht direkt zugänglich ist. Exemplarisch wurden ferner das Konzentrationsprofil des Reaktivgases sowie dessen Verweilzeitverhalten in der Thermowaage experimentell verifiziert, um nicht zuletzt die Qualität der Strömungssimulationen zu bestätigen.

Den Abschluss der Entwicklungsarbeit bildet die Untersuchung einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion im Thermogravimetrie-Reaktor, um dessen Vorteile gegenüber der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage anhand eines konkreten Beispiels aufzeigen zu können (Abschnitt 4).

3.2 Numerische Strömungssimulationen

3.2.1 Methodik

3.2.1.1 Software ANSYS CFX

Zur Lösung der Modellgleichungen wurde die kommerzielle Software für Strömungsrechnungen ANSYS CFX (Versionen 9.0/10.0) verwendet, die auf der Finite-Volumen-Methode basiert und zur algebraischen Lösung der Modellgleichungen einen gekoppelten Mehrgitterlöser verwendet.

Bei der Software handelt es sich im engeren Sinne um ein Softwarepaket, das alle Programme und Modellgleichungen bereitstellt, die für die Durchführung einer Strömungssimulation benötigt werden. Die einzelnen Programmpakete werden über eine *Workbench* modularartig verwaltet. In Abbildung 3.2 ist der Einsatz der einzelnen Module innerhalb der Reaktorentwicklung grafisch dargestellt. Unter den Gesichtspunkten der numerischen Strömungssimulation lassen sich die Module wie folgt vereinfachen:

- **Erzeugung der Geometrie** – Der Ausgangspunkt jeder Strömungsanalyse ist die Erstellung eines sog. Berechnungsmodells. Dazu wird zunächst ein zwei- oder dreidimensionales Abbild der Geometrie des Strömungsraumes mit dem ANSYS *Design-Modeler* erzeugt. Das CAD-Modul ermöglicht u. a. die Definition aller relevanten Flächen (Surfaces) und Volumina (Solids), für die später in anderen Modulen z. B. spezifische Gitterparameter oder Randbedingungen festzulegen sind.
- **Gittergenerierung** – Mit Hilfe des Gittergenerierers ANSYS ICEM CFD wird der Strömungsraum vernetzt, um ein adäquates Rechengitter für die Lösung der Modellgleichungen zu erzeugen. Der Gittergenerierer ermöglicht die äußerst flexible Erzeugung von qualitativ hochwertigen unstrukturierten und strukturierten Rechengittern.

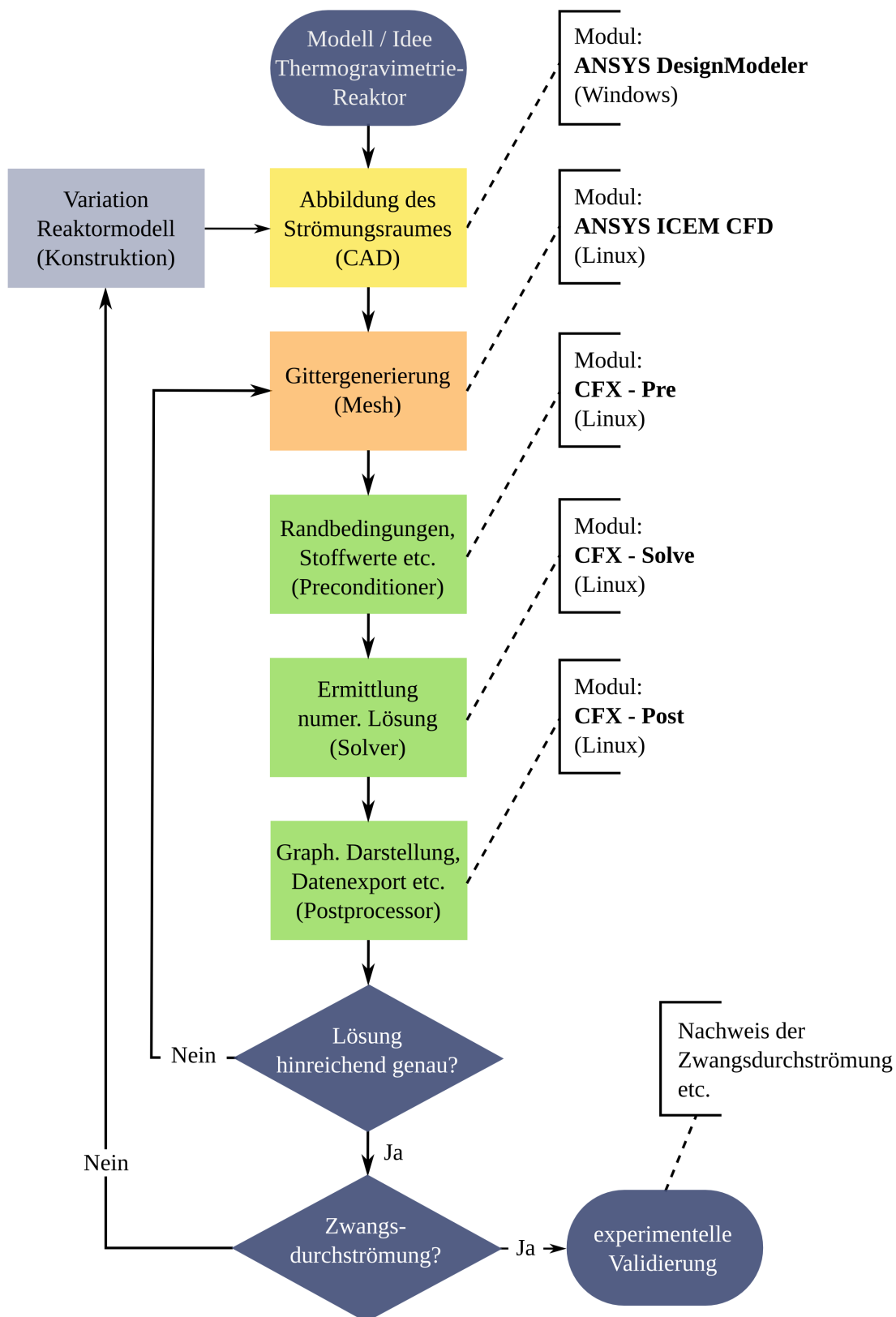


Abbildung (3.2) Einsatz der einzelnen Module der Software ANSYS CFX zur strömungstechnischen Analyse im Rahmen der Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors

- **Preconditioner** – Die Erstellung eines Berechnungsmodells wird mit der Definition aller relevanten physikalischen und numerischen Parameter abgeschlossen. Hierfür werden im Preconditioner *CFX-Pre* alle benötigten Modellgleichungen und Parameter festgelegt. Dazu zählen vor allem wichtige Stoffdaten, physikalische und thermische Modellgleichungen, Randbedingungen für die Strömung und alle relevanten Solverparameter.
- **Solver** – Die numerische Lösung des Strömungsproblems übernimmt der Solver von ANSYS CFX, der vollautomatisch arbeitet und über den Solvermanager *CFX-Solve* verwaltet wird. Über ihn können u. a. das Konvergenzverhalten, der aktuelle Zeitschritt oder die Änderung physikalischer Parameter während der Iteration grafisch verfolgt werden.
- **Postprocessor** – Die Auswertung der Simulationsergebnisse erfolgt mit Hilfe des Postprocessors *CFX-Post*, der u. a. die zwei- und dreidimensionale Visualisierung oder grafische Darstellung aller benötigten Variablen erlaubt. Auch der Export relevanter Daten wird durch das Modul ermöglicht.

Hardware und Betriebssystem

Für die Strömungsberechnungen stand ein Arbeitsplatzcomputer zur Verfügung, der mit einem AMD AthlonTM 64 X2 Dual Core (2 x 2.0 GHz), einem Arbeitsspeicher von 2 GB RAM und insgesamt 4 GB SWAP (Auslagerungsspeicher) ausgestattet war.

Als primäres Betriebssystem wurde LINUX (Distribution *Debian Etch 64 Bit*) verwendet, das gegenüber Windows wesentlich ressourcenschonender arbeitet. Windows 2000 wurde als sekundäres Betriebssystem eingesetzt, da der ANSYS *DesignModeler* zum damaligen Zeitpunkt unter LINUX noch nicht lauffähig war.

3.2.1.2 Erzeugung der Geometrie

Die Strömungssimulationen wurden am Beispiel der am Lehrstuhl vorhandenen Thermowaage TGA/SDTA 851e von *Mettler Toledo* durchgeführt, die mit der sogenannten kleinen Waage (1 g) und dem großen Ofen (1100 °C) ausgestattet war. Für die geometrische Abbildung des Strömungsraumes musste zunächst der komplette Ofenraum der Thermowaage, inklusive aller relevanten Einbauten, detailgetreu als dreidimensionales Modell abgebildet werden. Als Grundlage hierfür dienten technische Zeichnungen, die *Mettler Toledo* für diese Zwecke zur Verfügung stellte. Teilweise mussten die darin nicht enthaltenen Maße direkt am Gerät ermittelt werden.

In Abbildung 3.3 ist ein zweidimensionales Schnittbild der Geometrie des Ofenraumes der Thermowaage enthalten. Der für die Strömung relevante Bereich ist schwarz hervorgehoben. Er enthält im Wesentlichen den Ofenraum, den Tiegelträger mit Tiegelhalter und die Reaktivgaskapillare. Über den Tiegelträger erfolgt die Kopplung zur Mikrowaage, die sich

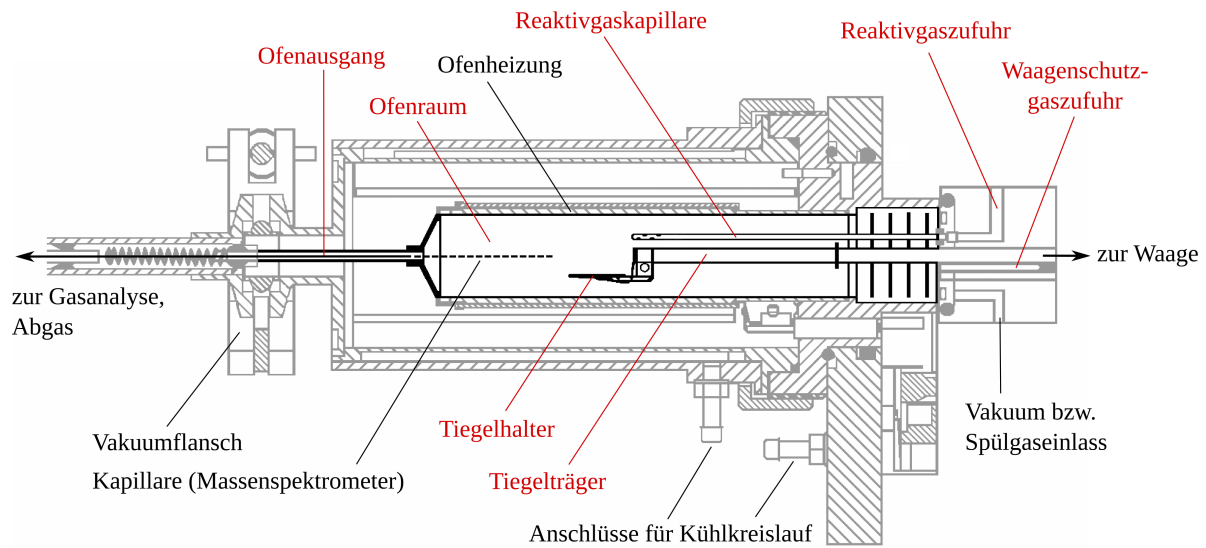


Abbildung (3.3) Zweidimensionales Schnittbild der Thermowaage TGA/SDTA 851e von *Mettler Toledo*

zum Schutz vor Temperatur und aggressiven Gasen außerhalb des Ofenraumes befindet (nicht in der Abbildung enthalten).

Der Ofenausgang ist über einen Vakuumschloss mit einem Adapter zur Kopplung der Quarzglas Kapillare des Massenspektrometers (*Balzars Omnistar*) versehen, die im Ofenraum entlang der Längsachse variabel positionierbar ist. Die in Abbildung 3.3 grau dargestellte Peripherie ist für die Strömungssimulationen nicht weiter von Bedeutung. Sie umfasst u. a. die Ofenheizung, diverse Isolierungen, den Kühlkreislauf und Zuleitungen für die Gaszufuhr.

Basierend auf diesen geometrischen Informationen, wurde ein dreidimensionales Abbild des relevanten Strömungsraumes der Thermowaage erzeugt. In Abbildung 3.4 ist das Ergebnis am Beispiel der sog. Standardkonfiguration der Thermowaage dargestellt. Das Modell wurde dabei entlang der Symmetrieebene halbiert und die Strömungsverhältnisse später entlang der Schnittfläche gespiegelt. Auf diese Weise konnten strömungstechnisch kritische Bereiche feiner aufgelöst und die numerische Lösung, besonders in Anbetracht der begrenzten Rechnerkapazitäten, erheblich verbessert werden.

Standardkonfiguration der Thermowaage

Als «Standardkonfiguration» wird das Grundsystem der Thermowaage bezeichnet. Es besitzt neben einer Reaktivgaskapillare einen (Standard-) Proben Tiegel, der durch einen 150 μl Keramiktiegel repräsentiert wird. Dieser befindet sich auf einem gelochten Tiegelhalter, der über den Tiegelträger mit der Mikrowaage außerhalb des Ofenraumes verbunden ist und so die Ermittlung der Probenmasse erlaubt. Besonders viel Wert wurde

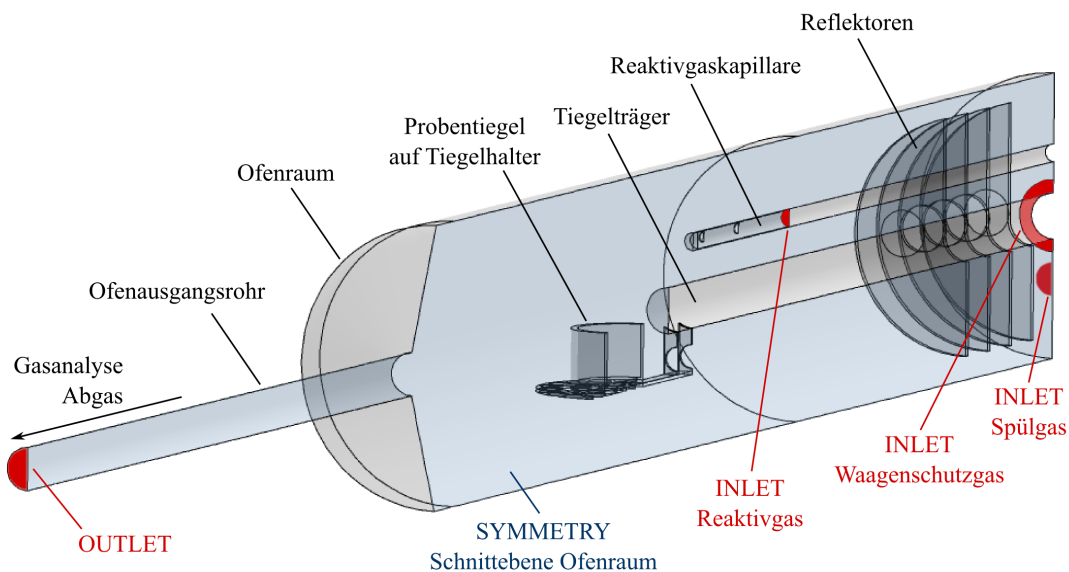


Abbildung (3.4) Dreidimensionales Abbild des Strömungsraumes der Thermowaage am Beispiel der Standardkonfiguration mit Probentiegel ($150 \mu\text{l}$ Keramik) inklusive aller wichtigen Einbauten und Randbedingungen für die Strömungssimulationen

auf die möglichst detailgetreue Abbildung des gelochten Tiegelhalters gelegt, was für die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors eine wichtige Rolle spielt.

Die Dosierung des inerten oder reaktiven Gases, welches über die Art und Weise der Reaktion am Feststoff entscheidet, erfolgt über die Reaktivgaskapillare. Deren vorderes Ende ist verschlossen und stattdessen seitlich mit vier kleinen Öffnungen ($D = 0.8 \text{ mm}$) versehen, die paarweise versetzt gegenüber liegen. Dabei ergibt sich die räumliche Orientierung der Kapillaröffnungen aus der Einschraubung der Reaktivgaskapillare. Im Modell der Thermowaage wurde eine seitliche und eine nach oben/unten gerichtete Orientierung der Kapillaröffnungen berücksichtigt. Eine ältere Version der Reaktivgaskapillare, die heute nicht mehr vertrieben wird, ist als einfaches Kapillarrohr gestaltet und wurde ebenfalls abgebildet.

Weiterhin sind im Modell die Reflektoren enthalten, die sich im vorderen Bereich des Ofenraumes befinden. Deren Funktion besteht in erster Linie darin, eine Wärmerückstrahlung vom Heizbereich im hinteren Ofenraum zu verhindern und so die empfindliche Mikrowaage außerhalb des Ofenraumes zu schützen.

Die Einlässe für Waagenschutz- und Spülgas befinden sich im vorderen Bereich des Ofenraumes. Das Waagenschutzgas durchströmt zuvor den Bereich der Mikrowaage und tritt über den Schutzgaseinlass in die Thermowaage über. Es soll das Eindringen von aggressiven Gasen in den Waagenraum verhindern, die zu einer irreversiblen Beschädigung der Mikrowaage führen könnten. Der Spülgaseinlass ist wahlweise als Vakuumanschluss oder zur Dosierung eines weiteren Inertgases (Spülgas) verwendbar.

3.2.1.3 Gittergenerierung

Die Gittergenerierung dient der Vernetzung des Strömungsraumes zur Erzeugung eines adäquaten Rechengitters. Sie ist der wichtigste und zugleich zeitintensivste Projektabschnitt bezüglich des gesamten Arbeitsaufwandes für die Erstellung eines Berechnungsmodells. Da die Gitterqualität nicht nur das Konvergenzverhalten einer numerischen Lösung sondern letztendlich auch deren Genauigkeit beeinflusst, war bei der Gittergenerierung für den Strömungsraum der Thermowaage ein besonders hohes Maß an Sorgfalt geboten.

3.2.1.3.1 Gittertyp und Elemente

Mit dem Gittergenerierer ANSYS ICEM CFD können sowohl strukturierte als auch unstrukturierte Gitter erzeugt werden. Strukturierte Gitter beeinflussen das Konvergenzverhalten und die Rechendauer einer numerischen Lösung positiv. Allerdings ist ihre Erzeugung in vielen Fällen sehr zeitaufwendig, insbesondere beim Vorhandensein einer sehr komplexen oder gekrümmten Geometrie. Demgegenüber sind unstrukturierte Gitter schneller generiert und erweisen sich, gerade gegenüber einer sehr komplexen Geometrie, als wesentlich flexibler.

Der Strömungsraum der Thermowaage weist eine Vielzahl gekrümmter Geometrien auf, wie z. B. der gelochte Tiegelhalter oder die Reflektoren. Gleichzeitig waren im Rahmen der Reaktorentwicklung eine Vielzahl unterschiedlicher Konstruktionsvarianten zu erwarten, die es zu vernetzen galt, so dass unstrukturierte Gitter bevorzugt wurden.

Tetraederbasiertes Oberflächen- und Volumengitter

Die Grundlage für die Vernetzung des Strömungsraumes der Thermowaage bildete ein tetraederbasiertes Oberflächengitter (Abbildung 3.5), das wiederum als Basis für das zu erzeugende Volumengitter diente. Die Elementgröße der Tetraeder korreliert mit der jeweils zugrunde liegenden Geometrie, d. h. feinere Geometrien wurden durch entsprechend kleinere Tetraeder aufgelöst und umgekehrt. Dabei wächst die Elementgröße im Übergangsbereich von feineren zu gröberen Bereichen unter Berücksichtigung eines Wachstums- bzw. Expansionsfaktors an und verhindert eine sprunghafte Änderung der Elementgröße. Die Software bot ferner verschiedene Möglichkeiten, mit Hilfe entsprechender Werkzeuge und Algorithmen eventuell vorhandene Gitterbaufehler aufzufinden und ggf. zu reparieren. Weiterhin standen verschiedene Glätter zur Verfügung, um sowohl die Qualität des Oberflächengitters als auch die des Volumengitters zu erhöhen.

Auflösung wandnaher Bereiche

Prismenschichten erhöhen die Auflösung der Grenzschicht der Strömung in wandnahen Bereichen. Hierfür wurde zunächst eine Prismenschicht erzeugt, um diese nach einer Optimierung der Gitterqualität in fünf weitere Unterschichten zu unterteilen. Dabei expandiert der Abstand der einzelnen Unterschichten mit zunehmender Entfernung von der Wand,

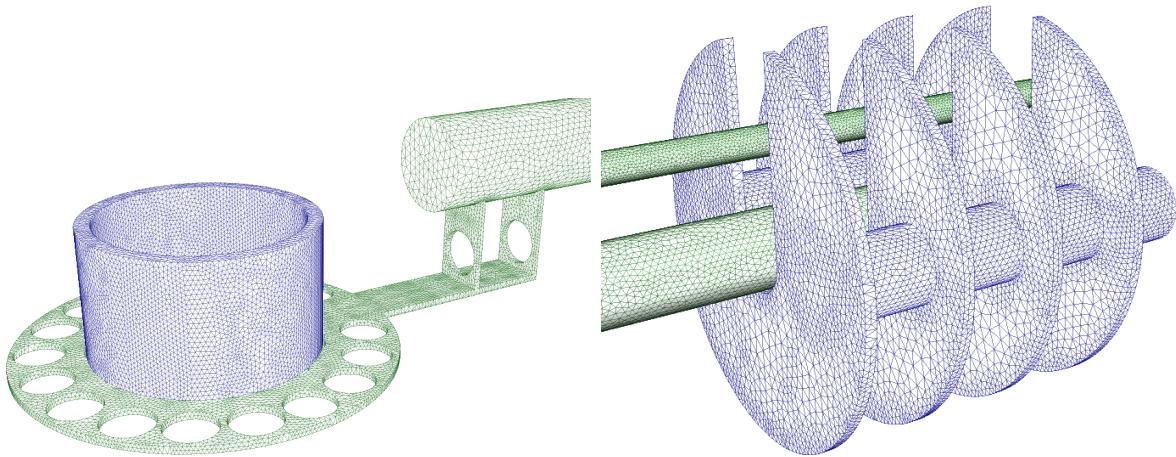


Abbildung (3.5) Tetraederbasiertes Oberflächengitter ausgewählter Einbauten der Thermowaage: Probeniegel auf Tiegelträger (links), Reflektoren mit Tiegelhalter und Reaktivgaskapillare (rechts)

wiederum unter Berücksichtigung eines Expansionsfaktors. Durch diese Vorgehensweise korreliert die Höhe der gesamten Prismenschicht mit der jeweiligen Elementgröße der dazugehörigen Geometrie bzw. der Tetraederelemente. Der Übergang zwischen Prismen- und Tetraederelementen wurde durch pyramidale Elemente hergestellt.

Erzeugung eines hybriden Volumengitters

Den Abschluss der Gittergenerierung bildete die Erzeugung eines hybriden Volumengitters, welches die Vorteile von strukturierten und unstrukturierten Gittern miteinander vereint. Dazu wurden in großvolumigen Bereichen mit einer einheitlichen Gitterstruktur mehrere Tetraederelemente zu Hexaedern zusammengefasst. Auf diese Weise lässt sich die Anzahl der Gitterelemente erheblich reduzieren, was, letztendlich auch durch die Zunahme an strukturierten Gitterbereichen, zu einer Verkürzung der Rechenzeit führte (Abbildung 3.6).

3.2.1.3.2 Elementgröße und Gitterqualität

Eine Erhöhung der Gitterauflösung bzw. Reduzierung der Gitterelementgröße führt im Allgemeinen zu einer Verbesserung der Qualität einer Strömungssimulation. Das betrifft insbesondere das Konvergenzverhalten und die Genauigkeit der numerischen Lösung. Mit zunehmender Gitterauflösung steigen jedoch die Anforderungen bzgl. der benötigten Rechenzeit und Speicherkapazitäten (Arbeitsspeicher, Abspeicherung der Resultate). Daher gilt es, für das vorhandene Strömungsproblem einen Kompromiss zwischen der Gitterqualität und den verfügbaren Rechnerkapazitäten zu finden.

In der vorliegenden Arbeit war die Gitterelementanzahl seitens der Rechnerkapazitäten auf etwa 2.5 Millionen Elemente limitiert. Mit dieser Anzahl galt es, den Strömungsraum der Thermowaage optimal zu vernetzen. Da die Thermowaage aber neben dem vergleichsweise

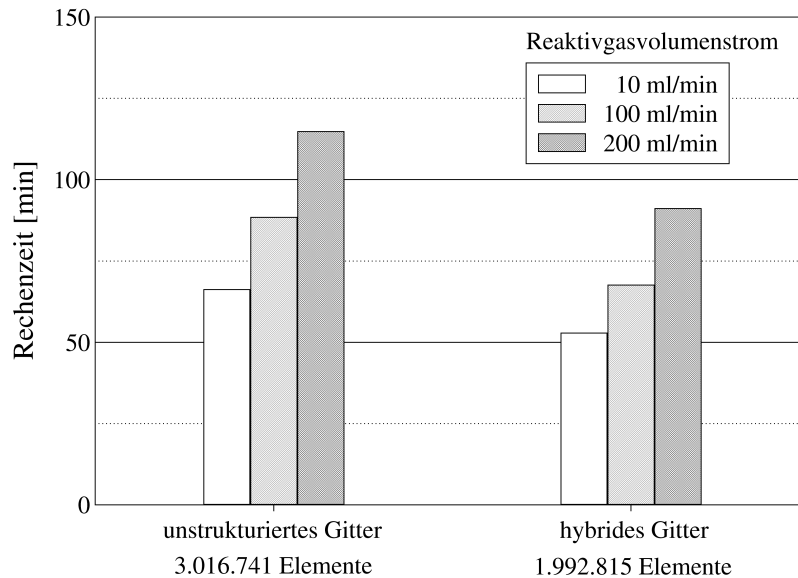


Abbildung (3.6) Reduzierung von Gitterelementanzahl und Rechenzeit durch die Erzeugung eines hybriden Rechengitters aus einem unstrukturierten, tetraederbasierten Ausgangsgitter am Beispiel der Standardkonfiguration der Thermowaage (Variation des Reaktivgasvolumenstromes)

grob aufzulösenden Ofenraum auch eine Vielzahl sehr feiner Bereiche enthält, mussten verschiedene Strategien entwickelt werden, um die Gitterqualität bei gegebener Elementanzahl zu optimieren.

Strömungsraum innerhalb der Reaktivgaskapillare

Das Innere der Reaktivgaskapillare war nur mit einer erheblichen Anzahl an sehr feinen Gitterelementen hinreichend genau aufzulösen, die aber zugleich den Großteil der insgesamt zur Verfügung stehenden Elementanzahl ausmachten. Für die Strömungsanalyse ist der Innenraum der Reaktivgaskapillare aber nur von untergeordneter Bedeutung. Daher wurde ein Großteil des Kapillarrinnenraumes im geometrischen Modell der Thermowaage ausgespart (vgl. Abbildung 3.4, Seite 25) und war dementsprechend nicht mehr zu vernetzen. Anstelle dessen wurde das Strömungsprofil des Reaktivgases für den jeweiligen Volumenstrom später als Randbedingung für das Berechnungsmodell vorgegeben.

Erhöhung der Auflösung in strömungsrelevanten Bereichen

Volumenbereiche in der Thermowaage, die strömungstechnisch für die Reaktorentwicklung weniger von Bedeutung sind, wurden mit einer geringeren Auflösung vernetzt. Als Beispiel hierfür ist der Zwischenraum der Reflektoren zu nennen, die im vorderen Bereich des Ofenraumes lediglich vom Waagenschutz- und Spülgas umströmt werden.

Im Gegenzug dazu konnten strömungsrelevanter Bereiche wesentlich feiner aufgelöst werden. Hierbei half ein Werkzeug des Gittergenerierers, mit dem ein gewünschter Volumenbereich als sogenannte Density definiert und dafür eine feinere Elementgröße vorgegeben

werden kann, die unabhängig von der Vorgabe des umliegenden Volumenbereiches war. Die Elementgröße im Übergangsbereich zwischen Density und gröber aufgelöstem Volumenbereich wächst unter Berücksichtigung eines Expansionsfaktors an.

Als Beispiel hierfür ist der mittlere Bereich des Ofenraumes zu nennen, der den Austrittsbereich der Reaktivgaskapillare und des Tiegelhalters mit Probengefäß umfasst. Da der Bereich strömungstechnisch besonders relevant ist, wurde er als Volumenbereich durch eine Density erfasst und wesentlich feiner aufgelöst, als der ihn umgebende Bereich des Ofenraumes. Dadurch verbesserte sich die Genauigkeit der numerischen Lösung maßgeblich, nicht zuletzt unter Berücksichtigung des Aspektes, dass eine hinreichend genaue Auflösung des gesamten Ofenraumvolumens mit den verfügbaren Rechnerkapazitäten nicht möglich war.

Validierung der Gitterqualität (Gitterverfeinerungsstudie)

Die Gitterqualität wurde anhand einer Gitterverfeinerungsstudie validiert. Hierfür wird die Elementgröße eines als optimal favorisierten Ausgangsgitters jeweils halbiert (Verfeinerung) und verdoppelt (Vergrößerung). Anhand der Auswirkungen auf die numerische Lösung lässt sich beurteilen, inwieweit deren Genauigkeit durch die Gitterauflösung beeinflusst wird. Ein Rechengitter ist als optimal bzw. hinreichend genau aufgelöst anzusehen, wenn die Genauigkeit der numerischen Lösung von einer Gitterverfeinerung weitestgehend unbeeinflusst bleibt.

Als Beispiel wird in Abbildung 3.7 der Einfluss der Gitterverfeinerungsstudie auf das Geschwindigkeitsprofil im Austrittsbereich der Reaktivgaskapillare der Thermowaage dargestellt. Die Vergrößerung des Rechengitters führt danach zu einer deutlichen Reduzierung der Auflösung des Geschwindigkeitsprofils. Eine Verfeinerung des Ausgangsgitters beeinflusst das Geschwindigkeitsprofil dagegen nur noch geringfügig. Dafür überbeanspruchte das verfeinerte Rechengitter mit etwa 5 Millionen Elementen die verfügbaren Rechnerkapazitäten. Das bereits favorisierte Ausgangsgitter ist demzufolge als hinreichend genau anzusehen.

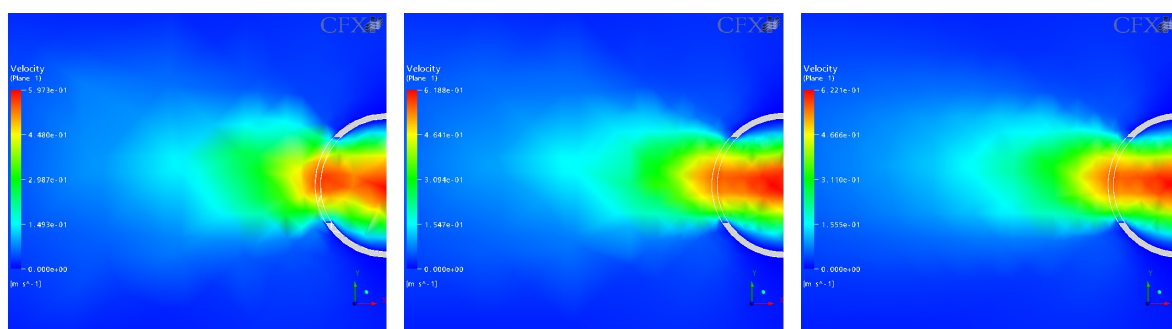


Abbildung (3.7) Beispiel für den Einfluss der Gitterverfeinerungsstudie auf die Auflösung des Geschwindigkeitsprofils im Austrittsbereich der Reaktivgaskapillare der Thermowaage: Vergrößerung des Rechengitters (links), favorisiertes Ausgangsgitter (Mitte) und Verfeinerung des Rechengitters (rechts)

3.2.1.3.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe der vorgestellten Strategie zur Vernetzung des Strömungsraumes einer konventionellen Thermowaage, die u. a. die Gitterauflösung in strömungskritischen Bereichen durch den gezielten Einsatz fein aufgelöster Density-Bereiche erhöht, konnte ein optimales und qualitativ hochwertiges Rechengitter für die zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten erzeugt werden. Der Strömungsraum wurde durch ein hybrides Volumengitter vernetzt, das aus Tedreader-, Pyramiden- und Hexaederelementen besteht, wobei die Auflösung der Grenzschicht in wandnahen Bereichen durch fünf Prismenschichten erhöht wurde.

3.2.1.4 Vorgaben für die Strömungsberechnungen

3.2.1.4.1 Stationäre Strömungssimulationen

Die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors basiert auf stationären Strömungssimulationen, die den größten Anteil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strömungsberechnungen in Anspruch nehmen. Die wichtigsten Randbedingungen für die Strömungsberechnungen sind bereits in Abbildung 3.4 (Seite 25) enthalten. Da das geometrische Modell der Thermowaage entlang der Symmetrieebene halbiert ist, wurden die Strömungsverhältnisse entlang der Schnittebene gespiegelt (*Symmetry*-Randbedingung).

Im Hinblick auf die später noch folgende experimentelle Validierung der Zwangsdurchströmung, wurden alle stationären Berechnungen bei Umgebungstemperatur (25 °C) und einem Druck von 1 bar durchgeführt. Dadurch sollte eine Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse mit den Resultaten der experimentellen Validierung sichergestellt werden. Für alle Strömungssimulationen galt als Konvergenzkriterium ein Residuum von $1E-04$.

Reaktivgas- und Waagenschutzgas

Die Dosierung der Gase erfolgte über den jeweiligen Einlass des Reaktiv- und Waagenschutzgases (*Inlet*-Randbedingung). Alle Gase verließen die Thermowaage über das Ofenausgangrohr (*Outlet*-Randbedingung, Relative Pressure = 0 Pa). Als Waagenschutzgas wurden 20 ml/min Argon verwendet, was dem in der Praxis üblichen Standardwert entspricht. Exemplarisch wurde der Einfluss einer Schutzgasstromerhöhung (50–100 ml/min) auf die Strömungsverhältnisse in der Thermowaage untersucht.

Als Reaktivgas wurde Luft verwendet. Das Geschwindigkeitsprofil wurde zuvor in einem separaten Strömungsmodell der Reaktivgaskapillare für den jeweiligen Reaktivgasvolumenstrom (10 – 200 ml/min) berechnet. Auf diese Weise konnte der Einfluss einer Kapillarmodifikation im Rahmen der Reaktorentwicklung (z. B. durch Biegung) auf das Geschwindigkeitsprofil innerhalb der Reaktivgaskapillare berücksichtigt werden. Die Auswahl der Reaktivgasvolumenströme berücksichtigte nicht nur die in der Praxis üblichen Standardwerte (30 – 50 ml/min), sondern umfasst auch die Grenzbereiche der Reaktivgasdosierung.

3.2.1.4.2 Transiente Strömungssimulationen

Transiente Strömungssimulationen ermöglichen eine Strömungsanalyse in Abhängigkeit von der Echtzeit und gestatten eine Untersuchung der Zeitabhängigkeit wichtiger Parameter. Dafür wird im Vergleich zu stationären Strömungssimulationen eine deutlich längere Rechenzeit benötigt, so dass die transienten Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit lediglich exemplarisch durchgeführt wurden.

Eine für die Praxis bedeutungsvolle Fragestellung ist die Positionierung der Kapillare des Massenspektrometers zur Analyse der Gasphase in der Thermowaage. Dabei erhöht sich mit zunehmender Entfernung vom Probengefäß nicht nur die Verweilzeit des Gases in der Thermowaage, es findet auch eine zunehmend stärkere Vermischung mit dem Waagenschutzgas statt. Anhand transientser Strömungssimulationen ließe sich beispielsweise das Verweilzeitverhalten in Abhängigkeit von der aktuellen Kapillarposition analysieren. Dadurch wären bereits während der Reaktorentwicklung optimalere Positionen für die Messkapillare auffindbar. Aus diesem Grunde wurde das Zuschalten des Reaktivgases (Sprungmarkierung) als Fallbeispiel für die transienten Strömungssimulationen ausgewählt.

Die transienten Simulationen wurden jeweils in der Standardkonfiguration der Thermowaage und für eine favorisierte Konstruktionsvariante des Thermogravimetrie-Reaktors durchgeführt. Als Waagenschutzgas wurden 20 ml/min Argon dosiert. Abgesehen von der Reaktivgasdosierung und den Solverparametern für transiente Strömungssimulationen sind die übrigen Parameter identisch mit denen der stationären Strömungsberechnungen.

Reaktivgaszugabe

Die transienten Strömungsberechnungen wurden am Beispiel der Zugabe von 50 ml/min Luft als Reaktivgas durchgeführt. Hierfür wurde als Übertragungsfunktion eine Sigmoid-Funktion verwendet, die üblicherweise z. B. als Aktivierungsfunktion in künstlichen neuronalen Netzen eingesetzt wird,

$$u(t) = \frac{u_0}{1 + e^{-a(t-b)}} \quad (3.1)$$

wobei u [m/s] die Geschwindigkeit des Reaktivgases und u_0 [m/s] der zu erreichende Ziel- bzw. Endwert der Geschwindigkeit sind. Die Konstanten $a = 10\text{s}^{-1}$ und $b = 1\text{s}$ wurden durch eine Anpassung der Übertragungsfunktion an das Aktivierungsverhalten eines Massendurchflussreglers ermittelt, um einen mit der Praxis vergleichbaren Zustand herzustellen.

Wahl der Zeitschrittweite

Den Ausgangspunkt der transienten Berechnungen bildete eine stationäre Startlösung. Ein vergleichbarer Zustand mit der Praxis entspricht der Thermowaage, die lediglich vom

Waagenschutzgas durchströmt wird. Ausgehend von dieser Startlösung wurden die transienten Berechnungen unter Wahl einer geeigneten Zeitschrittweite durchgeführt.

Prinzipiell führt eine Verringerung der Zeitschrittweite zu einer Verbesserung der numerischen Lösung, wenngleich dies zu Lasten der Rechenzeit und Speicherkapazitäten geschieht. Optimal wäre eine Anpassung der Zeitschrittweite an das Konvergenzverhalten der numerischen Lösung, d.h. eine Verschlechterung des Konvergenzverhaltens führt zu einer Reduzierung der Zeitschrittweite und umgekehrt. Ein derartig adaptives Zeitmanagement war in der zuletzt verwendeten Programmversion von ANSYS CFX aber erst neu implementiert worden. Bezüglich der Abspeicherung der Resultate wies dieses leider noch einige Defizite auf, die vom Support auf unvollständige Programmbestandteile zurückgeführt wurden. Daher wurde auf die Vorgabe einer festen Schrittweite zurückgegriffen.

Nach einigen Optimierungsschritten erwies sich eine Zeitschrittweite von $\Delta t = 0.1\text{ s}$ als guter Kompromiss zwischen hinreichend genauer Lösung, vertretbarer Rechendauer und benötigtem Speicherplatzbedarf. Die Berechnung eines Modells, das sich über eine Echtzeit von 120s erstreckte, dauerte damit etwa eine Woche, wobei die Abspeicherung der Resultate alle 0.2s erfolgte.

3.2.2 Strömungsverhältnisse in einer konventionellen Thermowaage

Die Analyse der Strömungsverhältnisse in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage bildet die Grundlage für die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors. Sie liefert Kenntnisse über die Art und Weise der Reaktivgasausbreitung im Ofenraum der Thermowaage, die letztendlich als Ursache für die nachteiligen Strömungsverhältnisse in solchen Systemen anzusehen ist.

Der Hersteller der verwendeten Thermowaage nahm im Verlaufe der Entwicklung eine Modifikation der Reaktivgaskapillargestaltung vor, um die Strömungsverhältnisse in der Thermowaage zu verbessern. Da die neuere Variante dennoch eine Stofftransportlimitierung aufweist, sollte durch die Strömungsanalyse beider Konstruktionsvarianten überprüft werden, inwieweit sich die Strömungsverhältnisse überhaupt verändern.

3.2.2.1 Ungelochte Reaktivgaskapillare

Eine ältere Ausführungsvariante der Reaktivgaskapillare war als einfaches Kapillarrohr gestaltet. Bereits die Art der Kapillargestaltung lässt vermuten, dass sich dadurch erhebliche Nachteile für die Strömungsverhältnisse in der Thermowaage ergeben.

Ein Beispiel für die typischen Strömungsverhältnisse ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Danach verdeutlichen die Stromlinien, dass der Probeniegel vom Reaktivgas nicht durchströmt sondern lediglich überströmt wird. Mit zunehmendem Reaktivgasvolumenstrom

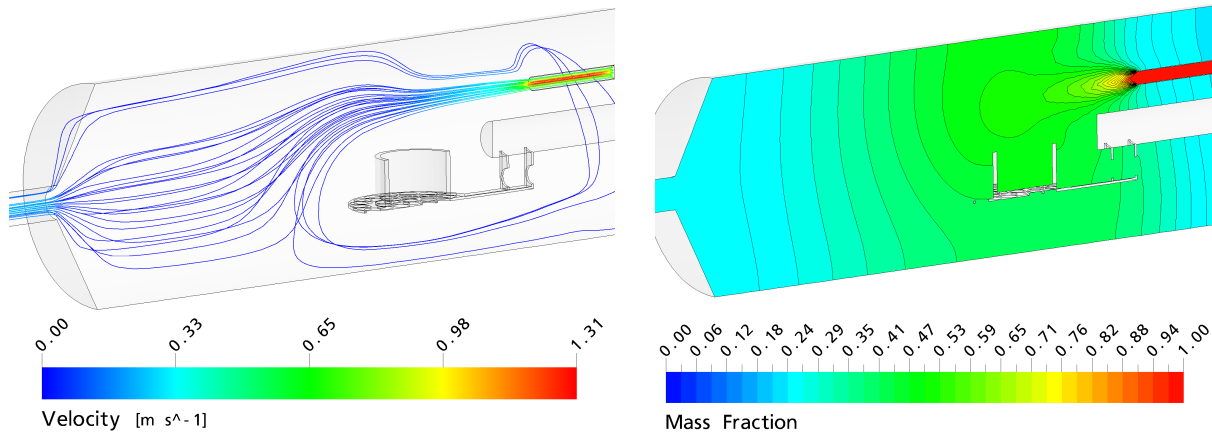


Abbildung (3.8) Reaktivgasausbreitung (Stromlinien, Konzentrationsprofil) in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage mit ungelochter Reaktivgaskapillare (50 ml/min Reaktivgas, 20 ml/min Waagenschutzgas)

wird eine Anstauung des Gases im hinteren Bereich des Ofenraumes beobachtet, was auf die Verengung des Ofens zum Ofenausgangsrohr zurückzuführen ist. Das Waagenschutzgas kann jedoch eine Rückströmung des Reaktivgases in den Bereich des Ofeneinganges, wo sich auch der Übergang zur empfindlichen Mikrowaage befindet, erfolgreich verhindern.

Das Waagenschutzgas, dessen Stromlinien nicht in Abbildung 3.8 enthalten sind, gelangt über den Waagenschutzgaseinlass in den Ofenraum (vgl. Abbildung 3.4, Seite 25), umströmt dort zunächst die Reflektoren und breitet sich anschließend überwiegend laminar in Richtung Ofenausgang aus. Hierbei tragen die Reflektoren maßgeblich zu einer Abbremsung und Vergleichmäßigung der Schutzgasströmung bei, so dass selbst bei einer Erhöhung des Waagenschutzgasvolumenstromes keinerlei Einfluss auf die Reaktivgasströmung zu verzeichnen ist.

Aufgrund der Überströmung des Probenriegels wird ein direkter Kontakt zwischen Reaktivgas und Probe verhindert, wodurch es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Tiegelbereich kommt. Dadurch ist sowohl der Stofftransport im Tiegelbereich als auch innerhalb des Probenriegels bzw. der sich darin befindlichen Probenschüttung diffusionslimitiert. Sehr geringe Reaktivgasvolumenströme (10 ml/min) erweisen sich als besonders großer Nachteil, da die Reaktivgaskonzentration im Tiegelbereich auf etwa ein Drittel des Ausgangswertes absinken kann. Zu beachten ist, dass die Simulationen keinerlei Gasfreisetzung seitens der Probe berücksichtigen. In einem solchen Fall dürfte ein Kontakt zwischen Reaktivgas und Probe nahezu ausgeschlossen sein.

Mit zunehmendem Reaktivgasvolumenstrom ergibt sich im Bereich des Probenriegels ein gleichmäßigeres Konzentrationsprofil des Reaktivgases. Da die Stromlinien weiterhin ein Überströmen des Probenriegels aufzeigen, ist dieser Effekt auf die Anstauung des Gases und die damit verbundene Rückvermischung des Gases im Ofenraum zurückzuführen. Die Stofftransportlimitierung im Bereich des Probenriegels bleibt erhalten.

3.2.2.2 Gelochte Reaktivgaskapillare

Der Hersteller führte zur Verbesserung der Strömungsverhältnisse in der Thermowaage eine gelochte Reaktivgaskapillare ein. Sie soll, insbesondere durch eine stärkere Vermischung des Reaktivgases im Bereich des Probeniegels, den Kontakt zwischen Reaktivgas und Probe verbessern.

In Abbildung 3.9 sind die typischen Strömungsverhältnisse für die beiden untersuchten Varianten der Orientierung der gelochten Reaktivgaskapillare dargestellt (vgl. dazu Abschnitt 3.2.1.2, Seite 24). Entgegen den Erwartungen können die Strömungsverhältnisse gegenüber der ungelochten Gestaltungsvariante aber nicht verbessert werden, ungeachtet von der räumlichen Orientierung der Kapillaröffnungen. Das Reaktivgas wird zwar zunächst in Richtung Ofenwand bzw. der Einbauten umgelenkt, strömt aber anschließend weiter in Richtung Ofenausgang. Die erhoffte Verbesserung der Vermischung im Bereich des Probeniegels wird in diesem Fall durch den Einfluss des Waagenschutzgases auf die Reaktivgasausbreitung verhindert.

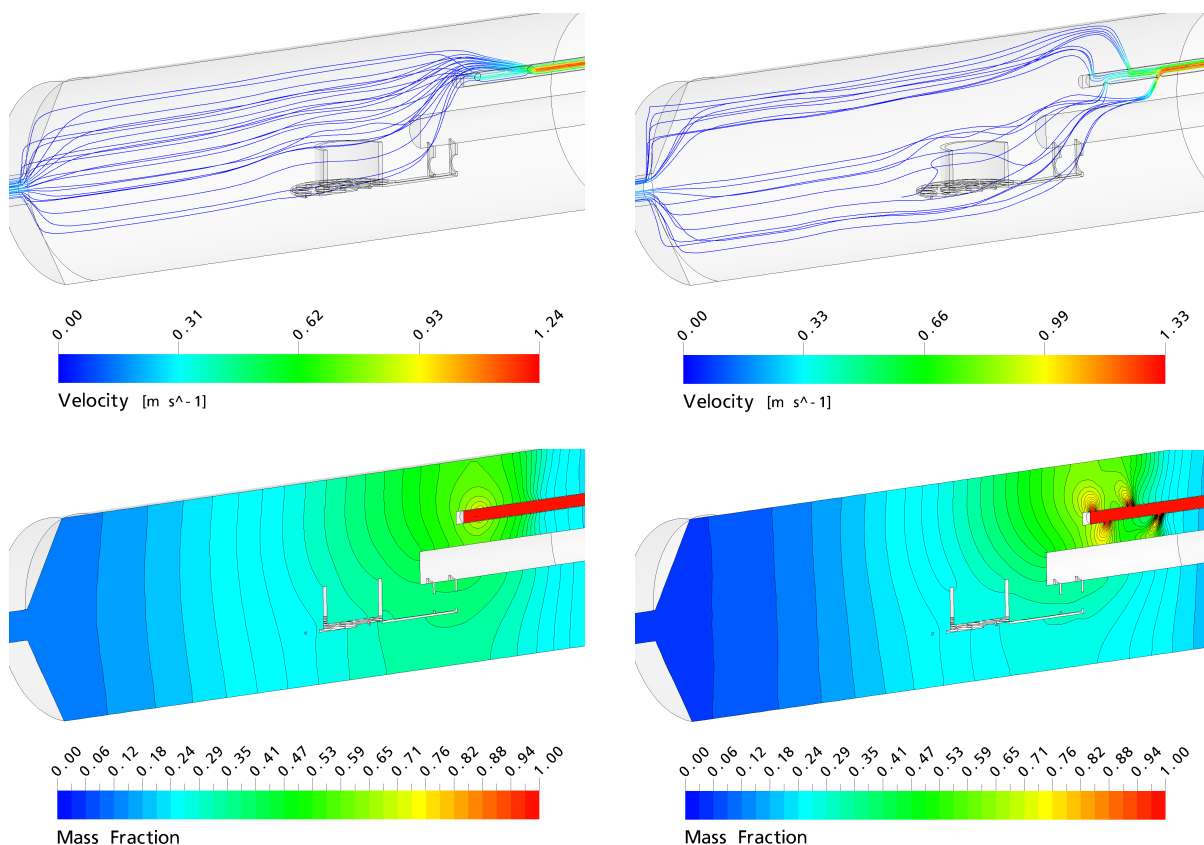


Abbildung (3.9) Reaktivgasausbreitung (Stromlinien, Konzentrationsprofil) in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage mit gelochter Reaktivgaskapillare, jeweils mit seitlicher (links) und nach oben/unten (rechts) gerichteter Orientierung der Kapillaröffnungen (50 ml/min Reaktivgas, 20 ml/min Waagenschutzgas)

Weiterhin verdeutlicht die Abbildung 3.9, dass der Probenriegel vom Reaktivgas wiederum lediglich über- bzw. umströmt wird, was die Ausbildung von Konzentrationsgradienten und einer Diffusionslimitierung im Tiegelbereich zur Folge hat. Dabei ergeben sich bei nach oben/unten ausgerichteten Kapillaröffnungen tendenziell niedrigere Reaktivgaskonzentrationen im Tiegelbereich als bei einer seitlichen Lochorientierung.

Ungeachtet von der räumlichen Orientierung der Kapillaröffnungen, sind selbst bei hohen Reaktivgasvolumenströmen erhebliche Konzentrationsgradienten im Tiegelbereich vorhanden. Mit zunehmendem Reaktivgasvolumenstrom wird eine zunehmende Anstauung des Gases im Ofenraum beobachtet. Gegenüber der ungelochten Reaktivgaskapillare findet zusätzlich eine stärkere Vermischung des Reaktivgases mit dem Waagenschutzgas statt. Dabei verursachen vor allem hohe Reaktivgasvolumenströme (> 50 ml/min) eine zunehmende Verwirbelung des Waagenschutzgases im Austrittsbereich der Reaktivgaskapillare, was letztendlich die Vermischung mit dem Reaktivgas begünstigt.

Beeinflussung der Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung im Ofenraum

Die Ausbildung von Konzentrationsgradienten führt nicht nur zu einer Diffusions- bzw. Stofftransportlimitierung im Tiegelbereich, sondern beeinflusst auch maßgeblich die Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung im Ofenraum der Thermowaage mittels Massenspektrometrie.

In Abbildung 3.10 ist das Ergebnis der Strömungssimulationen für die zu erwartende Reaktivgaskonzentration in Abhängigkeit von der Kapillarposition des Massenspektrometers dargestellt. Der relative Molanteil ist auf den theoretischen Eingangsmolenbruch bezogen, unter Annahme einer vollständigen Vermischung mit dem Waagenschutzgas.

Die Strömungssimulationen verdeutlichen sehr anschaulich, dass mit zunehmender Entfernung der Messkapillare vom Probenriegel die Reaktivgaskonzentration sinkt. Dabei sind bei Verwendung der ungelochten Reaktivgaskapillare höhere Konzentrationen zu erwarten als bei der gelochten Reaktivgaskapillare, unabhängig von der aktuellen Position der Messkapillare. Dies ist durchaus plausibel, da die Messkapillare des Massenspektrometers räumlich nur geringfügig tiefer als die Reaktivgaskapillare angeordnet ist. Im Fall der ungelochten Reaktivgaskapillare befindet sich die Messkapillare dementsprechend im direkten Einflussbereich der Reaktivgasströmung, wogegen die gelochte Reaktivgaskapillare das Reaktivgas von dieser Achse ablenkt.

Dieses Ergebnis der Strömungssimulationen wird durch persönliche Erfahrungen aus der Praxis bestätigt: Besonders für eine Position der Messkapillare innerhalb des Ofenraumes bestanden häufig erhebliche Schwierigkeiten, reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten. Eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit ergab sich dagegen für eine Kapillarposition im Mündungsbereich des Ofenausganges. Die Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Ofenraum beeinflusst demnach nicht nur die Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung sondern auch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

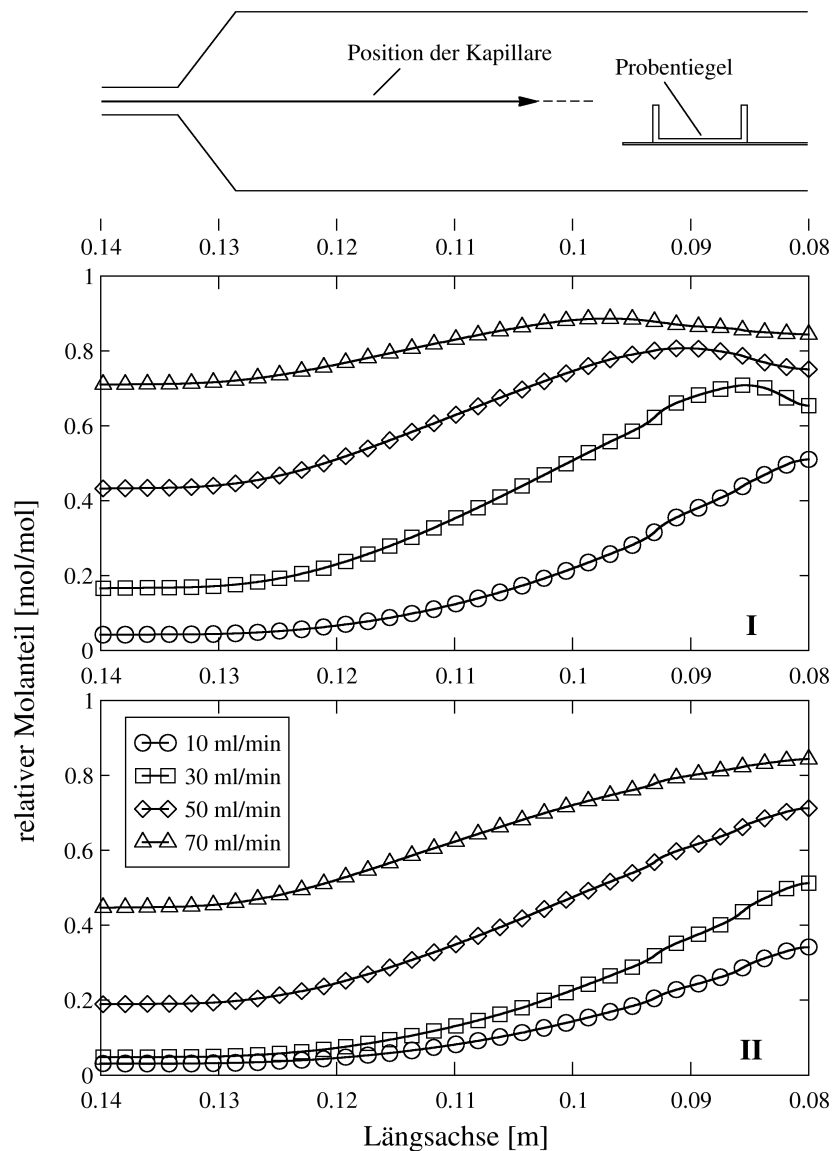


Abbildung (3.10) Zu erwartende Reaktivgaskonzentration anhand der Strömungssimulationen in Abhängigkeit von der Kapillarposition des Massenspektrometers und des Reaktivgasvolumenstromes (I – ungelochte, II – gelochte Reaktivgaskapillare)

3.2.2.3 Zusammenfassung

Die Strömungsanalyse half bei der Aufklärung der Strömungsverhältnisse in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage, wodurch wichtige Erkenntnisse über die Reaktivgasausbreitung im Ofenraum der Thermowaage gewonnen werden konnten:

- ⇨ Der Probenriegel wird vom Reaktivgas lediglich um- bzw. überströmt, so dass sich im Bezug auf eine Bilanzierung keine eindeutigen Strömungsverhältnisse an der Probe einstellen lassen.

- ⇨ Der Stofftransport im Tiegelbereich und innerhalb des Probeniegels ist diffusionslimitiert, d.h. ein gradientenfreier Betrieb ist in der konventionellen Thermowaage ausgeschlossen.
- ⇨ Erhebliche Konzentrationsgradienten im Ofenraum beeinflussen die Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung mittels Massenspektrometrie maßgeblich.
- ⇨ Die vom Hersteller vorgenommene Reaktivgaskapillarmodifikation führte zu keiner Verbesserung der Strömungsverhältnisse in der Thermowaage.

Die numerischen Strömungssimulationen untermauern somit die Vermutungen bezüglich der ungünstigen Strömungsverhältnisse in einer konventionellen Thermowaage. Sie liefern zugleich eine plausible Erklärung für die in der Praxis vielfach beobachteten Auswirkungen der Stofftransportlimitierung, die im Endeffekt die Messergebnisse verfälschen.

Eine Kinetik, die auf Untersuchungen in solchen Systemen beruht, wäre auf andere Reaktoren wie z. B. einem Festbettreaktor nicht oder nur bedingt übertragbar und sollte daher nicht als Grundlage für die Auslegung derartiger Reaktoren dienen.

3.2.3 Strömungsverhältnisse im Thermogravimetrie-Reaktor

Vor der Analyse der Strömungsverhältnisse in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor wird in diesem Abschnitt zunächst auf die Randbedingungen eingegangen, die als Vorgaben an die Entwicklung des Reaktors gestellt wurden. Anschließend wird das Konzept einer finalen Konstruktionsvariante des Thermogravimetrie-Reaktors vorgestellt und der Reaktor strömungstechnisch hinsichtlich seiner Eignung untersucht.

3.2.3.1 Randbedingungen für die Entwicklung

Erhalt des Grundsystems (Flexibilität)

Die Forderung nach dem Erhalt des Grundsystems ergibt sich aus der weiten Verbreitung, die konventionelle Thermowaagen bereits genießen. Der Thermogravimetrie-Reaktor würde zu einer erheblichen Erhöhung der Flexibilität solcher Geräte beitragen, insbesondere, wenn er mit geringem Aufwand einsetzbar wäre. Es waren daher nur derartige Modifikationen an den Einbauten der Thermowaage zulässig, die später durch den Anwender selbst durchgeführt werden können. Die Möglichkeiten für eine Modifizierung werden hierbei durch die geometrischen Gegebenheiten begrenzt. Letzteres bestimmt zugleich die maximal zulässigen Abmessungen des Reaktors. Das zulässige Gesamtgewicht des Thermogravimetrie-Reaktors wird durch den Messbereich der Mikrowaage (1 g) limitiert.

Keine Fixierung von Reaktor und Reaktivgaszufuhr (Kraftschlussvermeidung)

Eine Möglichkeit zur Realisierung der Zwangsdurchströmung, die zunächst denkbar wäre, könnte eine unmittelbare Verbindung zwischen Reaktivgaszufuhr und Probengefäß sein.

Dadurch ließe sich die Ausbildung verfälschender Bypässe, die am Probengefäß vorbeiströmen, am einfachsten verhindern. Allerdings ist diese Art der Fixierung durch das Wägeprinzip konventioneller Thermowaagen ausgeschlossen, d. h. ein Kraftschluss würde zum Verlust des Wägesignals führen. Das erklärt zugleich, warum es bisher kaum Möglichkeiten zur Vermeidung der doch sehr offensichtlichen Stofftransportlimitierung in konventionellen Thermowaagen gibt. Die Konstruktion des Thermogravimetrie-Reaktors musste demzufolge auf eine Art und Weise gelingen, bei der die Zwangsdurchströmung ohne die Realisierung einer festen Verbindung zwischen Reaktivgaszufuhr und Reaktor ermöglicht wird.

Anwendungsorientierung

Der Thermogravimetrie-Reaktor soll später für reaktionskinetische Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen eingesetzt werden. Die vorgestellte Konstruktionsvariante wird sich daher an diesem Anwendungsgebiet orientieren, wenngleich die tatsächlichen Einsatzmöglichkeiten weitaus größer sein mögen. Für Interessenten sei an dieser Stelle auf den Ausblick am Ende dieser Arbeit verwiesen, der u. a. auf eine weitere Konstruktionsvariante des Thermogravimetrie-Reaktors eingeht.

3.2.3.2 Konzept des Thermogravimetrie-Reaktors

Die Kenntnisse aus der Strömungsanalyse in der Standardkonfiguration der Thermowaage bilden die Grundlage für die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors. Um das Über- bzw. Umströmen des Proben Tiegels zu vermeiden, wäre eine der naheliegendsten Maßnahmen, die Reaktivgaskapillare derartig zu modifizieren, dass sie die Strömung direkt auf den Proben Tiegel richtet. Im Hinblick auf die geometrischen Gegebenheiten ist das beispielsweise durch eine im Austrittsbereich gekrümmte Kapillare zu erreichen.

Der Proben Tiegel lässt allerdings keine Durchströmung der Probe zu. Abbildung 3.11 verdeutlicht die Problematik. Die Strömung würde vom geschlossenen Tiegelboden zurück in den Ofenraum umgelenkt. Der Tiegelhalter, der den Proben Tiegel trägt, ist dagegen stark perforiert und lässt prinzipiell eine Durchströmung zu. Die Zwangsdurchströmung könnte demnach gelingen, würde der Proben Tiegel durch einen Minireaktor mit einem durchlässigen Boden, z. B. in Form eines Siebbodens, ersetzt.

Das Auftreten verfälschender Bypässe ist bei einem nach oben geöffneten Minireaktor nach wie vor nicht auszuschließen. So würde z. B. der durch die Probe bzw. den Siebboden hervorgerufene Druckverlust zum Rückströmen von zumindest einem Teil des Reaktivgases führen. Auch ein Ansaugen des Waagenschutzgases aus dem umgebenden Ofenraum ist denkbar. Der Reaktorinhalt ist demnach durch eine Abdeckung gegenüber der Ofenatmosphäre zu schützen, die z. B. in Form einer Haube gestaltet sein kann (Abbildung 3.11). Dabei ist bei der Haubenentwicklung auf die Einhaltung eines möglichst geringen Gesamtgewichtes bei maximalem Reaktorvolumen zu achten. Ferner darf es zu keinerlei Kraft-

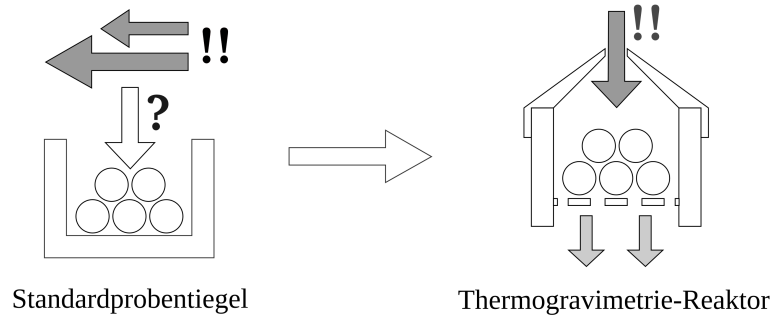


Abbildung (3.11) Konzept eines vertikal durchströmten Thermogravimetrie-Reaktors als Ersatz für den Standardprobentiegel in konventionellen Thermowaagen

schluss mit der Reaktivgaskapillare kommen, der gleichbedeutend mit dem Verlust des Wägesignals wäre. Das Auftreten minimaler Bypässe durch die obere Haubenöffnung ist daher nicht vollständig auszuschließen und muss durch die Strömungssimulationen überprüft werden.

Das Konzept eines vertikal durchströmten Thermogravimetrie-Reaktors beinhaltet somit eine im Austrittsbereich gekröpfte Reaktivgaskapillare, die das Reaktivgas senkrecht in Richtung des perforierten Tiegelträgers lenkt. Der sich darauf befindende Minireaktor wird zwangsdurchströmt und zur Vermeidung verfälschender Bypässe durch eine Haube verschlossen.

3.2.3.3 Strömungsanalyse des Thermogravimetrie-Reaktors

In Abbildung 3.12 sind die typischen Strömungsverhältnisse dargestellt, wie sie sich in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor ergeben. Danach wird der Thermogravimetrie-Reaktor vom Reaktivgas vollständig durchströmt, wodurch es zur Ausbildung eines homogenen Konzentrationsprofils innerhalb des Reaktors kommt. Gemäß den Erwartungen ist aber auch festzustellen, dass ein sehr geringer Anteil des Reaktivgases den Reaktor durch die obere Haubenöffnung verlässt. Inwieweit dieser Anteil in der Praxis signifikant ist, muss innerhalb der experimentellen Validierung überprüft werden.

Die Stromlinien verdeutlichen sehr anschaulich, dass im Rahmen der Reaktorentwicklung der Einfluss des Waagenschutzgases auf die Reaktivgasströmung ausgenutzt wurde. Das Waagenschutzgas bewirkt eine Umlenkung des den Reaktor verlassenden Reaktivgases in Richtung Ofenausgang und verhindert auf diese Weise dessen Rückströmung in Richtung Mikrowaage. Letzteres wird selbst bei hohen Reaktivgasvolumenströmen (100 ml/min) erfüllt, wobei ein Waagenschutzgasvolumenstrom von 20 ml/min (Standardwert) als ausreichend erachtet werden kann. Dadurch ist eine Erhöhung des Waagenschutzgasvolumenstromes nicht unbedingt notwendig, besonders unter Berücksichtigung möglicher Auswirkungen auf das Wägesignal der Thermowaage (z. B. Grundrauschen, Langzeitstabilität).

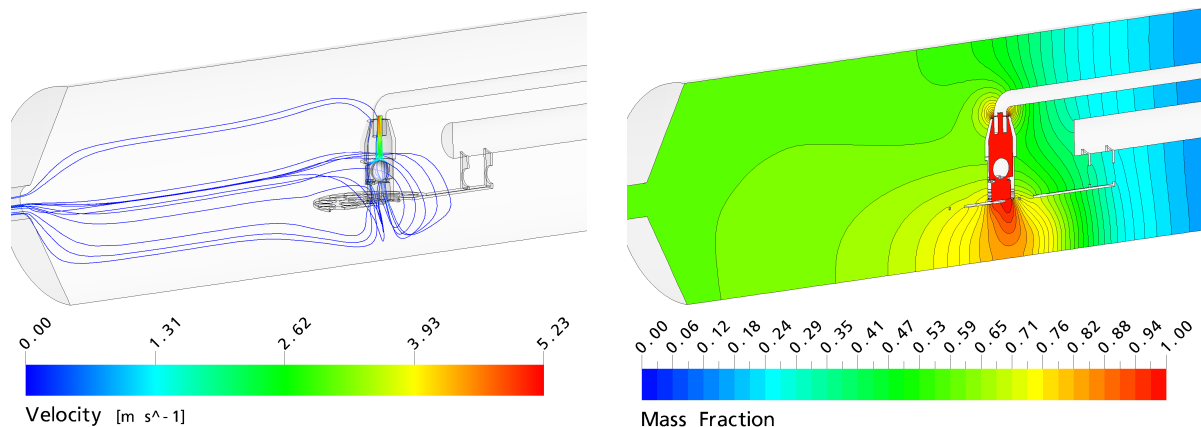


Abbildung (3.12) Reaktivgasausbreitung (Stromlinien, Konzentrationsprofil) in einer vertikal durchströmten Konstruktionsvariante des Thermogravimetrie-Reaktors (50 ml/min Reaktivgas, 20 ml/min Waagenschutzgas)

Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung mittels Massenspektrometrie

Für eine Analyse der Gasphase wäre zunächst eine Position der Messkapillare des Massenspektrometers am Ausgang des Thermogravimetrie-Reaktors erstrebenswert. Da sich der Reaktorausgang unterhalb der Achse der massenspektrometrischen Kapillare befindet, gestaltet sich dies in der Praxis als schwierig, d. h. eine derartige Positionierung ist ohne eine Veränderung des Interfaces zur Kopplung des Massenspektrometers am Ofenausgang nicht möglich. Es stellt sich allerdings die Frage, ob einer solcher Aufwand überhaupt sinnvoll ist. Die Strömungssimulationen zeigen für den Bereich des Reaktorausganges die Ausbildung von Konzentrationsgradienten auf (vgl. Abbildung 3.12, Seite 40). In Anbetracht der praktischen Erfahrungen mit der Standardkonfiguration, werden für diesen Bereich erhebliche Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erwartet. Eine Positionierung der Messkapillare unterhalb des Reaktors ist demzufolge nicht zwangsläufig zu empfehlen.

Die Strömungssimulationen zeigen weiterhin, dass sich im Zugangsbereich der massenspektrometrischen Kapillare ein verhältnismäßig homogenes Reaktivgasprofil ausbildet, und das weitestgehend unabhängig von der aktuellen Kapillarposition. Eine Vermischung des Reaktivgases mit dem Waagenschutzgas ist in der Thermowaage konstruktionsbedingt nicht zu vermeiden. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes, dürfte sich im Fall des Thermogravimetrie-Reaktors prinzipiell jede Position im Zugangsbereich der Messkapillare für eine zuverlässige Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung eignen, zumindest für stationäre Strömungsverhältnisse. Eine Veränderung des Interfaces am Ofenausgang zur Kapillarkopplung ist nicht zwangsläufig erforderlich. In Anbetracht der Praxisrelevanz dieses Aspektes, wird das Konzentrationsprofil später im Rahmen der experimentellen Validierung überprüft.

3.2.3.4 Zusammenfassung

Auf Basis der numerischen Strömungssimulationen wurde ein Thermogravimetrie-Reaktor entwickelt, der als einfacher Ersatz für den Standardprobentiegel das Auftreten ungünstiger Strömungsverhältnisse in konventionellen Thermowaagen verhindert:

- ⇨ Durch eine Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors lassen sich eindeutige Strömungsverhältnisse an der Probe einstellen und dadurch eine Stofftransportlimitierung verhindern.
- ⇨ Ein homogenes Konzentrationsprofil des Reaktivgases im Zugangsbereich der Kapillare des Massenspektrometers dürfte sich positiv auf die Quantifizierung der Gasphase auswirken.

Da die Strömungssimulationen auch auf das Vorhandensein geringer Bypassströmungen durch die obere Haubenöffnung hinweisen, besteht die Hauptaufgabe der experimentellen Validierung im Nachweis der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors.

3.3 Experimentelle Validierung der numerischen Strömungssimulationen

Durch die experimentelle Validierung sollen die Ergebnisse der numerischen Strömungssimulationen im Thermogravimetrie-Reaktor verifiziert werden. Dabei stand der experimentelle Nachweis der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors im Mittelpunkt. Abgesehen davon stellte sich die grundlegende Frage, ob der Thermogravimetrie-Reaktor überhaupt ein qualitativ hochwertiges Wägesignal in vergleichbarer Qualität zur Standardkonfiguration der Thermowaage aufweist. Zu guter Letzt wurden die Vorhersagen der Strömungssimulationen bzgl. der Reaktivgaskonzentration und -verweilzeit in der Thermowaage experimentell überprüft, da sie die Grundlage für eine massenspektrometrische Analyse der Gasphase im Ofenraum der Thermowaage darstellen.

3.3.1 Versuchsaufbau für die experimentelle Validierung

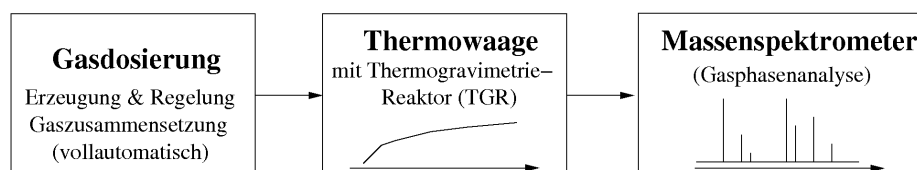


Abbildung (3.13) Versuchsaufbau zur experimentellen Validierung der Strömungssimulationen

Der Versuchsaufbau zur experimentellen Validierung der numerischen Strömungssimulationen ist in Abbildung 3.13 als Grundfließbild dargestellt. Er lässt sich bezüglich seiner Hauptbereiche in die drei folgenden Gruppen untergliedern:

- **Gasdosierung** – Sie stellt alle für die Experimente benötigten Reingase und Gasgemische zur Verfügung und übernimmt vollautomatisch und flexibel deren Dosierung während der Versuchsdurchführung.
- **Thermowaage** – Das Herzstück der Versuchsanlage ist die Thermowaage, in der sich der Thermogravimetrie-Reaktor befindet. Die Thermowaage ist alternativ auch in ihrer Standardkonfiguration mit Probentiegel betreibbar, so dass ein hohes Maß an Flexibilität gegeben ist.
- **Gasphasenanalytik** – Zur kontinuierlichen Erfassung der Gaszusammensetzung steht ein Massenspektrometer zur Verfügung, dessen Messkapillare variabel entlang der Längsachse im Ofenraum der Thermowaage positionierbar ist.

Die einzelnen Bereiche des Versuchsaufbaus werden in den Abschnitten 3.3.1.1 bis 3.3.1.3 näher erläutert. Aufgrund der hohen Flexibilität der Versuchsanlage wird auf die für die Versuchsdurchführung benötigten Versuchsparameter aber später in den betreffenden Abschnitten separat eingegangen.

3.3.1.1 Gasdosierung

Die Thermowaage verfügt über eine intelligente Gasdosierung, die vollautomatisch alle für die Versuchsdurchführung benötigten Reingase und Gasgemische zur Verfügung stellt. Das Konzept der Gasdosierung geht auf *Schnitzlein & Otto (1999)*²⁶⁻²⁸ zurück und wurde im Verlaufe dieser Arbeit sukzessive weiterentwickelt.

Gasarten

Alle Reingase (Air Liquide) lagen, soweit nicht anders besprochen, in der Reinheit 5.0 vor. Argon wurde als Träger-, Spül- und Waagenschutzgas verwendet. Weiterhin kamen Helium, Luft (Druckluft), Stickstoff und Wasserstoff zur Anwendung. Da die Thermowaage Totzonen aufweist, u. a. im Bereich der Mantelbeheizung des Ofens, war eine Anreicherung von Wasserstoff in diesen Bereichen durch äußerst sorgfältiges Spülen zu vermeiden.

Aufbau der Gasdosierung

Die Gasdosierung verfügt über insgesamt acht Massendurchflussregler, vier Magnetventile, ein 6-Port-Valcoventil und einen Mischer zur Generierung von Gasgemischen. Eine Konfigurationsvariante, die u. a. zur experimentellen Validierung der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors eingesetzt wurde, ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

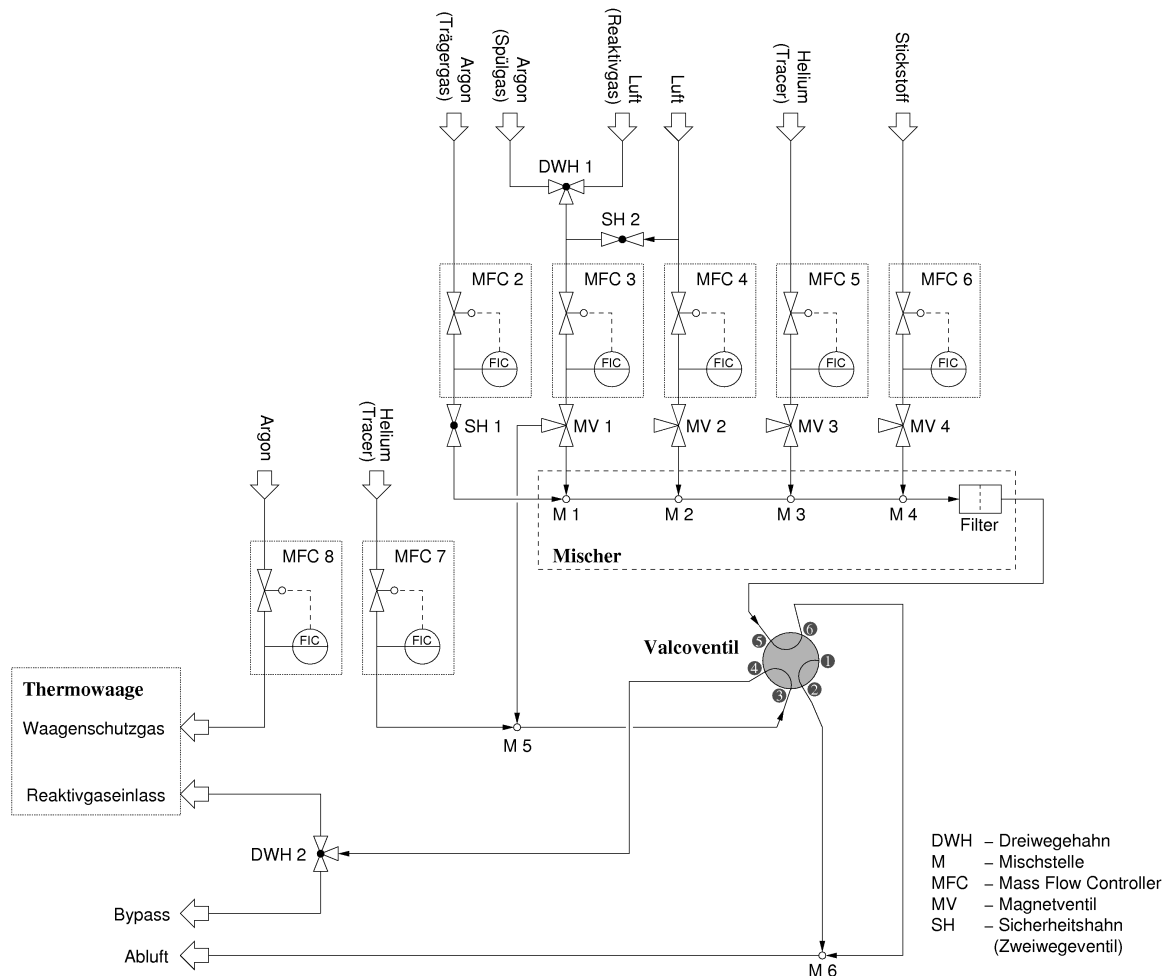


Abbildung (3.14) Gasdosierung der Thermowaage (Auszug): Beispiel einer Konfiguration, die zur experimentellen Validierung der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors eingesetzt wurde

Ein Massendurchflussregler (MFC 8) ist für die permanente Dosierung des Waagenschutzgases reserviert. Alle übrigen Massendurchflussregler stehen flexibel für die Reaktivgasdosierung in der Thermowaage zur Verfügung. Dabei ist jeder Massendurchflussregler bei Bedarf austauschbar, z. B. bei Verwendung unterschiedlicher Gasarten oder Volumstrombereiche. Alternativ sind mehrere Massendurchflussregler miteinander kombinierbar, um z. B. einen größeren Gesamtvolumenstrom zu generieren. Letzteres ist in Abbildung 3.14 am Beispiel der MFC 3 und MFC 4 zur Generierung eines höheren Luftvolumenstromes realisiert worden.

Die Magnetventile erlauben ein vollautomatisches Überbrücken des Mischers, so dass jedes Gas separat als Reingas dosierbar ist. Das Valcoventil ist mit einer Gasprobenschleife ausrüstbar und gestattet eine pulsweise Reaktandenzugabe. Damit besteht die Möglichkeit zur Durchführung einer *gepulsten Thermoanalyse*. In Abbildung 3.14 ist eine Variante ohne Probenschleife realisiert, um ein schnelles Umschalten zwischen Spül- und Reaktivgas zu ermöglichen. Dabei kann jedem der beiden Ströme ein Tracer (Helium) als interner

Standard hinzugefügt werden, der z. B. für eine massenspektrometrische Analyse der Gasphase benötigt wird.

Bedienung der Gasdosierung - Software »Steuerung TGA«

Alle Bauteile der Gasdosierung, ausgenommen Sicherheits- und Dreiwegehähne, werden mit Hilfe einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) vollautomatisch kontrolliert. Die Bedienung der Gasdosierung erfolgt über die Software »Steuerung TGA«, die dem Nutzer eine grafische Oberfläche bereitstellt und die Kommunikation mit Thermowaage und SPS übernimmt. Im Hinblick auf die Anforderungen bezüglich einer möglichst hohen Flexibilität der Gasdosierung wurde die Software »Steuerung TGA« im Verlaufe dieser Arbeit sukzessive weiterentwickelt und verfeinert.

Da ein Messprogramm der Thermowaage in der Regel aus mehreren Segmenten besteht, müssen die Volumenströme der verwendeten Massendurchflussregler für jedes einzelne dieser Segmente vorgegeben werden. Hinzu kommen die entsprechenden Stellungen der Magnetventile und des Valcoventils. Dabei sind eine Vielzahl an Vorkehrungen getroffen worden, um einerseits die Bedienung zu erleichtern und andererseits Bedienfehler durch den Nutzer zu verhindern.

Die Software »Steuerung TGA« (Abbildung 3.14) stellt z. B. ein Einstellungsmenü zur Verfügung, mit dessen Hilfe eine automatische Kopplung zwischen Massendurchflussregler und dem dazugehörigen Magnetventil generierbar ist. Wird später ein Volumenstrom für diesen Massendurchflussregler eingegeben, erfolgt die automatische Aktivierung bzw. Deaktivierung des dazugehörigen Magnetventils, je nach Vorgabe der Kopplungsart.

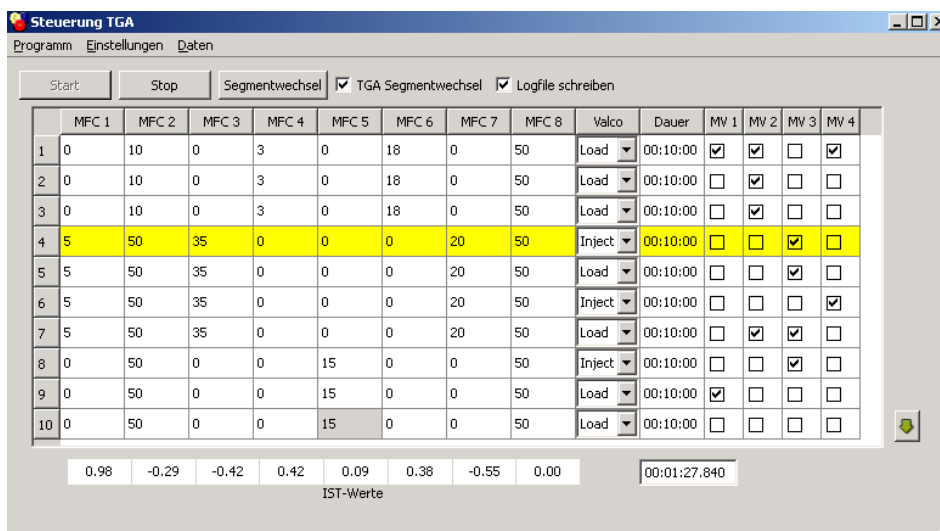


Abbildung (3.15) Bildschirmausdruck der Software »Steuerung TGA« zur flexiblen Bedienung der vollautomatischen Gasdosierung der Thermowaage

Für alle Massendurchflussregler sind Kalibrierungen hinterlegbar. Weiterhin ist für die Dosierung des Waagenschutzgases ein Massendurchflussregler automatisch vorkonfigu-

rierbar. Das Programm vervollständigt dann automatisch alle Segmente mit dem entsprechenden Vorgabewert. In Abbildung 3.15 ist dies am Beispiel des MFC 8 für einen Waagenschutzgasstrom von 50 ml/min verwirklicht. Auf diese Weise wird verhindert, dass ein Bedienfehler zum Aussetzen der Waagenschutzgasdosierung führt und dadurch ggf. eine Beschädigung der Mikrowaage verursacht.

Weiterhin ist die Art und Weise des Segmentwechsels spezifizierbar. Dieser kann automatisch durch die Thermowaage initialisiert werden oder nach einem fest vorgegeben Zeitintervall erfolgen. Alternativ ist der Segmentwechsel jederzeit durch den Nutzer manuell auslösbar. Insbesondere die beiden letzten Varianten wurden zur flexiblen Durchführung von Kalibrier- und Referenzmessungen über den Bypass der Thermowaage eingeführt.

Alle Vorgaben sind jederzeit durch den Nutzer veränderbar, mit Ausnahme des aktuell laufenden Segmentes (gelb hinterlegt). Die Eingaben sind in einem Parameterfile zum erneuten Laden abspeicherbar. Dadurch wird die Bedienung erheblich erleichtert, was sich z. B. bei äußerst komplexen Versuchen und/oder Wiederholungsmessungen als vorteilhaft erweist. Die Software kann zudem alle Volumenströme (Ist- und Sollwert) in einem Logfile abspeichern. Da die Systemzeit ebenfalls hinterlegt wird, können auf diese Weise später die Daten der Thermowaage mit denen anderer Instrumente wie z. B. die der Gasphasenanalyse synchronisiert werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als dass die Thermowaage selbst keine Systemzeit im Logfile hinterlegt. Die Systemzeit unterschiedlicher Computer wurde über das Netzwerk mit dem Programm »Tardes« abgeglichen.

Die Software »Steuerung TGA« ermöglicht demzufolge durch die Bereitstellung aller benötigten Gase eine vollautomatische Versuchsdurchführung in der Thermowaage. Sie ist überdies hinaus optimal an die äußerst hohen Anforderungen bezüglich einer flexiblen Konfiguration der Gasdosierung angepasst.

3.3.1.2 Thermowaage

Alle Versuche wurden in der Thermowaage TGA/SDTA 851e von *Mettler Toledo* durchgeführt, die mit der sog. kleinen Waage (1 g) und dem großen Ofen (1100 °C) ausgestattet war. Die Standardkonfiguration entspricht dem Grundsystem mit Keramikprobentiegel (150 µl) und gelochter Reaktivgaskapillare. Bei Einsatz des Thermogravimetrie-Reaktors wurde die Standardreaktivgaskapillare gegen das entsprechende Modell des Reaktors ausgetauscht, das aus Edelstahl gefertigt war. Alternativ existiert eine zweite Hochtemperaturvariante der Kapillare, die aus Quarzglas ($T = 1000\text{ °C}$) gefertigt wurde und sich z. B. für die Untersuchung katalytischer Reaktionen eignet.

Methodendefinition

Das Temperaturprogramm der Thermowaage wird als Methode bezeichnet. Sie definiert mit Hilfe isothermer und dynamischer Segmente das für die Durchführung eines Experi-

menten benötigte Temperaturprogramm. Dabei ändert sich die Temperatur innerhalb dynamischer Segmente unter Berücksichtigung einer konstanten Heiz- bzw. Abkühlrate.

Die Entwicklung einer optimalen Methode ist einer der wichtigsten Bestandteile innerhalb der thermogravimetrischen Analyse. Sie entscheidet maßgeblich über die Qualität der Messergebnisse, insbesondere bei der Durchführung kinetischer Experimente. Dabei ist die Bestimmung einer optimalen Segmentdauer, Temperatur und/oder Heizrate nicht selten ein iterativer Prozess und bedarf überdies hinaus eines hohen Maßes an Erfahrung.

Ein einfaches Beispiel für eine Methode ist in Abbildung 3.16 enthalten. Dabei beginnt die eigentliche Methode erst nach dem Einsetzen der Probe in die Thermowaage. Im Beispiel wird die Probe zunächst auf eine Zieltemperatur aufgeheizt, die sich bei den Untersuchungen zur experimentellen Validierung oft im Bereich der Umgebungstemperatur befand. Anschließend wird die Thermowaage inertisiert, um z. B. den durch die Einsetzprozedur eingetragenen Sauerstoff wieder zu entfernen. Nach dem Inertisieren wird die Zugabe des Reaktivgases gestartet. Im Beispiel erfolgt dies in Kombination mit der Software »Steuerung TGA« automatisch durch den definierten Segmentwechsel. Die Methode endet mit dem Abkühlen der Thermowaage auf die Temperatur zur Entnahme der Probe.

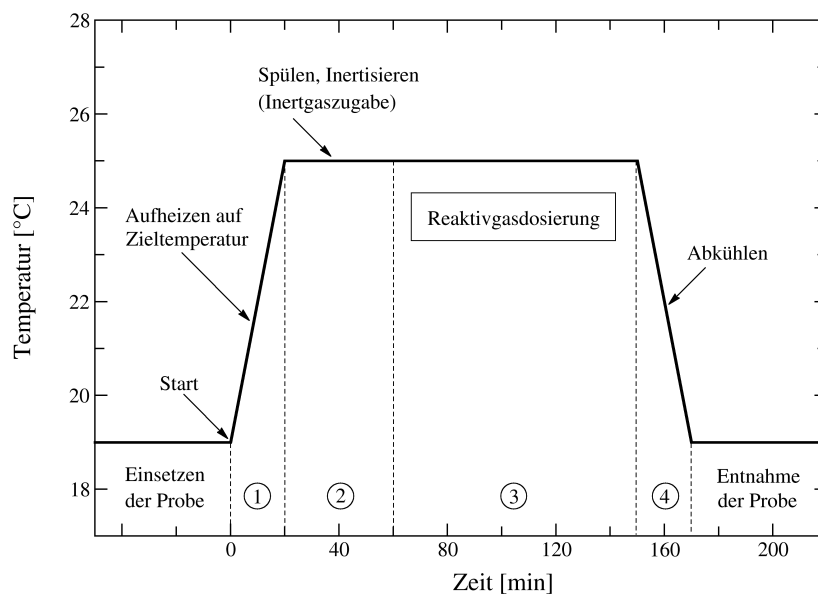


Abbildung (3.16) Methodendefinition der Thermowaage am Beispiel eines einfachen Experimentes mit vier Segmenten inklusive eines isothermen Segmentwechsels

Das Beispiel verdeutlicht, dass neben dem Temperaturprogramm auch der Zeitpunkt für einen Gasartwechsel über die Methode festgelegt wird. Die eigentliche Steuerung der Gaszusammensetzung übernimmt die Software »Steuerung TGA«, die von der Methode der Thermowaage die Anweisung zum Segmentwechsel erhält. Isotherme Experimente, die sich durch eine häufige Änderung der Gaszusammensetzung auszeichnen, sind demnach mit einer Methode durchführbar, die eine entsprechende Anzahl isothermer Segmente

mit Gasartwechsel aufweist. Alternativ kann aber auch ein einziges, entsprechend langes Segment definiert und der Gasartwechsel manuell durch den Nutzer ausgelöst werden. Gerade letzteres erwies sich als besonders vorteilhaft, z. B. für das Auffinden einer optimalen Methode oder die Notwendigkeit unterschiedlich langer Spülzeiten zur Inertisierung der Thermowaage.

Blindkurven

Blindkurven berücksichtigen den Einfluss von Auftriebs- und Strömungskräften auf das Wägesignal der Thermowaage. Sie werden unter Verwendung einer Inertprobe bei sonst gleichen Betriebsbedingungen aufgenommen und später mit der Messkurve der Probe verrechnet, um die wahre Änderung der Probenmasse zu erhalten. Für jede Methode ist demnach auch mindestens eine Blindmessung durchzuführen.

Die Aufnahme von nur einer Blindkurve erwies sich für die Standardkonfiguration der Thermowaage als unzureichend. Erfahrungsgemäß wird ein Satz von mindestens fünf Blindkurven benötigt, um die Auftriebs- und Strömungskräfte in der Thermowaage repräsentativ zu erfassen. Da dieser Prozess gerade bei langen Methoden sehr zeitaufwendig werden kann, wurde im Rahmen der Methodenentwicklung zunächst auf die Blindmessungen verzichtet. Lediglich für eine optimale Methode wurde auch ein entsprechender Satz an Blindkurven aufgenommen. Auf diese Weise lässt sich der experimentelle Aufwand erheblich reduzieren. Ist nur die Massenänderung einer Probe bei isothermen Bedingungen und einer definierten Gaszusammensetzung von Interesse, kann u. U. vollständig auf die Aufnahme einer Blindkurve verzichtet werden.

3.3.1.3 Gasphasenanalytik

Zur kontinuierlichen Erfassung der Gasphase im Ofenraum der Thermowaage stand das Quadrupol Massenspektrometer *Balzers Omnistar QSS 200* zur Verfügung. Die Kopplung mit der Thermowaage erfolgt über eine beheizte Quarzglaskapillare (120 °C), die über das Ofenausgangsrohr direkt in den Ofenraum der Thermowaage einführbar und dort entlang der Längsachse variabel positionierbar ist.

Das Messprinzip beruht auf der Trennung der Moleküle entsprechend ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung (Massenzahl m/z). Dazu werden die Moleküle im Eingangsbereich ionisiert, in einem Massenselektor (Quadrupol) getrennt und mit Hilfe eines Detektors (z. B. Faraday Cup) erfasst. Die Ionisierungsenergie beeinflusst die Häufigkeit der Ionisierung und die Fragmentierung der Moleküle, wobei jedes Molekül aufgrund seiner Eigenschaften in charakteristische Bruchstücke (Fragmente) zerfällt. Diese charakteristische Fragmentierung ist zur Identifizierung einzelner Komponenten eines Gasgemisches verwendbar. Bei der Auswertung ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich Bruchstücke unterschiedlicher Moleküle auf einer Massenzahl überlagern können (Linienüberlagerung).

Quantitative Analyse

Das Massenspektrometer eignet sich nur bedingt zur quantitativen Analyse, da es eine vergleichsweise geringe Langzeitstabilität aufweist. Diese wird u. a. durch eine Kontamination von Ionenquelle und Analysator während der Messung verursacht, was zu einem nicht unerheblichen Drift des Signals führt. Quantitative Analysen sind daher immer mit einem hohen Kalibrieraufwand verbunden, da im Prinzip für jeden Versuch auch mindestens eine Kalibrierung durchzuführen ist.

Für die quantitative Analyse steht der Messmodus MID (Multiple Ion Detection) zur Verfügung, der die Intensität auf ausgewählten Massenzahlen erfasst. Die Scandauer auf einer Massenzahl betrug für die Verweilzeituntersuchungen 0.1 s und für die übrigen Messungen 1 s. Das Massenspektrometer wurde auf eine optimale Langzeitstabilität konditioniert. Die Betriebsparameter sind in Tabelle A.1 im Anhang auf Seite 105 enthalten.

Grundvoraussetzung für die Analyse eines Gasgemisches ist die Kenntnis der Fragmentierung aller enthaltenen Gemischkomponenten. Diese ist in der Regel gerätespezifisch und sollte für das vorhandene System experimentell bestimmt werden. Dazu wird jede Komponente als Reingas in die Ionenkammer eingelassen und alle vorkommenden Intensitäten mittels eines Scans über den gesamten Massenbereich erfasst. Die Fragmentierung ergibt sich aus der Normierung aller Intensitäten auf den Peak mit der größten Intensität. Üblicherweise werden die Fragmente auf 1000 oder 10000 normiert. Für eine Ionisierungsenergie von 70 eV konnte mit der Konditionierung des vorhandenen Systems kein wesentlicher Unterschied zur Fragmentierung einschlägiger Datenbanken festgestellt werden. Da auch die Kalibriergase z. T. nicht unerhebliche Verunreinigungen aufwiesen, wurde die Fragmentierung der Datenbank *NIST Chemistry Webbook** bevorzugt.

Bei Reingasen oder Gasgemischen ohne Linienüberlagerung ist eine quantitative Analyse verhältnismäßig einfach. Voraussetzung hierfür ist, dass alle Gemischkomponenten bekannt sind, um eine Verfälschung durch fremde Linienüberlagerungen auszuschließen. Das ist bei den Experimenten zur Validierung der Strömungssimulationen erfüllt, in denen neben dem Waagenschutzgas Argon hauptsächlich Luft (u. a. N₂, O₂, CO₂, H₂O etc.) als Reaktivgas verwendet wurde. Die Fragmentierungen der wichtigsten Komponenten sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Der Molenbruch einer Komponente ist direkt proportional zum Ionenstrom, der für jede Komponente in der Regel auf der Massenzahl mit der höchsten Intensität gemessen wird. Ist sichergestellt, dass sich alle Konzentrationen innerhalb des linearen Arbeitsbereiches und damit unterhalb der Sättigung des Detektors befinden, kann der Molenbruch mit Hilfe eines linearen Ansatzes direkt aus der gemessenen Intensität ermittelt werden,

$$x_i = a_{i0} \cdot I_j \quad \text{mit} \quad I_j = i_{ij} \quad (3.2)$$

*<http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Stand 2008)

Tabelle (3.1) Fragmentierung am Beispiel gasförmiger Komponenten (normiert auf 10000), die für die Untersuchungen zur experimentellen Validierung der Strömungssimulationen zum Einsatz kamen

Massenzahl	Komponente				
	Argon	Helium	Stickstoff	Sauerstoff	Wasser
1		< 200			
4		9999			
14			1371		
16				2182	90
17					2122
18					9999
19					50
20	1461				30
28			9999		
29			70		
32				9999	
36	30				
38	10				
40	9999				

wobei x_i der Molenbruch der Komponente, a_{i0} der gasspezifische Kalibrierfaktor, I_j die Intensität auf der Massenzahl j und i_{ij} der durch die Komponente hervorgerufene Ionenstrom auf der Massenzahl j sind. Alle gemessenen Intensitäten \hat{I}_j wurden hierbei auf die Intensität eines internen Standards I_{ref} normiert.

$$I_j = \frac{\hat{I}_j}{I_{ref}} \quad (3.3)$$

Als interner Standard wurden in Abhängigkeit vom Konzentrationsbereich zwischen vier und sechs Prozent Helium verwendet. Der gasspezifische Kalibrierfaktor a_{i0} ergibt sich aus einer Kalibrierung mit einem Reingas oder Gasgemisch bekannter Zusammensetzung durch lineare Regression.

3.3.2 Wägesignal des Thermogravimetrie-Reaktors

Ein störungsfreies und qualitativ hochwertiges Wägesignal (TG-Kurve) ist die wichtigste Voraussetzung für die praktische Einsatzfähigkeit des Thermogravimetrie-Reaktors. Die Strömungsverhältnisse im Thermogravimetrie-Reaktor haben sich gegenüber der Standardkonfiguration der Thermowaage deutlich verändert. Zwar lassen die Strömungssimulationen erste Rückschlüsse auf die Anströmverhältnisse zu, sie liefern jedoch keinerlei Informationen über die Stabilität und das Signal-Rausch-Verhältnis des Wägesignals.

Einfluss des Reaktivgasvolumenstromes

Zur Beurteilung des Wägesignals wurden isotherme Versuche ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) im vertikal durchströmten Thermogravimetrie-Reaktor ($d_i = 5\text{ mm}$) in Abhängigkeit vom Reaktivgasvolumenstrom durchgeführt. Dabei dienten sechs Inertpartikel (Glaskugeln, $D = 1.5\text{ mm}$) als repräsentativer Katalysatorersatz. Als Reaktivgas wurde Luft verwendet, wobei der Volumenstrom segmentweise erhöht wurde. Die Experimente wurden in der Standardkonfiguration der Thermowaage mit Proben Tiegel und gelochter Reaktivgaskapillare wiederholt und dienen als Referenzsignal des Grundsystems. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.17 dargestellt.

Im Fall des Thermogravimetrie-Reaktors ist der Einfluss der Strömungskräfte auf das Wägesignal deutlich zu erkennen. Die im Austrittsbereich gekröpfte Reaktivgaskapillare richtet die Strömung direkt auf den Tiegelhalter, wogegen die Standardreaktivgaskapillare lediglich ein Um- bzw. Überströmen des Proben Tiegels verursacht. Dementsprechend ist beim Thermogravimetrie-Reaktor mit zunehmendem Reaktivgasvolumenstrom eine intensive Zunahme der scheinbaren Probenmasse zu beobachten, die auf eine Zunahme der Strömungskräfte zurückzuführen ist.

Die kurzzeitig auftretenden Peaks zwischen den Segmenten werden durch die Änderung des Reaktivgasvolumenstromes verursacht und sind für das vorhandene System als durchaus typisch anzusehen. Gegenüber der Standardkonfiguration bewirkt die gerichtete Reaktivgasführung beim Thermogravimetrie-Reaktor auch in diesem Fall einen deutlich intensiveren Ausschlag des Wägesignals.

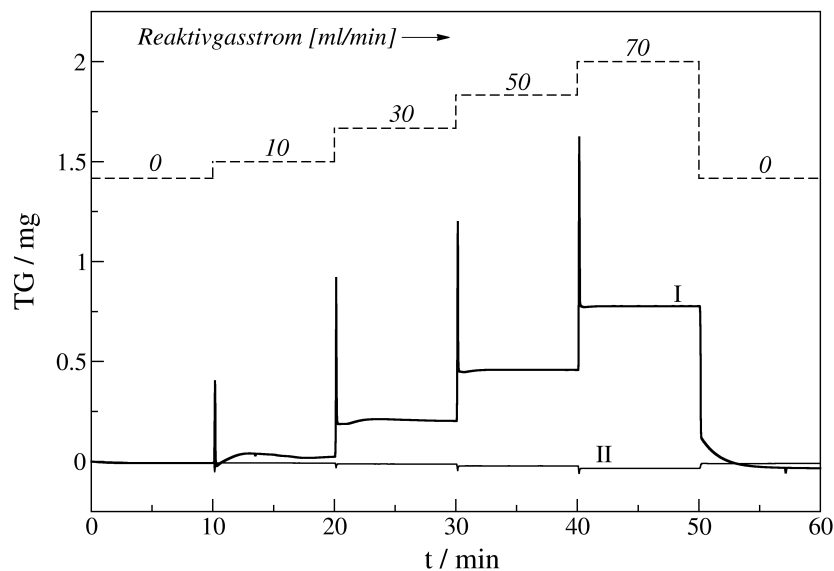


Abbildung (3.17) Wägesignal des vertikal durchströmten Thermogravimetrie-Reaktors (I) in Abhängigkeit vom Reaktivgasvolumenstrom und Vergleich mit der Standardkonfiguration der Thermowaage inkl. Standardproben Tiegel (II) (Reaktivgas Luft, Waagenschutzgas = 20 ml/min Argon, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Qualität des Wägesignals

Für einen konstanten Reaktivgasvolumenstrom besitzt der Thermogravimetrie-Reaktor ein qualitativ sehr hochwertiges Wägesignal mit einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis (vgl. Abbildung 3.17). Das deutlich verzögerte Eintreten der stabilen Phase bei 10 ml/min ist durch das erstmalige Einschalten der Reaktivgaszufuhr zu erklären und bei den anderen Segmenten dementsprechend geringer ausgeprägt. Aufgrund seiner Konstanz für einen definierten Reaktivgasvolumenstrom kann die scheinbare Massenzunahme später in üblicher Weise in Form einer Blindkurve verrechnet werden.

Um ein qualitativ hochwertiges Wägesignal des Thermogravimetrie-Reaktors zu erhalten, müssen bei der Konstruktion einige Besonderheiten eingehalten werden. Die Haube wird innerhalb der Einsatzprozedur zunächst auf der Kapillare platziert, um im Anschluss locker auf den Reaktor gleiten zu können. Ein zu enger Sitz erschwert dabei nicht nur das Einsetzen und die Entnahme des Reaktors, sondern kann u. U. zu einer irreversiblen Beschädigung des druckempfindlichen Tiegelhalters führen. Ein zu lockerer Sitz kann dagegen zu einer Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses und damit zum Verlust des hochwertigen Wägesignals führen, z. B. durch Rückstoßeffekte des umlaufenden Strömungsanteils innerhalb des Reaktors. Weiterhin bestünde die Gefahr eines »Reaktorwanderns« an die Reaktivgaskapillare, wodurch der entstehende Kraftschluss zum vollständigen Verlust des Wägesignals führen würde.

Vergleich mit der Standardkonfiguration der Thermowaage

Gegenüber dem Thermogravimetrie-Reaktor weist die Standardkonfiguration der Thermowaage nahezu keinerlei Einfluss des Reaktivgasvolumenstromes auf das Wägesignal auf (vgl. Abbildung 3.17). Dieses Resultat bestätigt die Ergebnisse der numerischen Strömungssimulationen, die ein Um- bzw. Überströmen des Probenriegels aufgezeigt haben. Die mit zunehmendem Volumenstrom zu beobachtende scheinbare Gewichtsabnahme kann als Hinweis auf das Vorhandensein von Auftriebskräften bzw. eines geringen Unterdruckes interpretiert werden.

3.3.3 Experimenteller Nachweis der Zwangsdurchströmung

3.3.3.1 Vorstellung der Methodik

Da die numerischen Strömungssimulationen auf das Vorhandensein möglicher Bypässe hinweisen, ist der Volumenstrom im Thermogravimetrie-Reaktor nicht zwangsläufig bekannt. Eine direkte Messung in der Thermowaage ist aufgrund der geringen Dimensionen und der damit verbundenen schlechten Zugänglichkeit des Ofenraumes nicht möglich. Da-

her wurde der Volumenstrom indirekt über eine modifizierte Anwendung der Naphthalinsublimationstechnik quantifiziert.

Die Naphthalinsublimationstechnik ist eine Methode, die normalerweise zur experimentellen Bestimmung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten in konvektiven Strömungen eingesetzt wird^{6;14}. Sie beruht auf der messtechnischen Erfassung der Sublimationsrate von Naphthalin und kombiniert Stoff- und Wärmetransport mit Hilfe von Ähnlichkeitsanalogien. Dabei wird das umströmte Objekt durch eine repräsentative Naphthalinprobe ersetzt bzw. damit beschichtet und der Stofftransportkoeffizient aus der gemessenen Sublimationsrate ermittelt.

Die Sublimationsrate wird gravimetrisch oder mit Hilfe einer Tiefenlehre bestimmt. Für eine gravimetrische Bestimmung ist die Thermogravimetrie geradezu prädestiniert, da sie eine kontinuierliche Erfassung der Probenmasse erlaubt. Naphthalin wird hierbei von vielen Autoren aufgrund seiner Eigenschaften bevorzugt. Neben seiner geringen Toxizität ist es leicht zu bearbeiten (Schmelzen, Gießen, Pressen etc.) und weist bereits bei Raumtemperatur eine Sublimationsrate auf, die messtechnisch gut zu erfassen ist. Der Schmelzpunkt von Naphthalin liegt bei 80.3°C.

Modifizierte Naphthalinsublimationstechnik

Zur Quantifizierung des Volumenstromes im Thermogravimetrie-Reaktor wurde die Naphthalinsublimationstechnik unter Ausnutzung der volumenstromabhängigen Sublimationsrate modifiziert. Die Methodik wird in Abbildung 3.18 anhand einer Grafik vorgestellt.

Zunächst bedarf es einer Kalibrierung der Sublimationsrate, die in Abhängigkeit vom Volumenstrom in einem geometrisch identischen, aber zwangsdurchströmten Modell des Thermogravimetrie-Reaktors durchgeführt wird. Hierfür wurde der gesamte Ofenraum der Thermowaage inklusive aller Einbauten als Modell (*Kaltmodell*) nachgebaut³¹. Dessen Aufbau außerhalb der Thermowaage gestattet eine feste Verbindung zwischen Reaktivgaszufuhr und Thermogravimetrie-Reaktor, wodurch sich das Auftreten verfälschender Bypässe, z. B. durch die obere Haubenöffnung, verhindert lässt. Die gravimetrische Analyse erfolgte intermittierend (Analysenwaage).

Nach erfolgreicher Kalibrierung der Sublimationsrate wird die Sublimation im Thermogravimetrie-Reaktor innerhalb der Thermowaage durchgeführt. Dort ist bekanntermaßen keine feste Verbindung zwischen Reaktivgaszufuhr und Thermogravimetrie-Reaktor möglich. Dafür kann die Sublimationsrate anhand des kontinuierlichen Massensignals der Thermowaage ermittelt werden. Auf diese Weise ist der im Thermogravimetrie-Reaktor tatsächlich vorhandene Volumenstrom bestimmbar, unter Verwendung der Kalibrierung des zwangsdurchströmten Modells. Eventuell auftretende Bypässe lassen sich durch einen Vergleich mit dem zwangsdurchströmten Modell quantifizieren und die Ergebnisse der numerischen Strömungssimulation letztendlich validieren.

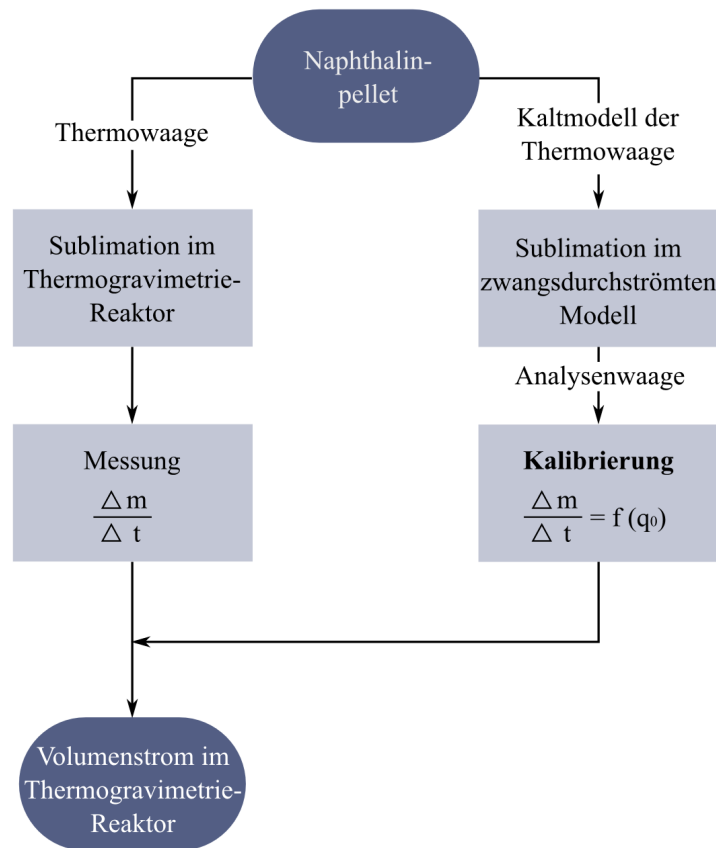


Abbildung (3.18) Methode zur experimentellen Ermittlung des Volumenstromes im Thermogravimetrie-Reaktor mittels modifizierter Anwendung der Naphthalinsublimationstechnik

3.3.3.2 Herstellung der Naphthalinproben

Im Thermogravimetrie-Reaktor sollen sphärische Naphthalinpellets als repräsentativer Katalysatorersatz eingesetzt werden. Diese müssen über eine möglichst enge Partikelgrößenverteilung und eine homogene Pelletdichte verfügen, da insbesondere letzteres die Reproduzierbarkeit der Sublimationstechnik maßgeblich beeinflusst^{6;19}. Zur Herstellung von Naphthalinproben für die Sublimationstechnik existiert eine Vielzahl von Verfahren.

3.3.3.2.1 Konventionelle Herstellungsverfahren

Gusstechniken

Gusstechniken^{5;6;9;13;17;25;32} sind am weitesten verbreitet. Dabei wird das zuvor eingeschmolzene Naphthalin in eine entsprechend präparierte Form eingefüllt und die Probe nach dem Aushärten durch vorsichtige Schläge auf die Rückseite der Form herausgelöst. Das Vorwärmen der Gussform verhindert Inhomogenitäten in der Probe, die durch starke Temperaturgradienten zwischen geschmolzenem Naphthalin und Form entstehen können. Die Bildung von Blasen oder welligen Strukturen sollte durch zu hohe bzw. geringe Temperaturen während des Einschmelzens des Naphthalins vermieden werden.

Beschichtungstechniken

Ebenso verbreitet wie Gusstechniken sind Beschichtungstechniken, die Schichten durch ein- oder mehrfaches Eintauchen in geschmolzenes Naphthalin in Aussparungen flacher Platten^{3;7;8;18-20}, auf Zylindern^{17;18} oder Kugeln^{16;21} erzeugen. Häufig entspricht der Träger zugleich dem umströmten Bauteil und dient als Einspannvorrichtung für die Messapparatur. Beschichtungstechniken erweisen sich allerdings bei der Erzeugung einer homogenen und reproduzierbaren Schichtdicke des Naphthalins auf dem Träger als problematisch.

Eine weitere Beschichtungstechnik ist die Spray-Methode^{6;14;16}, bei der geschmolzenes Naphthalin mit Hilfe von z. B. einer beheizten Druckluftpistole auf den Träger aufgetragen wird. Allerdings erweist sich auch diese Methode als problematisch bei der Erzeugung einer homogenen Naphthalinoberfläche auf dem Träger^{6;14}.

Andere Herstellungsverfahren

Vereinzelt existieren spezielle Herstellungsverfahren, wie beispielsweise das maschinelle Zerkleinern von zuvor mittels Gießen hergestellten Naphthalinblöcken⁶ oder der Einsatz konventioneller Agglomeratoren (z. B. Tablettierer, Pelletierer)²².

Ein weiterer Spezialfall, der aber erst im späteren Verlaufe dieser Arbeit recherchiert wurde, ist die Pelletierung von Naphthalin in einer wassergefüllten Kolonne^{12;23;24}, die in zwei unterschiedliche Temperaturzonen unterteilt ist. Das Naphthalin wird in die obere, beheizte Zone aufgegeben, dort eingeschmolzen und erstarrt während des Absinkens innerhalb der unteren, gekühlten Zone zu Pellets. Bei diesem Verfahren berichten die Autoren von Problemen bzgl. der Erzeugung sphärischer Pellets und einer homogenen Pelletdichte, die durch eingeschlossene Luftblasen reduziert wird. Durch die Vermeidung von starken Temperaturgradienten im Übergangsbereich der beiden Zonen oder ein bereits tropfenförmiges Dispergieren des Naphthalins im Aufgabebereich lässt sich die Pelletform, -dichte und -größenverteilung verbessern¹².

3.3.3.2 Herstellung sphärischer Naphthalinpellets

Alle bisher diskutierten Herstellungsverfahren von Naphthalinproben, mit Ausnahme des letzten, eignen sich nicht oder nur bedingt zur Herstellung sphärischer Naphthalinpellets. So stellt die geforderte Korngröße (etwa 2 mm) ebenso hohe Anforderungen an das Herstellungsverfahren wie eine möglichst homogene Dichte und gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit der Pellets. Insbesondere die letzten beiden Punkte beeinflussen zusammen mit der Forderung nach einer möglichst engen Pelletgrößenverteilung maßgeblich die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Zugleich sind sie für die meisten Verfahren als limitierender Faktor bzgl. der Anwendbarkeit und des technischen Aufwandes anzusehen. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Arbeit ein alternatives Herstellungsverfahren entwickelt, das die Erzeugung sphärischer Naphthalinpellets unter Ausnutzung von Kapillar- und Oberflächenkräften ermöglicht.

Vorstellung des Verfahrensprinzips

Das Verfahrensprinzip zur Herstellung sphärischer Naphthalinpellets geht auf *Krautwald, Schnitzlein & Vorlop (2007)*¹⁰ zurück und ist in Abbildung 3.19 skizziert. Es beruht auf dem Abtropfen geschmolzenen Naphthalins in eine wässrige Phase mit anschließender Abkühlung und Erstarrung zum kugelförmigen Pellet.

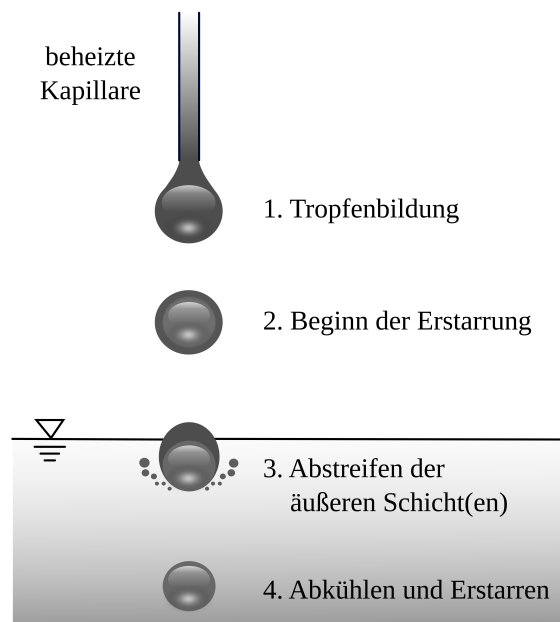


Abbildung (3.19) Verfahrensprinzip zur Herstellung sphärischer Naphthalinpellets

Das Herstellungsverfahren ist in vier wesentliche Teilschritte zu unterteilen, beginnend mit dem Einschmelzen des Naphthalins in einer Vorlage. Dabei kann der darüber stehende Gasraum mit Stickstoff inertisiert werden, um die Bildung explosiver Gemische zu vermeiden. Anschließend werden einzelne Tropfen durch eine beheizte Kapillare abgetropft. Dafür wurde in dieser Arbeit eine beheizte Glasspritze verwendet, die neben dem leichteren Einschmelzen zugleich eine bessere Kontrolle des Abtropfvorgangs mit Hilfe des Stempeldrucks erlaubt.

Die theoretische Tropfengröße wird durch die Kapillarkräfte bestimmt. Unter Schwerkraft einfluss löst sich ein Tropfen nur dann von der Kapillare, wenn dessen Größe (Gewichtskraft) die Kapillarkräfte (Oberflächenspannung) überschreitet. Die Tropfengröße wäre theoretisch direkt proportional zum Durchmesser der verwendeten Kapillare. Da ein Teil des Naphthalins aber bereits an der Luft zu sublimieren beginnt, fällt das resultierende Tropfenvolumen in der Praxis geringer aus. Nach dem Ablösen des Tropfens beginnt dieser während des freien Falls an der Luft zu erstarren. Der beim Auftreffen auf die Wasseroberfläche entstehende Impuls bewirkt anschließend das Abstreifen der bereits erstarr-

ten äußeren Pelletschichten. Diese abgestreiften Fragmente erstarren zu flachen Schalen (Plättchen) oder werden in weitere kleine Tropfen unterteilt.

Der verbliebene Naphthalintropfen erstarrt im Wasserbad allmählich zum Pellet, wobei die geringe Löslichkeit des Naphthalins im Wasser zur Bildung der Kugelform ausgenutzt wird (Minimierung der Grenzflächenspannung). Nach Abschluss der Erstarrung können die Naphthalinpellets nach dem Abkühlen lassen des Wasserbades durch eine einfache Fest/Flüssig-Trennung abgetrennt und z. B. mit Hilfe einer Klassierung in die gewünschten Fraktionen aufgeteilt werden.

Einflussgrößen

Die Tropfengröße lässt sich in der Praxis nur indirekt über den Kapillardurchmesser beeinflussen, da der Tropfen bereits an der Luft zu sublimieren beginnt und dadurch an Größe verliert. Mit zunehmender Tropfengröße sinkt zugleich die Wahrscheinlichkeit, dass der Tropfen eine ausreichende Stabilität aufweist, um den Eintauchvorgang in die Wasserphase unbeschadet zu überstehen. Der Tropfenimpuls, der durch den Abstreifvorgang zur Bildung der Plättchen und Splitterpartikel führt, wird nicht zuletzt maßgeblich durch die Fallhöhe beeinflusst.

Mit zunehmender Fallhöhe steigt der Anteil an Plättchen und Splitterpartikeln (Abbildung 3.20). Werden bei geringer Fallhöhe noch überwiegend Pellets der größeren Fraktionen gebildet, sinkt deren Anteil mit zunehmender Fallhöhe zugunsten der kleineren Fraktionen und Splitterpartikel. Aus versuchstechnischer Sicht lässt sich diese Abhängigkeit zur Beeinflussung der Pelletgrößenverteilung ausnutzen, insbesondere wenn die entstehenden Fehlausträge von sekundärer Bedeutung sind.

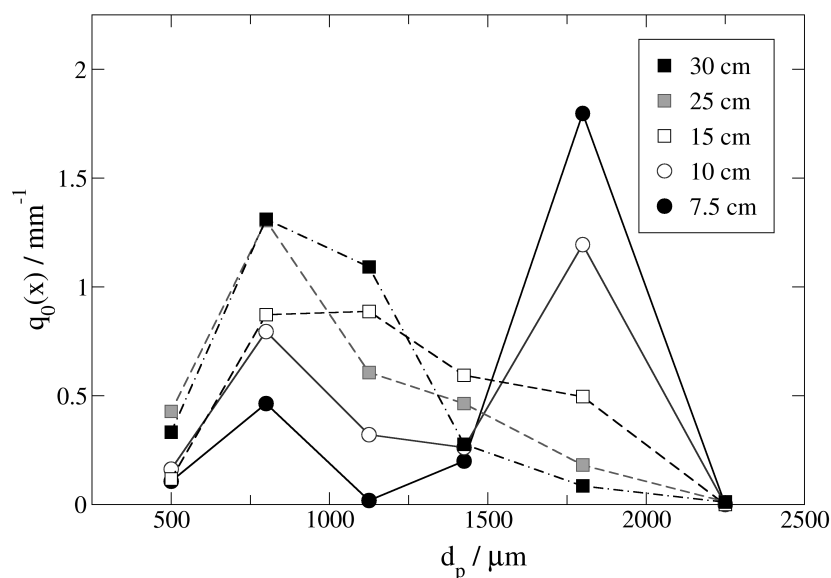


Abbildung (3.20) Abhängigkeit der Naphthalinpelletgrößenverteilung von der Fallhöhe

Abgesehen davon gilt es, weitere Einflussparameter zu optimieren. Um eine Zerstörung der Naphthalintropfen beim Eintauchen zu verhindern, ist die Oberflächenspannung des Wassers z. B. durch Zugabe eines Tensides zu reduzieren. Durch Rühren des Wasserbades wird die Ausbildung von Temperaturgradienten im Wasser verhindert. Hierbei ist zu beachten, dass zu hohe Rührerdrehzahlen zu einer starken Deformation der Pellets führen können.

Für die Wasserbadtemperatur existiert ein optimaler Temperaturbereich. Unterhalb dessen werden überwiegend Plättchen gebildet, die auf ein schlagartiges Erstarren der Tropfen beim Eintauchen in die Wasserphase zurückzuführen sind. Oberhalb des Temperaturoptimums erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Zerstörung der noch nicht vollständig erstarrten Pellets, z. B. durch Scherkräfte oder Pellet-Pellet-Kollisionen. Aus dem gleichen Grunde sollten unnötige Einbauten im Wasserbad vermieden werden.

Resultate (Nachweis einer fraktionsunabhängigen Pelletdichte)

Durch eine Optimierung aller Betriebsparameter können mit Hilfe der vorgestellten Methode zuverlässig kugelförmige Naphthalinpellets im geforderten Korngrößenbereich hergestellt werden, wengleich die Obergrenze des Tropfendurchmessers durch die Tropfenstabilität auf etwa 2.5 mm limitiert ist. Eine Zusammenstellung aller Betriebsparameter ist in Tabelle B.1 im Anhang (Seite 107) enthalten.

Es erwies sich als wesentlich effektiver, die Pelletgröße über eine Variation der Fallhöhe zu beeinflussen, anstelle unterschiedliche Kapillardurchmesser zu verwenden. Diese Vorgehensweise ist zu empfehlen, wenn der Fehlastrag von untergeordneter Bedeutung ist, zumal dieser nach der Fest/Flüssig-Trennung wieder eingeschmolzen werden kann.

Grundlage für die Durchführung der Naphthalinsublimation ist eine homogene und von der Fraktion unabhängige Pelletdichte. Diese ist indirekt unter Verwendung der Massenverteilungsdichte $q_3^*(x)$ verifizierbar, die sich leicht aus der Wägung der einzelnen Pelletfraktion ermitteln lässt. Alternativ ist sie aus der Volumenverteilungsdichte $q_3(x)$ bestimmbar, eine von der Fraktion unabhängige Pelletdichte ρ_p vorausgesetzt.

$$q_3^*(x) = q_3(x) \quad \text{mit} \quad \rho_p \neq f(d_p) \quad (3.4)$$

Unter diesen Bedingungen ist die Massenverteilungsdichte gleich der Volumenverteilungsdichte, d. h. die Massen- und Volumenanteile sind identisch. Die Volumenverteilungsdichte ergibt sich aus der Anzahlverteilungsdichte $q_0(x)$, wobei für die sphärischen Naphthalinpellets von einem fraktionsunabhängigen Formfaktor k_v ausgegangen wird³⁰.

$$q_3(x) = \frac{k_v \cdot x^3 \cdot q_0(x)}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} k_v \cdot x^3 \cdot q_0(x) dx} \quad \text{mit} \quad k_v \neq f(d_p) \quad (3.5)$$

Ist auch die Pelletdichte von der Fraktion unabhängig, stimmen die experimentell ermittelte Massenverteilungsdichte und die sich aus der Anzahlverteilung ergebende Volumenverteilungsdichte überein.

Die Ergebnisse in Abbildung 3.21 zeigen am Beispiel von zwei unterschiedlichen Fallhöhen, dass dieses Kriterium sowohl für geringe als auch für sehr große Fallhöhen erfüllt ist. Die geringe Standardabweichung der Versuchsergebnisse belegt zugleich die gute Reproduzierbarkeit einer von der Fraktion unabhängigen Pelletdichte. Das vorgestellte Herstellungsverfahren ist demzufolge hervorragend zur Generierung sphärischer Naphthalinpellets mit einer von der Fraktion und von der Fallhöhe unabhängigen Pelletdichte geeignet.

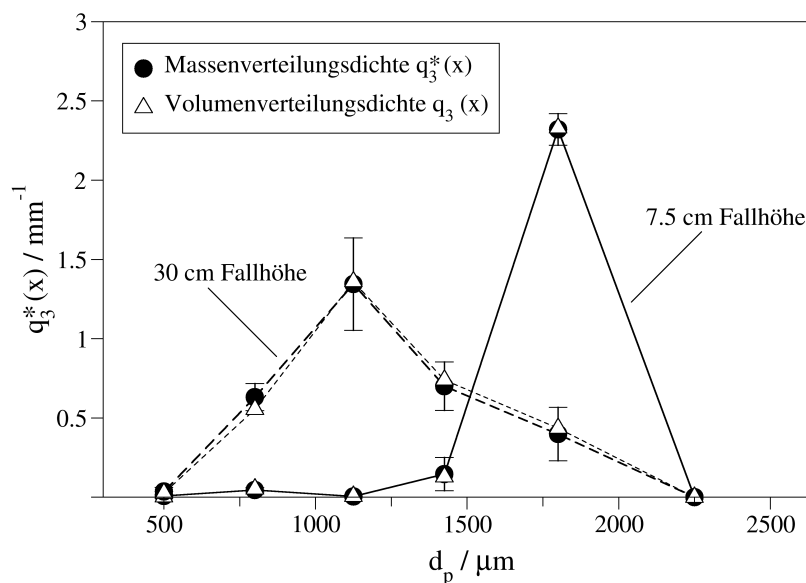


Abbildung (3.21) Nachweis einer fraktionsunabhängigen Naphthalinpelletdichte und -form: Vergleich der Massenverteilungsdichte mit der aus der Anzahlverteilung ermittelten Volumenverteilungsdichte am Beispiel zweier Fallhöhen

3.3.3.3 Kalibrierung im zwangsdurchströmten Modell

Die Kalibrierung der volumenstromabhängigen Sublimationsrate wurde im zwangsdurchströmten *Kaltmodell* der Thermowaage durchgeführt, welches das Auftreten verfälschender Bypassströmungen durch die obere Haubenöffnung verhindert. Die Wägung erfolgte intermittierend jeweils vor und nach Beendigung eines Versuches mit Hilfe einer Analysenwaage. Unter Annahme einer konstanten Sublimationsrate ergibt sich diese aus dem Massenverlust der Naphthalinpellets, wobei die während der Wägung auftretenden Sublimationsverluste mit weniger als 0.01 wt.% pro Minute vernachlässigt werden können.

$$\dot{m} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m(t_0) - m(t_{end})}{t_{end} - t_0} \quad (3.6)$$

Die Messungen wurden bei isothermen Bedingungen (25 °C) für einen jeweils konstanten Reaktivgasvolumenstrom (10 – 200 ml/min Luft) in einer 1-Pellet-Variante des Thermogravimetrie-Reaktors ($d_i = 3$ mm) durchgeführt. Als repräsentativer Katalysatorersatz wurden Naphthalinpellets im Korngrößenbereich 1.8 – 2.0 mm verwendet. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde und orientierte sich an der Erzielung eines ausreichenden Sublimationsverlustes, der außerhalb der Fehlertoleranz der Mikrowaage lag. Für sehr geringe Volumenströme wurde die Versuchsdauer auf zwei Stunden erhöht. Die ermittelte Kalibrierkurve ist in Abbildung 3.22 dargestellt.

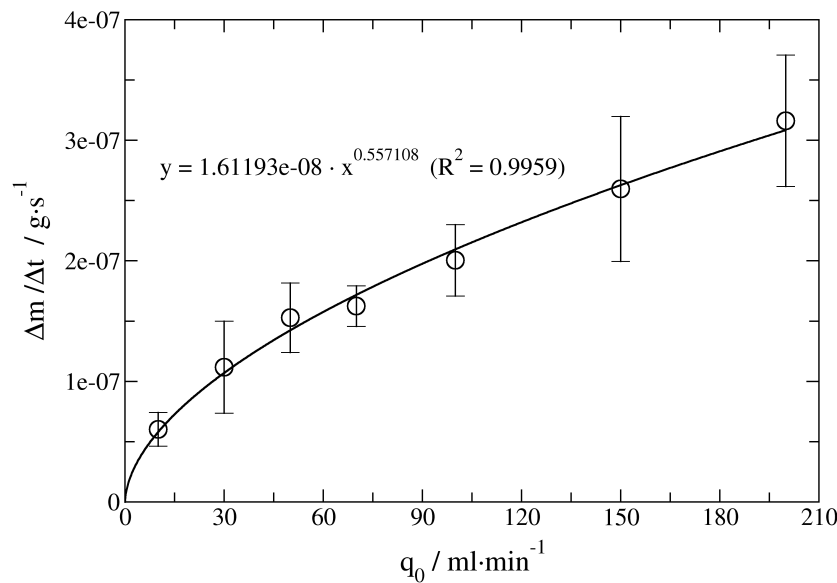


Abbildung (3.22) Kalibrierung der Naphthalinsublimationsrate im zwangsdurchströmten *Kaltmodell* der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor ($T = 25$ °C)

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist für die Naphthalinsublimationstechnik als sehr gut anzusehen und vor allem auf die homogenen Pelleteigenschaften zurückzuführen. Bei größeren Volumenströmen (≥ 150 ml/min) wird die Reproduzierbarkeit durch den Einfluss einer zunehmend instabiler werdenden Partikelposition innerhalb des Reaktors beeinflusst.

3.3.3.4 Volumenstrom im Thermogravimetrie-Reaktor

Mit Hilfe der Kalibrierung im zwangsdurchströmten *Kaltmodell* ist der Volumenstrom im Thermogravimetrie-Reaktor bestimmbar. Dazu wurden die Versuche unter gleichen Bedingungen in der Thermowaage wiederholt und der Massenverlust der Naphthalinpellets anhand des kontinuierlichen Wägesignales der Thermowaage ermittelt. Die konstante Sublimationsrate folgt dementsprechend aus dem Anstieg der TG-Kurve, der mit Hilfe einer linearen Regression ermittelt wurde.

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} \quad \text{mit} \quad m(t) = a_0 \cdot t + b_0 \quad (3.7)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.23 dargestellt. Ein direkter Vergleich des im Thermogravimetrie-Reaktor ermittelten Volumenstromes zwischen Thermowaage und *Kaltmodell* zeigt, dass der Reaktor in der Thermowaage als zwangsdurchströmt anzusehen ist. Verfälschende Bypässe durch die obere Haubenöffnung können, abgesehen vom untersten Strömungsbereich, vernachlässigt werden. Die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist wiederum auf die homogenen Pelleteigenschaften zurückzuführen, wobei auch in diesem Fall eine ordnungsgemäße Zentrierung der Naphthalinpellets innerhalb des Reaktors den größten Einfluss besaß.

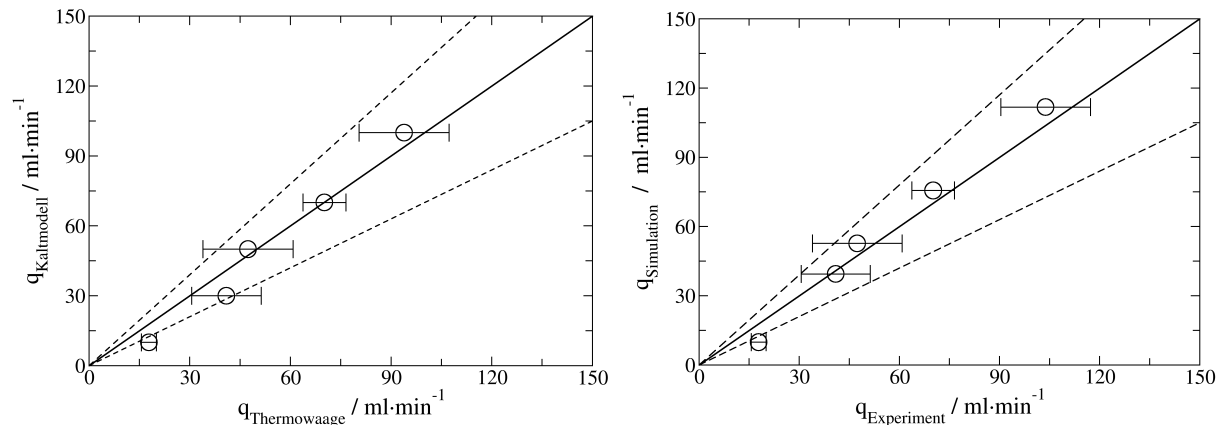


Abbildung (3.23) Nachweis der Zwangsdurchströmung im Thermogravimetrie-Reaktor anhand des ermittelten Volumenstromes: Vergleich zwischen *Kaltmodell* und Thermowaage (links), Vergleich zwischen Strömungssimulation und Experiment (rechts) (Paritätsdiagramm, 30 % Toleranz)

Um die Qualität der numerischen Strömungssimulationen zu demonstrieren, wird in Abbildung 3.23 ferner der experimentell bestimmte Volumenstrom im Thermogravimetrie-Reaktor mit der Vorhersage der Strömungssimulationen verglichen. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Resultaten ist nicht nur ein Maß für die hohe Qualität der Strömungssimulationen, sondern belegt zugleich die Genauigkeit der verwendeten Methode zur Volumenstrombestimmung in der Thermowaage. Folglich könnte jegliche Weiterentwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors auf Basis der numerischen Strömungssimulationen erfolgen.

3.3.3.5 Stofftransport im Thermogravimetrie-Reaktor

In Rückbesinnung auf die ursprüngliche Anwendung der Sublimationstechnik, lässt sich anhand der Naphthalinsublimation in der Thermowaage der Stofftransport im Thermogravimetrie-Reaktor charakterisieren. Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten k_s beruht hierbei auf der Anwendung der Filmtheorie für die Naphthalinsublimation.

$$N_j = k_s (c_s - c_b) \quad (3.8)$$

Die Thermogravimetrie bietet den Vorteil, dass sich die Stoffstromdichte N_j aus der konstanten Sublimationsrate ermitteln lässt, die sich bekanntermaßen aus dem Anstieg der TG-Kurve ergibt. Für weitere Details zur experimentellen Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten sei an dieser Stelle auf Abschnitt B.2 im Anhang (Seite 107) verwiesen.

Die Charakterisierung des Stofftransportes beruht auf der Anwendung von Ähnlichkeitsbetrachtungen. Hiernach wird der Stoffübergangskoeffizient in seiner dimensionslosen Form als Sherwood-Zahl dargestellt, die dem Verhältnis zwischen konvektivem zu diffusivem Stofftransport entspricht.

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D} \quad (3.9)$$

Für die Ermittlung einer empirischen Korrelation wird die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und der Schmidt-Zahl unter Verwendung des folgenden Ansatzes dargestellt.

$$Sh = f(Re, Sc) = a + b \cdot Re^c \cdot Sc^d \quad (3.10)$$

Die Konstanten a , b , c und d sind von der jeweiligen Geometrie abhängig und werden in vielen Fällen zu $a = 0$, $c = 1/2$ und $d = 1/3$ bestimmt². Auf Basis dieses Ansatzes ist der Stofftransport in der untersuchten 1-Pellet-Variante des Thermogravimetrie-Reaktors mit Hilfe der folgenden Korrelation charakterisierbar,

$$Sh = 1.562 \cdot Re^{0.60678} \cdot Sc^{1/3} \quad (R^2 = 0.9985) \quad (3.11)$$

wobei für weitere Details zur Ermittlung auf Abschnitt B.3 im Anhang (Seite 108) verwiesen wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.24 grafisch dargestellt und zeigt, dass sich die für den Thermogravimetrie-Reaktor erhaltene Korrelation im Bereich empirischer Korrelationen für eine vergleichbare Geometrie aus der Literatur befindet.

Weiterhin ist in Abbildung 3.24 das Ergebnis für die Standardkonfiguration der Thermowaage enthalten, deren Werte deutlich unterhalb der Resultate des Thermogravimetrie-Reaktors liegen. Die Sherwood-Zahl erweist sich überdies als weitgehend unabhängig vom Reaktivgasvolumenstrom, was ein deutlicher Hinweis auf das Um- bzw. Überströmen des Probenriegels in der Standardkonfiguration ist. Dieses Beispiel veranschaulicht einmal mehr, dass die Stofftransportlimitierung in einer konventionellen Thermowaage zu einer erheblichen Verfälschung der Messergebnisse führt.

3.3.4 Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage

In Anbetracht der besonderen Praxisrelevanz, wurde das Konzentrationsprofil in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor mit Hilfe des Massenspektrometers in Abhängigkeit von der Position der Messkapillare verifiziert. Die Experimente fanden un-

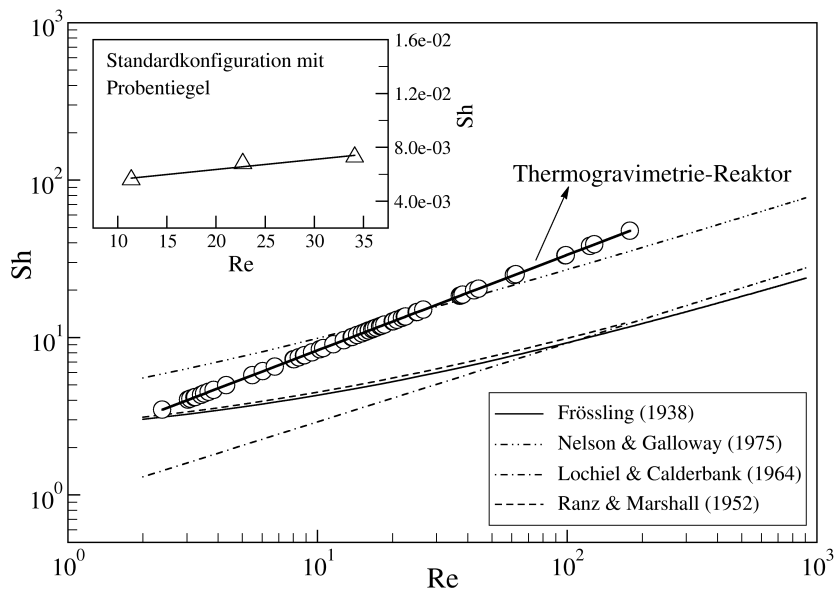


Abbildung (3.24) Charakterisierung des Stofftransportes im Thermogravimetrie-Reaktor mit Hilfe der Naphthalinsublimationstechnik (Vergleich mit der Standardkonfiguration der Thermowaage und empirischen Korrelationen aus der Literatur^{1;4;29})

ter vergleichbaren Bedingungen zur numerischen Strömungssimulation statt (Tabelle 3.2). Anstelle von Luft wurde im Experiment als Reaktivgas ein Gemisch aus Argon und 11 mol.% Helium verwendet. Dadurch lässt sich eine Verfälschung der Messergebnisse durch Lufteintrag in die Thermowaage verhindern, der in der Praxis selbst mit erheblichem Spülaufwand nicht vollständig auszuschließen ist.

Tabelle (3.2) Experimentelle Validierung der Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor ($d_i = 3 \text{ mm}$) mittels Massenspektrometrie, Verwendung von 2 mm Kunststoffkugeln als repräsentativer Katalysatorersatz

Parameter	Wert
Temperatur	25 °C (isotherm)
Reaktivgas (Argon)	$q_0 = 30, 50, 70 \text{ ml/min}$ (inklusive 11 % Helium)
Waagenschutzgas (Argon)	$q_0 = 20 \text{ ml/min}$
Kapillarposition Massenspektrometer	$z = 0.10, 0.12, 0.13, 0.135 \text{ m}$

Die experimentell bestimmte Reaktivgaskonzentration wird in Abbildung 3.25 mit der Vorhersage der numerischen Strömungssimulationen in Abhängigkeit vom Reaktivgasvolumenstrom verglichen. Der relative Molanteil bzgl. des Eingangsmolenbruches berücksichtigt eine vollständige Vermischung des Reaktivgases mit dem Waagenschutzgas.

Die Experimente weisen mit einem Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) unterhalb von 2% eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf. Der Einfluss der geringen Lang-

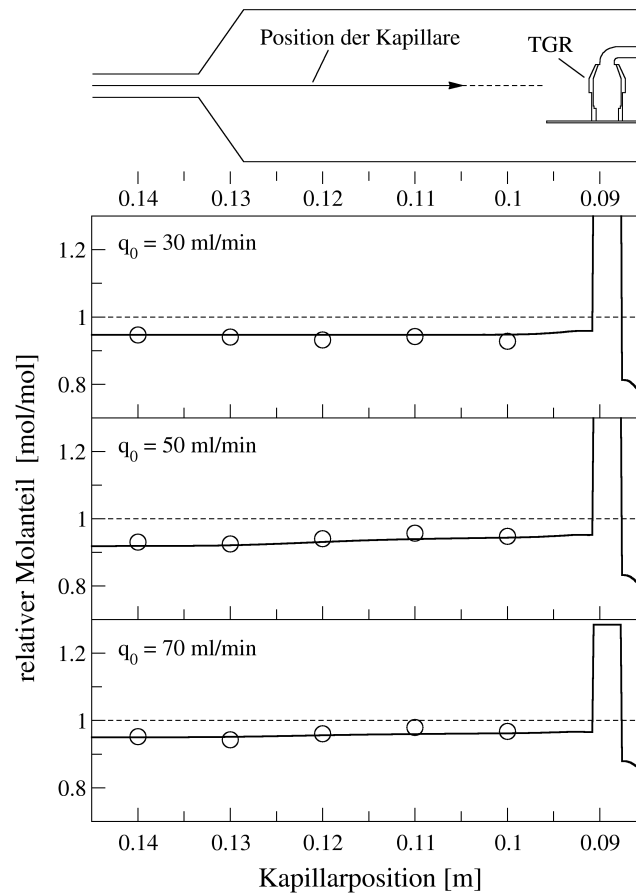


Abbildung (3.25) Experimentelle Verifizierung der Reaktivgaskonzentration in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktivgasvolumenstrom (– Simulation, ◦ Experiment)

zeitstabilität des Massenspektrometers konnte durch eine entsprechend häufige Kalibrierung über den Bypass der Thermowaage erfolgreich vermindert werden.

Aus Abbildung 3.25 wird ersichtlich, dass sich die stationären Strömungsverhältnisse in der Thermowaage mit Hilfe der Strömungssimulationen sehr gut abbilden lassen. Gegenüber der Standardkonfiguration (vgl. Abbildung 3.10, Seite 36) bildet sich beim Thermogravimetrie-Reaktor ein homogenes Konzentrationsprofil in der Thermowaage aus. Der relative Molanteil liegt im Zugangsbereich der Messkapillare nahe dem theoretischen Wert von eins und deutet auf eine gute Vermischung des Reaktivgases mit dem Waagenschutzgas hin. Die Positionierung der massenspektrometrischen Kapillare besitzt demzufolge keinen Einfluss auf die Qualität der Gasphasenanalyse, was sich in der guten Reproduzierbarkeit der Messergebnisse widerspiegelt.

3.3.5 Verweilzeitverhalten in der Thermowaage

Bisher basierte die Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors allein auf den Ergebnissen der stationären Strömungssimulationen. Angesichts der guten Übereinstimmung von

Simulation und Experiment stellt sich die Frage, inwieweit sich die Strömungssimulationen auch zur Vorhersage von instationären Strömungsverhältnissen eignen.

Ein praxisrelevantes Beispiel ist die Positionierung der Kapillare des Massenspektrometers im Ofenraum der Thermowaage. Bei Verwendung des Thermogravimetrie-Reaktors ließ sich anhand der stationären Strömungssimulationen schlussfolgern, dass das Konzentrationsprofil des Reaktivgases weitgehend unabhängig von der Position der Messkapillare ist. Völlig unberücksichtigt blieb bisher die Frage, inwiefern sich die Verweilzeit und das Vermischungsverhalten des Reaktivgases in Abhängigkeit von der Kapillarposition in der Thermowaage ändert. Dies ist beispielsweise für die Analyse sehr schneller Reaktionen von Bedeutung. Aus diesem Grunde soll im Folgenden überprüft werden, inwieweit die transienten Strömungssimulationen Aufschluss darüber geben können.

3.3.5.1 Untersuchung des Verweilzeitverhaltens

Transiente Strömungssimulationen in der Thermowaage

Die transienten Strömungssimulationen wurden exemplarisch für das Zuschalten eines Reaktivgasvolumenstromes von 50 ml/min Luft über eine Echtzeit von 120 s durchgeführt. Alle übrigen Details sind dem Abschnitt 3.2.1.4.2 (Seite 31) zu entnehmen.

Experimentelle Untersuchung des Verweilzeitverhaltens

Für die experimentelle Validierung des Verweilzeitverhaltens wurden die Messungen in der Thermowaage unter vergleichbaren Bedingungen zur numerischen Strömungssimulation durchgeführt (Tabelle 3.3). Da hierbei Luft als Reaktivgas eingesetzt wurde, musste die Thermowaage vor jeder Sprungmarkierung für mindestens zwei Stunden mit Argon inertisiert werden.

Tabelle (3.3) Experimentelle Validierung des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor ($d_i = 3$ mm) oder Standardprobentiegel ($150 \mu\text{l}$), Verwendung von 2 mm Kunststoffkugeln als repräsentativer Katalysatorersatz

Parameter	Wert
Temperatur	25 °C (isotherm)
Reaktivgas (Luft)	$q_0 = 50$ ml/min
Waagenschutzgas (Argon)	$q_0 = 20$ ml/min
Kapillarposition Massenspektrometer	$z = 0.135$ m

Die Kapillare des Massenspektrometers wurde im Mündungsbereich des Ofenraumes der Thermowaage positioniert ($z = 13.5$ cm). Diese Position wurde im Hinblick auf die Untersuchungen in der Standardkonfiguration ausgewählt, um auch für das Grundsystem der Thermowaage reproduzierbare Analysenergebnisse erhalten zu können.

Ermittlung der Verweilzeitverteilung

Die Verweilzeitsumme $F(t)$ ergibt sich als Antwortfunktion der Sprungmarkierung aus der zeitlichen Änderung der Reaktivgaskonzentration, die unter Verwendung des asymptotischen Endwertes bestimmt wurde.

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad \text{mit} \quad c_0 = c(t \rightarrow \infty) \quad (3.12)$$

Aus der zeitlichen Ableitung der Verweilzeitsumme folgt die Verweilzeitverteilungsdichte $E(t)$, die numerisch mit Hilfe zentraler Differenzen approximiert wurde.

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{\Delta F(t)}{\Delta t} \quad (3.13)$$

Das Übertragungsverhalten des Massenspektrometers ist gegenüber dem der Thermo- waage zu vernachlässigen³¹. Die Vergleichbarkeit zwischen Simulation und Experiment wird durch eine Normierung der Verweilzeitverteilungsdichte auf die dimensionslose Verweilzeit $\theta = t/\bar{\tau}$ gewährleistet, welche nach einschlägiger Literatur^{11;15} unter Approximation der Integrale mit Hilfe der Trapezregel ermittelt wurde. Für die verwendete Kapillarposition ergibt sich die mittlere Verweilzeit im Experiment zu $\bar{\tau} = 37.01$ s und in der Strömungssimulation zu $\bar{\tau} = 21.74$ s. Zusätzlich wurde die experimentell bestimmte Verweilzeitsumme um die hydrodynamische Verweilzeit der Zuleitungen ($t_d = 8.61$ s) korrigiert, in denen die axiale Dispersion aufgrund des geringen Leitungsquerschnittes vernachlässigt wurde. Allerdings lassen sich seitens der Messtechnik Unsicherheiten von maximal ± 1.5 s nicht vermeiden, die vor allem aus Schaltverzögerungen der Bauelemente und/oder Synchronisationsverzügen der Software resultieren.

3.3.5.2 Vergleich zwischen Strömungssimulation und Experiment

In Abbildung 3.26 wird am Beispiel des Thermogravimetrie-Reaktors die experimentell bestimmte Verweilzeitverteilung mit der Vorhersage der transienten Strömungssimulationen verglichen. Entgegen der Erwartung ergeben sich zwischen beiden Kurvenverläufen erhebliche Unterschiede. Besonders im Experiment ist eine wesentlich größere Rückvermischung des Reaktivgases in der Thermowaage zu verzeichnen, als sie durch die transienten Strömungssimulationen vorhergesagt wird.

Ursachen für die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment

Die Experimente weisen mit einem Variationskoeffizienten von $< 1\%$ eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf, so dass sie gegenüber den transienten Strömungssimulationen als vertrauenswürdiger einzustufen sind. Die festgestellten Unterschiede zwischen Simulation und Experiment müssen demzufolge auf die transienten Strömungssimulationen zurückzuführen sein.

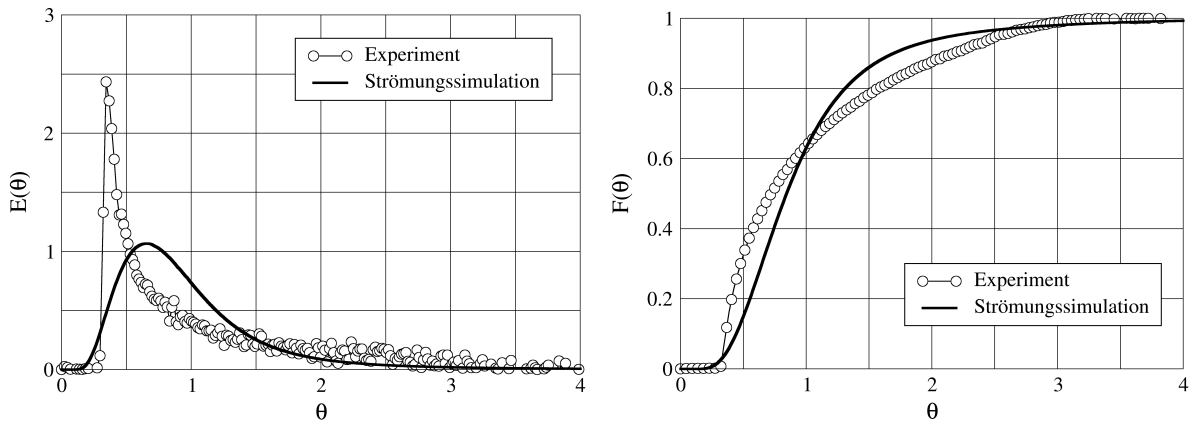


Abbildung (3.26) Verweilzeitverteilung in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor: Vergleich zwischen numerischer Strömungssimulation und Experiment

Die wichtigste Ursache liegt im Unterschied der Geometrie zwischen Simulation und Experiment begründet. Im geometrischen Modell der Thermowaage ist die Kapillare des Massenspektrometers nicht berücksichtigt, die durch das Ofenausgangsrohr in den Ofenraum eingeführt wird. Zwar dürfte der Einfluss des Kapillarquerschnittes ($D = 500 \mu\text{m}$) auf die Strömungsverhältnisse zu vernachlässigen sein, deren Isolierung trägt allerdings zu einer erheblichen Reduzierung des effektiven Anströmquerschnittes im Ofenausgangsrohr bei (Durchmesser Verhältnis $\frac{d_{\text{Ofenrohr}}}{D_{\text{Isolierung}}} = 1.5$). Im Experiment ist demnach ein zusätzlicher und nicht zu vernachlässigender Druckverlust vorhanden, der zu einer erhöhten Anstauung und Rückvermischung des Reaktivgases im Ofenraum führen dürfte.

Um diese Theorie zu untermauern, wird in Abbildung 3.27 das experimentell bestimmte Verweilzeitverhalten der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor und ihrer Standardkonfiguration verglichen.

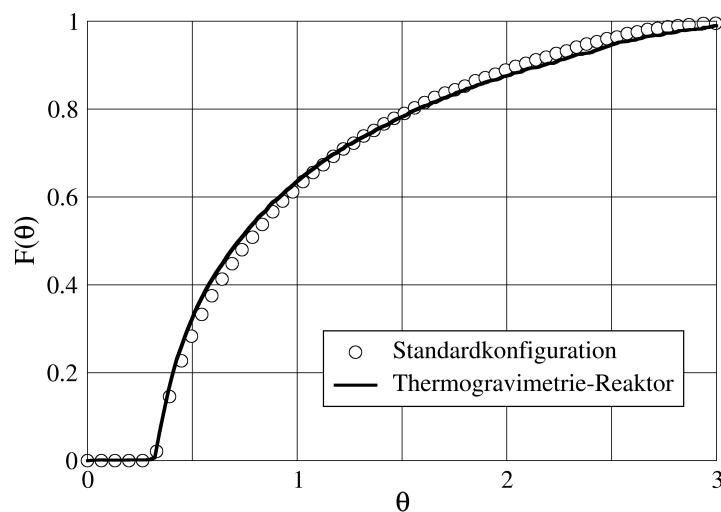


Abbildung (3.27) Vergleich des experimentell bestimmten Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor und der Standardkonfiguration

Im Experiment ergibt sich ein nahezu identisches Verweilzeitverhalten zwischen der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor und ihrer Standardkonfiguration. Dies ist insofern nicht überraschend, als dass das ermittelte Verweilzeitverhalten dem des Reaktivgases im Ofenraum der Thermowaage entspricht. Unter Berücksichtigung der Querschnittsreduzierung durch die Kapillarisolierung, besitzt die Konfiguration der Thermowaage darauf nur einen untergeordneten Einfluss.

Als weitere Ursachen sind seitens der Strömungssimulationen die Gitterauflösung und die verwendete Zeitschrittweite zur Lösung des transienten Berechnungsproblems zu nennen. Da die Gitterauflösung für die stationären Strömungssimulationen optimiert wurde, sind für die transienten Berechnungen ggf. nicht alle Bereiche des Ofenraumes hinreichend genau aufgelöst (z. B. Ofenraum im Mündungsbereich, Totzonen). Diesbezüglich müsste das Rechengitter einer weiteren Optimierung unterzogen werden, was, angesichts der sich rasant weiterentwickelnden Computertechnologie, kein Problem darstellen dürfte. Gleiches gilt für die verwendete Zeitschrittweite zur Lösung des transienten Berechnungsproblems. Sie ist beispielsweise in der Anfangsphase nach der Reaktivgaszugabe noch weiter zu verfeinern. Im Hinblick auf die damit verbundenen Anforderungen an die Rechnerkapazitäten wäre ein adaptives Zeitmanagement empfehlenswerter, welches innerhalb dieser Arbeit aber leider noch nicht zur Verfügung stand.

Einfluss der Kapillarposition des Massenspektrometers

Da die transienten Strömungssimulationen noch optimierungsbedürftig sind, wurden die Experimente aufgrund ihrer Praxisrelevanz für den Thermogravimetrie-Reaktor in Abhängigkeit von der Kapillarposition des Massenspektrometers wiederholt. Anstelle von Luft wurde diesmal als Reaktivgas ein Gemisch aus Argon und 6 % Helium verwendet, um die langwierigen Spülprozeduren zur Inertisierung der Thermowaage zu vermeiden.

In der Praxis sind weiter entfernte Kapillarpositionen vom Probengefäß, als die bisher verwendete im Mündungsbereich, nicht zu empfehlen. In diesem Fall führt eine Rückdiffusion von Luft aus dem Abgas, was konstruktionsbedingt nicht zu vermeiden ist, zu einer erheblichen Verfälschung der Messergebnisse bzw. im ungünstigsten Falle zu einer Verdünnung des zu analysierenden Gasgemisches. Daher wurden nur Positionen innerhalb des Ofenraumes untersucht ($z = 10.0, 11.0, 12.2, 13.0, 13.5$ cm). Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.28 am Beispiel zweier Kapillarpositionen dargestellt, wiederum im Vergleich zur Vorhersage der transienten Strömungssimulationen.

Für eine Kapillarposition in unmittelbarer Nähe des Thermogravimetrie-Reaktors ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment als für den Mündungsbereich. Die Strömungssimulationen sind demnach prinzipiell zur Vorhersage des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage geeignet. Mit zunehmender Entfernung der Kapillarposition vom Probengefäß sinkt jedoch die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Diese Tatsache stützt die Vermutung, dass die Gitterauflösung,

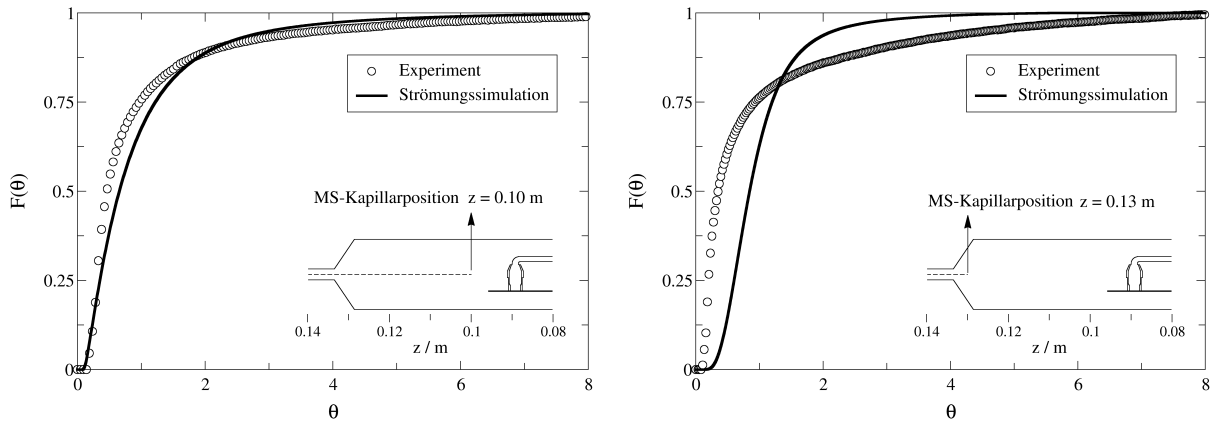


Abbildung (3.28) Einfluss der Kapillarposition des Massenspektrometers auf das Verweilzeitverhalten in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor: Vergleich zwischen Simulation und Experiment

insbesondere im hinteren Bereich des Ofenraumes, für die transienten Strömungssimulationen nicht hinreichend genau ist. Neben der nicht berücksichtigten Kapillare des Massenspektrometers im geometrischen Modell der Thermowaage können die Simulationen dadurch die erhöhte Rückvermischung im Ofenraum nicht ausreichend erfassen.

3.3.5.3 Modellierung des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage

Bei Verwendung des Massenspektrometers führt die Kapillarkopplung zu einem erhöhten Druckverlust im Ofenausgangsrohr, der zu einer erheblichen Rückvermischung des Reaktivgases vor allem im hinteren Bereich des Ofenraumes führt. Einparametrische Modelle zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens eines realen Strömungsrohres, wie z. B. das Mischzellenmodell oder das Dispersionsmodell, sind aufgrund der asymmetrischen Verweilzeitverteilungsdichte auf die Thermowaage nicht anwendbar.

Angesichts der hohen Rückvermischung in der Thermowaage stellt sich die Frage, ob das Vermischungsverhalten dem eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors entspricht. In diesem Fall wäre die Verweilzeitsumme durch den folgenden Zusammenhang beschreibbar,

$$F(t) = 1 - \exp \{-t/\tau\} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{V}{q_0} \quad (3.14)$$

wobei eine Volumenstromänderung z. B. durch die Vermischung mit dem Waagenschutzgas vernachlässigt wird. Die Abschätzung des Volumens basiert auf den numerischen Strömungssimulationen für den vom Reaktivgas durchströmten Ofenraumbereich. Der Einfluss der Zuleitungen auf die Verweilzeitverteilung wurde vernachlässigt.

In Abbildung 3.29 werden die experimentell bestimmten Verweilzeitverteilungssummen für die verwendeten Reaktivgasarten mit derjenigen eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors entsprechenden Volumens verglichen. Die Kapillare des Massenspektrometers befindet sich für diesen Vergleich im Mündungsbereich des Ofenraumes.

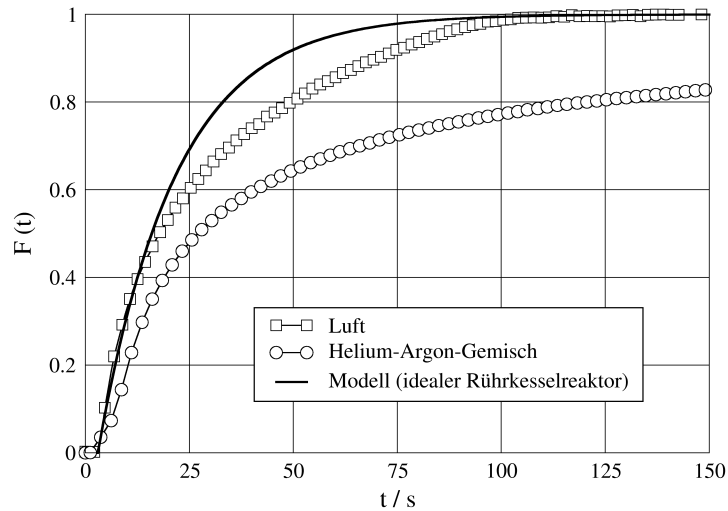


Abbildung (3.29) Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage mit Thermogravimetrie-Reaktor unter Verwendung des Modells eines idealen Rührkesselreaktors für unterschiedliche Reaktivgasarten (Kapillarposition $z = 13.5$ cm)

Kann das Vermischungsverhalten von Luft in seiner Tendenz relativ gut durch das Modell eines idealen Rührkesselreaktors wiedergegeben werden, so erhöht sich die Rückvermischung in der Thermowaage bei Verwendung von Helium erheblich. Das Verweilzeitverhalten ist demzufolge nicht nur von der aktuellen Position der Messkapillare abhängig, sondern wird auch maßgeblich durch die Diffusionseigenschaften der verwendeten Gasart bestimmt. Die Modellierung des Verweilzeitverhaltens erweist sich damit als wesentlich komplexer als ursprünglich angenommen. Ein möglicher Ansatz zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens wird in Abbildung 3.30 skizziert und beruht auf der Anwendung eines Mehrstrangmodells. Die Rückvermischung bzw. der offenbar umlaufende Strömungsanteil im hinteren Bereich des Ofenraumes könnte z. B. durch eine Rührkesselkaskade mit Rückströmung und zusätzlichem Seitenraumvolumen (Totzonen) modelliert werden. Weiterhin wird mit zunehmender Entfernung der Messkapillare vom Probengefäß eine Totzeit beobachtet, die z. B. durch einen idealen Rohrreaktor entsprechenden Volumens berücksichtigt werden könnte.

Für Kapillarpositionen in unmittelbarer Nähe des Probengefäßes kann es zum Auftreten einer Kurzschlussströmung kommen, die mit zunehmender Entfernung vom Probengefäß verschwindet. Dieser Kurzschluss ist vermutlich auf den geringen Strömungsanteil zurückzuführen, der den Reaktor durch die obere Haubenöffnung verlässt. Der Strömungsanteil könnte z. B. durch einen realen Rohrreaktor mit Hilfe des Dispersionsmodells beschrieben werden. Zu beachten ist, dass der Kurzschluss lediglich bei Verwendung von Helium zu beobachten war. Bei Verwendung von Luft konnte er nicht nachgewiesen werden, d. h. die besseren Diffusionseigenschaften des Heliums gegenüber Luft begünstigen offenbar eine Bypassströmung durch die obere Haubenöffnung des Thermogravimetrie-Reaktors.

Die Verschaltung der einzelnen Seitenstränge müsste im Rahmen einer Optimierung an den experimentellen Verlauf angepasst werden. Dabei ist zu beachten, dass die Anpassung

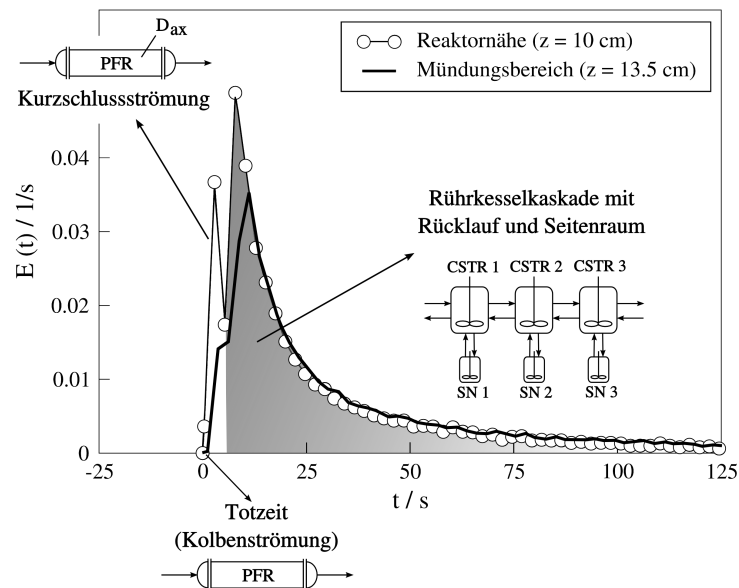


Abbildung (3.30) Modellvorschlag zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens in der Thermowaage auf Basis eines Mehrstrangmodells

in Abhängigkeit von der Kapillarposition und der verwendeten Gasart erfolgen müsste. Dies soll allerdings nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein, da die Verweilzeituntersuchungen lediglich exemplarisch zur Validierung der transienten Strömungssimulationen durchgeführt wurden.

3.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der vorgestellten Entwicklungsstrategie, die eine Kombination aus numerischer Strömungssimulation und experimenteller Validierung darstellt, ist es gelungen, einen Thermogravimetrie-Reaktor zu entwickeln, bei dem sich aufgrund seiner Zwangsdurchströmung die Strömungsverhältnisse an der Probe eindeutig einstellen lassen. Sowohl die Zwangsdurchströmung als auch das Konzentrationsprofil des Reaktivgases in der Thermowaage konnten erfolgreich experimentell validiert werden und bestätigen damit die hohe Qualität der numerischen Strömungssimulationen.

Der Thermogravimetrie-Reaktor verhindert als einfacher Ersatz für den Standardprobentiegel das Auftreten einer Stofftransportlimitierung in konventionellen Thermowaagen, die bisher zu einer Verfälschung der Messergebnisse führte. Dadurch werden nicht nur kinetische Untersuchungen bei definierten Strömungsverhältnissen ermöglicht, sondern auch die Flexibilität der weit verbreiteten Grundsysteme für reaktionstechnische Untersuchungen maßgeblich erhöht.

Zum Abschluss der Entwicklungsarbeit soll die Leistungsfähigkeit des Thermogravimetrie-Reaktors nun anhand eines praktischen Beispiels demonstriert werden.

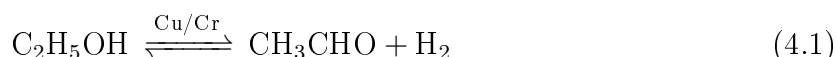
Praktische Erprobung des Thermogravimetrie-Reaktors

Nach erfolgreicher Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors soll dessen Leistungsfähigkeit zum Abschluss dieser Arbeit anhand eines konkreten Beispiels demonstriert werden. Hierzu wird eine heterogen katalysierte Modellreaktion untersucht, die durch eine Verkokung des Katalysators (Desaktivierung) begleitet ist. Die Verkokung ist im Thermogravimetrie-Reaktor unmittelbar anhand des Massensignals der Thermowaage verfolgbar, während parallel dazu die Zusammensetzung der Gasphase mittels entsprechender Analytik erfasst wird. Auf diese Weise können Reaktion und Desaktivierung simultan und unter Reaktionsbedingungen untersucht werden und, Dank des Thermogravimetrie-Reaktors, erstmalig bei definierten Strömungsverhältnissen in einer konventionellen Thermowaage. Durch einen Vergleich der Resultate mit denen der Standardkonfiguration sollen die Vorteile des Thermogravimetrie-Reaktors bzw. die Nachteile konventioneller Thermowaagen aufgezeigt werden.

4.1 Reaktionssystem und Katalysator

Haupt- und Nebenreaktionen

Als Modellreaktion wurde die katalytische Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd an einem Kupferchromoxidkatalysator untersucht, die in ihrer industriellen Anwendung im Temperaturbereich zwischen 260 – 290 °C gefahren wird.



Der Umsatz der endothermen Gleichgewichtsreaktion ($\Delta H_{298\text{K}}^0 = 68 \text{ kJ/mol}$) ist im industriell relevanten Temperaturbereich auf 30 – 50 % limitiert^{4;18;26}. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem Ansatz 1. Ordnung bezüglich des Ethanols¹⁸. Kupfer ist aufgrund seiner hohen Selektivität zum Acetaldehyd ($S_{12} > 95 \%$) der am weitesten verbreitete Katalysa-

tor für diese Reaktion^{11;15;18;26}. Da Nebenreaktionen unter den Reaktions- bzw. Betriebsbedingungen der Ethanoldehydrierung nur in geringem Umfang auftreten, weist auch der Wasserstoff eine hohe Reinheit auf. Als Nebenprodukte werden hauptsächlich Diethylether, Ethylen und höhere Alkohole (z.B. 1-Butanol) beobachtet^{4;7;14;15;18;26}.

Katalysator

Als Katalysator wurde ein Kupferchromoxidkatalysator (Typ T-4466, 42 % Kupfer, 31 % Chromoxid) der Firma Süd-Chemie verwendet. Die 3 x 3 mm Pellets wurden im Lieferzustand verwendet. Dem Sicherheitsdatenblatt des Herstellers zufolge, besitzt der Katalysator eine spezifische Oberfläche von $S_v = 25 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$. Mit der am Lehrstuhl vorhandenen BET-Anlage wurde für die vorhandene Katalysatorcharge eine spezifische Oberfläche von $S_v = 14.79 \pm 1.13 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

4.2 Versuchsaufbau des Thermogravimetrie-Reaktors

Das Grundfließbild des Versuchsaufbaues zur Untersuchung der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor ist in Abbildung 4.1 dargestellt, ein detaillierteres Verfahrensfleißbild ist in Abbildung 4.2 enthalten.

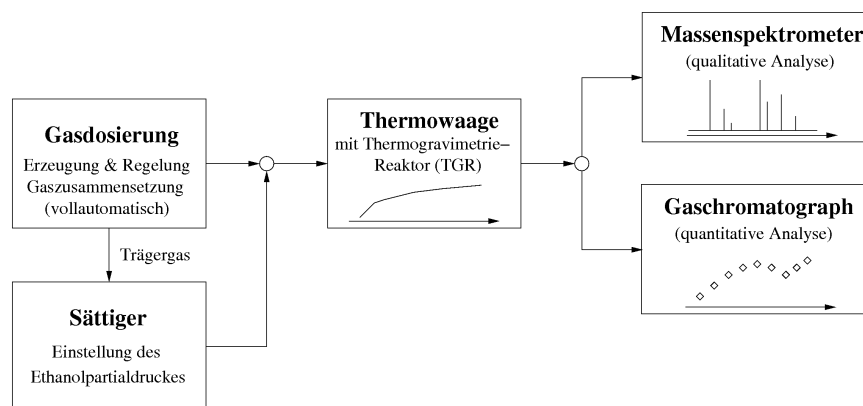


Abbildung (4.1) Untersuchung der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor (Grundfließbild)

Der Versuchsaufbau basiert auf der in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Anordnung und wurde um einige Komponenten erweitert. Einer der wichtigsten Bestandteile ist nach wie vor die Gasdosierung der Thermowaage, die vollautomatisch alle benötigten Reingase und Gasgemische bereitstellt. Für die Untersuchung der Ethanoldehydrierung wurde sie um ein Verdampfer-Sättiger-System erweitert, um den gewünschten Ethanolpartialdruck im Trägergas einzustellen.

Das Herzstück der Versuchsanlage bleibt der Thermogravimetrie-Reaktor innerhalb der Thermowaage, die auch in diesem Fall alternativ in ihrer Standardkonfiguration betreibbar ist. Dabei ist die Zusammensetzung der Gasphase im Ofenraum der Thermowaage

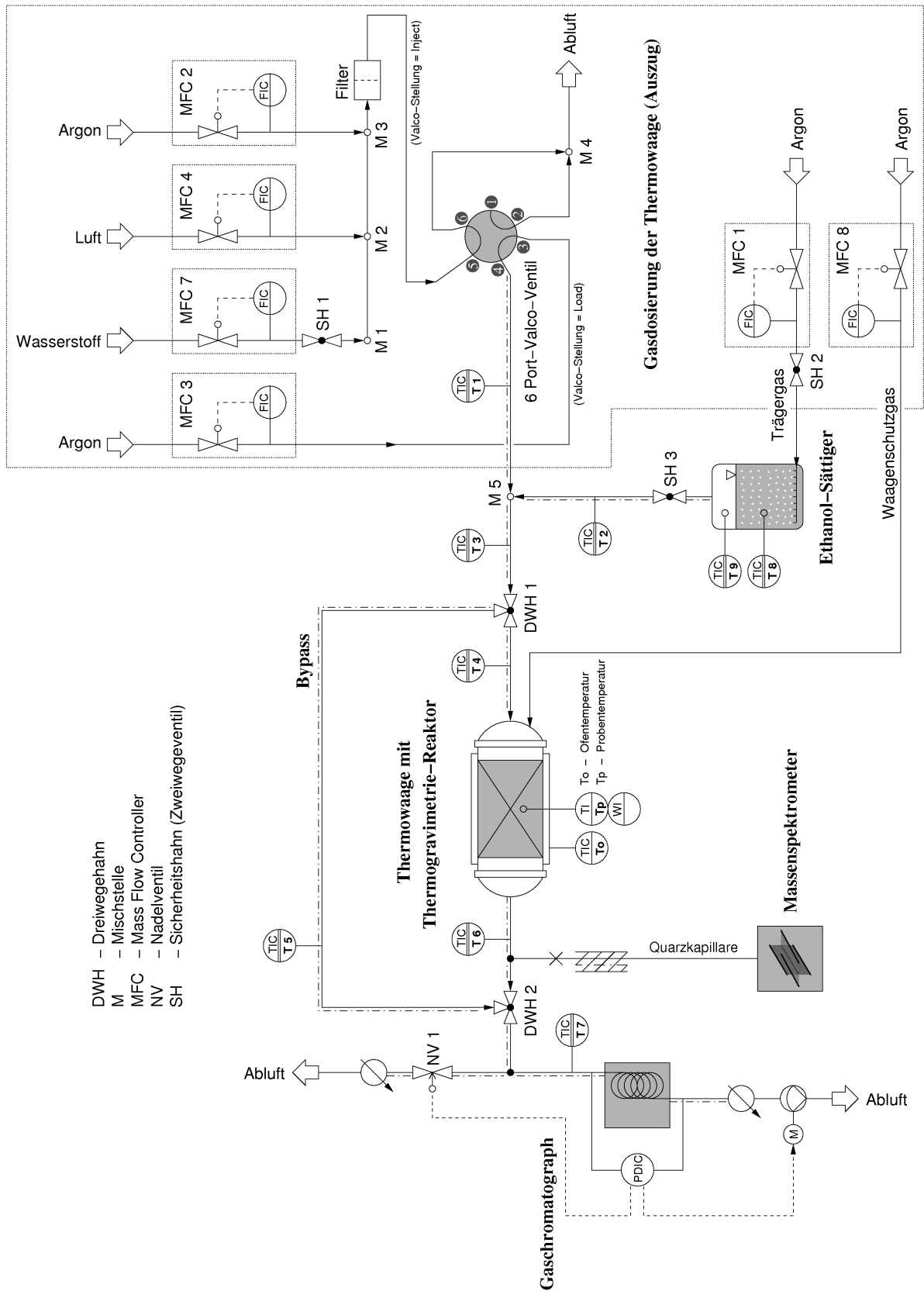


Abbildung (4.2) Versuchsaufbau - Dehydrierung von Ethanol im Thermogravimetrie-Reaktor

mittels Massenspektrometrie qualitativ erfassbar. Zur quantitativen Analyse wurde die Gasphasenanalytik um einen Gaschromatographen erweitert. Zum Zwecke der Kalibrierung oder zur Stabilisierung des Sättigerbetriebes ist die Thermowaage jederzeit durch einen Bypass überbrückbar.

4.2.1 Gasversorgung

4.2.1.1 Reingase und Gasgemische

Als Reingase (Reinheit 5.0, Air Liquide) wurden Argon, Helium, Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Die Dosierung von Argon und Wasserstoff übernahm vollautomatisch die Gasdosierung der Thermowaage (vgl. Abschnitt 3.3.1.1). Der Gaschromatograph benötigte neben Stickstoff und Helium zusätzlich noch Luft (Druckluft), wobei diese Gase unmittelbar den lokalen Entnahmestellen im Labor entnommen wurden.

4.2.1.2 Ethanoldosierung

Ethanol liegt bei Umgebungsbedingungen flüssig vor. Um es als Reaktivgas für die Thermowaage verwenden zu können, musste es daher zunächst verdampft werden. Dazu wurde ein zweistufiges Verdampfer-Sättiger-System mit der Gasdosierung der Thermowaage gekoppelt (Abbildung 4.3).

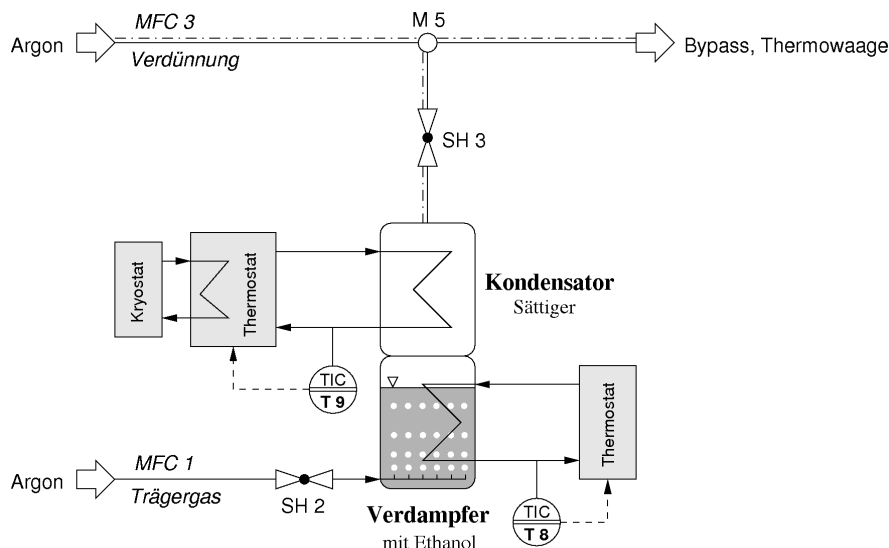


Abbildung (4.3) Dosierung von Ethanol mit Hilfe eines zweistufigen Verdampfer-Sättiger-Systems und anschließender Inertgasverdünnung (Kopplung mit der Gasdosierung der Thermowaage, Auszug)

Aufbau des Verdampfer-Sättiger-Systems

Ein Trärgas (Argon), vollautomatisch bereitgestellt durch die Gasdosierung der Thermowaage, wird blasenförmig im Verdampfer dispergiert. Das darin befindliche Ethanol

(*Ethanol zur Synthese*, Merck) wird unterhalb der Siedetemperatur verdampft und der gewünschte Partialdruck im darüberliegenden Kondensator eingestellt. Dabei lag die Temperatur im Verdampfer etwa 15 K oberhalb der des Kondensators. Die Temperatur im Verdampfer und im Kondensator wurde durch jeweils einen Thermostaten (Haake DC 10, wassergefüllt) geregelt, in Abhängigkeit von der jeweiligen Rücklauftemperatur. Da die Temperaturregelung der Thermostaten vergleichsweise träge war, wurde der Thermostat des Kondensators zusätzlich durch einen Kryostaten gekühlt. Die Temperatur des Kryostaten lag etwa 3 K unterhalb der Temperatur des zu kühlenden Thermostaten.

Um eine Kondensation des Ethanols in den Leitungen zu verhindern, wurden alle relevanten Leitungsbereiche auf eine Temperatur oberhalb von 50 °C beheizt. Dies betrifft u. a. die Zu- und Ableitungen der Thermowaage, wobei die Aktivität der verwendeten Heizbänder (Isopad) das Wägesignal nicht beeinflussten.

Einstellung des Ethanolpartialdruckes, Inertgasverdünnung

Der Ethanolpartialdruck im Trägergas korreliert mit dem Sättigungsdampfdruck des Ethanols und lässt sich über eine Variation der Kondensatortemperatur einstellen. Da der Verdampfer weit unterhalb der Siedetemperatur des Ethanols (etwa 78 °C) arbeitet, kann von einer pulsationsfreien Verdampfung ausgegangen werden. Ferner kann die Bildung von größeren Ethanolmolekülen wie z. B. Dimere in der Gasphase vernachlässigt und ideales Verhalten für das dampfförmige Ethanol angenommen werden.

Ein stabiler Arbeitsbereich konnte bei der verwendeten Sättigerkonfiguration für Trägergasvolumenströme unterhalb von 10 ml/min festgestellt werden. Hierbei lässt sich der Volumenstrom des verdampfenden Ethanols q_{EtOH} indirekt über das Volumstromverhältnis zum Trägergasvolumenstrom q_{Ar} ermitteln,

$$\frac{q_{EtOH}}{q_{Ar}} = \frac{p_s^{EtOH}}{p_{Ar}} \quad (4.2)$$

wobei p_s^{EtOH} dem Sättigungsdampfdruck des Ethanols und p_{Ar} dem Partialdruck der Trägergaskomponente entspricht. Allerdings wurden für die Anwendung in der Thermowaage höhere Volumenströme benötigt, so dass der über den Sättiger gefahrene Trägergasstrom anschließend mit einem zusätzlichen Inertgasstrom verdünnt wurde. Die zur Einstellung des gewünschten Ethanolpartialdruckes benötigten Trägergas- und Inertgasvolumenströme ließen sich durch eine Bilanz um die Mischstelle ermitteln.

4.2.2 Thermogravimetrie-Reaktor

Der Thermogravimetrie-Reaktor ($d_i = 5$ mm) war aus Aluminium gefertigt, die dazugehörige Reaktivgaskapillare aus Edelstahl. Dem Reaktor wurden zur Probenfixierung 0.5 mm Drähte (Thermoelementdraht Super-OmegacladTM XI der Firma Omega) durch entsprechende Bohrungen eingezogen und mit einem Keramikkleber (Cerabond 850 M

der Firma Kager GmbH Industrieprodukte) fixiert. Der Thermoelementdraht bietet den Vorteil, dass er besonders reaktions- und temperaturbeständig ist und dadurch im Zusammenhang mit katalytischen Reaktionen das Auftreten von Blindreaktionen vermieden wird. Der Draht wurde derartig eingezogen, dass er als Siebboden einen möglichst geringen Druckverlust verursacht und gleichzeitig eine Zentrierung des Katalysatorpellets im Reaktor gewährleistet.

4.2.3 Gasphasenanalytik

4.2.3.1 Massenspektrometer

Zur qualitativen Analyse der Gaszusammensetzung in der Thermowaage wurde das Massenspektrometer *Balzers Omnistar* eingesetzt, wobei sich die Kapillare direkt im Mündungsbereich des Ofenraumes befand ($z = 13.5$ cm). Auf eine quantitative Analyse mittels Massenspektrometrie wurde in Anbetracht des erheblichen Kalibrieraufwandes verzichtet, der sich mit der Versuchsdurchführung nicht vereinbaren ließ. Ferner beeinflussen die mit einer Temperaturänderung einhergehenden Auftriebseffekte in der Thermowaage das massenspektrometrische Signal derartig, dass eine Quantifizierung der Gasphase unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Einfluss von Strömungs- und Auftriebseffekten auf die Quantifizierung

Im Zusammenhang mit einer Volumenstromänderung oder einer größeren Temperaturänderung in der Thermowaage wurde ein erheblicher Drift des massenspektrometrischen Signals beobachtet, der die Qualität einer quantitativen Analyse reduzierte. Da diese Art des Signaldrifts bei Verwendung des Massenspektrometers in anderen Laborreaktoren nicht zu beobachten war, musste er auf ein Phänomen in der Thermowaage zurückführbar sein.

Eingehende massenspektrometrische Untersuchungen in der Thermowaage haben gezeigt, dass vor allem durch eine Temperaturänderung ein Signaldrift verursacht wird, der für verschiedene Gasphasenspezies unterschiedlich stark ausgeprägt ist. In Abbildung 4.4 ist dies am Beispiel eines Helium-Argon-Gemisches dargestellt, wobei die Signale jeweils als relative Intensität auf den Anfangswert zu Versuchsbeginn normiert wurden. Das massenspektrometrische Signal des Heliums verhält sich völlig gegenläufig zum Argonsignal. Der gleiche Trend wurde bei Verwendung anderer Gase (u. a. N_2 , O_2 , CO_2) beobachtet, die zumeist ein ähnliches Verhalten wie Argon aufwiesen. Bei Verwendung von Helium als interner Standard würde demnach eine scheinbare Konzentrationsänderung gemessen, die auf einen gegenläufigen Drift der massenspektrometrischen Signale zurückzuführen ist.

Verantwortlich für das beobachtete Phänomen dürften die guten Diffusionseigenschaften des Heliums sein. Ein ähnlicher Effekt wurde während der experimentellen Validierung des Verweilzeitverhaltens beobachtet, wonach sich für Helium eine deutlich größere Rückvermischung in der Thermowaage als bei anderen Gasen ergab. Empfehlenswert wäre dem-

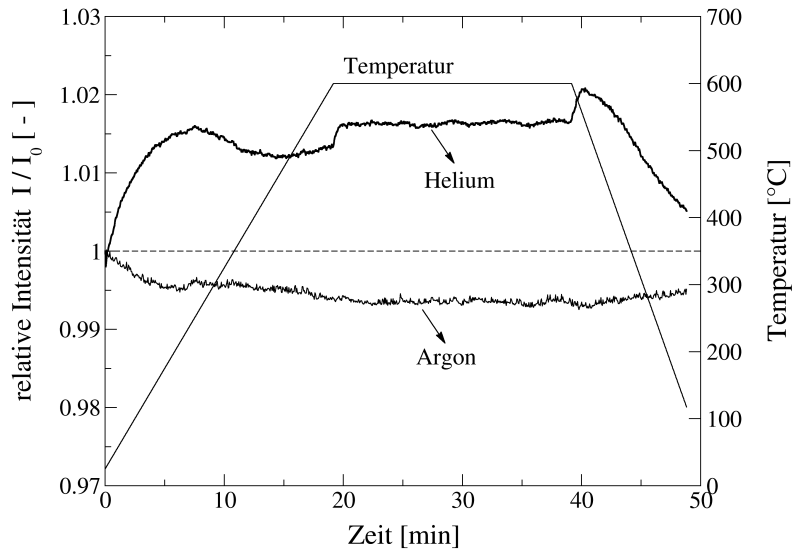


Abbildung (4.4) Einfluss von Auftriebseffekten im Ofenraum der Thermowaage auf das massenspektrometrische Signal am Beispiel der relativen Intensität $I(t)/I(t=0)$ von Helium und Argon

nach die Verwendung eines internen Standards, der vergleichbare Diffusionseigenschaften wie die zu analysierenden Substanzen aufweist. Die hierfür verfügbaren Substanzen (z. B. Argon, Neon) wiesen allerdings eine Linienüberlagerung der Fragmentierung mit dem vorhandenen Stoffsystem auf, so dass sie als interner Standard nicht in Frage kamen.

Erschwerend kommt hinzu, dass auch durch eine Änderung des Volumenstromes in der Thermowaage, z. B. hervorgerufen durch unterschiedliche Reaktivgasvolumenströme, das massenspektrometrische Signal beeinflusst wird. Für eine quantitative Gasphasenanalyse in der Thermowaage müsste das Massenspektrometer über ein druckgeregeltes Einlasssystem verfügen, um eine zuverlässige Quantifizierung der Gasphase auch bei instationären Strömungsverhältnissen gewährleisten zu können.

4.2.3.2 Gaschromatograph

Angesichts der Erfahrungen mit dem Massenspektrometer *Balzars Omnistar* wurde dem Versuchsaufbau ein Gaschromatograph hinzugefügt, um die Zusammensetzung der Gasphase mit hoher Genauigkeit (relative Fehler $< 1\%$) zu quantifizieren, wenngleich die Analyse diskontinuierlich und am Ausgang der Thermowaage erfolgte. Das Messprinzip beruht auf der Trennung eines Stoffgemisches in einer Trennsäule aufgrund der unterschiedlichen Verteilung der Gemischkomponenten zwischen Trägergas (mobile Phase) und Säulenmaterial (stationäre Phase). Voraussetzung ist, dass sich alle Gemischkomponenten zersetzungsfrei verdampfen lassen²¹.

Kapillarsäule und Methode

Der Gaschromatograph (HP 6890, Hewlett-Packard) war mit einer $500\ \mu\text{l}$ Gasprobenschleife ausgestattet. Zur Trennung des Ethanol-Acetaldehyd-Gemisches wurde eine Ka-

pillarsäule vom Typ «HP-INNOWax Polyethylen Glycol» verwendet, als Detektor ein Flammenionisationsdetektor (FID). Die Methode zur Trennung des Stoffgemisches ist der Tabelle A.2 im Anhang (Seite 105) zu entnehmen. Für eine reproduzierbare Analyse wurde der Druckverlust über der Gasprobenschleife konstant gehalten, wobei der Volumenstrom mit Hilfe einer pulsationsarmen Membrandosierpumpe (Grundfos DME2-18A) aufrecht erhalten wurde.

Kalibrierung mittels Flüssigkeitsinjektion

Die Responsefaktoren (Kalibrierfaktoren) für Ethanol und Acetaldehyd (Wasserstoff ist mit dem FID nicht detektierbar) wurden mit Hilfe einer Kalibrierung bestimmt. Dabei wird der Responsefaktor f_i als Proportionalitätsfaktor zwischen der Peakfläche A_i und dem Molanteil x_i der jeweiligen Spezies eingeführt.

$$A_i = f_i \cdot x_i \quad (4.3)$$

Für die Kalibrierung werden normalerweise Gasmischungen bekannter Zusammensetzung verwendet. Von einem ordnungsgemäßen Betrieb des Sättigers kann aber nicht a priori ausgegangen werden. Auch stellt die Herstellung spezifischer Acetaldehydkonzentrationen zusätzliche Anforderungen an die Gasdosierung, da es bereits bei Raumtemperatur verdampft (Siedetemperatur 20.4°C). Aus diesem Grunde wurde die Kalibrierung mit Hilfe von Flüssigkeiten durchgeführt, wobei das injizierte Flüssigkeitsvolumen der jeweiligen Konzentration der Spezies in der Gasprobenschleife entspricht. Die dafür benötigte Flüssigkeitsmenge V_L lässt sich bei Kenntnis des Gasprobenschleifenvolumens V_G für den gegebenen Partialdruck der Komponente in der Gasphase unter Verwendung des idealen Gasgesetzes ermitteln.

$$V_L = \frac{m_i}{\rho_i} = \frac{n_i M_i}{\rho_i} \quad \text{mit} \quad n_i = c_i V_G = \frac{p_i V_G}{RT} \quad (4.4)$$

Zu beachten ist, dass bei der Flüssigkeitsaufgabe der gleiche Säulensplit wie bei der Gasprobeninjektion verwendet wird. Da die Gasprobenschleife speziell für die Anwendung in der Analytik gefertigt wurde, ist ein Fertigungsfehler bzgl. des Probenschleifenvolumens gegenüber dem durch die Flüssigkeitsaufgabe verursachten Fehler zu vernachlässigen. Dabei wurde die Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsaufgabe durch Verwendung eines vollautomatischen Probensamplers mit Injektor erhöht.

Theoretisch könnte die Kalibrierung durch Verwendung von unterschiedlichen Ethanol-Acetaldehyd-Gemischen erfolgen. Für die Ethanoldehydrierung wurden aber vergleichsweise geringe Konzentrationen ($x_i < 10 \text{ mol.}\%$) benötigt, so dass aufgrund des hohen Acetaldehyddampfdruckes gerade für diesen Bereich ein hoher Fehler zu erwarten war. Aus diesem Grund wurde der Responsefaktor des Acetaldehyds indirekt aus der Ethanolkalibrierung bestimmt.

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurde reines Ethanol (*Ethanol zur Synthese*, Merck) verwendet. Unterschiedliche Konzentrationen wurden durch Verwendung unterschiedlicher Splitverhältnisse des Spritzenvolumens zum benötigten Flüssigkeitsvolumen realisiert, unter Berücksichtigung des für die Gasprobeninjektion verwendeten Splitverhältnisses. Limitiert wird diese Methode durch den maximal zu realisierenden Säulensplit. Die Peakfläche des Acetaldehyds ergibt sich aus dem Peakflächenverhältnis α_{ij} zwischen Acetaldehyd und Ethanol, das experimentell bestimmt wurde.

$$\alpha_{ij} = \frac{A_{CH_3CHO}}{A_{C_2H_5OH}} = 0.777 \quad (4.5)$$

Das Ergebnis der Kalibrierung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der relative Fehler der Ethanolkalibrierung liegt unterhalb von 0.2%, was als Indiz für die sehr gute Qualität der Kalibrierung anzusehen ist. Zur Validierung der Kalibriermethode wurden drei unterschiedliche Acetaldehydgemische vermessen, deren Ergebnisse ebenfalls in Abbildung 4.5 enthalten sind. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der theoretisch ermittelten Acetaldehydkalibrierung auf Basis der Ethanolkalibrierung, was ebenfalls als Maß für die Güte der verwendeten Kalibriermethode anzusehen ist.

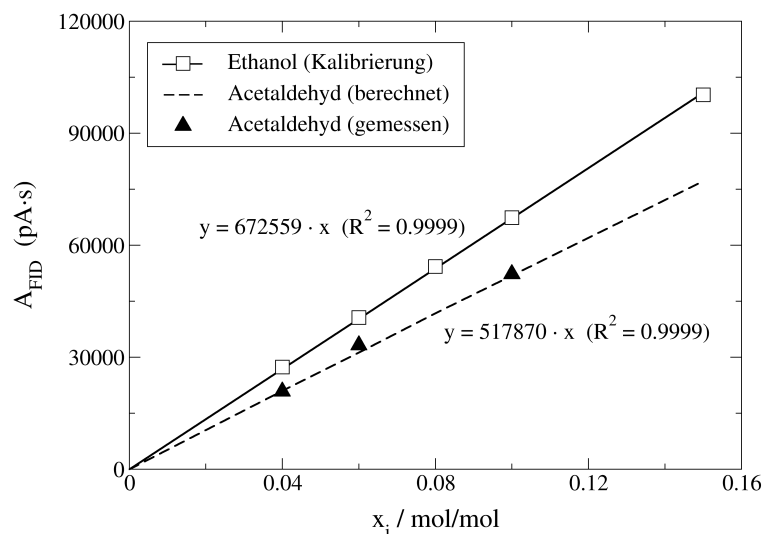


Abbildung (4.5) Kalibrierung des Gaschromatographen für Ethanol und Acetaldehyd unter Verwendung flüssigen Ethanols in äquivalenter Konzentration zum Gasprobenschleifeninhalt

4.3 Versuchsdurchführung

Im Mittelpunkt der Ethanoldehydrierung stand die Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung im Thermogravimetrie-Reaktor. Da der Katalysator vor der katalytischen Reaktion zunächst durch eine Reduktion zu aktivieren war, wurde die folgende Prozedur zur Versuchsdurchführung entwickelt:

1. Desorption flüchtiger Bestandteile von der Katalysatoroberfläche,
2. Reduktion des Kupferchromoxidkatalysators in wasserstoffhaltiger Atmosphäre,
3. katalytische Reaktion (Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd),
4. Desorption adsorbierter Bestandteile und Referenzmessung.

Ein Versuch erstreckte sich damit über 12–14 Stunden, wobei für jeden Versuch ein neues Katalysatorpellet verwendet wurde. In den folgenden Abschnitten 4.3.1 bis 4.3.3 wird auf die Methodendefinition für die einzelnen Bestandteile der Prozedur näher eingegangen.

4.3.1 Desorption flüchtiger Bestandteile

Die Desorption flüchtiger Bestandteile bildete den Beginn eines jeden Versuchstages, unabhängig vom jeweiligen Untersuchungsziel. Sie dient in erster Linie der Trocknung und Entfernung flüchtiger Bestandteile von der Katalysatoroberfläche. Dadurch konnte ein für alle Versuche vergleichbarer Ausgangszustand geschaffen und die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse deutlich erhöht werden. Die verwendete Methode ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Nach Beendigung der Desorption verblieb die Probe bis zum nächsten Versuchsabschnitt in der Thermowaage und wurde mit 10 ml/min Argon gespült.

Tabelle (4.1) Methode zur Desorption flüchtiger Bestandteile von der Oberfläche des Kupferchromoxidkatalysators im Thermogravimetrie-Reaktor (Waagenschutzgas 50 ml/min Argon)

Segment	Temperatur	Heizrate	Dauer	Reaktivgas	
	[°C]	[K/min]	[min]	Gasart	Volumenstrom [ml/min]
1.	25 – 410	10	38.5	Argon	10
2.	410	–	20.0	Argon	10
3.	410 – 25	–25	> 15	Argon	10

4.3.2 Reduktion des Katalysators

Der Katalysator wurde in wasserstoffhaltiger Atmosphäre (6.5 vol.% H₂ in Argon) bei konstanter Temperatur (175 °C) bis zur Gewichtskonstanz reduziert. Die verwendete Methode ist in Tabelle 4.2 zusammengestellt, wobei die Prozedur unter Berücksichtigung von Herstellerinformationen an die Versuchsdurchführung in der Thermowaage angepasst wurde. Die Probe wurde zunächst in einer Inertgasatmosphäre aufgeheizt und die Reaktivgaszugabe nach dem Stabilisieren der Zieltemperatur gestartet. Die Reduktion wurde in Abhängigkeit des Reaktivgasvolumenstromes (15, 31, 46 ml/min) untersucht, wobei die Anzahl der realisierbaren Volumenströme durch die Kapazität der Massendurchflussregler begrenzt war.

Tabelle (4.2) Methode zur Reduktion des Kupferchromoxidkatalysators in wasserstoffhaltiger Atmosphäre im Thermogravimetrie-Reaktor (Waagenschutzgas 50 ml/min Argon)

Segment	Temperatur	Heizrate	Dauer	Reaktivgas	
	[°C]	[K/min]	[min]	Gasart	Volumenstrom [ml/min]
1.	25 – 175	10	15	Argon	15, 31, 46
2.	175	–	15	Argon	15, 31, 46
3.	175	–	90 – 120	6.5 vol.% H ₂	15, 31, 46
4.	175 – 25	–25	> 6	Argon	15, 31, 46

Während der Reduktion wurde die Zusammensetzung der Gasatmosphäre im Ofenraum der Thermowaage mit Hilfe des Massenspektrometers qualitativ erfasst. Die Messkapillare befand sich im Mündungsbereich des Ofenraumes ($z = 13.5$ cm), um für die vergleichenden Untersuchungen in der Standardkonfiguration der Thermowaage eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherstellen zu können. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Ofenraum inertisiert. Die Probe verblieb im Probengefäß, wobei ab dieser Phase jeglicher Kontakt mit Sauerstoff zu vermeiden war (Oxidation der Katalysators).

In Tabelle C.1 im Anhang (Seite 109) befinden sich die Versuchsparameter für die Experimente, die zur Untersuchung der Reduktion des Kupferkatalysators in die Auswertung eingeflossen sind.

4.3.3 Katalytische Reaktion und Desorption

Die Methode zur Untersuchung der katalytischen Reaktion ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Sie beinhaltet das Aufheizen und Stabilisieren des Verdampfer-Sättiger-Systems, die katalytische Reaktion und die Desorption adsorbierter Bestandteile von der Katalysatoroberfläche. Dabei wurden, abgesehen vom Aufheiz- und Abkühlsegment, alle übrigen Versuchsabschnitte innerhalb eines einzigen isothermen Methodensegmentes realisiert. Auf diese Weise konnte flexibel auf die zeitlichen Schwankungen während der Stabilisierung des Verdampfer-Sättiger-Systems reagiert werden.

Aufheizen und Einstellen des gewünschten Ethanolpartialdruckes

Die Probe wurde mit einer geringen Heizrate auf die Zieltemperatur (300 – 400 °C) aufgeheizt. Da während des Segmentes die Thermowaage lediglich vom Waagenschutzgas durchströmt wurde, sollte die geringe Heizrate ein «Wandern» des Reaktors an die Reaktivgaskapillare verhindern. Parallel zum Aufheizen wurde das Trägergas über das Verdampfer-Sättiger-System und den Bypass der Thermowaage geleitet, um den gewünschten Ethanolpartialdruck einzustellen. Das Erreichen eines stabilen Sättigerbetriebes beanspruchte hierbei in der Regel 2.5 – 3 Stunden. Während dieser Phase wurde die Temperatur im Ofenraum konstant gehalten und die Thermowaage lediglich vom Waagenschutzgas durchströmt (Segment 2-1.).

Tabelle (4.3) Methode zur Untersuchung der katalytischen Reaktion im Thermogravimetrie-Reaktor in Abhängigkeit von der Temperatur $T_z = 300 - 400\text{ °C}$, dem Ethanolgehalt $2 - 15\text{ mol.}\%$ und des Reaktivgasvolumenstromes (Waagenschutzgas 50 ml/min Argon)

Segment	Temperatur	Heizrate	Dauer	Reaktivgas	
	[°C]	[K/min]	[min]	Gasart	Volumenstrom [ml/min]
1.	$25 - T_z$	5	55 - 75	–	(Bypass)
2-1.	T_z	–	≈ 180	–	(Bypass)
2-2.	T_z	–	120	Ethanol in Argon	15 - 40
2-3.	T_z	–	≈ 120	Argon	50
2-4.	T_z	–	15	Argon	15 - 40
3.	$T_z - 25$	-25	55 - 75	Argon	15 - 40

Katalytische Reaktion (Blindkurven, Blindreaktionen)

Nach dem Erreichen eines stabilen Sättigerbetriebes wurde der Reaktivgasstrom vom Bypass auf die Reaktivzufuhr der Thermowaage umgestellt und die Messsequenz des Gaschromatographen gestartet (Segment 2-2.). Während der gesamten Reaktionsdauer wurde der Sättigerbetrieb zusammen mit allen relevanten Temperaturen der beheizten Leitungsbereiche kontinuierlich überwacht.

Für die verwendeten Reaktivgasvolumenströme wurde ein Satz von Blindkurven aufgenommen und später mit der Messkurve verrechnet. Anstelle des Reaktivgases wurde hierbei aber ein Inertgas dosiert, um die reinen Strömungs- und Auftriebskräfte ohne die Beeinflussung durch den Sättiger zu erfassen.

Desorption adsorbierter Bestandteile, Referenzmessung

Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden wurde die katalytische Reaktion durch Umschalten des Reaktivgases auf einen Inertgasstrom beendet und die Desorption bis zum Erreichen einer Gewichtskonstanz durchgeführt (Segment 2-3.). Durch eine Erhöhung des Volumenstromes lässt sich die Desorption der flüchtigen Bestandteile von der Katalysatoroberfläche beschleunigen.

Im Anschluss an die Desorption wurde eine Referenzmessung durchgeführt, um den Anteil flüchtiger Bestandteile auf der Katalysatoroberfläche zu bestimmen. Dazu wurde der Inertgasstrom auf den Ausgangswert der Reaktivgasdosierung abgesenkt (Segment 2-4.). Die Differenz des resultierenden Wägesignals zum Probengewicht, das am Ende der Reaktion vorlag, entspricht dem Anteil der flüchtigen Bestandteile auf der Katalysatoroberfläche.

In Tabelle C.2 und Tabelle C.3 im Anhang ab Seite 110 befinden sich die Versuchsparameter für die Experimente, die zur Untersuchung der Ethanoldehydrierung in der Thermowaage in die Auswertung eingeflossen sind.

4.3.4 Auswertung der Messdaten

Für die Darstellung der Versuchsergebnisse wurden der Ethanolumsatz X_1 und die Selektivität S_{12} des Ethanols zum Acetaldehyd anhand der gaschromatographischen Analyse am Ausgang der Thermowaage ermittelt, wobei die Bedingungen in der Gasprobenschleife des Gaschromatographen konstant waren ($T = 393.15 \text{ K}$, $p = 1.02325 \text{ bar}$).

$$X_1 = \frac{c_{10} - c_1}{c_{10}} = \frac{x_{10} - x_1}{x_{10}} \quad (4.6)$$

$$S_{12} = \frac{c_2}{c_{10} - c_1} = \frac{x_2}{x_{10} - x_1} \quad (4.7)$$

Für die Auswertung wurde die Änderung des Volumenstromes durch die Reaktion vernachlässigt, da das Waagenschutzgas gegenüber dem Reaktiv- bzw. Produktgas im Überschuss vorlag. Der Anteil gasförmiger Nebenprodukte liegt unterhalb von 0.1 mol.% und wurde ebenfalls vernachlässigt. Weiterhin wird die Verweilzeit auf die jeweilige Katalysator-einwaage bezogen.

$$\tau_{Kat} = \frac{m_0}{q_0} \quad (4.8)$$

Zur Auswertung des Thermogramms (TG-Kurve) wurde die Katalysatormasse auf die jeweilige Einwaage bezogen.

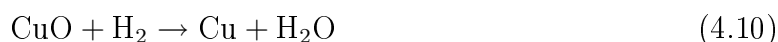
$$TG = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

Die Differenzthermogravimetrie (DTG) entspricht der zeitlichen Ableitung der TG-Kurve und wurde numerisch durch die Verwendung zentraler Differenzen approximiert.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Reduktion des Katalysators

Der Kupferkatalysator weist in seiner reduzierten Form die höchste Aktivität auf. Da keine Reaktion über unreduziertem Katalysator nachweisbar ist, gilt das metallische Cu^0 als aktives Zentrum^{6;14}. Vor der Reaktion muss der Katalysator daher reduziert werden, um das während des Calcinierens entstandene Kupferoxid zu metallischem Kupfer zu reduzieren^{20;24}.



Die Reduktion wird üblicherweise in wasserstoffhaltiger Atmosphäre und unterhalb der Reaktionstemperatur durchgeführt, da hierfür eine maximale Aktivität zu erreichen ist

(Verhindern eines Katalysatorsinterns)^{7;12}. Da die Reduktion mit einer Wasserfreisetzung einhergeht, kann sie in der Thermowaage anhand des Massenverlustes des Katalysators verfolgt werden. Dabei galt das Erreichen einer Gewichtskonstanz bei gegebener Temperatur als Kriterium für den Abschluss der Reduktion.

4.4.1.1 Reduktion im Thermogravimetrie-Reaktor

In Abbildung 4.6 ist das Ergebnis der Reduktion im Thermogravimetrie-Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktivgasvolumenstrom dargestellt. Die TG-Kurven besitzen mit einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis eine ausgezeichnete Qualität und weisen mit einem Variationskoeffizienten unterhalb von 0.3 wt.% eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf. Letzteres wurde maßgeblich durch die Desorption während der Versuchsvorbereitung verbessert.

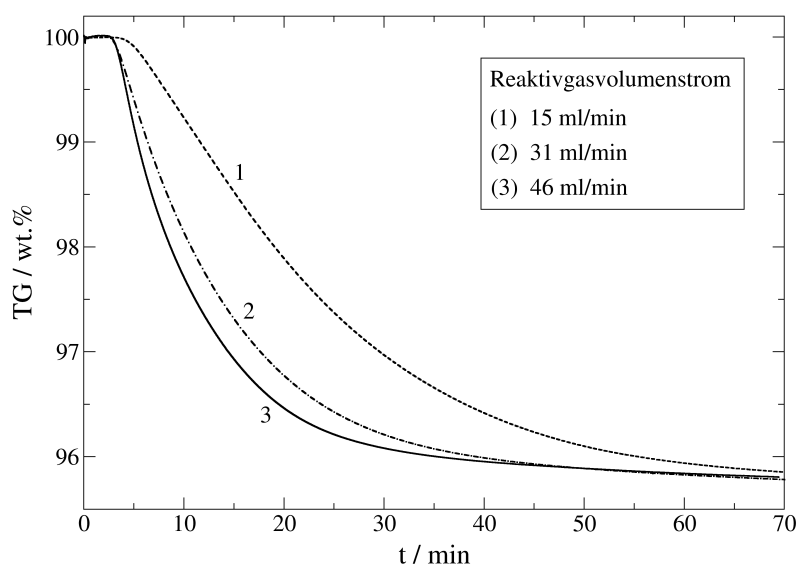


Abbildung (4.6) Reduktion des Cu/Cr-Katalysators im Thermogravimetrie-Reaktor unter Variation des Reaktivgasvolumenstromes ($T = 175^\circ\text{C}$, Reaktivgas = 6.5 mol.% H_2 in Argon)

Eine Zunahme des Reaktivgasvolumenstromes führt zu einer Beschleunigung der Reduktion, der Gesamtmassenverlust ändert sich nicht, d. h. der Reduktionsgrad des Katalysators ist für alle Katalysatoren konstant. Da sich der Kurvenverlauf für den höchsten der verwendeten Reaktivgasvolumenströme bereits innerhalb der Standardabweichung des nächst geringeren befindet (die Standardabweichung ist zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht in der Abbildung enthalten), dürfte eine weitere Steigerung des Reaktivgasvolumenstromes zu keiner weiteren Beschleunigung der Reduktion führen.

Für den geringsten der verwendeten Volumenströme wurde die Reduktion über eine Dauer von 120 Minuten durchgeführt, bei den übrigen beiden Reaktivgasvolumenströmen waren 90 Minuten für das Erreichen der Gewichtskonstanz ausreichend. Alle Kurven weisen zu Beginn einen Offset von etwa zwei Minuten auf, da erst zu Beginn des Versuches vom

Inertgas auf das Reaktivgas umgeschaltet wurde. Dieser Offset erweist sich als weitgehend unabhängig vom Reaktivgasvolumenstrom.

Während der Reduktion wurde parallel zum Massenverlust des Katalysators die Zusammensetzung der Gasphase mit Hilfe des Massenspektrometers qualitativ erfasst. Da die Versuchsdurchführung keine Kalibrierung des Massenspektrometers zuließ, wurden die Intensitäten auf ihren jeweiligen asymptotischen Endwert normiert. Die Auswertung des Wasserstoffsignals ist jedoch nicht sinnvoll, da die Wasserstoffzugabe erst nach dem Stabilisieren der Reduktionstemperatur gestartet wurde.

In Abbildung 4.7 wird die Differenzthermogravimetrie (DTG) mit der massenspektrometrischen Analyse der Wasserfreisetzung verglichen. Beide Kurvenverläufe verdeutlichen, dass der Massenverlust des Katalysators unmittelbar mit der Wasserfreisetzung einhergeht. Die Differenzthermogravimetrie weist, ebenso wie die Gasphasenanalyse, nur einen einzigen Peak auf, der auf die Reduktion des Cu^2 zum metallischen Cu^0 zurückzuführen ist.

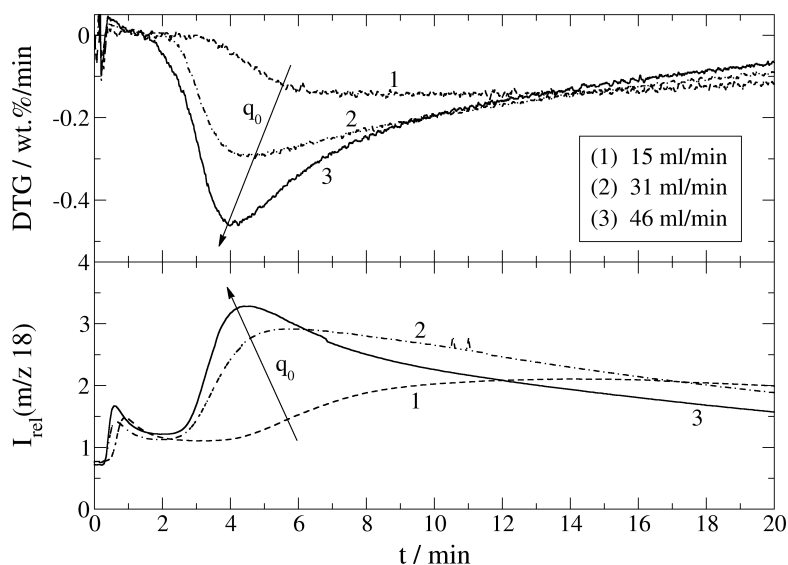


Abbildung (4.7) Vergleich der Differenzthermogravimetrie mit der Gasphasenanalyse mittels Massenspektrometrie (Wasser m/z 18) während der Reduktion des Cu/Cr-Katalysators im Thermogravimetrie-Reaktor ($T = 175^\circ\text{C}$, Reaktivgas = 6.5 mol.% H_2 in Argon)

4.4.1.2 Vergleich zur Standardkonfiguration der Thermowaage

In Abbildung 4.8 werden am Beispiel der Differenzthermogravimetrie die Ergebnisse der Katalysatorreduktion im Thermogravimetrie-Reaktor mit denen der Standardkonfiguration der Thermowaage verglichen.

Anhand dieses Beispielen lassen sich die Einflüsse der Stofftransportlimitierung in konventionellen Thermowaagen auf die Messergebnisse sehr anschaulich verdeutlichen. Im

Vergleich zum Thermogravimetrie-Reaktor werden in der Standardkonfiguration wesentlich geringere Reduktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Auch das Einsetzen der Reduktion beginnt in der Standardkonfiguration deutlich verzögert: Zwischen beiden Konfigurationen ist ein erheblicher Offset-Versatz zu verzeichnen, der für den geringsten der verwendeten Reaktivgasvolumenströme mit etwa fünf Minuten am intensivsten ausgeprägt ist. Dieses Beispiel veranschaulicht sehr eindrucksvoll, dass in der Standardkonfiguration sowohl der Stofftransport innerhalb der Probe als auch im umliegenden Bereich des Probeniegels diffusionslimitiert ist.

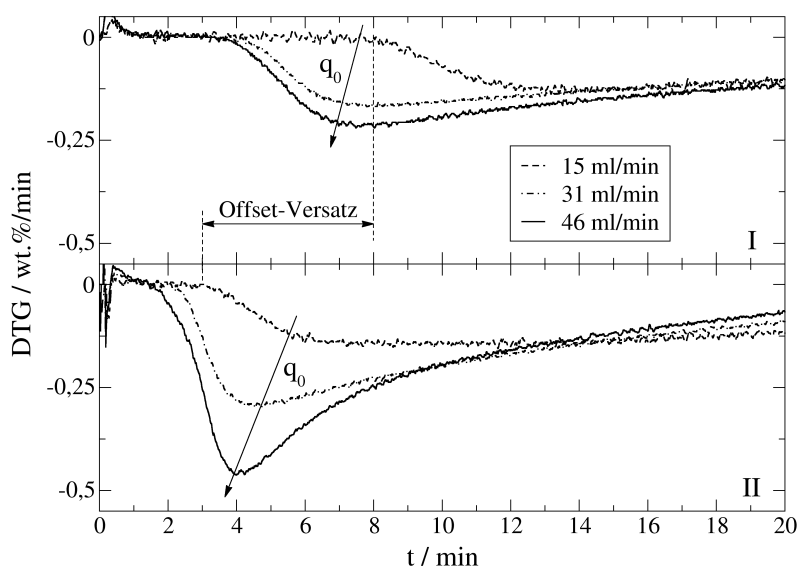


Abbildung (4.8) Vergleich der Reduktion des Cu/Cr-Katalysators in der Standardkonfiguration der Thermowaage (I) und im Thermogravimetrie-Reaktor (II) am Beispiel der Differenzthermogravimetrie

Aus Abbildung 4.8 geht weiterhin hervor, dass sich die beiden unteren Kurvenverläufe der Standardkonfiguration unter Berücksichtigung der Standardabweichung (nicht dargestellt) kaum unterscheiden. Eine Erhöhung des Reaktivgasvolumenstromes bewirkt somit keine weitere Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit, was auf das Um- bzw. Überströmen des Probeniegels zurückzuführen ist.

Aufgrund der Stofftransportlimitierung würde in der Standardkonfiguration letztendlich eine verfälschte Reduktionskinetik ermittelt, die mit anderen Reaktoren nicht vergleichbar wäre. Die nachteiligen Strömungsverhältnisse werden im Thermogravimetrie-Reaktor durch seine Zwangsdurchströmung erfolgreich verhindert, der dadurch eine Untersuchung der Reduktion bei definierten Strömungsverhältnissen ermöglicht.

4.4.2 Katalytische Reaktion und Desaktivierung

4.4.2.1 Blindreaktionen

Unerwünschte Nebenreaktionen oder Blindreaktionen mit den Einbauten der Thermowaage, dem Thermogravimetrie-Reaktor oder in Form homogener Gasphasenreaktionen waren im verwendeten Temperaturbereich ($T = 300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) nicht zu beobachten.

4.4.2.2 Einfluss des Sättigers auf das Wägesignal

Zunächst war nicht bekannt, inwieweit das Wägesignal der Thermowaage durch das Verdampfer-Sättiger-System beeinflusst wird, zumal diese Art der Kopplung nicht den konventionellen Applikationen der Thermogravimetrie angehört. Anfangs wurde befürchtet, dass durch das Dispergieren des Trägergases im Verdampfer eine Störung des Wägesignals verursacht wird. Eine derartige Beeinträchtigung war aber nicht festzustellen.

Die Temperaturregelung des Kondensators bzw. Sättigers beeinflusst die Qualität des Wägesignales dagegen maßgeblich. Der Partialdruck des Ethanol im Trägergasstrom kann durch die Variation der Kondensatortemperatur eingestellt werden. Oberhalb einer Temperatur von etwa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderte dies ein stärkeres bzw. kontinuierliches Gegenheizen des dazugehörigen Thermostaten, was zu einer erheblichen Störung des Wägesignals und damit zu einer Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses führte.

Ein Beispiel, welches den Einfluss der Temperaturregelung des Sättigers auf die Qualität des Wägesignals sehr gut veranschaulicht, ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Danach ist bis zu einer Zeit von etwa 50 Minuten ein stabiler Kondensatorbetrieb zu verzeichnen, der mit einem Wägesignal einhergeht, das nur eine geringfügige Beeinflussung durch den Sättiger aufweist. Im Anschluss an diese Phase begann der Thermostat in Intervallen stärker zu heizen, um den Sollwert der Temperatur weiter halten zu können. Diese Heizperioden beeinträchtigen unmittelbar das Wägesignal und führen zu einer Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Als zusätzlicher Nachteil erwies sich hierbei die vergleichsweise träge Temperaturregelung des Kondensator-Thermostaten.

Um hohe Kondensatortemperaturen zu vermeiden, wurde der gewünschte Ethanolpartialdruck nicht ausschließlich über eine Variation der Temperatur eingestellt, sondern auch durch eine entsprechende Anpassung von Trägergas- und verdünnendem Inertgasvolumenstrom. Dabei war der maximal zu realisierende Ethanolgehalt auf etwa 12 mol.% limitiert.

4.4.2.3 Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse

Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse, insbesondere die der Gasphasenanalyse, wird maßgeblich durch die Betriebsweise des Verdampfer-Sättiger-Systems beeinflusst. Bei einem stabilen Sättigerbetrieb weist die Ethanol dosierung eine gute Reproduzierbarkeit mit einem relativen Fehler $< 3\%$ auf. Dagegen beeinträchtigen Schwankungen im

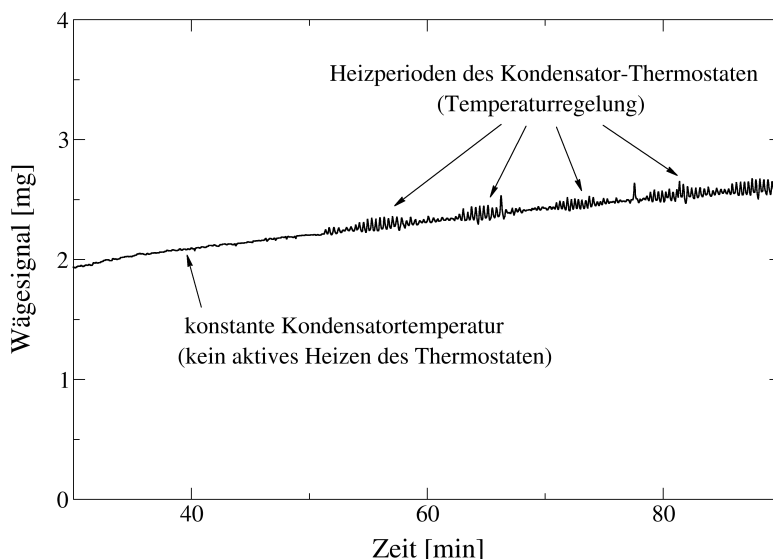


Abbildung (4.9) Einfluss der Temperaturregelung des Verdampfer-Sättiger-Systems auf das Wägesignal des Thermogravimetrie-Reaktors (Massenzunahme des Signals folgt aus der Verkokung des Katalysators)

Sättigerbetrieb unmittelbar die Ethanol dosierung und das Signal-Rausch-Verhältnis des Massensignals der Thermowaage.

Berücksichtigung der adsorbierten Stoffmenge

In Abbildung 4.10 ist am Beispiel zweier Wiederholungsmessungen das typische Massensignal des Thermogravimetrie-Reaktors während der Ethanoldehydrierung dargestellt. Innerhalb der ersten Sekunden ist ein sprunghafter Anstieg der Katalysatormasse zu verzeichnen, der vermutlich auf eine reversible Adsorption des Ethanols auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Dieser Anteil wurde *online* mit Hilfe einer Referenzmessung im Anschluss an die katalytische Reaktion bestimmt (Desorption, Abschnitt 4.3.3). Allerdings sei an dieser Stelle anzumerken, dass durch die Desorption nicht nur reversibel gebundene Edukte und Produkte von der Katalysatoroberfläche entfernt werden, sondern ggf. auch flüchtige Koksbestandteile. Eine weitere Differenzierung ist mit der gewählten Versuchsstrategie jedoch nicht möglich.

Der Koksgehalt w_c auf der Katalysatoroberfläche kann durch eine Verrechnung der reversibel adsorbierten Stoffmenge mit der TG-Kurve ermittelt werden (vgl. Abbildung 4.10). Die Reproduzierbarkeit erhöht sich deutlich, da hierdurch auch Inhomogenitäten in der Versuchsdurchführung korrigiert werden, die z.B. auf eine Adsorption von Ethanol am Reaktor zurückzuführen sind. Ferner ist festzustellen, dass durch den Sättiger zwar das Signal-Rausch-Verhältnis des Wägesignals beeinträchtigt wird, der grundlegende Kurvenverlauf aber unbeeinflusst bleibt.

In Tabelle 4.4 wird der ermittelte Koksgehalt mit dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen auf dem verkokten Katalysator verglichen, der mit Hilfe einer Elementaranalyse bestimmt wurde. Hierbei wurde berücksichtigt, dass der frische Katalysator bereits etwa 1.9 wt.%

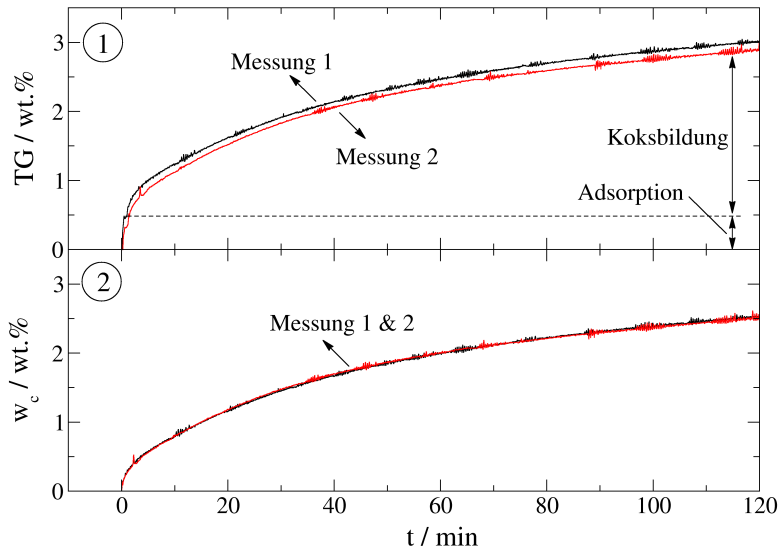


Abbildung (4.10) Reproduzierbarkeit der TG-Kurven des Thermogravimetrie-Reaktors während der Ethanoldehydrierung: Ermittlung des Koksgehaltes durch Verrechnung der reversibel adsorbierten Stoffmenge mit der TG-Kurve ($T = 400\text{ °C}$, $q_0 = 17\text{ ml/min}$, $x_{10} = 5\text{ mol.}\%$)

Kohlenstoff, 0.04 wt.% Wasserstoff und 0.7 wt.% Schwefel enthält, wobei der Schwefelgehalt durch die Verkokung unverändert bleibt. Wie aus Tabelle 4.4 ersichtlich wird, entspricht die im Thermogravimetrie-Reaktor ermittelte Massenzunahme einer Verkokung des Katalysators. Der Unterschied von etwa 0.7 wt.% zur Elementaranalyse ist u. a. darauf zurückzuführen, dass der Koksgehalt auf die Katalysatoreinwaage bezogen wurde, die Elementaranalyse aber auf die Katalysatorauswaage nach einer weiteren Trocknung.

Tabelle (4.4) Vergleich des im Thermogravimetrie-Reaktor ermittelten Koksgehaltes mit den Resultaten aus der Elementaranalyse des verkokten Katalysators

Thermogravimetrie-Reaktor	Elementaranalyse
Koksgehalt [wt.%]	Kohlenwasserstoffe [wt.%]
2.669	3.435
2.661	3.275

4.4.2.4 Externe Stofftransportlimitierung

Um den Einfluss einer möglichen Stofftransportlimitierung auf die Reaktion im Thermogravimetrie-Reaktor zu untersuchen, wurde der Reaktivgasvolumenstrom im Bereich von 15 – 40 ml/min variiert. Alle übrigen Betriebsbedingungen ($T = 300\text{ °C}$, $x_{10} = 10\text{ mol.}\%$) blieben konstant. In Abbildung 4.11 ist die Abhängigkeit des Ethanolumsatzes vom Reaktivgasvolumenstrom dargestellt. Angesichts der sich ergebenden Linearität, kann das Vorhandensein einer externen Stofftransportlimitierung im Thermogravimetrie-Reaktor ausgeschlossen werden.

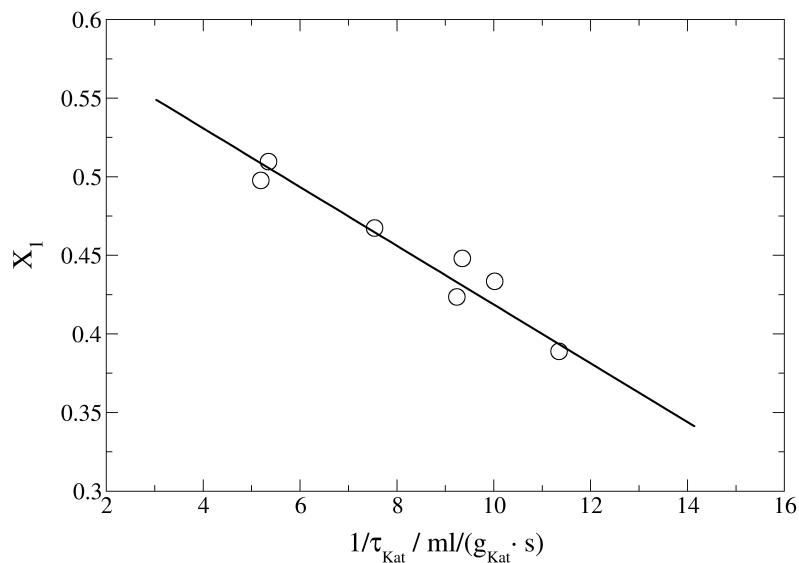


Abbildung (4.11) Einfluss des Reaktivgasvolumenstromes auf den Ethanolumsatz im Thermogravimetrie-Reaktor ($T = 300\text{ °C}$, $x_{10} = 10\text{ mol.}\%$)

4.4.2.5 Aufklärung des Desaktivierungsmechanismus

4.4.2.5.1 Stand des Wissens

Sintern

Trotz ihrer hohen Aktivität besitzen reine Kupferkatalysatoren eine vergleichsweise geringe thermische Stabilität. Bereits bei Temperaturen unterhalb von 300 °C führt ein Sintern des Kupfers auf der Katalysatoroberfläche zu einer raschen Desaktivierung^{5;20;24;25}. Durch Zugabe sog. Struktur-Promotoren wie z. B. Cr_2O_3 kann das Sintern unter Reaktionsbedingungen weitestgehend verhindert werden. Dabei fungiert der Promotor als Platzhalter zwischen den Kupferkristallen auf der Katalysatoroberfläche und verhindert aufgrund seines höheren Schmelzpunktes deren Sintern^{5;20;24;25}. Für den verwendeten Cu/Cr-Katalysator ist ein Sintern des Katalysators im ausgewählten Untersuchungsbereich nach Herstellerangaben auszuschließen.

Kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (Verkokung)

Oberhalb von 280 °C wird eine rapide Desaktivierung von Kupferkatalysatoren beobachtet, die auf eine irreversible Adsorption unerwünschter Nebenprodukte bzw. die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (Verkokung) zurückgeführt wird^{7;9;15}. Um derartige Nebenreaktionen sowie ein Sintern zu verhindern, wird die Ethanoldehydrierung üblicherweise unterhalb von 300 °C durchgeführt. Viele Autoren vernachlässigen für diesen Temperaturbereich eine Verkokung innerhalb ihrer kinetischen Modellierung^{3;9;15;17;18;24}, wenngleich z. T. eine geringe Koksmenge (etwa $1\text{ wt.}\%$) auf dem Katalysator nachgewiesen wurde. Dies ist u. a. auf den Mangel an geeigneter Messtechnik zur *online* Erfassung der Koksbildung zurückzuführen. Dementsprechend ist die Verko-

kung von Kupferkatalysatoren bisher nur wenig untersucht oder der zugrunde liegende Mechanismus aufgeklärt worden.

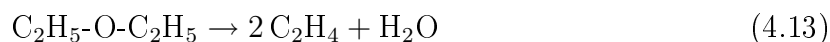
Bekannt ist, dass Kupfer nicht zur Spaltung von C-C-Bindungen in der Lage ist⁶. Zersetzungsreaktionen, die zur Bildung bekannter Koksprecursor wie z. B. Ethylen führen, sind bei Kupferkatalysatoren daher nicht zu erwarten. Gleiches gilt für thermische Zersetzungsreaktionen. Sie werden erst bei deutlich höheren Temperaturen favorisiert und dürften bei den vergleichsweise milden Bedingungen der Ethanoldehydrierung nicht vorkommen.

Einige Autoren^{5,6} beziehen sich auf *Franckaerts & Froment (1964)*⁹, die eine Verkokung von Kupferkatalysatoren auf eine schrittweise Polymerisation des Acetaldehyds auf der Feststoffoberfläche zurückführen. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen *Tonner et al. (1984)*²³ für die Dehydrierung von Methanol an Kupferkatalysatoren, die eine Verkokung des Katalysators mit der Polymerisation des Formaldehyds (hier als Zwischenprodukt) in Verbindung bringen.

Andere Untersuchungen haben dagegen gezeigt, dass auch im Fall der Ethanoldehydrierung «Ethylen» als Koksprecursor in Frage kommen könnte^{10;13}. Ethylen und Diethylether werden beide als unerwünschte Nebenprodukte beobachtet und können durch die Dehydratisierung von Ethanol entstehen.



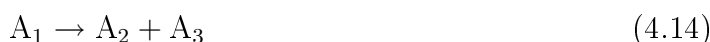
Beide Produkte sind in der Lage, in Folgereaktionen zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators zu polymerisieren⁶. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Dehydratisierung durch saure Oberflächenzentren des Trägers katalysiert wird^{6;13}. Allerdings wurde die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen an Kupferkatalysatoren unterhalb von 500 °C nicht beobachtet¹⁰. Oberhalb von 300 °C könnte Ethylen aber auch durch die Zersetzung von Diethylether entstehen¹³.



Als Ursachen für die Verkokung von Kupferkatalysatoren während der Ethanoldehydrierung kommen demzufolge die Polymerisation des Acetaldehyds auf der Katalysatoroberfläche und/oder die Bildung von Ethylen durch die Dehydratisierung von Ethanol bzw. Diethylether in Frage. Inwieweit welcher Mechanismus letztendlich an der Desaktivierung beteiligt ist, hängt von den Katalysatoreigenschaften (u. a. Trägermaterial, Promotoren) und den Betriebs- bzw. Reaktionsbedingungen ab.

4.4.2.5.2 Einfluss der Verweilzeit auf die Koksbildung

Wird der Koksbildung ein einfacher Desaktivierungsmechanismus (Parallel- oder Folgedesaktivierung) zugrunde gelegt, kann dieser durch eine Variation der Verweilzeit aus der sich ergebenden Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit abgeleitet werden^{8;9}. Bei einer Paralleledesaktivierung ist das Edukt als Koksprecursor gleichzeitig an der Koksbildung beteiligt. Bei einer definierten Reaktionszeit sinkt dementsprechend der Koksgehalt bei einer gegebenen *Time on Stream* mit zunehmender Verweilzeit bzw. abnehmendem Reaktivgasvolumenstrom. Eine Paralleledesaktivierung ließe sich z. B. zu folgendem Schema vereinfachen.



Bei einer Folgedesaktivierung ist dagegen das Produkt gleichzeitig als Koksprecursor an der Koksbildung beteiligt. Dadurch wird bei definierter Reaktionszeit bei einer gegebenen *Time on Stream* ein zunehmender Koksgehalt mit zunehmender Verweilzeit bzw. abnehmendem Reaktivgasvolumenstrom beobachtet. Der Mechanismus ließe sich z. B. zu folgendem Schema vereinfachen.



Ergänzend muss hinzugefügt werden, dass mit dieser Methode komplexere Desaktivierungsmechanismen, wie z. B. das Vorhandensein mehrerer Koksprecursor, nicht eindeutig aufzuklären sind^{9;20}. Bei gegebener Temperatur kann lediglich der dominantere Mechanismus identifiziert werden, z. B. bei einer höheren Aktivierungsenergie der übrigen Mechanismen²⁰.

Im Thermogravimetrie-Reaktor wurde die Verweilzeit bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C variiert ($q_0 = 15 - 40 \text{ ml/min}$, $x_{10} = 10 \text{ mol.}\%$). Die sich ergebende Abhängigkeit des Koksgehaltes ist in Abbildung 4.12 für verschiedene Reaktionszeiten dargestellt. Danach sinkt der Koksgehalt mit zunehmender Verweilzeit bzw. abnehmendem Reaktivgasvolumenstrom. Wird der Desaktivierung ein einfacher Mechanismus zugrunde gelegt, deutet dies auf das Vorhandensein einer Paralleledesaktivierung hin. Ethanol wäre demzufolge an der Bildung des Koksprecursors beteiligt, d. h. die Verkokung würde auf der Dehydratisierung von Ethanol bzw. Diethylether beruhen.

Einen weiteren Hinweis liefert die zeitliche Änderung von Umsatz und Selektivität, die in Abbildung 4.13 in Kombination mit der Koksbildung für eine Reaktionstemperatur von 300 °C dargestellt ist.

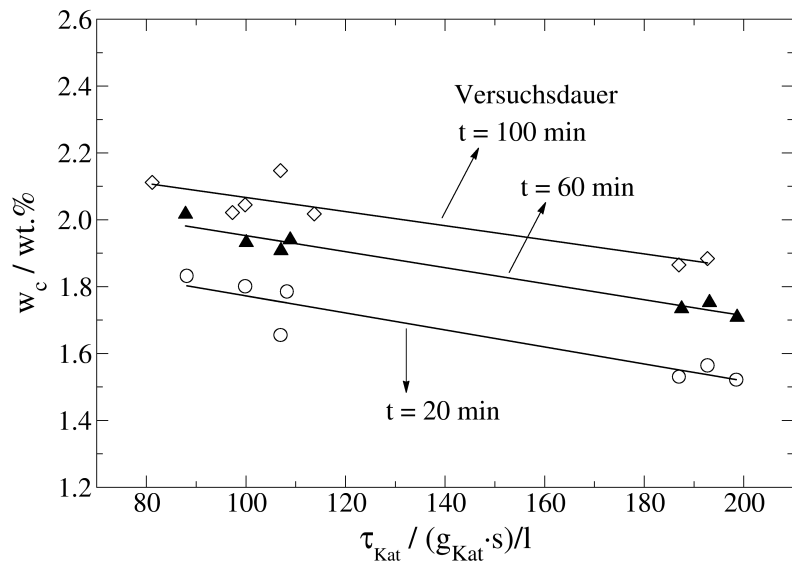


Abbildung (4.12) Einfluss des Reaktivgasvolumenstromes bzw. der Reaktionsdauer (*Time on Stream*) im Thermogravimetrie-Reaktor auf den Koksgehalt ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{10} = 10\text{ mol.}\%$)

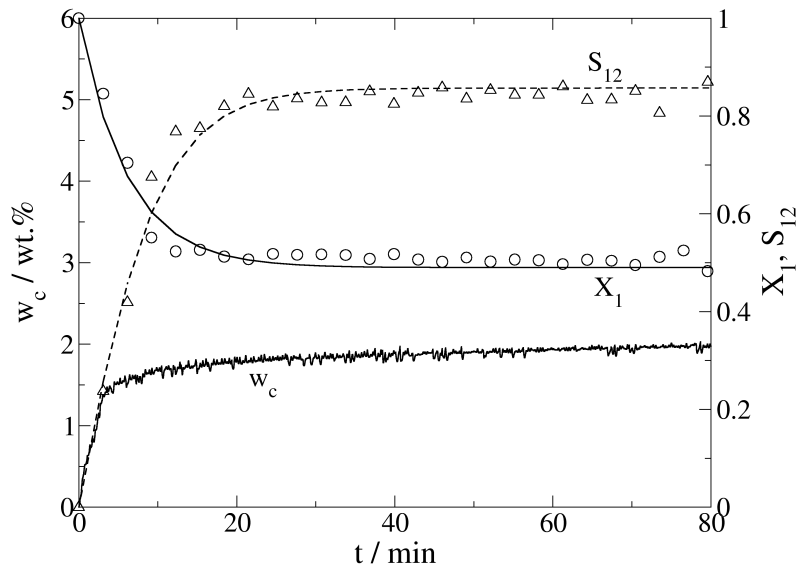


Abbildung (4.13) Umsatz, Selektivität und Koksgehalt während der Ethanoldehydierung im Thermogravimetrie-Reaktor bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($q_0 = 30\text{ ml/min}$, $x_{10} = 10\text{ mol.}\%$)

Nach Abbildung 4.13 findet eine sehr schnelle Verkokung des Katalysators statt, d. h. innerhalb der ersten zehn Minuten sind bereits mehr als 99% des Gesamtkoksgehaltes gebildet worden. Die Koksbildung geht mit einer rapiden Abnahme des Ethanolumsatzes einher, der Gleichgewichtsumsatz liegt aufgrund der Inertgasverdünnung ($\bar{\nu} > 0$) weit oberhalb von 90%. Demgegenüber nimmt die Selektivität zum Acetaldehyd nur verzögert zu, d. h. die schnelle Koksbildung geht überwiegend auf Kosten des Ethanols. Das ist zugleich ein Hinweis darauf, dass die Koksbildung schneller als die Hauptreaktion ist.

Die Koksbildung desaktiviert sich nach der anfänglich autokatalytischen Phase zunehmend selbst. Ein solches Verhalten wird in der Literatur oft beobachtet^{16;19}, wobei die Desaktivierung auf die Blockierung der an der Verkokung beteiligten aktiven Zentren und/oder der Porenstruktur des Katalysators zurückgeführt wird. Die autokatalytische Phase geht in eine Phase über, die durch eine konstante, sehr geringe Restkoksbildungsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist. Trotz der Verkokung verfügt der Katalysator weiterhin über eine gewisse Restaktivität. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist eine weitere Aufklärung des Desaktivierungsmechanismus während dieser Phase aber nicht möglich.

4.4.2.5.3 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Koksbildung

Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C ist die Zeitkonstante der Koksbildung kleiner als die der Reaktivgasverweilzeit in der Thermowaage (Gasphasenanalyse am Ofenausgang). Eine kinetische Modellierung auf der bisherigen Datenbasis ist daher nicht möglich. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400 °C sollte eine Reduzierung der Ethanoladsorption und somit auch der Koksbildungsgeschwindigkeit erreicht werden. Aus dem gleichen Grund wurde der Reaktivgasvolumenstrom reduziert. Das Ergebnis der Verkokung ist in Abbildung 4.14 in Abhängigkeit vom Eingangsmolenbruch dargestellt.

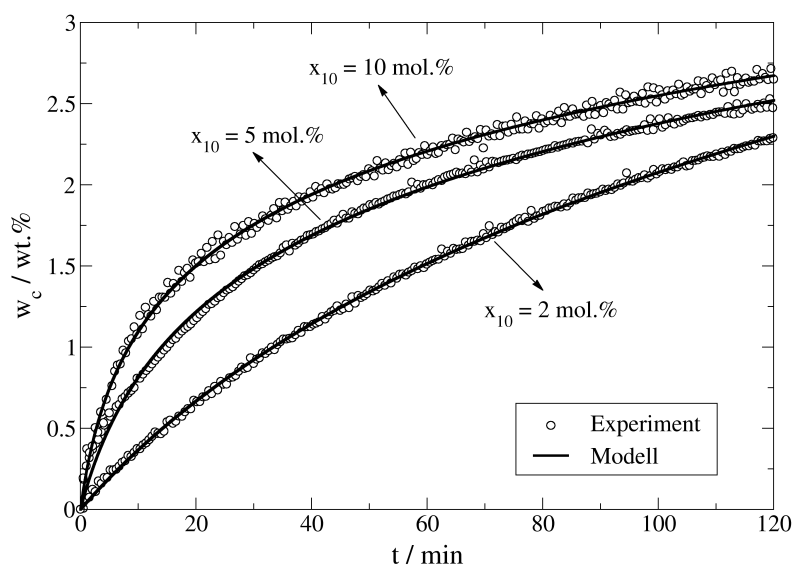


Abbildung (4.14) Koksbildung im Thermogravimetrie-Reaktor bei 400 °C in Abhängigkeit vom Eingangsmolenbruch ($q_0 = 17$ ml/min)

Die Verkokung bei 400 °C kann aufgrund ihrer geringeren Koksbildungsgeschwindigkeit durch ein geeignetes Modell beschrieben werden. Hierzu lässt sich die Massenbilanz für die Koksbildung im Thermogravimetrie-Reaktor wie folgt formulieren,

$$\frac{dw_c}{dt} = \phi \cdot r_0 \quad (4.17)$$

wobei r_0 die Anfangskoksbildungsgeschwindigkeit des frischen Katalysators und ϕ die Desaktivierungsfunktion der Verkokung sind¹⁶. Sind keine weiteren Informationen über den Mechanismus der Verkokung verfügbar, wird als Desaktivierungsfunktion häufig die empirische Korrelation nach *Dumez & Froment (1976)*^{2;8} verwendet.

$$\phi = \exp(-\alpha w_c) \quad (4.18)$$

Da die Experimente in der Thermowaage bei konstanter Temperatur durchgeführt wurden, erweisen sich die Modellparameter r_0 und α für einen Versuch jeweils als Konstanten und können durch eine Anpassung an den experimentellen Verlauf ermittelt werden.

$$w_c = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha r_0 t) \quad (4.19)$$

Die ermittelten Modellparameter sind in Tabelle 4.5 enthalten, mit deren Hilfe eine sehr gute Beschreibung der in Abbildung 4.14 dargestellten Verläufe gelingt.

Tabelle (4.5) Modellparameter r_0 und α in Abhängigkeit vom Eingangsmolenbruch x_{10} für die Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor bei 400 °C ($q_0 = 17$ ml/min)

x_{10} [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]	r_0 [$\frac{\text{mg}_c}{\text{mg}_{\text{kat}} \cdot \text{min}}$]	α [$\frac{\text{mg}_{\text{kat}}}{\text{mg}_c}$]
0.02	0.04097	0.59403
0.05	0.13891	1.21136
0.10	0.26770	1.44279

Weiterhin zeigen die Untersuchungen bei 400 °C, dass der Mechanismus der Koksbildung weitaus komplexer ist, als bisher angenommen wurde. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 4.15 der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion und Desaktivierung während der Ethanoldehydrierung dargestellt.

Bei 400 °C geht die verminderte Koksbildung in der Anfangsphase mit einer langsameren Abnahme des Ethanolumsatzes einher. Die Selektivität zum Acetaldehyd bleibt während dieser Phase annähernd unverändert, unter Berücksichtigung der Reaktivgasverweilzeit in der Thermowaage (Gasphasenanalyse am Ofenausgang). Dies kann als weiterer Hinweis für das Vorhandensein einer Paralleldesaktivierung interpretiert werden.

Nach der anfangs beschleunigten Koksbildung desaktiviert sich diese zunehmend selbst und geht in eine Phase mit einer konstanten Koksbildungsgeschwindigkeit über, wobei

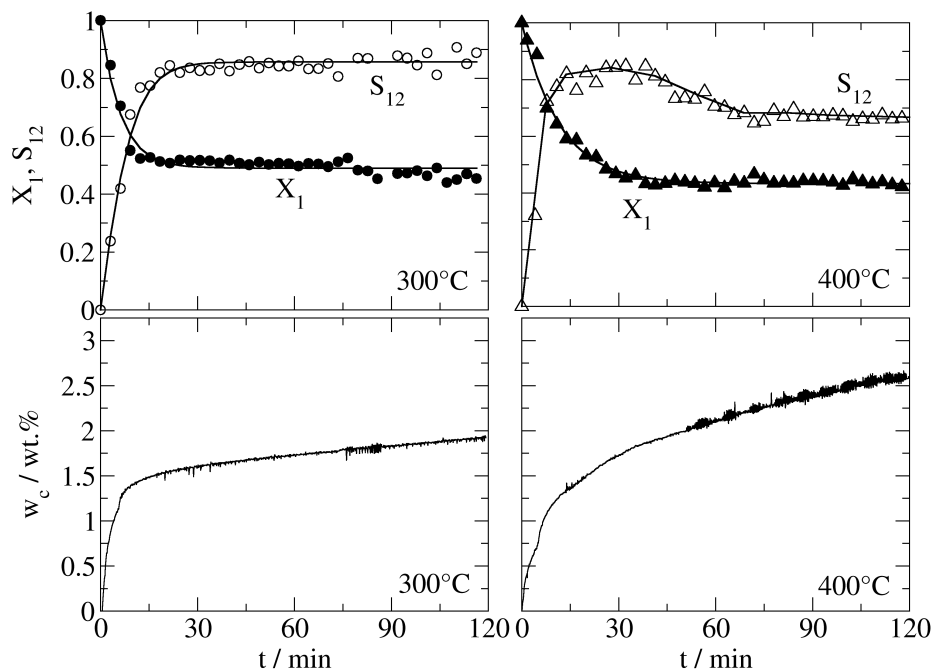


Abbildung (4.15) Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Koksbildung im Thermogravimetrie-Reaktor ($q_0 = 17 \text{ ml/min}$, $x_{10} = 10 \text{ mol.}\%$)

bei 400 °C eine deutlich höhere Geschwindigkeit als bei 300 °C beobachtet wird. Bei der höheren Temperatur geht die zweite Phase der Koksbildung mit einer Abnahme der Selektivität zum Acetaldehyd einher, der Ethanolumsatz bleibt unverändert. Die Verkokung beruht in dieser Phase offenbar auf einer Folgedesaktivierung, bei der Acetaldehyd an der Koksbildung beteiligt ist. Auch bei der höheren Reaktionstemperatur verfügt der Katalysator über eine gewisse Restaktivität, wobei die verbliebenen aktiven Zentren eine deutlich höhere Aktivität aufweisen dürften.

Auffällig ist, dass beim Übergang zur zweiten Koksbildungsphase bei beiden Reaktionstemperaturen in etwa der gleiche Koksgehalt auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, d. h. der durch die Folgedesaktivierung gebildete Koks wird offenbar auf der bereits gebildeten Koksfläche aufgebaut. Ein solches Verhalten wird in der Literatur oft beobachtet und kann z. B. mit Hilfe des *Monolayer-Multilayer*-Modells beschrieben werden¹:

In der beschleunigten Anfangsphase bildet sich der Koks direkt auf der Katalysatoroberfläche, z. B. auf den katalytisch aktiven Zentren, und wird als *Monolayer* bezeichnet. Der *Multilayer*-Koks wird während der zweiten Phase auf der bereits gebildeten Koksfläche aufgebaut. Wird die Bildung des *Monolayer*-Kokses vor allem durch die Katalysatoreigenschaften beeinflusst (z. B. Verfügbarkeit saurer Zentren), hängt die Bildung des *Multilayer*-Kokses primär von den Betriebsbedingungen ab. Bei der Ethanoldehydrierung könnte demzufolge die Bildung des *Monolayer*-Kokses auf einer Paralleldesaktivierung beruhen, bei der Ethanol an der Koksbildung beteiligt ist. Darauf würde sich anschließend

der *Multilayer*-Koks aufbauen, wobei die Koksbildung während dieser Phase auf einer Folgedesaktivierung beruht, d.h. Acetaldehyd ist an der Koksbildung beteiligt.

4.4.2.5.4 Schlussfolgerung

Dank der simultanen Untersuchung von Gasphasenreaktion und Verkokung im Thermogravimetrie-Reaktor war es möglich, den Desaktivierungsmechanismus der Ethanoldehydrierung näher aufzuklären. Der Mechanismus wird in Abbildung 4.16 vereinfachend zusammengefasst und ist auf Basis des *Monolayer-Multilayer*-Modells in zwei wesentliche Phasen unterteilbar:

- ⇨ In der ersten, autokatalytischen Phase findet der Aufbau des *Monolayer*-Kokses statt. Die Koksbildung beruht vermutlich auf der Dehydratisierung des Ethanol bzw. Diethylethers, deren Folgeprodukte (u. a. Ethylen) auf der Katalysatoroberfläche polymerisieren. Diese Paralleledesaktivierung wird vermutlich durch die aktiven Oberflächenzentren katalysiert, da sie sich mit zunehmendem Koksgehalt selbst desaktiviert (Blockierung der aktiven Zentren und/oder der Porenstruktur). Dabei wird mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Koksbildungsgeschwindigkeit beobachtet, was durch die verminderte Ethanoladsorption erklärt werden kann.
- ⇨ Der Aufbau des *Multilayer*-Kokses erfolgt mit geringerer, aber konstanter Koksbildungsgeschwindigkeit auf der bereits gebildeten Koksschicht. Die Koksbildung während dieser Phase beruht vermutlich auf der Polymerisation des Acetaldehyds auf der Feststoffoberfläche (Folgedesaktivierung) und wird erst bei höheren Temperaturen gefördert.

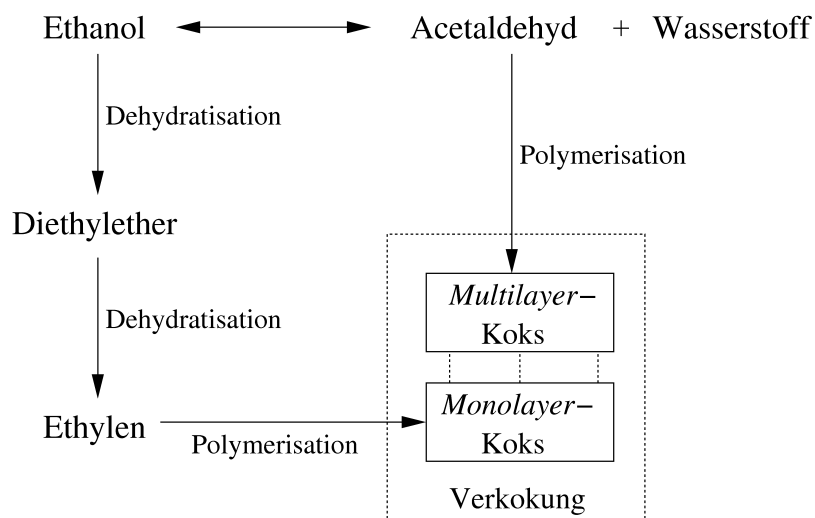


Abbildung (4.16) Postulierter Desaktivierungsmechanismus für die Verkokung des Cu/Cr-Katalysators während der Ethanoldehydrierung

Eine weitergehende Auswertung oder die kinetische Modellierung von Reaktion und Desaktivierung ist, angesichts der Komplexität des Desaktivierungsmechanismus, auf der vorhandenen Datenbasis nicht möglich und sollte Anreiz für weitere Untersuchungen sein. Insbesondere im Zusammenhang mit der Verkokung wäre eine kombinierte Auswertung mit einer Oberflächencharakterisierung des Katalysators (z. B. spezifische Oberfläche, Porenvolumen) von Interesse.

4.4.2.6 Vergleich zur Standardkonfiguration der Thermowaage

In Abbildung 4.17 werden die Resultate der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor mit der Standardkonfiguration der Thermowaage verglichen.

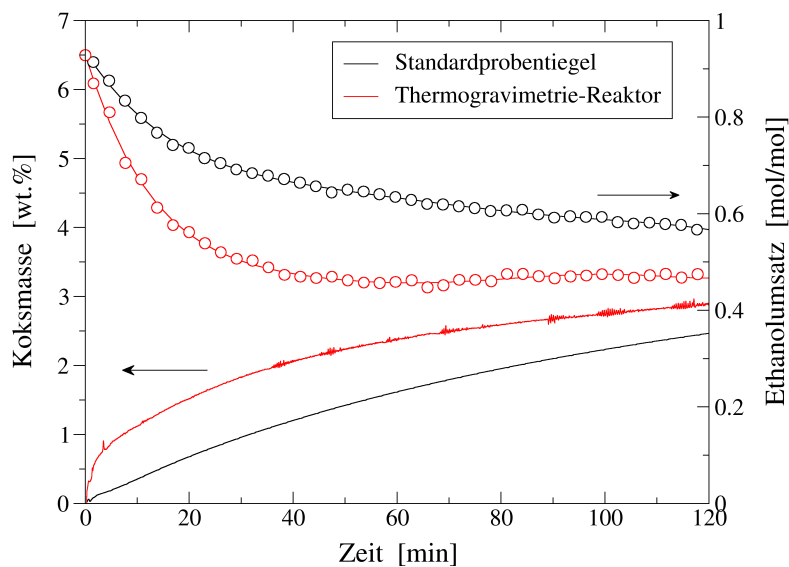


Abbildung (4.17) Vergleich der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor und in der Standardkonfiguration der Thermowaage ($T = 400\text{ °C}$, $q_0 = 17\text{ ml/min}$, $x_{10} = 5\text{ mol.}\%$)

Die Stofftransportlimitierung in der Standardkonfiguration beeinflusst die Versuchsergebnisse maßgeblich und führt zu einer deutlichen Reduzierung der Koks- und Ethanolumsatzentwicklung über die Zeit (0 bis 120 Minuten). So ist bereits die auf einer Paralleldesaktivierung beruhende *Monolayer*-Koks- und Ethanolumsatzentwicklung über die Zeit (0 bis 120 Minuten) in der Standardkonfiguration erheblich diffusionslimitiert. Dementsprechend würde nicht nur eine verfälschte Reaktionskinetik ermittelt, sondern auch ein anderer Desaktivierungsmechanismus postuliert.

4.4.3 Zusammenfassung

Am Beispiel der Untersuchung der Ethanoldehydrierung an einem Cu/Cr-Katalysator konnten die Vorteile des Thermogravimetrie-Reaktors demonstriert werden:

Im Thermogravimetrie-Reaktor verhindert die Zwangsdurchströmung das Auftreten einer externen Stofftransportlimitierung. Die simultane Untersuchung von Reaktion (Gas-

phasenanalyse) und Desaktivierung (Massenänderung) ermöglichte eine nähere Aufklärung des Desaktivierungsmechanismus. Hierfür wurde, basierend auf dem *Monolayer-Multilayer*-Modell, ein komplexer Mechanismus postuliert, bei dem Ethanol im Rahmen einer Paralleledesaktivierung und Acedaldehyd im Rahmen einer Folgedesaktivierung an der Koksbildung beteiligt sind.

In der Standardkonfiguration der Thermowaage würde aufgrund der Stofftransportlimitierung nicht nur eine stark verfälschte Kinetik bestimmt, sondern auch ein anderer Desaktivierungsmechanismus ermittelt.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein «Thermogravimetrie-Reaktor» entwickelt, der als einfacher Ersatz für den Standardprobentiegel das Auftreten einer Stofftransportlimitierung in konventionellen Thermowaagen verhindert. Als Entwicklungsstrategie kam eine Kombination aus numerischer Strömungssimulation und experimenteller Validierung zur Anwendung, um einerseits die unbekanntes Strömungsverhältnisse in der Gasphase einer konventionellen Thermowaage aufklären zu können und andererseits den experimentellen Aufwand zu minimieren.

Den Ausgangspunkt der Entwicklungsarbeit bildete die Analyse der Strömungsverhältnisse in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage. Die numerischen Strömungssimulationen zeigten ein deutliches Um- bzw. Überströmen des Probentiegels auf, was zu einer Diffusionslimitierung des Stofftransportes führt. Innerhalb des Ofenraumes bilden sich erhebliche Konzentrationsgradienten aus, die die Qualität der Gasphasenanalyse mittels Massenspektrometrie beeinträchtigen. Ein gradientenfreier Betrieb ist in konventionellen Thermowaagen damit ausgeschlossen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein vertikal durchströmter Thermogravimetrie-Reaktor entwickelt und strömungstechnisch hinsichtlich seiner Eignung untersucht. Aufgrund seiner Zwangsdurchströmung bildet sich innerhalb des Reaktors ein homogenes Reaktivgaskonzentrationsprofil aus. Eine Vermischung von Reaktiv- und Waagenschutzgas ist in der Thermowaage konstruktionsbedingt nicht zu verhindern, allerdings bildet sich im Zugangsbereich der Messkapillare des Massenspektrometers ein homogenes Konzentrationsprofil aus, d. h. die Qualität der Gasphasenanalyse bleibt von der Position der Messkapillare unbeeinflusst.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die experimentelle Validierung der Zwangsdurchströmung des Thermogravimetrie-Reaktors, da die numerischen Strömungssimulationen auf das Vorhandensein minimaler Bypassströmungen hinwiesen. Hierfür kam eine Modifizierung der Naphthalinsublimationstechnik zur Anwendung, da der Volumenstrom in der schwer zugänglichen Thermowaage nicht direkt messbar war. Mit Hilfe einer Ka-

librierung in einem baugleichen, aber zwangsdurchströmten Modell der Thermowaage, konnte der Volumenstrom anhand der Naphthalinsublimationsrate in der Thermowaage bestimmt werden. Hierfür kamen als repräsentative Probe sphärische Naphthalinpellets mit einer fraktionsunabhängigen Pelletdichte zum Einsatz, für deren Herstellung ein Verfahren entwickelt wurde, das auf dem Abtropfen geschmolzenen Naphthalins in eine wässrige Phase beruht.

Der Thermogravimetrie-Reaktor verfügt über ein qualitativ hochwertiges Wägesignal mit einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis. Sowohl die Zwangsdurchströmung des Reaktors als auch das sich in der Thermowaage ausbildende Konzentrationsprofil konnte erfolgreich experimentell validiert werden, was die hohe Qualität der numerischen Strömungssimulationen belegt. Jegliche Weiterentwicklung kann demzufolge auf Basis der numerischen Strömungssimulationen erfolgen.

Zum Abschluss dieser Arbeit sollten die Vorteile des Thermogravimetrie-Reaktors anhand eines praktischen Beispiels demonstriert werden. Hierfür wurde eine heterogen katalysierte Reaktion, die Ethanoldehydrierung an einem Cu/Cr-Katalysator, im Thermogravimetrie-Reaktor und in der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage untersucht. Um den gewünschten Ethanolpartialdruck im Reaktivgas einzustellen, wurde ein Verdampfer-Sättiger-System mit der Gasdosierung der Thermowaage gekoppelt. Der Thermogravimetrie-Reaktor verhindert aufgrund seiner Zwangsdurchströmung das Auftreten einer Stofftransportlimitierung. Dadurch konnte die katalytische Reaktion simultan zur Desaktivierung (Verkokung) in einer konventionellen Thermowaage erstmalig bei definierten Strömungsverhältnissen untersucht werden. Die Ergebnisse ermöglichten es, einen Desaktivierungsmechanismus zu postulieren, der auf einer Kombination aus Parallel- und Folgedesaktivierung beruht.

Die Nachteile der Standardkonfiguration einer konventionellen Thermowaage ließen sich durch einen Vergleich der Resultate mit denen des Thermogravimetrie-Reaktors aufzeigen. Danach führt die Stofftransportlimitierung in der Standardkonfiguration zu einer erheblichen Verfälschung der Messergebnisse. Auf Basis dieser Ergebnisse würde eine verfälschte Kinetik bestimmt, die auf andere Reaktoren nicht übertragbar wäre. Am Beispiel der katalytischen Reaktion ließ sich demonstrieren, dass sogar ein anderer Desaktivierungsmechanismus bestimmt würde, was letztendlich die Verfahrensentwicklung und -optimierung heterogener Gasphasenreaktionen maßgeblich beeinflusst.

Ausblick

Der Thermogravimetrie-Reaktor ermöglicht reaktionskinetische Untersuchungen bei definierten Strömungsverhältnissen in einer konventionellen Thermowaage. Dadurch wird die Flexibilität der weit verbreiteten Grundsysteme für die Anwendung in der Heterogenen Katalyse erheblich erweitert:

- **Katalysatorcharakterisierung** Eine interessante Anwendung wäre beispielsweise die Adsorption und temperaturprogrammierte Desorption organischer Basen (z. B. Pyridin) zur Charakterisierung saurer Oberflächenzentren. Sowohl die Adsorption als auch die Desorption könnten anhand der Massenänderung des Katalysators erfasst werden. Weiterhin bestünde die Möglichkeit, die Kinetik der Reduktion mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion zu untersuchen.
- **Verfahrensentwicklung und -optimierung** Eine wichtige Anwendung, die u. a. Motivation für diese Arbeit war, ist die simultane Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung (Verkokung) heterogener Gasphasenreaktionen. Weiterhin könnte beispielsweise die Kinetik der Regeneration mit Hilfe der temperaturprogrammierten Oxidation untersucht werden.

Diese Beispiele verdeutlichen, dass mit Hilfe des Thermogravimetrie-Reaktors eine Vielzahl thermoanalytischer Untersuchungen in einem einzigen Gerät realisierbar sind. Bisher blieb die Zusammenführung der Resultate des Thermogravimetrie-Reaktors mit denen realer Reaktoren aber noch aus. Dies sollte Gegenstand weiterer Forschungstätigkeiten sein.

Die Anwendung des Thermogravimetrie-Reaktor bleibt aber keinesfalls auf das Gebiet der Heterogenen Katalyse begrenzt. So wäre z. B. die Untersuchung der Verbrennungskinetik von Kohle eine interessante Themenstellung für die Thermogravimetrie. Da für ein solches Anwendungsgebiet ein vertikal durchströmter Thermogravimetrie-Reaktor ungeeignet ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Konstruktionsvariante entwickelt²²: Der **horizontal durchströmte Thermogravimetrie-Reaktor** ist z. B. zur Untersuchung veraschender Proben geeignet und gestattet u. a. den Einsatz eines automatischen Probenwechslers. Dadurch lassen sich Messkampagnen automatisieren. Ein solcher Reaktor ist beispielsweise für die Durchführung katalytischer Testreaktionen innerhalb der Katalysatorentwicklung besonders attraktiv (*High Throuput Screening*).

Im Verlaufe dieser Arbeit erwies sich die Kopplung der Thermowaage mit dem Massenspektrometer *Balzers Omnistar* als Nachteil, da sie zu einer erheblichen Erhöhung der Rückvermischung in der Thermowaage führt. Insbesondere letzteres wird maßgeblich durch die Diffusionseigenschaften der Gasphasenspezies beeinflusst. Deshalb kann eine Untersuchung heterogener Gasphasenreaktionen problematisch werden, wenn das Auftreten homogener Gasphasenreaktionen zu befürchten ist. Bei der Kapillarkopplung wäre demzufolge eine Reduzierung des Druckverlustes durch das Ofenausgangsrohr der Thermowaage empfehlenswert, um diesen Nachteil zu umgehen. Angesichts der instationären Strömungsverhältnisse in der Thermowaage, wird der Einsatz eines Massenspektrometers mit einem druckgeregelten Einlasssystem als unumgänglich erachtet.

Gasphasenanalytik

Tabelle (A.1) Betriebsparameter des Massenspektrometers *Balzars Omnistar* (Begleitheizung der Quarzglaskapillare: T= 120 °C, Detektor: Faraday-Cup)

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Speed	0.5 s	Emission	1.00 mA
Resolution	50	Protect	3.50 A
RF-Polarity	inverse	Focus	4.00
IonRef	150	Field Axis	5.50
Cathode	70 eV	Extract	80

Tabelle (A.2) Methode zur gaschromatographischen Quantifizierung der Gasphase für die Untersuchung der Ethanoldehydrierung in der Thermowaage (Probenschleifenvolumen $V_G = 500 \mu\text{l}$, Druckverlust über der Probenschleife $\Delta p = 10 \text{ cmWS}$)

Parameter	Wert
Ofen	120 °C
Kapillarsäule	HP-INNOWax Polyethylen Glycol 19091N-133 (Max 260 °C) 30 m x 250 μm x 0.25 μm
Inlet	Back Inlet (Helium)
Temperatur	120 °C
Total Flow	13.8 ml/min
Split Ratio	10 : 1
Detektor	FID
Temperatur	250 °C
Hydrogen Flow	40 ml/min
Air Flow	450 ml/min
Makeup Flow	30 ml/min
Analysedauer	3 min

Naphthalinsublimationstechnik

B.1 Herstellung sphärischer Naphthalinpellets

Das Verfahren wurde innerhalb der Studienarbeit von *L. Funke (2004)*¹ entwickelt und während der ersten Anwendung der modifizierten Naphthalinsublimationstechnik von *S. Rose (2005)*³ optimiert.

Tabelle (B.1) Optimale Betriebsparameter zur Herstellung sphärischer Naphthalinpellets im Korngrößenbereich unterhalb von 2.5 mm mittels Abtropfen in wässrige Phase (Kapillardurchmesser 1.1 mm)

Parameter	<i>Funke (2004)</i> ¹	<i>Rose (2005)</i> ³
Drehzahl Magnetrührer [min ⁻¹]	100	80
Tensidmenge (<i>Fit</i>) [ml]	2	4
Fallhöhe [cm]	20 – 30	25
Wassertemperatur [°C]	60 – 70	65 – 68

B.2 Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten k_s im Thermogravimetrie-Reaktor beruht auf der Anwendung der Filmtheorie für die Naphthalinsublimation.

$$N_j = k_s (c_s - c_b) \tag{B.1}$$

Hierfür lässt sich die Stoffstromdichte N_j aus der konstanten Sublimationsrate ermitteln, die sich in der Thermowaage aus dem Anstieg der TG-Kurve ergibt.

$$N_j = \frac{\dot{m}}{M_N A} \quad \text{mit} \quad \dot{m} = \frac{dm}{dt} \tag{B.2}$$

Das Molekulargewicht des Naphthalins beträgt $M_N = 128,17 \text{ g/mol}$. Die Sättigungskonzentration c_s an der Pelletoberfläche wird unter Verwendung des idealen Gasgesetzes aus dem Sättigungsdampfdruck p_s ermittelt.

$$c_s = \frac{p_s}{R \cdot T} \quad (\text{B.3})$$

Zur Ermittlung des Sättigungsdampfdruckes p_s [Pa] von Naphthalin wurde die Korrelation nach *DeKruif (1981)*² verwendet, die eine gute Näherung für den Temperaturbereich zwischen 273 – 353 K darstellt.

$$R \ln p_s = 20.0885 + 72513 \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) - 57.53 \left[\frac{298.15}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) \right] \quad (\text{B.4})$$

Weiterhin wird der Thermogravimetrie-Reaktor in diesem Fall als Differentialreaktor betrachtet. Da sich kein Naphthalin im Eingangsstrom befindet, wird die Naphthalinkonzentration im Bulk am Reaktoreintritt zu $c_b = 0$ angenommen. Die Konzentration am Reaktoraustritt ergibt sich aus der Sublimationsrate, wobei eine Volumenstromänderung durch die Sublimation vernachlässigt wird.

$$c_b = \frac{F}{q_0} = \frac{\dot{m}}{M_N \cdot q_0} \quad (\text{B.5})$$

B.3 Anwendung von Ähnlichkeitsbetrachtungen

Die Charakterisierung des Stofftransportes beruht auf Ähnlichkeitsbetrachtungen. Als charakteristische Länge wurde der Pelletdurchmesser verwendet.

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D} \quad Re = \frac{u d_p}{\nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{B.6})$$

Der Diffusionskoeffizient D [cm²/s] von Naphthalin in Luft wurde nach einer Korrelation von *Goldstein (1995)*⁶ ermittelt.

$$D = 0.0681 \left(\frac{T}{298.16} \right)^{1.93} \left(\frac{1.013 \cdot 10^5}{p_{atm}} \right) \quad \text{für } T = 288 - 310 \text{ K} \quad (\text{B.7})$$

Die Schmidt-Zahl berücksichtigt lediglich Stoffwerte und wurde ebenfalls nach einer Korrelation von *Goldstein (1995)*⁶ ermittelt.

$$Sc = 2.28 \left(\frac{T}{298.16} \right)^{-0.1526} \quad \text{für } T = 288 - 310 \text{ K} \quad (\text{B.8})$$

Versuchsparameter

C.1 Reduktion des Kupferkatalysators

Tabelle (C.1) Experimente zur Untersuchung der Reduktion des Kupferkatalysators in wasserstoffhaltiger Atmosphäre ($T = 175\text{ °C}$) im Thermogravimetrie-Reaktor und in der Standardkonfiguration der Thermowaage^a (Waagenschutzgas = 50 ml/min Argon)

Versuch	Volumenstrom [ml/min]			T^D [°C]	Bemerkungen
	q_0	q_{H_2}	q_{Ar}		
Versuche im Thermogravimetrie-Reaktor					
<i>Probe03 bis 05</i>	31	2	29	– ^b	<i>verworfen</i>
<i>Probe06 bis 07</i>	31	2	29	310	<i>verworfen</i>
Probe08 bis 15	46	3	43	410	
Probe16	15	1	14	410	
<i>Probe17</i>	15	1	14	410	<i>verworfen</i>
Probe18 bis 21	31	2	29	410	
Probe22	15	1	14	410	
Probe23	31	2	29	410	
Probe24	15	1	14	410	
Probe25	31	2	29	410	
Versuche in der Standardkonfiguration der Thermowaage^c					
Probe50 bis 52	46	3	43	410	
Probe53 bis 55	31	2	29	410	
Probe56 bis 58	15	1	14	410	

T^D – Desorptionstemperatur

a – Reduktion innerhalb der Versuchsdurchführung im Anschluss an Desorption durchgeführt

b – keine Desorption im Rahmen der Probenvorbehandlung

c – Standardprobentiegel (150 μ l) mit gelochter Reaktivgaskapillare

Anmerkung: Für die Folgeversuche ab *Probe26* wurde für die Reduktion ein Gesamtvolumenstrom von $q_0 = 46\text{ ml/min}$ verwendet.

C.2 Untersuchung der Ethanoldehydrierung

C.2.1 Reaktion bei 300 °C

Tabelle (C.2) Experimente zur Untersuchung der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von $T = 300$ °C: Variation des Reaktivgasvolumenstromes und der Eingangskonzentration (Waagenschutzgas = 50 ml/min Argon)

Versuch	q_0 [ml/min]	x_{10} [mol/mol]	Bemerkung
<i>Variation des Reaktivgasvolumenstromes ($T = 300$ °C)</i>			
Probe05	17	0.10	^{a)}
Probe11	17	0.10	
Probe12	17	0.10	
Probe13	30	0.10	^{a)}
Probe14	30	0.10	^{a)}
Probe15	30	0.10	^{a)}
Probe16	22	0.10	
Probe17	40	0.10	
<i>Variation des Eingangsmolenbruches ($T = 300$ °C)</i>			
Probe13	30	0.10	^{a)}
Probe14	30	0.10	^{a)}
Probe15	30	0.10	^{a)}
Probe19	30	0.05	^{a)}
Probe20	30	0.05	
<i>Probe21</i>	<i>30</i>	<i>0.05</i>	<i>verworfen</i>
Probe22	30	0.05	
Probe25	30	0.10	^{a)}
Probe26	30	0.07	
<i>Probe27</i>	<i>30</i>	<i>0.07</i>	<i>verworfen</i>
Probe28	30	0.07	
<i>Probe35</i>	<i>30</i>	<i>0.15</i>	<i>verworfen</i> ^{b)}

^{a)} starke Beeinflussung des TG-Signals durch Sättigerdosierung

^{b)} keine stabile Ethanol dosierung möglich

C.3 Reaktion bei 400 °C

Tabelle (C.3) Experimente zur Untersuchung der Ethanoldehydrierung im Thermogravimetrie-Reaktor und in der Standardkonfiguration der Thermowaage bei einer Reaktionstemperatur von $T = 400\text{ °C}$ (Waagenschutzgas = 50 ml/min Argon)

Versuch	q_0 [ml/min]	x_{10} [mol/mol]	Bemerkung
Versuche im Thermogravimetrie-Reaktor			
<i>Variation des Eingangsmolenbruches ($T = 400\text{ °C}$)</i>			
Probe08	17	0.10	^{a)}
Probe09	17	0.10	^{a)}
Probe10	17	0.10	^{a)}
Probe32	17	0.05	
Probe33	17	0.10	
Probe34	17	0.05	
Probe35	17	0.05	
<i>Probe36</i>	<i>17</i>	<i>0.14</i>	verworfen ^{b)}
Probe38	17	0.02	
Probe39	17	0.02	
Probe40	17	0.10	^{a)}
Probe41	17	0.10	^{a)}
Probe42	17	0.02	
Versuche in der Standardkonfiguration der Thermowaage ^{c)}			
<i>Referenzmessungen</i>			
Probe50	17	0.05	
Probe51	17	0.05	
Probe52	17	0.05	

^{a)} starke Beeinflussung des TG-Signals durch Sättigerdosierung

^{b)} keine stabile Ethanol dosierung möglich

^{c)} Standardprobentiegel (150 μl) mit gelochter Reaktivgaskapillare

Literaturverzeichnis

Kapitel 2 –

Thermogravimetrie als Instrument in der Heterogenen Katalyse

- [1] ABDULLAH, A.Z. ; BAKAR, M.Z. ; BHATIA, S.: Coking characteristics of chromium-exchanged ZSM-5 in catalytic combustion of ethyl acetate and benzene in air. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 5737–5744
- [2] AGUAYO, A.T. ; ARANDES, J.M. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: Study of temperature-programmed desorption of tert-butylamine to measure the surface acidity of solid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), S. 1621–1626
- [3] AGUAYO, A.T. ; GAYUBO, A.G. ; ATUTXA, A. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: Catalyst deactivation by coke in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. Kinetic modeling and acidity deterioration of the catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), S. 4216–4224
- [4] AGUAYO, A.T. ; GAYUBO, A.G. ; EREÑA, J. ; ATUTXA, A. ; BILBAO, J.: Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 3914–3921
- [5] ARANDES, J.M. ; ABAJO, I. ; FERNÁNDEZ, I. ; LÓPEZ, D. ; BILBAO, J.: Kinetics of gaseous product formation in the coke combustion of a fluidized catalytic cracking catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 3255–3260
- [6] ARMOR, J.N. ; MARTENAK, D.J.: Studying carbon formation at elevated pressure. *Appl. Catal., A* 206 (2001), S. 231–236
- [7] BARMAN, B.N. ; SKARLOS, L. ; KUSHNER, D.J.: Simultaneous determination of oil and coke content in spent hydroprocessing catalyst by thermogravimetry. *Energy Fuels* 11 (1997), S. 593–595
- [8] BENITO, P.L. ; GAYUBO, A.G. ; AGUAYO, A.T. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: Deposition and characteristics of coke over a H-ZSM5 zeolite-based catalyst in the MTG process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), S. 3991–3998

- [9] BILBAO, J. ; AGUAYO, A.T. ; ARANDES, J.M.: Coke deposition on silica-alumina catalysts in dehydration reactions. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), S. 531–539
- [10] BRANDÃO, P. ; PHILIPPOU, A. ; HANIF, N. ; RIBEIRO-CLARO, P. ; FERREIRA, A. ; ANDERSON, M.W. ; ROCHA, J.: Synthesis and characterization of two novel large-pore crystalline vadosilicates. *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 1053–1057
- [11] BRITO, A. ; ARVELO, R. ; GONZALEZ, A.R. ; BORGES, M.E. ; FIERRO, J.L.: Variation in structural characteristics of a hydrotreatment catalyst with deactivation/regeneration cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 374–379
- [12] CALLEJAS, M.A. ; MARTÍNEZ, M.T. ; BLASCO, T. ; SASTRE, E.: Coke characterisation in aged residue hydrotreating catalysts by solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy and temperature-programmed oxidation. *Appl. Catal., A General* 218 (2001), S. 181–188
- [13] CHEN, D. ; GRONVOLD, A. ; REBO, H.P. ; MOLJORD, K. ; HOLMEN, A.: Catalyst deactivation studied by conventional and oscillating microbalance reactors. *Appl. Catal., A General* 137 (L1-L8), S. 1996
- [14] CHEN, D. ; REBO, H.P. ; MOLJORD, K. ; HOLMEN, A.: Effect of coke deposition on transport and adsorption in zeolites studied by a new microbalance reactor. *Chem. Eng. Sci.* 5 (1996), Nr. 11, S. 2687–2692
- [15] CHEN, D. ; REBO, H.P. ; MOLJORD, K. ; HOLMEN, A.: Methanol conversion to light olefins over SAPO-34. Sorption, diffusion, and catalytic reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 4241–4249
- [16] D., Chen ; E., Bjorgum: Characterization of catalyst under working conditions with an oscillating microbalance reactor. *Adv. Catal.* 51 (2007), S. 351–382
- [17] EREÑA, J. ; SIERRA, I. ; OLAZAR, M. ; GAYUBO, A.G. ; AGUAYO, A.T.: Deactivation of a CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008), S. 2238–2247
- [18] FORZATTI, P. ; LIETTI, L.: Catalyst deactivation. *Catal. Today* 52 (1999), S. 165–181
- [19] FUNG, S.C. ; QUERINI, CA. ; LIU, K. ; RUMSCHITZKI, D.S. ; HO, T.C.: In situ coking kinetics obtained from a new flow through microbalance and reaction kinetics monitored by GC. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994), S. 305–312
- [20] GARCÍA-OCHOA, F. ; SANTOS, A.: Deactivation of a silica-alumina catalyst by coke deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 2626–2632
- [21] GAYUBO, A.G. ; AGUAYO, A.T. ; ATUTXA, A. ; PRIETO, R. ; BILBAO, J.: Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons. *Energy Fuels* 18 (2004), S. 1640–1647
- [22] GAYUBO, A.G. ; ARANDES, J.M. ; AGUAYO, A.T. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: Deactivation and acidity deterioration of a SiO₂/Al₂O₃ catalyst in the isomerization of cis-butene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 588–593

- [23] GAYUBO, A.G. ; TARRÍO, A.M. ; AGUAYO, A.T. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), S. 3467–3474
- [24] GOMM, S. ; GLÄSER, R. ; WEITKAMP, J.: In situ observation of coke deposition on zeolite catalysts using a tapered element oscillating microbalance. *Chem. Eng. Techn.* 25 (2002), S. 962–966
- [25] HATAKEYAMA, T. ; ZHENHAI, L.: *Handbook of Thermal Analysis*. 1. Wiley VCH, 1998
- [26] HERSHKOWITZ, F. ; MADIARA, P.D.: Simultaneous measurement of adsorption, reaction, and coke using a pulsed microbalance reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 2969–2974
- [27] HUNGER, B. ; HOFFMANN, J.: Kinetic analysis of temperature-programmed surface reactions on porous catalyst. *J. Therm. Anal.* 38 (1992), S. 739–748
- [28] JR., M.R. S. ; BITTNER, E.W. ; SHI, W. ; JOHNSON, J.K. ; BOCKRATH, B.C.: Chemical Activation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen adsorption. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 3752–3760
- [29] KANERVO, J.M. ; KRAUSE, A.O.I.: Kinetic analysis of temperature-programmed reduction: Behavior of a $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 9778–9784
- [30] KERN, C. ; JESS, A.: Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren. *Chem. Ing. Tech.* 78 (2006), Nr. 8, S. 1033–1048
- [31] LEE, C.K. ; ASHTEKAR, S. ; GLADDEN, L.F. ; BARRIE, P.J.: Adsorption and desorption kinetics of hydrocarbons in FCC catalysts studied using tapered element oscillating microbalance (TEOM). Part 1: experimental measurements. *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004), S. 1131–1138
- [32] LI, B. ; GONZALEZ, R.D.: An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia. *Catal. Today* 46 (1998), S. 55–67
- [33] LIPIÄINEN, K. ; HAGELBERG, P. ; AITTAMAA, J. ; EILOS, I. ; HILTUNEN, J. ; NIEMI, V.M. ; KRAUSE, A.O.I.: Novel equipment for testing catalytic cracking and catalyst regeneration with short contact times. *Appl. Catal., A General* 183 (1999), S. 411–421
- [34] LIU, K. ; FUNG, S.C. ; HO, T.C. ; RUMSCHITZKI, D.S.: An experimental protocol for studying kinetics and catalyst deactivation: Application to heptane reforming on Pt-Re/ Al_2O_3 . *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997), S. 625–638
- [35] LIU, K. ; FUNG, S.C. ; HO, T.C. ; RUMSCHITZKI, D.S.: Identification of coke precursor in heptane reforming with a multioutlet fixed-bed reactor and a novel vibrational microbalance. *J. Catal.* 169 (1997), S. 455–468

- [36] LIU, K. ; FUNG, S.C. ; HO, T.C. ; RUMSCHITZKI, D.S.: Kinetics of catalyst coking in heptane reforming over Pt-Re/Al₂O₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), Nr. 8, S. 3264–3274
- [37] MILLAN, M. ; ADELL, C. ; HINOJOSA, C. ; HEROD, A.A. ; DUGWELL, D. ; KANDIYOTI, R.: Effect of catalyst deactivation and reaction time on hydrocracking heavy hydrocarbons liquids. *Energy Fuels* 21 (2007), S. 1370–1378
- [38] NEEFT, J.P.A. ; HOORNAERT, F. ; MAKKEE, M. ; MOULIJN, J.A.: The effect of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis. A case study towards the catalytic oxidation of soot. *Thermochimica Acta* 287 (1996), S. 261–278
- [39] ORDÓÑEZ, S. ; SASTRE, H. ; DÍEZ, F.V.: Thermogravimetric determination of coke deposits on alumina-supported noble metal catalysts used as hydrodechlorination catalysts. *Thermochimica Acta* 379 (2001), S. 25–34
- [40] ORTEGA, J.M. ; GAYUBO, A.G. ; AGUAYO, A.T. ; BENITO, P.L. ; BILBAO, J.: Role of coke characteristics in the regeneration of a catalyst for the MTG process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), S. 60–66
- [41] PATASHNICK, H. ; RUPPRECHT, G. ; WANG, J.C.F.: New real-time monitoring instrument for suspended particulate mass concentration: the TEOM. *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.* 25 (1980), S. 188–193
- [42] REYNIERS, M.-F. ; BEIRNAERT, H. ; MARIN, G.B.: Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons I. Alkanes on a USY-zeolite. *Appl. Catal., A General* 202 (2000), S. 49–63
- [43] REYNIERS, M.-F. ; TANG, Y. ; MARIN, G.B.: Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons II. i-Butene on HY-Zeolites. *Appl. Catal., A General* 202 (2000), S. 65–80
- [44] ROMAN-MARTINEZ, M.C. ; KAPTEIJN, F. ; CAZORLA-AMOROS, D. ; PEREZ-RAMIREZ, J. ; MOULIJN, J.A.: A TEOM-MS study on the interaction of N₂O with a hydrotalcite-derived multimetallic mixed oxide catalyst. *Appl. Catal., A General* 225 (2002), S. 87–100
- [45] ROSTRUP-NIELSEN, J.R.: Industrial relevance of coking. *Catal. Today* 37 (1997), S. 225–232
- [46] ROZWADOWSKI, M. ; LEZANSKA, M. ; WLOCH, J. ; ERDMANN, K. ; GOLEMBIEWSKI, R. ; KORNATOWSKI, J.: Investigation of coke deposits on Al-MCM-41. *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 1609–1616
- [47] SHIN, E.-J. ; KEANE, M.A.: Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), S. 883–892
- [48] TESSER, R. ; SERIO, M. D. ; SANTACESARIA, E.: Kinetics of the oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalysts prepared by grafting. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), S. 1623–1633

- [49] TINNEMANS, S.J. ; KOX, M.H.F. ; NIJHUIS, T.A. ; VISSER, T. ; WECKHUYSEN, B.M.: Real time quantitative raman spectroscopy of supported metal oxide catalysts without the need of internal standard. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 211–216
- [50] TROMMER, D. ; STEINFELD, A.: Kinetic modelling for the combined pyrolysis and steam gasification of petroleum coke and experimental determination of the rate constants by dynamic thermogravimetry in the 500-1520 K range. *Energy Fuels* 20 (2006), S. 1250–1258
- [51] VAN DONK, S. ; GIJZEMAN, O.L.J. ; VAN BOKHOVEN, J.A. ; BITTER, J.H. ; DE JONG, K.P.: Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of n-hexane hydroisomerization over Pt/H-mordenite in an oscillating microbalance. *J. Catal.* 204 (2001), S. 272–280
- [52] ZHU, W. ; VAN DE GRAAF, J.M. ; VAN DEN BROEKE, L.J.P. ; KAPTEIJN, F. ; MOULIJN, J.A.: TEOM: A unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 1934–1942

Kapitel 3 –

Entwicklung des Thermogravimetrie-Reaktors

- [1] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. 3. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1999
- [2] BIRD, R.B. ; STEWART, W.E. ; LIGHTFOOT, E.N.: *Transport Phenomena*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, 2002
- [3] CHO, H. H. ; LEE, S. Y. ; RHEE, D.H. ; JOO, W.-G. ; LEE, J.: Effects of rib configurations on heat/mass transfer in a two-pass rotating duct. *The 9th of International Symposium on Transport Phenomena and Dynamics of Rotating Machinery* (2002), February 10-14, S. 1–7
- [4] FRÖSSLING, N.: Über die Verdunstung fallender Tropfen. *Gerlands Beitr. Geophys.* 52 (1938), S. 170–216
- [5] GANZEVLES, F. L. A. ; VAN DER GELD, C. W. M.: Heat and mass transfer from internal flows to hemispheres and flat parts in between. *Int. J. Heat Mass Transfer* 41 (1998), S. 3705–3718
- [6] GOLDSTEIN, R. J. ; CHO, H. H.: A review of mass transfer measurements using naphthalene sublimation. *Exp. Therm Fluid Sci.* 10 (1995), S. 416–434
- [7] HWANG, K. S. ; SUNG, H. J. ; HYUN, J. M.: Mass transfer measurements from a blunt-faced flat plate in a uniform flow. *Int. J. Heat Fluid Flow* 17 (1996), S. 179–182
- [8] HWANG, K. S. ; SUNG, H. J. ; HYUN, J. M.: Flow and mass transfer measurements for a flat plate of finite thickness in pulsating flow. *Int. J. Heat Mass Transfer* 41 (1998), S. 2827–2836

- [9] KIM, J.-Y. ; SONG, T.-H.: Microscopic phenomena and macroscopic evaluation of heat transfer from plate fins/circular tube assembly using naphthalens sublimation technique. *Int. J. Heat Mass Transfer* 45 (2002), S. 3397–3404
- [10] KRAUTWALD, J. ; SCHNITZLEIN, K. ; VORLOP, K.-D.: Herstellung sphärischer Naphthalinpellets durch Abtropfen in eine wässrige Phase. *Chem. Ing. Tech.* 8 (2007), Nr. 79, S. 1217–1220
- [11] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering*. 3. Auflage. Wiley & Sons, September 1998
- [12] LI, Jie ; BAI, Yunru ; LI, Jinghai: Improved approach for spherical naphthalene particle preparation. *Eng. Chem. Metallurgy* 20 (1999), Nr. 1, S. 3–5
- [13] LI, Q. ; CHEN, Z. ; FLECHTNER, U. ; WARNECKE, H.-J.: Heat transfer and pressure drop characteristics in rectangular channels with elliptic pin fins. *Int. J. Heat Fluid Flow* 19 (1998), S. 245–250
- [14] MENDES, P. R. S.: The naphthalene sublimation technique. *Exp. Therm Fluid Sci.* 4 (1991), S. 510–523
- [15] MISSEN, R.M. ; MIMS, C.A. ; SAVILLE, B.A.: *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. Wiley VCH, Dezember 1998
- [16] CHU, J. C. ; KALIL, J. ; WETTEROTH, W. A.: Mass transfer in a fluidized bed. *Chem. Eng. Progress* 49 (1953), Nr. 3, S. 141–149
- [17] SUNG, H. J. ; LYU, M. S. ; CHUNG, M. K.: Local mass transfer from a circular cylinder in a uniform shear flow. *Int. J. Heat Mass Transfer* 34 (1991), Nr. 1, S. 59–67. – ISSN 0017-9310
- [18] HÄRTING, M. ; HOFFS, A. ; BOLCS, A. ; WEIGAND, B.: An experimental study to compare the naphthalene sublimation with the liquid crystal technique in compressible flow. *Presented at the International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition* (1995), June 5-8
- [19] CHEN, P.-H. ; MIAO, Jr.-M.: Endwall effect on the mass transfer in a square open cavity. *Int. Comm. Heat Mass Transfer* 26 (1999), Nr. 2, S. 165–176. – ISSN 0735-1933/99
- [20] SYUHADA, A. ; HIROTA, M. ; FUJITA, H. ; ARAKI, S. ; YANAGIDA, M. ; TANAKA, T.: Heat (mass) transfer in serpentine flow passage with rectangular cross-section. *Energy Convers. Manage.* 42 (2001), S. 1867–1885
- [21] PRINS, W. ; CASTELEIJN, T. P. ; DRAIJER, W. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Mass transfer from a freely moving single sphere to the dense phase of a gas fluidized bed of inert particle. *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985), Nr. 3, S. 481–497
- [22] UPADHYAY, S. N. ; TRIPATHI, G.: Liquid-phase mass transfer in fixed and fluidized beds of large particles. *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975), Nr. 1, S. 20–26

- [23] HSIUNG, T. H. ; THODOS, G.: Mass-transfer factors from actual driving forces for the flow of gases through packed beds. *Int. J. Heat Mass Transfer* 20 (1977), S. 331–340
- [24] KATO, M. ; HIROSHI, K. ; WEN, C. Y.: Mass transfer in fixed and fluidized beds. *Chem. Engng. Progr. Symp. Ser.* 66 (1970), Nr. 105, S. 87–99
- [25] NASSIF, N. J. ; JANNA, W. S. ; JAKUBOWSKI, G. S.: Mass transfer from a sublimating naphthalene flat plate to a parallel flow of air. *Int. J. Heat Mass Transfer* 38 (1995), Nr. 4, S. 691–700
- [26] SCHNITZLEIN, K. ; OTTO, O.: 174. Thermowaage mit intelligenter Gasdosiereinheit zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogener Katalysatoren. *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999), Nr. 9, S. 1056
- [27] SCHNITZLEIN, K. ; OTTO, O.: Thermowaage zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogener Katalysatoren. *Chem. Ing. Tech.* 72 (2000), Nr. 6, S. 631–633
- [28] SCHNITZLEIN, K. ; OTTO, O.: Thermobalance for kinetic investigations of heterogeneous catalysts. *Chem. Eng. Techn.* 24 (2001), Nr. 9, S. 894–897
- [29] SCHWARZ, J. ; SMOLIK, J.: Mass transfer from a drop - I. Experimental study and comparison with existing correlations. *Int. J. Heat Mass Transfer* 37 (1994), Nr. 14, S. 2139–2143
- [30] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. 2. Auflage. Springer-Verlage, Berlin, 1998
- [31] STRAHL, G.: *Systematische Untersuchungen zur Verwendung einer Thermowaage als Reaktor für kinetische Untersuchungen an heterogenen Katalysatoren*. Juli 2001. – Diplomarbeit am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, BTU Cottbus
- [32] SUNG, H. J. ; YANG, J. S. ; PARK, T. S.: Local convective mass transfer on circular cylinder with transverse annular fins in crossflow. *Int. J. Heat Mass Transfer* 39 (1996), Nr. 5, S. 1093–1101

Kapitel 4 –

Praktische Erprobung des Thermogravimetrie-Reaktors

- [1] ABDULLAH, A.Z. ; BAKAR, M.Z. ; BHATIA, S.: Coking characteristics of chromium-exchanged ZSM-5 in catalytic combustion of ethyl acetate and benzene in air. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 5737–5744
- [2] BILBAO, J. ; AGUAYO, A.T. ; ARANDES, J.M.: Coke deposition on silica-alumina catalysts in dehydration reactions. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), S. 531–539
- [3] BRADSHAW, R.W. ; DAVIDSON, B.: A new approach to the analysis of heterogeneous reaction data. *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969), S. 1519–1527

- [4] CHAUVEL, A. ; LEFEBVRE, G.: *Petrochemical Process 1: Synthesis Gas - Gas Derivatives and Major Hydrocarbons*. Editions Technip, 1989
- [5] CHENG, W.-H.: Development of methanol decomposition catalysts for production of H₂ and CO. *Acc. Chem. Res.* 32 (1999), S. 685–691
- [6] CHLÁDEK, P.: *Catalytic separation of pure hydrogen from synthesis gas by an ethanol dehydrogenation / Acetaldehyde hydrogenation loop*, University of Waterloo (Ontario, Canada), Dissertation, 2007
- [7] CHURCH, J.M. ; JOSHI, H.K.: Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol. *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951), Nr. 8, S. 1804–1811
- [8] DUMEZ, F.J. ; FROMENT, G.F.: Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. Kinetics, catalyst coking, and reactor design. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 15 (1976), Nr. 2, S. 291–301
- [9] FRANCKAERTS, J. ; FROMENT, G.F.: Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964), S. 807–818
- [10] FRENI, S. ; MONDELLO, N. ; CAVALLARO, S. ; CACCIOLA, G. ; PARMON, V.N. ; SOBYANIN, V.A.: Hydrogen production by steam reforming of ethanol: A two step process. *React. Kinet. Catal. Lett.* 71 (2000), Nr. 1, S. 143–152
- [11] FUJITA, S.-I. ; IWASA, N. ; TANI, H. ; NOMURA, W. ; ARAI, M. ; TAKEZAWA, N.: Dehydrogenation of ethanol over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors. *React. Kinet. Catal. Lett.* 73 (2001), Nr. 2, S. 367–372
- [12] GITTER, M.L.: *Hochselektive Katalysatoren zur Gasphasendehydrierung von Alkoholen*, Technische Universität München, Dissertation, April 2002
- [13] GUCBILMEZ, Y. ; DOGU, T. ; BALCI, S.: Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), S. 3496–3502
- [14] IWASA, N. ; TAKEZAWA, N.: Reforming of ethanol: Dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991), S. 2619–2623
- [15] KEULER, J.N. ; LORENZEN, L.: Comparing and modeling the dehydrogenation of ethanol in a plug-flow reactor and a Pd-Ag membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), S. 1960–1966
- [16] LIU, K. ; FUNG, S.C. ; HO, T.C. ; RUMSCHITZKI, D.S.: Kinetics of catalyst coking in heptane reforming over Pt-Re/Al₂O₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), Nr. 8, S. 3264–3274
- [17] MEZAKI, R. ; CHAO, J.C. ; HAPPEL, J.: A note on study of ethanol dehydrogenation by ¹⁴C tracing. *Chem. Eng. Sci.* 35 (1980), S. 2361–2362

- [18] RAICH, B.A. ; FOLEY, H.C.: Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: An alternative to wacker chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 3888–3895
- [19] REYNIERS, M.-F. ; BEIRNAERT, H. ; MARIN, G.B.: Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons I. Alkanes on a USY-zeolite. *Appl. Catal., A General* 202 (2000), S. 49–63
- [20] SHIAU, C.-Y. ; TSAI, J.C.: Cu/SiO₂ Catalyst prepared by electroless method. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73 (1998), S. 414–420
- [21] SKOOG, D.A. ; LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Springer-Verlag, 1996
- [22] TITTEL, M.: *Entwicklung eines Reaktor-Prototypen mittels CFD: Untersuchung von Konstruktionsmöglichkeiten zur horizontal durchströmten Ausführung des Thermogravimetrie-Reaktors*. Mai 2005. – Studienarbeit am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, BTU Cottbus
- [23] TONNER, S.P. ; TRIMM, D.L. ; WAINWRIGHT, M.S. ; CANT, N.W.: Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984), S. 384–388
- [24] TU, Y.-J. ; CHEN, Y.-W.: Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO₂ catalyst in the dehydrogenation of ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), S. 5889–5893
- [25] TU, Y.-J. ; LI, C. ; CHEN, Y.-W.: Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59 (1994), S. 141–149
- [26] WEISSERMEL, K. ; ARPE, H.-I.: *Industrial Organic Chemistry*. 4. Auflage. Wiley-VCH, 2002

Anhang

- [1] FUNKE, L.: *Pelletierung von Naphthalin und Naphthalinsublimation*. Januar 2004. – Studienarbeit am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, BTU Cottbus
- [2] GOLDSTEIN, R. J. ; CHO, H. H.: A review of mass transfer measurements using naphthalene sublimation. *Exp. Therm Fluid Sci.* 10 (1995), S. 416–434
- [3] ROSE, S.: *Naphthalinsublimation im Thermogravimetrie-Reaktor (vertikale Ausführung): Ermittlung von Stoffübergangskoeffizienten*. Dezember 2005. – Studienarbeit am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, BTU Cottbus