

Mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse

**Konzeption, Aufbau und Austestung eines
multimode Mikrowellenreaktors neuen Typs**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch - Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich – Schiller -
Universität Jena

von Dipl. Ing. Heiko Will
geboren am 15. 11. 1968 in Bad Hersfeld

Gutachter:

1. Prof. Dr. B. Ondruschka
2. Prof. Dr. G. Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Christiane

in Dankbarkeit gewidmet

Danksagungen

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten, möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die gewährten Freiräume in der Bearbeitung dieses Themas.

Herrn Prof. Dr. Günter Kreisel für die Begutachtung der Arbeit und für die anregenden Gespräche.

Herrn Dr. Peter Scholz für die intensive und produktive Betreuung dieser Arbeit, den vielen kritischen und lehrreichen Fragen, sowie der Durchsicht und Korrektur.

Herrn Dr. Wolfgang Burckhard und dem Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK.) für die überlassenen Katalysatoren, die im wesentlichen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, und für die gewährte wissenschaftliche Unterstützung.

Herrn Dr. Achim Diehlmann für die Durchsicht meiner Arbeit und den langen Gesprächen über „Nachhaltigkeit“.

allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Hilfe und Unterstützung bei den großen und kleinen Problemen des Forschungsalltags. Besonders bei Frau Dipl.-Ing. (FH) Beate Fähndrich (sie weiß schon warum!).

meinen Eltern und Großeltern für die gewährte finanzielle und psychologische Unterstützung.

meiner lieben Lolita (Havaneserhündin), die oft und viele Stunden alleine in der Küche auf ihr Herrchen tapfer warten musste und mir immer treu zur Seite stand.

last but not least meiner lieben Freundin Christiane, die mich zur rechten Zeit auf den rechten Weg gebracht hat, wenn er uns auch auseinander führte. Dennoch war sie immer für mich da, vor allem dann, wenn ich sie brauchte! Danke Jane!

Mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse – Konzeption, Aufbau und Austestung eines multimode Mikrowellenreaktors neuen Typs

Friedrich-Schiller Universität Jena

Chemisch - Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

eingereicht am 14. Mai 2003 von: Heiko Will
geboren am 15. November 1968
in Bad Hersfeld

Diese Arbeit besteht aus: 131 Seiten
71 Abbildungen
26 Tabellen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse, eine Form des nichtklassischen Energieeintrages, welche die Möglichkeit bietet, Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung anstelle von Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung, wie bei den klassischen Heizverfahren, zu übertragen. Die Konzeption, Aufbau und Austestung eines multimode Mikrowellenreaktors neuen Typs für die mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse, wie er bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurde, ist Ziel dieser Arbeit. Neben einer ausführlichen Literaturübersicht zu diesem Thema sind eine Reihe von Versuchen beschrieben, die zeigen, welche Möglichkeiten und Potenzial in dieser neuen Technik stecken.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
1.1	Kurze historische Einführung	2
1.2	Heterogene Katalyse im Mikrowellenfeld	4
1.3	Zielstellung der Arbeit.....	6
2	THEORETISCHER TEIL	7
2.1	Mikrowellen.....	7
2.1.1	Mikrowellenstrahlung.....	7
2.1.2	Mikrowellen Applikatoren.....	8
2.1.2.1	Wanderwellenapplikator	9
2.1.2.2	Monomode Applikator.....	10
2.1.2.3	Multimode Applikator	11
2.2	Dielektrische Erwärmung mit Mikrowellen.....	13
2.2.1	Theoretische Grundlagen.....	14
2.3	Der „Mikrowelleneffekt“ – thermisch oder/und nicht thermisch?	17
2.4	Mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse – Eine Literaturübersicht.....	21
2.4.1	Oxidierende Methankupplung (OCM).....	24
2.4.2	Selektivoxidationen von Kohlenwasserstoffen und Steam Reforming	26
2.4.3	NO _x und SO ₂ -Reduktionen – katalytische Abgasreinigung.....	29
2.5	Perowskitkatalysatoren	33
2.5.1	Kristallstruktur der Perowskite	33
2.5.2	Polarisation der Perowskitstruktur.....	34
2.5.3	Katalytische Eigenschaften der Perowskite.....	38

3	EXPERIMENTELLER TEIL	41
3.1	Mikrowellenreaktor (Sharp® RS-233)	41
3.1.1	Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen	45
3.2	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)	46
3.2.1	Temperaturmessung, -profile und Reaktorisolierung	48
3.2.1.1	Einsatz unterschiedlicher Isoliermaterialien	49
3.2.1.2	Bestimmung radialer Temperaturprofile	55
3.2.1.3	Axiale Temperaturprofile und Katalysatormasse. Eine Grenze im Mikrowellenfeld?.....	57
3.2.2	Einfluss der Drehantenne.....	68
3.3	Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld	71
3.3.1	Verwendete Katalysatoren	71
3.3.2	Versuchsdurchführung und Auswertung	75
3.3.2.1	Allgemeine Versuchsdurchführung	75
3.3.2.2	Auswertung der Chromatogramme.....	75
3.3.2.3	Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	76
3.3.3	Reproduzierbarkeit der katalytischen Messergebnisse	78
3.3.4	Einfluss der Katalysatorkorngröße	81
3.3.5	Totaloxidation von Propan an Perowskitkatalysatoren	86
3.3.5.1	Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 - 0,5$).....	90
3.3.5.2	Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0 - 0,5$).....	93
3.3.5.3	Mischungen von Perowskitkatalysatoren	97
3.3.5.4	Gemischt zusammengesetzte einphasige Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	101
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	104

LITERATURVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

TABELLENVERZEICHNIS

Liste der verwendeten Symbole

griechische Buchstaben:

δ	[Grad]	Verlustwinkel
δ	[m]	Eindringtiefe elektromagnetischer Wellen
ε	[As/(Vm)]	„absolute Dielektrizitätskonstante“, Permittivität
ε_0	[As/(Vm)]	elektrische Feldkonstante
ε_r	[-]	„relative Dielektrizitätskonstante“, Permittivitätszahl
ε^*	[As/(Vm)]	„komplexe Dielektrizitätskonstante“, Permittivität
ε'_r	[-]	„relative Dielektrizitätskonstante“ (Realteil), Dielektrizitätszahl
ε''_r	[-]	„relative Dielektrizitätskonstante“ (Imaginärteil), dielektrischer Verlustfaktor
ε''_a	[-]	Atom- oder Ionenpolarisationsanteil
ε''_d	[-]	Dielektrischer Orientierungspolarisationsanteil
ε''_e	[-]	Elektronenpolarisationsanteil
ε''_s	[-]	Raumpolarisationsanteil
λ	[m]	Wellenlänge im Vakuum
μ''_r	[-]	relative Permeabilität (Imaginärteil)
σ_e	[S/m]	elektrische Leitfähigkeit
ω	[rad/s]	Kreisfrequenz

lateinische Buchstaben:

D	[As/m ²]	(dielektrische Verschiebung)
D _a	[mm]	Durchmesser, außen
D _i	[mm]	Durchmesser, innen
E	[V/m]	elektrische Feldstärke
H	[A/m]	Magnetische Feldstärke
P	[As/m ²]	Polarisation
P _{sp}	[As/m ²]	spontane Polarisation
P _r	[As/m ²]	remanente Polarisation
P	[Watt]	Wirkleistung
P _d	[Watt]	dielektrische Verlustleistung
P _m	[Watt]	Magnetischer Wirbelstromverlust
P _R	[Watt]	Ohmsche Verlustleistung
T	[Celsius]	Temperatur
H	[mm]	Höhe
w _d	[mm]	Wandstärke

Abkürzungen:

Ant	Versuch mit rotierender Drehantenne (einkoppelnd) durchgeführt	
IR	Temperaturmessung mit IR-Pyrometer	
KH	Versuch unter klassischen Bedingungen	
KH-Reaktor	klassischer Heizdrahtreaktor mit Zetex [®] -Isolierung, Eigenbau	
Mod	Versuch mit rotierendem Modenrührer (nicht einkoppelnd) durchgeführt	
MW	Versuch mikrowellenassistent durchgeführt	
MW-Reaktor	Quarzglasreaktor mit Zetex [®] -Isolierung	
PID	proportional-integral-differential Anteile (Regelungstechnik)	
RG	Raumgeschwindigkeit	(Volumenstrom / Katalysatorvolumen)
RG*	Modifizierte Raumgeschwindigkeit	(Volumenstrom / Katalysatormasse)
TE	Temperaturmessung mit Thermoelement (extrapoliert aus Abkühlkurven)	
Trans	mikrowellentransparente Isolierung, siehe Abb. 3.2-7 und Abb. 3.2-5	
Zetex	Versuch mit Zetex [®] -Isolierung durchgeführt	

1 Einleitung

Über 90 % aller hergestellten Chemikalien kommen im Laufe ihres Entstehungsweges in Kontakt mit einem Katalysator. Insbesondere der *Heterogenen Katalyse* kommt dabei eine Schlüsselrolle für moderne industrielle Produktionsverfahren zu, die Ressourcen, Energie und die Umwelt schonen. Die Entwicklung und Anwendung heterogener Katalysatoren stellt eine interdisziplinäre Herausforderung dar, die Kenntnisse auf dem Gebiet der präparativen Chemie, der physikalisch-chemischen Charakterisierung sowie der Reaktions- und Verfahrenstechnik als Teilgebiete der Technischen Chemie erfordert. Seit Anfang der 80er Jahre wächst das Interesse, Mikrowellenstrahlung als alternative Energiequelle zu verwenden, um chemischen Reaktionen die notwendige Aktivierungsenergie zur Verfügung zu stellen oder Stofftrennungen durchzuführen. Diese spezielle Form des nichtklassischen Energieeintrags stellt momentan jedoch noch ein Randgebiet, sowohl der *Heterogenen Katalyse* als auch der alternativen Reaktionsführung in Chemie und Verfahrenstechnik dar. Es wird jedoch in nächster Zeit an akademischer als auch industrieller Attraktivität gewinnen.

Der nichtklassische Energieeintrag durch Mikrowellen bietet gegenüber klassischen Heizverfahren den Hauptvorteil, dass Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung anstelle von Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung übertragen wird. Somit ist eine schnelle Durchdringung von mikrowellentransparenten Stoffen (Isolatoren) möglich. Die Umwandlung von Energie in Wärme findet im Idealfall gleichzeitig und gleichmäßig über das gesamte Volumen des mikrowellenabsorbierenden Heizgutes, Wärmeüberträgers oder Katalysators statt, wodurch sich wesentlich höhere Heizraten realisieren lassen.

1.1 Kurze historische Einführung

An der Universität von Birmingham entwickelten die beiden Physiker Randall und Boot 1940 das erste leistungsfähige Magnetron (Laufzeitröhre bzw. Kreuzfeldröhre), aufbauend auf der bis dahin nicht veröffentlichten Erfindung von A.W. Hull aus dem Jahr 1921, wodurch man erstmals in der Lage war, kleine, mobile und starke Radarsender zu bauen. In den Jahren 1940-45 wurden von den amerikanischen Bell-Laboratories neuartige Röhren entwickelt und von Western-Electric produziert, die in diesen neuen Radargeräten den Kriegsverlauf entscheidend beeinflusst haben. Schon frühzeitig bemerkten die Radartechniker, dass sich Wasser in der Nähe dieser Radarsender erwärmte. Die Erfindung des Mikrowellenofens wurde 1946 von Spencer [1], einem Ingenieur der Raytheon Corporation gemacht, der zufälligerweise einen Schokoriegel in der Hosentasche hatte, als er an einem laufenden Magnetron vorbeiging. Durch die austretende Mikrowellenstrahlung war der Schokoriegel geschmolzen und Spencer wunderte sich darüber, da er selbst keine Wärme verspürte. Daher machte er weitere Experimente, indem er Maiskörner und Eier in die Nähe der laufenden Magnetron brachte, die daraufhin durch die schnelle und selektive Erwärmung platzten. Die Idee eines Mikrowellenofens, mit dem Ziel Speisen schnell zu erwärmen, war geboren. Der erste improvisierte Mikrowellenofen bestand in einfacher Weise aus einem umgedrehten metallischen Papierkorb und einem darin befindlichen Magnetron. Der erste kommerziell erhältliche Mikrowellenofen kam 1947 für ca. 5000 US-\$ auf den Markt. Für den Hausgebrauch war er jedoch ungeeignet, da das Gerät ca. 340 kg schwer und ca. 1,65 m hoch war und das Magnetron mit Wasser gekühlt werden musste. Der weltweite Durchbruch von Haushaltsmikrowellengeräten in den späten 70er und 80er Jahren steht eng im Zusammenhang mit der gelungenen kostengünstigen Massenfertigung der benötigten Magnetronen durch japanische Unternehmen und einem höchst erfolgreichen Marketing mit schnell wachsenden Umsatzraten.

Erste Versuche, die Vorteile des dielektrischen Erwärmens mit Mikrowellenstrahlung für die kunststoffverarbeitende Industrie nutzbar zu machen, begannen in den späten 60er Jahren. Durch den Einsatz der Mikrowellentechnik versprach man sich eine starke Reduzierung des benötigten Energie- und Zeitbedarfs beim Vulkanisieren, da hierbei Kunststoffe auf hohe Prozesstemperaturen zu bringen sind, was aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit mit klassischen Heizverfahren relativ viel Zeit beansprucht.

Die Mikrowellen-Sintertechnologie gehört zweifelsfrei zu einem der größten Anwendungsschwerpunkte und geht auf erste Untersuchungen von Levinson im Jahre 1965 [2] zurück, der eine Kohlenstoffunterlage als Suszeptor für Mikrowellenstrahlung verwendete, um das Sintergut auf die notwendige Temperatur zu bringen. Diese Technik wird auch heute noch bei Bedarf angewendet, da die zum effektiven Einkoppeln der Mikrowellenenergie notwendigen dielektrischen Eigenschaften zum Teil sehr temperaturabhängig sind und viele der interessanten Werkstoffe erst bei höheren Temperaturen effektiv Mikrowellenstrahlung absorbieren.

Versuche, heterogene Katalysatoren in der Gasphase mittels Mikrowellenstrahlung (2,45 GHz) in kurzer Zeit auf Reaktionstemperatur zu erwärmen, wurden erstmals von Wan durchgeführt und 1982 zum Patent über den sicheren und effektiven Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Mikrowellenfeld an fein verteilten para- oder ferromagnetischen Katalysatoren angemeldet [3]. Ein weiteres Patent aus dem Jahr 1985 beschreibt die mikrowelleninduzierte katalytische Umsetzung von Methan zu Ethylen und Wasserstoff an Nickel- oder Eisenpulvern unter Verwendung gepulster Mikrowellenstrahlung [4]. Seitdem wächst das Interesse, Mikrowellenstrahlung als Energiequelle zur Aktivierung chemischer Reaktionen und/oder zur Stofftrennung zu verwenden stetig, da gleichzeitig kommerziell erhältliche Mikrowellengeräte immer billiger und verfügbarer wurden. Im Gegensatz zu den technisch anspruchsvolleren Labormikrowellensystemen (monomode Prinzip) war man nun in der Lage, Haushaltsmikrowellengeräte (multimode Prinzip) in einfacher Weise zu modifizieren, so dass die herkömmliche Laborausstattung (Kolben, Kühler, etc.) für Reaktionen bis zu 1 L verwendet werden konnte. Die ersten orientierende Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie erschienen 1986 von Gedye [5] und Giguere [6] mit dem Ziel, Reaktionszeiten zu verkürzen, Ausbeuten und Selektivitäten zu steigern sowie um Energie und stoffliche Ressourcen einzusparen. Die zum Teil erheblichen Zeiteinsparungen wurden seitdem oft auf einen „Mikrowelleneffekt“ zurückgeführt. Im Laufe der Jahre hat man jedoch erkannt, dass hierfür häufig thermische Gradienten, größere Heizraten im Mikrowellenfeld oder eine ungenaue Temperaturmessung verantwortlich sind.

Temperaturmessungen im elektromagnetischen Wechselfeld sind generell problematisch und in der Literatur ein kontrovers diskutiertes Thema, da herkömmliche metallische Thermoelemente ohne Abschirmung und Erdung als Antenne wirken und sich somit selbst erwärmen. Alternativ werden IR-Pyrometer oder faseroptische Thermoelemente benutzt, deren Verwendbarkeit ebenfalls technische Grenzen gesetzt sind. Daher bietet sich eine Unterscheidung in „nicht-thermische Mikrowelleneffekte“, aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld, und „thermische Mikrowelleneffekte“, verursacht durch Temperaturgradienten, selektive Erwärmung und/oder größeren Heizraten an.

1.2 Heterogene Katalyse im Mikrowellenfeld

Die ersten Versuche zur heterogenen Gasphasenkatalyse wurden von Wan und Mitarbeitern an der Queen's Universität in Kingston, Kanada, durchgeführt und das Verfahren durch zwei Patente geschützt [3,4]. Man verwendete zunächst fein verteilte para- oder ferromagnetische Katalysatoren, wie z.B. Nickel- oder Eisenpulver, unter Einwirkung gepulster Mikrowellenstrahlung im Millisekundenbereich, einer für diesen Arbeitskreis typischen Arbeitsweise. Die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit dem Katalysator war so effektiv, dass es ausreichte, den Katalysator mit einer Anzahl von Energiepulsen zu „beschießen“ und dann nach einer gewissen Totzeit von neuem mit der Energiezufuhr zu beginnen. Somit war man in der Lage, die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie in sehr kurzer Zeit einzubringen und in der Totzeit die entstandene Reaktionswärme zum Aufrechterhalten der Reaktion zu nutzen [7]. Das Konzept, einen mikrowellentransparenten Katalysatorträger (z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) mit einer Mikrowellen absorbierenden (mikrowellenaktiven) Komponente (z.B. C, Pt, NiO) zu belegen, um einer chemischen Reaktion an einer katalytisch aktiven Komponente die notwendige Aktivierungsenergie zuzuführen, nannten sie „Mikrowellen-Katalyse“. Besonders vorteilhaft ist dies, wenn die katalytisch aktive Komponente gleichzeitig mikrowellenaktiv ist. [8]. Dadurch sollte, besonders bei gepulster Mikrowellenstrahlung, die Temperatur der katalytisch aktiven Komponente besser kontrollierbar sein, als unter klassischen Bedingungen, da in der Zeit zwischen den Pulsen die überschüssige Reaktionswärme über den mikrowellentransparenten Katalysatorträger an die kühlere Gasphase abgegeben werden kann. Dieses sollte im Vergleich zur klassischen Katalyse zu geringeren Gasphasentemperaturen führen und somit mögliche Nebenreaktionen in der Gasphase zurückdrängen und so die Selektivität einer Reaktion beeinflussen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Mikrowellenstrahlung ist die Möglichkeit der selektiven Erwärmung. Im Gegensatz zur klassisch angeregten Katalyse, in der Energie durch Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung übertragen wird, erfolgt die Energieübertragung in der „Mikrowellen-Katalyse“ durch Strahlung und die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld nahezu gleichzeitig und gleichmäßig über das gesamte bestrahlte Volumen.

Tab. 1.2-1: Vorteile der Nutzung von Mikrowellenstrahlung in der heterogenen Gasphasenkatalyse

Nutzen von:	führt zu:
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Selektive Erwärmung mikrowellenaktiver Materialien ◆ Schnelle Regelbarkeit mit hoher Leistungsübertragung ◆ Gleichzeitige Erwärmung im gesamten bestrahlten Volumen 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Reaktorteile und Isolierung bleiben „kalt“, nur der Katalysator wird geheizt, inverses Temperaturprofil zum klassischen Heizen ○ Sehr hohe Heizraten möglich, gute Temperaturkontrolle, absolut kein „Nachheizen“ bei Quelleabschaltung ○ Schnelle Nutzung des gesamten Katalysators, Probleme des klassischen Wärmetransport (Wärmübergang, -leitung, Konvektion) werden vermieden

Tab. 1.2-2: Nachteile der Nutzung von Mikrowellenstrahlung in der heterogenen Gasphasenkatalyse

aufgrund von:	ergeben sich:
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Dielektrischen Eigenschaften der Katalysatoren 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Dielektrischer Verlustfaktor temperatur- und frequenzabhängig, Eindringtiefe ist begrenzt, inverses Temperaturprofil, „thermal runaway“

Nachfolgend wird von mikrowellenassistierter heterogener Gasphasenkatalyse gesprochen, wenn ein fester, Mikrowellenstrahlung absorbierender Katalysator durch Mikrowellenstrahlung auf die notwendigen Reaktionstemperaturen gebracht wird. Als Katalysator ist in diesem Falle, das gesamte bestrahlte Material zu betrachten. Es soll dabei zunächst nicht unterschieden werden, ob eine katalytisch aktive Komponente auf einem mikrowellenaktiven Träger oder umgekehrt aufgebracht wird. Denkbar ist auch eine katalytisch aktive Komponente neben einer mikrowellenaktiven Komponente auf einen mikrowellentransparenten Träger aufzubringen. Am sinnvollsten erscheint jedoch eine katalytisch- und mikrowellenaktive Komponente auf einem mikrowellentransparenten Träger aufzubringen.

1.3 Zielstellung der Arbeit

Ziel der Arbeit war es, katalytische Reaktionen an festen Katalysatoren in der Gasphase, auch mit größeren Katalysatormengen als bisher üblich, reproduzierbar im multimode Mikrowellenfeld untersuchen zu können. Die Versuchsergebnisse mikrowellenassistierter Katalyse sollen mit den Ergebnissen klassisch angeregter Katalyse anhand von geeigneten Parametern verglichen und dargestellt werden, um die Vor- und Nachteile dieser Form des nichtklassischen Energieeintrages für die heterogene Gasphasenkatalyse aufzuzeigen. Hierbei ist besonders auf eine Vergleichbarkeit der Versuchsaufbauten und Reaktionsbedingungen zu achten, da eine mögliche Fehlinterpretation der im Mikrowellenfeld durchgeführten Versuche, als einen gefundenen „nicht-thermischen Mikrowelleneffekt“, aufgrund einer ungenauen Beschreibung der Versuchsbedingungen möglich ist (siehe Kapitel 2.3). Bisher wurde die mikrowellenassistierte Katalyse nahezu ausschließlich in monomode Mikrowellenapplikatoren durchgeführt, in denen neben den katalytischen auch die dielektrischen Eigenschaften der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen detailliert untersucht werden können. Dieses erfordert jedoch ein Arbeiten mit geringen Katalysatormengen, um die Homogenität des Mikrowellenfeldes im Applikator zu gewährleisten. Ob diese Ergebnisse überhaupt auf anwendungsnahe Bedingungen mit größeren Katalysatormengen übertragbar sind, wurde in der Literatur bisher noch nicht näher beschrieben. Bis heute wurde nur ein multimode Mikrowellenreaktor auf Basis einer modifizierten Haushaltsmikrowelle bei Yin [9, 10] anhand von zwei verschiedenen heterogen katalysierten Reaktionen in der Gasphase näher beschrieben.

Ausgehend von den bei Yin beschriebenen Untersuchungen soll zunächst die katalytische Totaloxidation von Propan an Perowskitkatalysatoren als einfache Testreaktion untersucht werden, um in einem ähnlich modifizierten Mikrowellenofen erste Erfahrungen auf dem Gebiet der mikrowellenassistierten Gasphasenkatalyse zu sammeln. Diese sollen dann für weitere Verbesserungen effektiv genutzt werden, um die wesentlichen Unterschiede zwischen mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse herauszuarbeiten.

Den für diese Untersuchungen notwendigen multimode Mikrowellenreaktor für die heterogene Gasphasenkatalyse gilt es nun im Rahmen dieser Arbeit erstmals am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie aufzubauen und ausgiebig auf seine Verwendbarkeit hin auszutesten.

2 Theoretischer Teil

2.1 Mikrowellen

2.1.1 Mikrowellenstrahlung

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 m bis 1 mm. Im elektromagnetischen Spektrum (Abb. 2.1-1) liegen sie mit einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz zwischen dem Bereich der Radiowellen und der Infrarotstrahlung. Um Störungen der zivilen, maritimen und militärischen Telekommunikation zu vermeiden, wurden für Anwendungen im industriellen, wissenschaftlichen und medizinischen Bereich eine Reihe von eng begrenzten Frequenzen, sogenannte ISM-Frequenzen, festgelegt. Die wichtigsten sind hierbei die eher im industriellen Bereich verwendete Frequenz 915 MHz ($\lambda = 33,3$ cm) sowie die allermeist in Haushaltsgeräten verwendete Frequenz 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm). Die wichtigsten Anwendungen sind:

- ◆ Radar (Verkehrsüberwachung, Wetterbeobachtung, Astronomie)
- ◆ Nachrichtentechnik (Richtfunk, Satellitenkommunikation, TV-Satelliten)
- ◆ Wärmeerzeugung (Mikrowellenofen, Mikrowellentherapie in der Medizin)
- ◆ Spektroskopie (Absorptionsspektroskopie an Molekül-Rotationsübergängen)

Mikrowellen hoher Leistung werden mit Laufzeitröhren (Klystron, Wanderfeldröhre, Gyrotron, Magnetron) erzeugt. Jedoch ist man nur mit dem Magnetron in der Lage, die elektromagnetische Strahlung auf die es abgestimmt ist, selbst zu erzeugen, zu verstärken und auszukoppeln, während die anderen Röhren „nur“ in der Lage sind, eine eingekoppelte Strahlung zu verstärken und auszukoppeln. Geringere Leistungen können mit Hilfe von Halbleiterbauelementen, den so genannten Gunn-Dioden, erzeugt werden. (Gunn-Effekt: n-Halbleiter, ca. 25 μm Kristalle, hohe Feldstärke, negativer Widerstand)

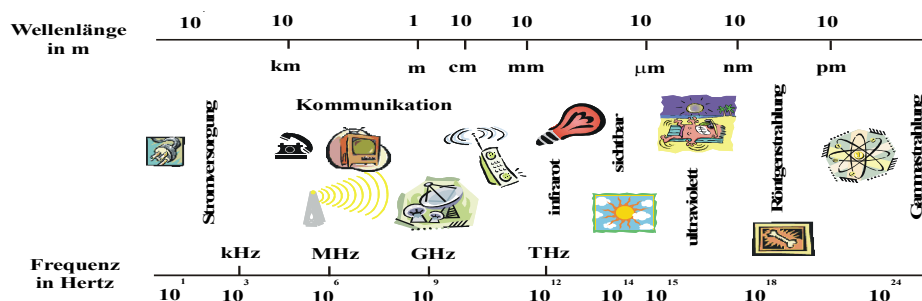


Abb. 2.1-1: Das elektromagnetische Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen, Anwendungsbeispiele

2.1.2 Mikrowellen Applikatoren

Zur dielektrischen Erwärmung mit Mikrowellenstrahlung kommen fast ausschließlich abgeschlossene Systeme zum Einsatz, die ein Austreten elektromagnetischer Wellen aus Arbeitsschutzgründen verhindern. Ein Mikrowellenresonator ist ein Hohlraum, dessen Wände aus einem sehr gut elektrisch leitfähigen Stoff bestehen. Oft wird eine quaderförmige oder zylindrische Form benutzt, da es bei Resonatoren mit komplizierter Geometrie nahezu unmöglich ist, die Feldverteilungen im Inneren zu berechnen. Im Resonanzfall enthält der Resonator eine stehende Welle, wobei er verschiedene Resonanzfrequenzen besitzt, die man Moden nennt. Diese entstehen durch die Überlagerung der einfallenden mit der an den Wänden reflektierten Welle. Ein Großteil der unterschiedlichen Applikatoren (Abb. 2.1-2) lässt sich in folgende Klassen einteilen:

- ◆ Wanderwellenapplikatoren
- ◆ monomode Applikatoren
- ◆ multimode Applikatoren

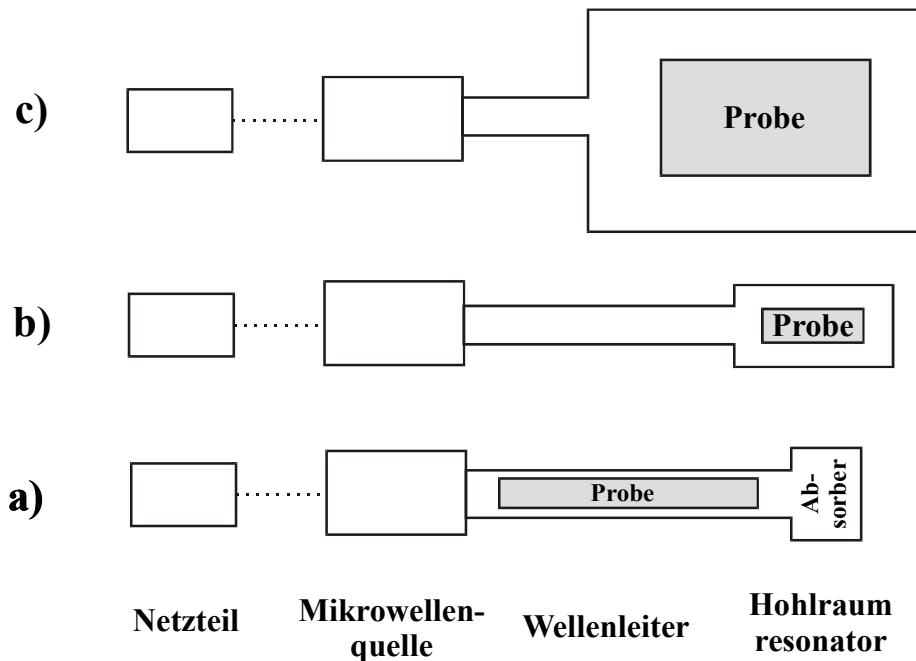


Abb. 2.1-2: Schematischer Aufbau a) Wanderwellen- b) monomode – c) multimode Applikator

2.1.2.1 Wanderwellenapplikator

Beim Wanderwellenapplikator (engl. *traveling-wave-applicator*) handelt es sich prinzipiell um einen Wellenleiter, in den das zu beheizende Material eingebracht wird. Als Wellenleiter kann ein Rechteckhohlleiter oder ein Koaxialleiter verwendet werden. Das Material kann den Leiter ganz oder teilweise ausfüllen. Der Wanderwellenapplikator wird häufig zur Durchlauferwärmung von dünnen Platten eingesetzt. Zur besseren Ausnutzung der Mikrowellenleistung wird dazu meist ein mäanderförmiger Hohlleitersaufbau verwendet, so dass das Material den Wellenleiter mehrmals durchläuft. Ein geeigneter Absorber schließt den Wellenleiter am Ende ab, um ein Austreten von Mikrowellenstrahlung zu verhindern. In der mikrowellenassistierten heterogenen Gasphasenkatalyse wird ein solcher Versuchsaufbau zum Beheizen größerer Katalysatormengen selten angewendet, da eine homogenes Temperaturprofil aufgrund der elektromagnetischen Feldverteilung und der unterschiedlichen Wechselwirkung (Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante!) mit dem Katalysator kaum möglich ist. Nur Cooney [11, 12] und Cha [13] verwenden eine in Abb. 2.1-3 gezeigte Wellenleiterführung, um größere Mengen eines Katalysators einzusetzen. Ein typischer Wanderwellenapplikator, wie ihn in ähnlicher Weise auch Bliok [14] mit geringeren Katalysatormengen benutzt, ist in Abb. 2.1-4 als optionale Variante dargestellt.

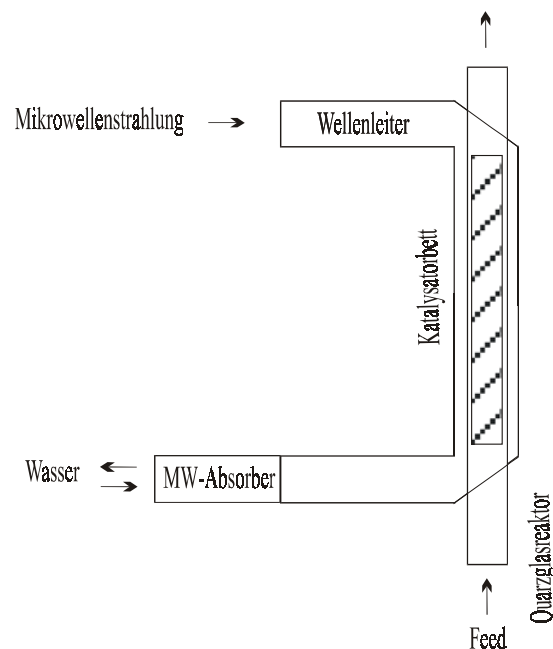


Abb. 2.1-3: Wellenleiterführung des Wanderwellenreaktoraufbaues bei Cooney [11, 12] und Cha [13]

2.1.2.2 Monomode Applikator

Der monomode Applikator ist ein Resonator, der bei der Betriebsfrequenz nur eine einzige Feldkonfiguration (engl. *mode*) zulässt. Die Feldverteilung kann für die entsprechende Mode berechnet werden. Eine Charakterisierung erfolgt für die betrachtete transversale elektrische E-Welle (TM_{mnp}) oder transversale magnetische H-Welle (TE_{mnp}) durch die Angabe der Randbedingungsparameter m , n und p , wobei m und n ganze Zahlen sind und p die Anzahl der halben stehenden Wellenlängen im Wellenleiter angibt. Typischerweise wird eine der beiden Grundmoden (TE_{103}) angeregt. Die maximal verwendbare Menge des zu heizenden Materials ist jedoch auf einen Bruchteil der Wellenlänge begrenzt, wenn man eine möglichst homogene Feldstärkeverteilung innerhalb des Materials erhalten möchte. Weiterhin darf sich die Feldverteilung durch das eingebrachte Material nur gering verändern, da sonst die Resonanzfrequenz zu sehr erniedrigt wird und keine Energie mehr in den Resonator eingekoppelt werden kann. Zur Vermeidung dieses Effektes muss die Frequenzverschiebung mit Hilfe des Dreistifttuners, durch Einbringen eines geeigneten Materials, und Verschieben des Kurzschlusschiebers (engl. *short-circuit*) entsprechend ausgeglichen werden. Mit dem Doppelrichtkoppler kann die Energie der hin- und rücklaufenden Mikrowellenleistung gemessen werden. Der vor der Mikrowellenquelle eingebaute Zirkulator dient mit seiner Wasserlast zum Schutz, da er die reflektierte Mikrowellenstrahlung absorbiert und somit einen Schaden z.B. am Magnetron verhindert. Während des Betriebes eines solchen in Abb. 2.1-4 dargestellten monomode Applikators übernimmt ein PC die Steuerung des Dreistifttuners und Kurzschlusschiebers, so dass die rücklaufende Mikrowellenleistung minimiert wird.

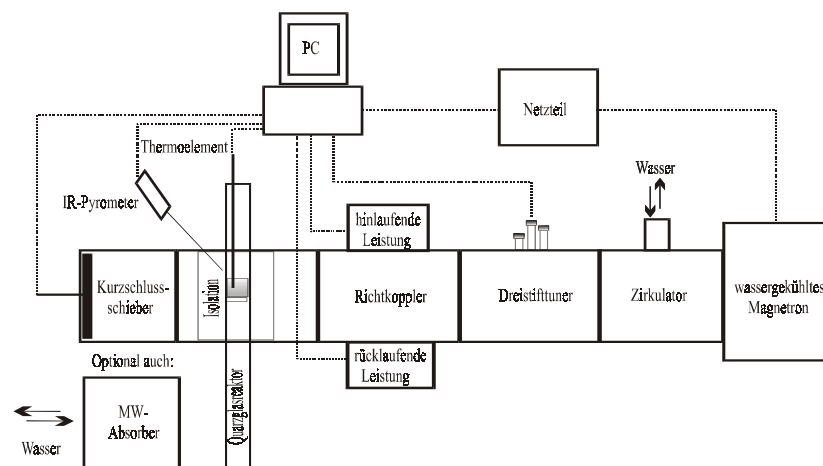


Abb. 2.1-4: Aufbau eines monomode Mikrowellenapplikators (Optional: als Wanderwellenapplikator ausgeführt)

2.1.2.3 Multimode Applikator

Ein multimode Applikator ist ein Resonator, bei dem mehrere Moden gleichzeitig angeregt werden. Dazu muss der Resonator Abmessungen von mehr als einer Wellenlänge in mindestens zwei Richtungen aufweisen. Genaue Abmessungen, Größenverhältnisse und etwaige Ausbuchtungen der Resonatoren werden hierbei meist empirisch bestimmt. Bei einer vorgegebenen Frequenz bietet dieser Applikatorartyp das größte Nutzvolumen. Idealerweise sind die Moden so überlagert, dass sich eine annähernd homogene Feldverteilung und damit eine gleichmäßige Erwärmung größerer Materialmengen ergibt. Je größer der Ofen gewählt wird und je mehr Dielektrikum sich darin befindet, desto mehr Moden können darin existieren und es kann eine umso homogenere Feldverteilung erreicht werden. Im leeren Resonator sind die auftretenden Resonanzen sehr scharf. Mit zunehmender Beladung werden die Resonanzen breiter und zu tieferen Resonanzfrequenzen hin verschoben. Die Güte Q des Resonators wird verringert.

Güte eines Hohlraumresonators

Die Güte Q eines Hohlraumresonators ist definiert als das 2π -fache des Quotienten der zeitlich konstanten, im elektromagnetischen Feld des Resonators, gespeicherter Energie W und der zur Kompensation der Verlustleistung zugeführten Leistung P pro Periodendauer $1/f$.

$$Q = 2\pi \frac{W}{P \frac{1}{f}} = \frac{\omega W}{P} \quad \text{Gl. 2.1-1}$$

Die Güte eines Hohlraumresonators kann durch die Leitfähigkeit und Oberflächenrauigkeit seiner Wände beeinflusst werden. Geringere Leitfähigkeit und große Rauigkeit führen zu großen Ohmschen Verlusten der Wandströme des Resonatorfeldes. Auch Öffnungen des Mikrowellenresonators (engl. *cavity*) zur Durchführung von Reaktorbauteilen, Zu- und Abführung von Produkt- und Eduktströmen, sowie zur Einkopplung der elektromagnetischen Energie, senken die Güte des Resonators.

Für eine effiziente Heizung müssen die Verluste deutlich geringer als die des Heizgutes sein. Durch die Beladung des Ofens wird die Güte, die Resonanzfrequenz und damit auch die vom Heizgut aufgenommene Wirkleistung P verringert und somit die Heizrate gesenkt (siehe nächstes Kapitel). In Abb. 2.1-5 ist der typische Aufbau einer Haushaltsmikrowelle, als Beispiel eines multimode Applikators dargestellt. Anstelle eines Modenrührers (engl. *mode stirrer*), einem rotierenden Metallstück, welches durch seine Bewegung die elektromagnetische Feldverteilung beeinflusst, wird heutzutage üblicherweise ein Drehteller verwendet. Großküchengeräte, z.B. Panasonic® NE-1846 sind mit Drehantennen bestückt, einem an den Wellenleiter angekoppeltes rotierendes Metallplättchen, welches Mikrowellenenergie in den Ofen einkoppelt und sogleich als Modenrührer funktioniert. Somit wird eine homogene Feldverteilung im Ofen angestrebt. Eine weitere Möglichkeit die Homogenität in multimode Applikatoren zu verbessern, besteht in der Verwendung von Schlitzhohlleitern [15].

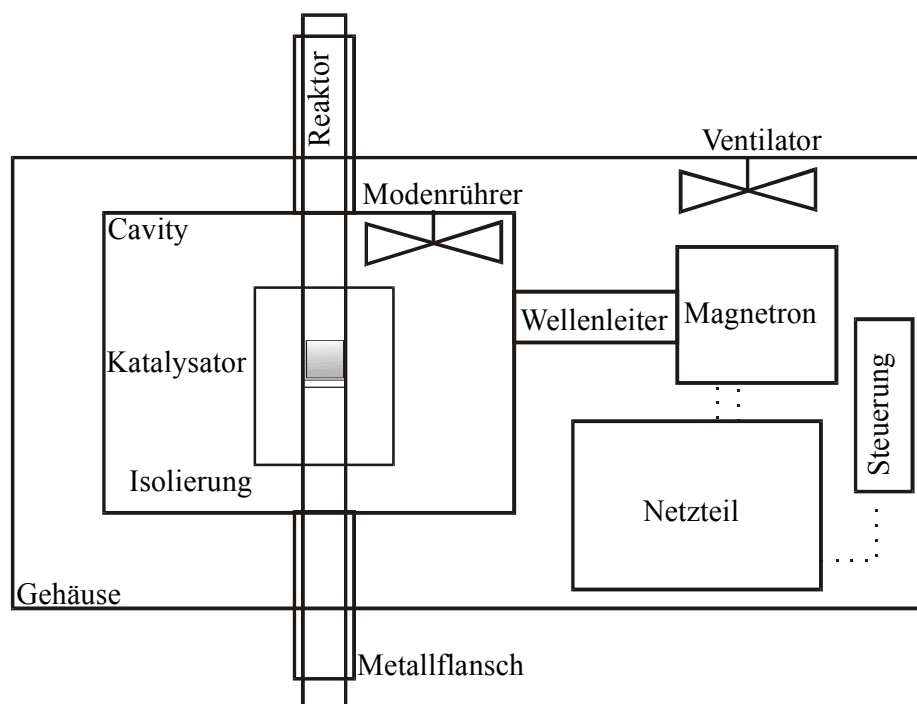


Abb. 2.1-5: Multimode Applikator auf Haushaltsmikrowellenbasis

2.2 Dielektrische Erwärmung mit Mikrowellen

Bei der dielektrischen Erwärmung im Mikrowellenfeld handelt es sich nicht um Rotationsübergänge polarer Moleküle, wie sie in der Mikrowellenspektroskopie diskutiert werden. Diese können lediglich in der Gasphase unter vermindertem Druck im Frequenzbereich von 3 – 60 GHz angeregt werden. Der validierbare Fakt der Photochemie, wonach (z.B. UV-) Strahlung in der Lage ist, chemische Reaktionen durch Bindungsspaltungen zu initiieren, kann für Mikrowellenstrahlung definitiv ausgeschlossen werden. Die Energie von MW-Photonen ist mit ca. 1 J/mol zur Initialisierung von konstruktiven wie destruktiven Reaktionsschritten viel zu gering.

Für die dielektrische Erwärmung von Stoffen und Materialien in flüssiger oder fester Phase sind eine Reihe anderer Mechanismen verantwortlich. Es handelt sich hierbei zum einen um die dielektrische Polarisation, einem Relaxationsphänomen, bei der sich die Energiedissipation aus der Bewegung gebundener Ladungsträger (z.B. Dipole oder Punktdefekte) ergibt. Zum anderen entstehen in Materialien mit freien Ladungsträgern (z.B. Elektronen oder Ionen) Leitungsströme, die über Ohmsche Verluste zur Erwärmung beitragen.

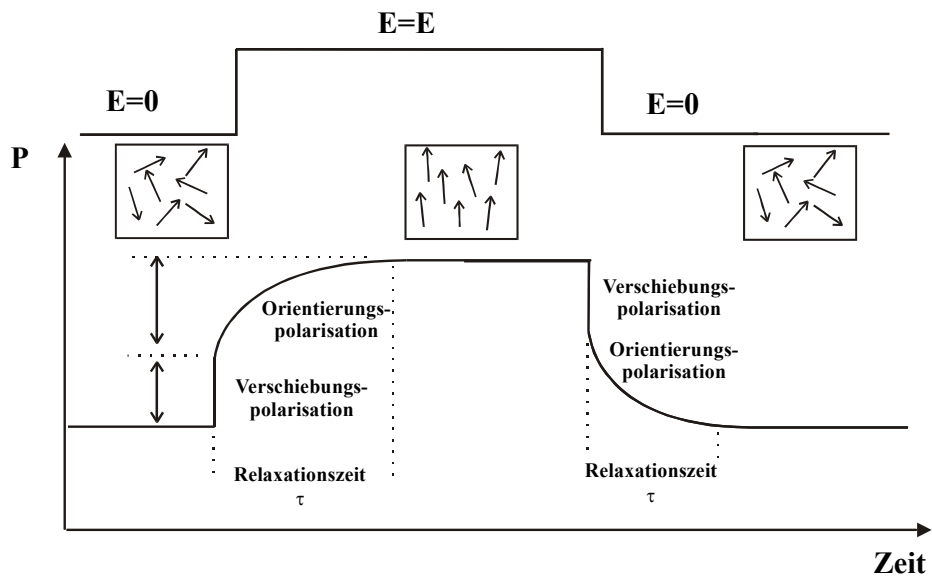


Abb. 2.2-1: Orientierungspolarisation, ein Relaxationsphänomen

2.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Ausrichtung von Dipolen (Orientierungspolarisation) oder Ladungsverschiebung (Verschiebungspolarisation) ist nach der Maxwell'schen Theorie einem Verschiebungsstrom äquivalent. Zur Beschreibung dielektrischer Erscheinungen dienen die Feldgrößen \vec{E} (elektrische Feldstärke) und \vec{D} (dielektrische Verschiebung) sowie die Polarisation \vec{P} . Sie sind entsprechend (Gl. 2.2-1 - Gl. 2.2-3) miteinander verknüpft.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Gl. 2.2-1}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad \text{Gl. 2.2-2}$$

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{Gl. 2.2-3}$$

Dipolmomente richten sich beispielsweise in einem idealen Dielektrikum eines Plattenkondensators in Korrespondenz mit dem schnell oszillierenden elektrischen Feld aus. Der Verschiebungsstrom (I_v) ist in diesem Falle um 90° phasenverschoben zum elektrischen Feld. Der Verlustwinkel δ ist Null. Sind die Dipolmomente nicht mehr in der Lage, den hohen Frequenzen des oszillierenden Feldes zu folgen, kommt es zu einer Phasenverschiebung, die einen Energieverlust zur Folge hat. Ist der Tangens des Verlustwinkels δ von Null verschieden, so wird dem elektromagnetischen Feld Energie entzogen und in Wärme umgewandelt. In diesem Fall wird aus der absoluten Dielektrizitätskonstante ϵ (Permittivität) eine komplexe Größe ϵ^* , wie in Abb. 2.2-2 dargestellt.

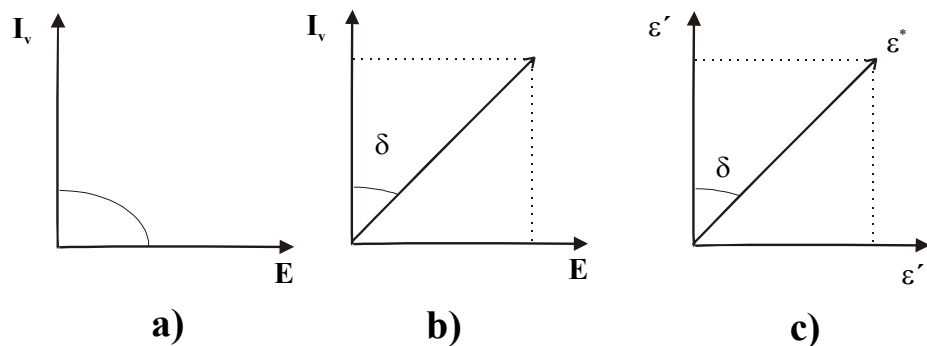


Abb. 2.2-2: Phasendiagramme für a) ideales Dielektrikum b) verlustbehaftetes Dielektrikum c) komplexe Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante ϵ (Permittivität, früher absolute Dielektrizitätskonstante) ist ein Produkt aus der Dielektrizitätszahl (Permittivitätszahl, früher relative Dielektrizitätskonstante) ϵ_r , die stark temperatur- und frequenzabhängig ist, und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 (Gl. 2.2-4). Im statischen Fall (Anlegen einer Gleichspannung) erfährt die gespeicherte elektrische Energie zwischen zwei Platten eine Vervielfachung um den Faktor der Dielektrizitätszahl (im

Vakuum $\epsilon_r = 1$). Ist das Material elektrisch nicht leitend, so findet keine Energieumwandlung auf Grund von Stromfluss durch das Material entsprechend dem Ohmschen Gesetz statt. Das gleiche Material kann aber im Falle eines Wechselfeldes durchaus zu Verlusten führen, die durch ein Ausrichten der Dipole des polarisierten oder polarisationsfähigen Materials verursacht werden. Dies rührt daher, dass zum Umdrehen der Dipole Energie aufgewendet werden muss, die man dem angelegten Wechselfeld entnimmt. Man drückt diesen Sachverhalt dadurch aus, dass man die komplexe Dielektrizitätszahl ϵ_r^* (Gl. 2.2-5) einführt.

Der Realteil ϵ_r' wird Dielektrizitätszahl genannt und ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Dielektrikums, was dessen Energiespeicherfähigkeit charakterisiert. Der Imaginärteil ϵ_r'' wird als dielektrischer Verlustfaktor bezeichnet. Er beschreibt die Fähigkeit der Stoffe, elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln und setzt sich aufgrund seiner Frequenzabhängigkeit aus Faktoren verschiedener Polarisationsmechanismen und Leitungsverluste zusammen (Gl. 2.2-6). Vereinfachend wirkt, dass die Anteile der Verschiebungspolarisation, die auf Elektronen- (ϵ_e''), Ionen- (ϵ_i'') und Raumladungspolarisation (ϵ_s'') zurückzuführen sind, im Mikrowellenfeld nicht berücksichtigt werden müssen, da sie außerhalb dieses Frequenzbereiches auftreten (siehe Abb. 2.2-3).

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad \text{Gl. 2.2-4}$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \quad \text{Gl. 2.2-5}$$

$$\epsilon_r'' = \epsilon_d'' + \epsilon_e'' + \epsilon_i'' + \epsilon_s'' + \frac{\sigma_e}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{Gl. 2.2-6}$$

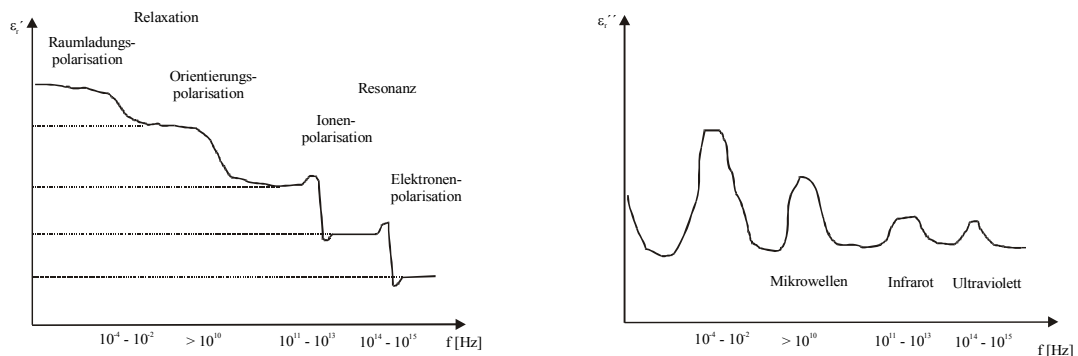


Abb. 2.2-3: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteiles der Dielektrizitätskonstante

Elektronenpolarisation

Bei der Elektronenpolarisation findet eine Verschiebung bzw. Deformation der Elektronenhülle eines Atoms statt. Dies wird durch ein Dipolmoment beschrieben, wobei dieses abhängig von der Ladung des Atomkerns und der Anzahl seiner Elektronen ist. Die

Polarisierbarkeit des Einzelatoms ist nur vom Atomradius abhängig und infolge der geringen Masse der Elektronen noch bei sehr hohen Frequenzen wirksam. Die Elektronenpolarisation ist temperaturunabhängig.

Ionenpolarisation

Unter Einfluss eines elektrischen Feldes wird eine gegenläufige Verschiebung positiver und negativer Ionen hervorgerufen (z.B. Na^+Cl^-). Genauso wie bei der Elektronenpolarisation wird hier auf Grund der Ionenverschiebung ein Dipolmoment induziert. Die Ionenpolarisation ist temperaturunabhängig.

Raumladungspolarisation

Die Raumladungspolarisation oder auch Grenzflächenpolarisation (Maxwell-Wagner Polarisation) genannt, tritt in festen Isolierstoffen auf, die eine inhomogene Stoffstruktur aufweisen. Die Inhomogenitäten verursachen Leitfähigkeitsunterschiede innerhalb des Stoffes (z.B. fein verteilte Pt-Partikel in einer Al_2O_3 -Matrix). Innerhalb dieser Bereiche kommt es im elektrischen Feld zu einer Anreicherung von positiven Ladungen in Bereichen, die dem negativen Potenzial zugewandt sind und zu einer Anreicherung von negativen Ladungen in Bereichen, die dem positiven Potenzial zugewandt sind. Die so entstandenen Dipole beteiligen sich maßgeblich am Aufbau der Polarisation.

Orientierungspolarisation

Im Gegensatz zur Elektronen- und Ionenpolarisation werden bei der Orientierungspolarisation permanente Dipole ausgerichtet. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sind die Orientierungen der Dipole infolge der thermischen Bewegung statistisch verteilt, so dass makroskopisch keine Polarisation des Mediums existiert. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Dipole partiell in Richtung des elektrischen Feldes orientiert. Die vektorielle Addition der Dipolmomente liefert dann eine makroskopische Polarisation des Mediums, welche mit der Feldrichtung zusammenfällt. Die Orientierungspolarisation ist aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle, die einem Ausrichten der Dipolmomente entgegenwirken, stark temperaturabhängig.

Die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle in ein Medium ist definiert als die Wegstrecke, in der die Wellenamplitude auf $1/e$ (ca. 37 %) ihres Anfangswertes gedämpft wurde. Die Wellenenergie ist proportional zum Quadrat der Feldstärke und wird deshalb schneller aufgezehrt. In der Tiefe δ ist sie bereits auf 13,5 % gesunken, in der Tiefe 2δ hat man nur noch weniger als 2 % der Ausgangsenergie. Eine Vorausberechnung der Eindringtiefen in Abhängigkeit der Temperatur ist schwierig, da für die meisten Katalysatoren

nur unzureichende Literaturdaten vorhanden sind. Die vom Katalysator aufgenommene Wirkleistung kann mit Hilfe des Poynting Vektors (Gl. 2.2-8) in seiner zeitabhängigen oder frequenzabhängigen Schreibweise (Gl. 2.2-9) berechnet werden.

$$\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}\left(\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2}-1\right)^{1/2}} \approx \frac{\lambda_0\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad \text{Gl. 2.2-7}$$

$$\vec{P}(t) = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \quad \text{Gl. 2.2-8}$$

$$\vec{S}(\omega) = \frac{1}{2} [\vec{E}(\omega) \times \vec{H}^*(\omega)] \quad \text{Gl. 2.2-9}$$

$$-\oint_s \frac{1}{2} (\vec{E} \times \vec{H}^*) ds = \int_V \sigma |\vec{E}|^2 dV + \frac{1}{2} \omega \int_V (\varepsilon'' |\vec{E}|^2 + \mu'' |\vec{H}|^2) dV + i \frac{1}{2} \omega \int_V (\mu' |\vec{H}|^2 - \varepsilon' |\vec{E}|^2) dV \quad \text{Gl. 2.2-10}$$

Über die Lösung des Integrals (Gl. 2.2-10) erhält man die Wirkleistung P, die sich aus dielektrischen Verlusten, magnetischen Wirbelstrom- und Ohmschen Leitungsverlusten zusammensetzt (Gl. 2.2-11 – Gl. 2.2-13). Der Faktor 1/2 im Integral (Gl. 2.2-10) kürzt sich unter der Annahme einer sinusförmigen elektromagnetischen Welle und der Substitution der elektrischen Feldstärke durch $E_{rms} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\vec{E}|$, als mittlerer wirksamer Feldstärke heraus.

$$P_{d,Volumenelement} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{rms}^2 \quad \text{Gl. 2.2-11}$$

$$P_{R,Volumenelement} = \sigma_e E_{rms}^2 \quad \text{Gl. 2.2-12}$$

$$P_{m,Volumenelement} = \omega \mu_0 \mu'' H_{rms}^2 \quad \text{Gl. 2.2-13}$$

2.3 Der „Mikrowelleneffekt“ – thermisch oder/und nicht thermisch?

Seit Mikrowellenstrahlung als Alternative zur klassischen Erwärmung Verwendung findet, wurde vielfach festgestellt, dass im Mikrowellenfeld größere Reaktionsgeschwindigkeiten, geringere Verarbeitungszeiten, gesteigerte Selektivitäten und höhere Ausbeuten bei gleicher Temperatur zu erzielen sind. Diese Vorteile wurden und werden auf einen bzw. den „Mikrowelleneffekt“ zurückgeführt, ohne die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen genauer zu betrachten. Der vermutlich erste Bericht über einen Mikrowelleneffekt findet sich bei Sun [16] zur Hydrolyse von Adenosintriphosphat. Diese Ergebnisse und Ableitungen wurden jedoch später durch Jahngen [17] korrigiert, der erkannte, dass mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit thermische Gradienten für die zwölf- bis fünfzehnfach größere

Reaktionsgeschwindigkeit im Mikrowellenfeld verantwortlich waren. Stuerger und Mitarbeiter [18] zeigten am Beispiel der Sulfonierung von Naphthalin, dass sich die Regioselektivität der Sulfonierung durch die eingestrahlte Mikrowellenleistung und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Heizraten steuern lässt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen auffallend gut mit theoretischen Berechnungen überein und zeigen, dass das kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukt bevorzugt unter hohen Heizraten gebildet wird, die unter klassischen Bedingungen nur schwer zu realisieren sind.

Daher bietet sich eine Unterscheidung in „nicht-thermische Mikrowelleneffekte“, aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektronmagnetischen Feld, und „thermische Mikrowelleneffekte“, verursacht durch Temperaturgradienten, selektive Erwärmung und/oder größerer Heizraten im Mikrowellenfeld an. Theoretische Überlegungen zum Mikrowelleneffekt sind bei Stuerge und Gaillard zu finden [19, 20]. Sie schlussfolgern, dass es keinen molekularen oder nicht-thermischen Mikrowelleneffekt gibt.

Kinetischen Untersuchungen zur CO-Oxidation an Pt / Al₂O₃- und Pd / Al₂O₃-Katalysatoren im 915 MHz monomode Mikrowellenapplikator von Perry [15] haben gezeigt, dass durch gezielte Veränderung des Versuchsaufbaus thermische Gradienten nahezu aufgehoben werden können und kein signifikanter Unterschied mehr zwischen der Katalyse im Mikrowellenfeld und der unter klassischen Bedingungen besteht. Anstelle von thermischen Gradienten werden in der mikrowellen-assistierten heterogenen Gasphasenkatalyse vorwiegend „Hot-Spots“ zur Erklärung einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit diskutiert. Diese sind Bereiche, die aufgrund ihrer besseren Wechselwirkung mit dem Mikrowellenfeld und einer verhältnismäßig schlechten Wärmeleitfähigkeit eine höhere Temperatur annehmen als ihre Umgebung. Als solche werden z.B. fein verteilte Metalle auf einem mikrowellentransparenten oder Sauerstofffehlstellen in perowskitischen Katalysatoren diskutiert. Somit ist der direkte Nachweis von „Hot-Spots“ durch herkömmliche Temperaturmessung, die im Mikrowellenfeld sowieso schon ein Problem darstellt, unmöglich.

Theoretische Überlegungen zur Möglichkeit der „Hot-Spot“ Bildung an fein verteilten Metallen auf mikrowellentransparenten Katalysatorträgern wurden von Perry [21], Thomas [22, 23] und Lanz [24] durchgeführt. Die Erwärmung dieses Typs von Katalysatoren z.B. des Pt/Al₂O₃ beruht auf dem Maxwell-Wagner Effekt (Raumladungspolarisation) mit einer Relaxationszeit ($\tau = \epsilon' / \sigma$), die von der Leitfähigkeit der metallischen Partikel abhängig ist. Normalerweise ist diese Relaxationszeit um 9 Größenordnungen kleiner als die im Mikrowellenbereich auftretende (z.B. 2,45 GHz, ca. $4,0 \times 10^{-10}$ s). Die Leitfähigkeit von Pt-Partikeln im Nanometerbereich weicht jedoch erheblich von der größerer Partikel ab. Somit wird eine Erwärmung durch den Maxwell-Wagner Effekt im Mikrowellenbereich ermöglicht und eine von der Partikelgröße und Frequenz der Mikrowellenstrahlung abhängige „Hot-Spot“ Bildung wahrscheinlich.

Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit der metallischen Partikel wird die Wärme schnell auch über den Katalysatorbulk an die Gasphase abgegeben und somit ist nur eine geringe Überhitzung möglich (20-60 °C, 30 nm Pt-Partikel, Al₂O₃). Die Möglichkeit der „Hot-Spot“-Bildung wurde in der Literatur schon kontrovers diskutiert. So gehen Holstein und Boudart [25] davon aus, dass unter klassischer Erwärmung eine Überhitzung des katalytisch aktiven Zentrums nur um ca. 0,03 % über die Temperatur des Katalysatorbulks durch die frei werdende Reaktionswärme einer exothermen katalytischen Reaktion am aktiven Zentrum möglich ist.

Mingos und Mitarbeiter [26] untersuchten die endotherme katalytische Zersetzung von H₂S an 30 % MoS₂ / γ -Al₂O₃-Katalysatoren und stellten fest, dass die Versuche im Mikrowellenfeld zu höheren Umsätzen führen können als nach thermodynamischen Gleichgewichtsdaten sowie als nach Versuchen unter thermischen Bedingungen. Für dieses Verhalten wurde die Bildung von „Hot-Spots“ verantwortlich gemacht, die anhand von Röntgenpulver- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen wahrscheinlich gemacht werden konnten. Besagte „Hot-Spots“ besitzen eine Größe im Bereich von 90-1000 μ m, beziehen somit den Katalysatorträger mit ein und weisen eine um ca. 100 – 200 K höhere Temperatur als die gemessene Katalysatorbetttemperatur auf.

Im Gegensatz zu thermischen Mikrowelleneffekten sind nichtthermische eher selten. Klimov und Mitarbeiter haben zur Untersuchung der Ethylen-Epoxidierung am Ag / α -Al₂O₃-Katalysator einen besonderen Versuchsaufbau verwendet, um thermische Effekte von nichtthermischen Effekten zu trennen [27]. Dazu wurde der Katalysator nicht nur durch Mikrowellenstrahlung, sondern auch durch Einblasen heißer Luft und einer zusätzlichen Vakuumisolierung erwärmt. Durch Regelung der Heizleistung konnte die Katalysatorbetttemperatur konstant gehalten werden. Ein Mikrowelleneffekt ließ sich lediglich für einen unter reduzierenden Bedingungen vorbehandelten Katalysator während der ersten Versuchsminuten feststellen, während der Effekt bei oxidierenden Bedingungen nicht gefunden wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür wird darin gesehen, dass die Ausbildung von Defekten in/auf der Silberoberfläche im Falle des reduzierten Katalysators gehemmt verläuft. Strukturänderungen oder Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften wurden bei Roussy als mögliche Ursache der Selektivitätssteigerung bei der Isomerisierung von 2-Methylpentan am Pt / Al₂O₃ - Katalysator diskutiert [28, 29]. Hierbei handelt es sich wohl eher um einen „thermischen Mikrowelleneffekt“ wie oben dargestellt.

Ein weiterer nichtthermischer Effekt wird bei Roussy für den Katalysator BaBiO_{3-x} unter Bedingungen der oxidierende Methankupplung [30] diskutiert. Die Selektivitätssteigerung im Mikrowellenfeld wird auf eine Verringerung der Sauerstoffregeneration zurückgeführt. Hierfür verantwortlich ist das unterschiedliche Verhalten des Katalysators im Mikrowellenfeld und unter klassischen Bedingungen, was anhand von Messungen des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten im Mikrowellenfeld (monomode, hohe Mikrowellenenergie zur Heizung des Katalysators) und im klassischen Resonator (Breitband-Permittivitätsmessung [31] mit geringer Mikrowellenenergie nach klassischer Probenerwärmung) gezeigt werden konnte.

Ferner wird auf eine weiterführende Literatur bezüglich nicht-thermischer Mikrowelleneffekte verwiesen, die sich mit der Möglichkeit der Beeinflussung des Ladungs- und Massetransportes durch starke elektrische Felder beschäftigen [32, 33, 34, 35].

2.4 Mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse – Eine Literaturübersicht

Mit Beginn der 80er Jahre verfolgte die Arbeitsgruppe um Wan [3, 4, 8] die Idee, einem Reaktionsgemisch Mikrowellenabsorber beizumischen, um der chemischen Reaktion als (indirekte) Energiequelle zu dienen, da viele organische Edukte und Lösungsmittel selbst nicht in der Lage sind, ausreichend Mikrowellenstrahlung zu absorbieren. Einen weiteren Vorteil dieser Vorgehensweise sollte sich bei Verwendung Mikrowellen-absorbierender und katalytisch aktiver Komponenten, die in eine mikrowellentransparente Matrix eingebettet sind, ergeben. Dieses Konzept wurde unter dem Namen „Mikrowellen-Katalyse“ bekannt[8] und arbeitete überwiegend mit ferro- und paramagnetischen metallischen Katalysatoren, die eine ausgezeichnete Mikrowellenaktivität besitzen. Der Arbeitskreis um Wan erkannte sehr schnell, dass zur besseren Temperaturkontrolle und Selektivitätssteuerung gepulste Mikrowellenstrahlung (120 Hz; 8,3 ms) verwendet werden sollte, da überschüssige Reaktionswärme in der Totzeit des Impulsbetriebes über die mikrowellentransparente Matrix abgeführt werden kann. Folgereaktionen lassen sich somit aufgrund der geringeren Gasphasen- und Katalysatorbetttemperaturen zurückdrängen. Für diese Untersuchungen fand ein monomode Mikrowellenapplikator mit einer maximalen Leistung von 3 kW Einsatz. Neben der Magnetronleistung wurde fortan auch die Totzeit zwischen einer Reihe von Mikrowellenpulsen (Pulspakete) variiert. Auf diese Weise gelang es, die Produktselektivität über die Kontrolle der Reaktionstemperatur positiv zu beeinflussen.

Metalle neigen besonders bei vermindertem Druck dazu, ein Mikrowellenplasma zu zünden,

welches sich für Oberflächenbehandlungs- und katalytische Stoffwandlungsprozesse innovativ nutzen lässt. Auf dieses Phänomen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Kurzzeitige Plasmaerscheinungen können allerdings auch bei Verwendung von metallhaltigen wie rein oxidischen Katalysatoren unter erhöhten Drücken gelegentlich auftreten und bereiten von Fall zu Fall Probleme, da diese weder zeitlich noch räumlich konstant auftreten und somit schwer zu kontrollieren bzw. zu charakterisieren sind.

Neben Metallpulvern verwendeten Wan und Mitarbeiter auch kommerzielle Drähte, Drahtgeflechte und in porösen, nichtleitenden Medien dispergierte Metalle. Kommerzielle Katalysatoren waren u.a. von Harshaw / Filtrol Partnership Ni-1404 (Ni/NiO), Ni-1600, Cu-1700, Cu-1132, Ti-0404; von Chemtron-Gridler C-12 (Fe_2O_3 enthaltend). Untersucht wurden eine Reihe von unterschiedlichen Reaktionstypen wie die Hydrierung und das Hydrocracking von Kohlenwasserstoffen [36], die katalytische Umsetzung (Hydrierung, Dehydrierung) von Cyclohexen [37], die Methanzerersetzung [38], die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die Reduktion von Schwefeldioxid und Stickoxiden [39], die mikrowelleninduzierte katalytische Reaktion von Kohlendioxid und Wasser [40], die katalytische Zersetzung von halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen [41] und Olefinen [42], sowie von Alberta Oil Sanden und Bitumen [43], die Bildung von Acetylen aus Wasser und Kohlenstoff [44] oder aus Benzol [45], die Synthese von Blausäure [46] ebenso wie die Acetylenbildung aus Methan und Kohlenstoff [47].

Roussy und Mitarbeiter verwendeten in ihren ersten Untersuchungen zur Isomerisierung von Hexan oder 2-Methylpentan wie zur Hydrogenolyse von Methylcyclopentan gut mikrowellenabsorbierendes, fein verteiltes metallisches Platin auf einem mikrowellentransparenten Al_2O_3 -Katalysatorträger [48]. Sie informierten aber auch über Ergebnisse mit rein oxidischen Katalysatoren zur sauer katalysierten Isomerisierung von 2-Methyl-2-penten sowie zur Übergangsmetalloxidkatalysierten oxidierende Methankupplung (OCM), die einen der wesentlichen Forschungsschwerpunkte der letzten Jahre darstellt und im folgenden noch näher betrachtet wird.

In [48] wird durch Vergleichsexperimente apodiktisch herausgearbeitet, dass Versuche im Mikrowellenfeld und unter klassischem (thermischem) Katalyseregime umständebedingt sowohl weitgehend identisch sein, als auch stark voneinander abweichen können. Die in der Katalyse übliche Darstellung von Umsatz gegen Temperatur wird aufgrund der signifikanten Unterschiede der beiden Heizverfahren und der messtechnischen Schwierigkeiten bei der Temperaturerfassung als wenig hilfreich eingeschätzt. Für wesentlich aussagekräftige Ableitungen wird vorgeschlagen, Umsatz und Selektivitäten - statt der Temperaturen - in geeigneter Weise miteinander zu vergleichen.

In den Jahren 1982 – 1995 erschienen neben wenigen Artikeln anderer Autoren ca. 15 Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis um Wan zum Thema heterogene Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld. Seit 1995 ist die Zahl der Arbeitsgruppen und der Veröffentlichungen (ca. 30) zu diesem Themenkomplex deutlich gestiegen. Untersuchte man anfangs häufig metallische Katalysatoren in verschiedenen Anwendungsformen, so verwendet man nunmehr häufig perowskitbasierte Mischoxidkatalysatoren, da diese neben katalytischen, auch bemerkenswerte mikrowellenabsorbierende Eigenschaften aufweisen oder gerade in letzter Zeit vermehrt metallausgetauschte (Co, Ni, Mn, Fe) Katalysatoren auf ZSM-5-Zeolithbasis. Bis auf wenige Ausnahmen wurden monomode Mikrowellenapplikatoren mit einer Frequenz von 2,45 GHz zur Erwärmung der Katalysatoren verwendet. Multimode Mikrowellenapplikatoren wurden zu Katalysatortests bislang noch sehr begrenzt eingesetzt.

Im folgenden Abschnitt soll auf vergangene sowie auf aktuelle Forschungsgebiete näher eingegangen werden. Die oxidierende Methankupplung (OCM) zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe gehört sicherlich mit Abstand zu der am häufigsten untersuchten katalytischen Reaktion der jüngeren Vergangenheit; nicht nur unter klassischen Bedingungen. Daneben interessiert fast gleichermaßen die partielle Oxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe zu Synthesegas. Ein weiteres zukunftssträchtiges F/E-Gebiet stellt die katalytische Reduktion von NO_x an Katalysatoren auf ZSM-5-Basis im mobilen Abgas-Bereich dar, welches gerade in den letzten vier Jahren verstärkt beforscht wird. Die Realisierung hoher Heizraten sowie eine einfache und schnelle Leistungsregelung beim Einsatz der Mikrowellentechnik erlauben, effektiv auf wechselnde Schadstoffgehalte (NO_x , Kohlenwasserstoffe) reagieren zu können. Somit ist es möglich, den im kalten Zustand unwirksamen Katalysator in der Kaltstartphase durch schnelleres Erwärmen zu unterstützen.

2.4.1 Oxidierende Methankupplung (OCM)

Die oxidierende Dehydrierung von Methan (OCM) zum Aufbau höherer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist in der heterogenen Gasphasenkatalyse ein umfangreich untersuchtes Arbeitsgebiet mit dem Ziel, die natürlichen Gasvorkommen neben den stetig abnehmenden Erdölreserven als Rohstoffquelle für die chemische Industrie zugänglich zu machen. Selektivitäten von 80 – 85 % bezüglich der C₂-Kohlenwasserstoffe bei Methanumsätzen von 10 – 15 % lassen sich derzeit unter klassischen Bedingungen erzielen. Die größten derzeit realisierten C₂-Ausbeuten bei höheren Methanumsätzen liegen bei 20 – 25 %. Ein Grund hierfür ist vorzugsweise die geringe Stabilität der Produkte unter den bisherigen Reaktionsbedingungen. Eine Verringerung der Gasphasen- und Katalysatorbetttemperatur bei gleichem Umsatz, wie sie im Mikrowellenfeld häufig gefunden wird, sollte somit Vorteile gegenüber der klassisch thermisch angeregten Katalyse bringen.

Erste Untersuchungen hierzu wurden von Bond [49] durchgeführt. Versuche mit einem Katalysator (1 % Sr, 15 % La auf MgO) [50] ergaben eine C₂-Ausbeute von 7 – 8 % im Mikrowellenfeld bei Temperaturen, die um 300 – 400 °C unter denen klassischer Bedingungen lagen. Roussy untersuchte ebenfalls eine Reihe von verschiedenen Mischoxiden bezüglich ihrer Reaktivität im Mikrowellenfeld und unter klassischen Bedingungen, wie z.B. La₂O₃, La₂ZrO₇, SmLiO₂, (SmLiO₂)_{0,8}(CaOMgO)_{0,2}, Li/MgO und BaBiO_{3-x} [48, 51]. Während für La₂ZrO₇ kein Unterschied zwischen klassischer und mikrowellenassistierter Katalyse besteht, ergeben sich für La₂O₃ unter klassischen Bedingungen höhere Selektivitäten bei gleichem Umsatz [48]. Für die Katalysatoren SmLiO₂ und (SmLiO₂)_{0,8}(CaOMgO)_{0,2} wurde gezeigt, dass im Mikrowellenfeld bis zu einem Umsatzgrad von ca. 30 – 40 % sehr deutliche Unterschiede bestehen. Während unter klassischen Bedingungen bei sehr kleinen Umsätzen die Selektivität bezüglich C₂ gegen Null geht, strebt sie im Mikrowellenfeld gegen 100 %. Bei höheren Umsätzen scheint die Art des Energieeintrages keine Rolle mehr zu spielen. Für das Reaktionsnetzwerk (Abb. 2.4-1) wurden die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und miteinander verglichen.

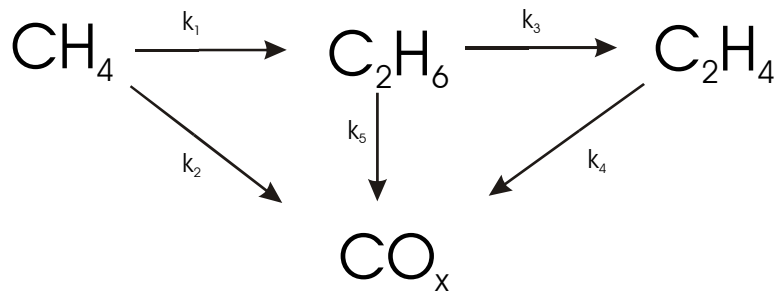


Abb. 2.4-1: Reaktionsnetzwerk zur oxidierenden Methankupplung

Die Reaktionswege 4 und 5 finden vermutlich in der Gasphase statt, da die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten unter klassischen Bedingungen größer sind als im Mikrowellenfeld. Aufgrund der geringeren Gasphasentemperaturen ergeben sich somit größere Selektivitäten bezüglich der C₂-Kohlenwasserstoffe. In [52] wird der Einfluss der Gasphasentemperatur an zwei verschiedenen Katalysatoren (Li/MgO, BaBiO_{3-x}) untersucht, bei denen unterschiedliche Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen. Durch Verdünnen der Katalysatorschicht mit Siliziumdioxid-Partikeln konnte der größere Einfluss für den Li/MgO-Katalysator nachgewiesen werden. Für den BaBiO_{3-x}-Katalysator wurden indes keine Unterschiede identifiziert, da die wesentlichen Reaktionen nicht in der Gasphase ablaufen. Bei gleichem Umsatz findet Roussy jedoch eine erhöhte Selektivität im Mikrowellenfeld, unabhängig von einer Verdünnung, die er auf einen nicht-thermischen Mikrowelleneffekt (siehe Kapitel 2.3) zurückführte, bei der die Regeneration von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche zurückgedrängt wird.

Weitere Katalysatoren mit Perowskitstruktur wurden von den Arbeitsgruppen Chen und Dai untersucht [53, 54, 55]. Die Untersuchungen wurden an protonenleitenden Katalysatoren des Typs SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃, BaCe_{0.93}La_{0.07}O₃ und Li₂SO₄/BaCe_{0.93}La_{0.07}O₃ durchgeführt, da bei der OCM-Reaktion die Abstraktion von Protonen eine Rolle spielt und o.g. Perowskite zudem leicht im Mikrowellenfeld auf die notwendige Reaktionstemperatur gebracht werden können. Unter vergleichbaren Bedingungen zeigt sich eine Verringerung der gemessenen Katalysatorbetttemperatur von ca. 200 °C (siehe Tab. 2.4-1). Acetylenbildung konnte nur an undotierten Katalysatoren nachgewiesen werden. Durch die Dotierung mit Lithium wird die Protonenleitung und somit die Bildung von Wasserstoff unterdrückt, der für die kurzzeitige Bildung lokaler Mikrowellenplasmen und somit von Acetylen verantwortlich ist.

Tab. 2.4-1: OCM an protonenleitenden Katalysatoren mit Perowskitstruktur

Katalysator	T in °C	Umsatz in %		Selektivität in %				Heizung
		CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	
SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	580	20	1	23	30	9	37	MW
SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	775	20	0	29	32	4	35	KH
BaCe _{0.93} La _{0.07} O ₃	590	25	2	30	29	6	33	MW
BaCe _{0.93} La _{0.07} O ₃	825	25	0	38	26	1	35	KH
Li/SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	590	14	0	27	49	1	23	MW
Li/BaCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	620	18	0	28	45	1	26	MW
Li/SrCe _{0.93} Yb _{0.07} O ₃	590	18	0	34	42	2	22	MW

aus [53-55] entnommen; MW: Mikrowelle KH: klassische Heizung

Mischoxidkatalysatoren des Typs (Bi₂O₃)_{1-x}(WO₃)_x (x = 0.2, 0.3, 0.4) wurden von Chen [56] aufgrund deren evidenten sauerstoffleitenden Eigenschaften untersucht, da letztere die katalytischen Eigenschaften beeinflussen [57] und in der Literatur über den positiven Einfluss von Mikrowellenstrahlung auf den Ionentransport berichtet wird (siehe Kapitel 2.3). Neben der geringeren Katalysatorbetttemperatur von ca. 300 °C durch „Hot-Spot“-Bildung im Mikrowellenfeld konnte auch hier eine deutliche Verschiebung der Selektivitäten bezüglich der C₂-Kohlenwasserstoffe und der Kohlenstoffoxide nachgewiesen werden (siehe Tab. 2.4-2). Neben der deutlich unterdrückten CO-Bildung im Mikrowellenfeld zeigt sich eine Produktverschiebung von Ethylen zum Ethan. Daraus ist zu schließen, dass die weitere Oxidation von Ethan zu CO_x gehemmt ist.

Tab. 2.4-2: OCM an sauerstoffleitenden Mischoxidkatalysatoren

T in °C	Umsatz in %	Selektivität in %			Verhältnis C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	Heizung
		CH ₄	C ₂ -Kw	CO		
840	20	62	20	18	2,8	KH
525	20	72	11	17	1,3	MW
580	30	65	12	23	1,8	MW

* aus [56] entnommen; MW: Mikrowelle KH: klassische Heizung

2.4.2 Selektivoxidationen von Kohlenwasserstoffen und Steam Reforming

Heterogen katalysierte Selektivoxidationen aliphatischer und aromatischer Kohlenwasser-

stoffe zur gezielten Einführung reaktiver funktioneller Gruppen und deren Verwendung als Rohstoffe für die chemische Industrie stellen jahrzehntlang eine große Herausforderung dar, um die natürlichen Erdöl- und Erdgasressourcen zu schonen. Die ersten hierzu relevanten Versuche im Mikrowellenfeld wurden von Wan beschrieben [39]. In diesem Artikel beschreibt er qualitativ und übersichtsartig (siehe Tab. 2.4-3) erste orientierende Ergebnisse der Untersuchungen zur Selektivoxidation / Steam Reforming für eine Reihe von Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und Kohlenwasserstoffen. Die Wasserzugabe erfolgte zum Teil durch Beträufeln mit Wasser, durch Zugabe von Wasserdampf oder in Form von wasserhaltigen Salzen wie $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [58], welche dem Katalysator zugemischt wurden.

Tab. 2.4-3: Vorversuche zur Selektivoxidation/Steam Reforming im Mikrowellenfeld

Substrate	Katalysator	Befeuchtung	Reaktionsprodukte
Methan	Ni-1404	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Methanol, Aceton, Dimethylether
Propan	Ni (1 μm)	$\text{H}_2\text{O}_{(l,g)}$	Methanol, Butanol, Propanol
Propylen	CuO	$\text{H}_2\text{O}_{(l,g)}$	Propanol, Ethanol, Aceton, Propylenoxid,
n-Hexan	CuO	$\text{H}_2\text{O}_{(l,g)}$	Methanol, Propanol, Hexanon
Cyclohexan	V_2O_5	H_2O_2	Cyclohexanol, Cyclohexanon

Die ersten Untersuchungen zum Steam Reforming von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen wurden von Cooney beschrieben [11, 12]. Für die Versuche wurde ein spezieller Wanderwellenapplikator (siehe Kapitel 2.1.2.1), wie er in Abb. 2.1-3 skizziert ist, verwendet. Dieser Versuchsaufbau ist nur für diesen Arbeitskreis typisch, zu dem auch Cha [13] gehört. Versuche zur Umsetzung von Methan an Kohlenstoff (verwendet wurde eine spezielle Holzkohle) haben gezeigt, dass Wasser einen großen Einfluss auf die Bildung von Wasserstoff hat, da dieses während der ersten Versuchsminuten aufgrund der trocknenden Kohle sehr stark abnimmt. Durch Wasserzugabe beim Steam Reforming von Methan wird eine über lange Zeit konstante Wasserstoffbildung erreicht. Ferner berichtet Cooney über das Steam Reforming von Ethan, Propan und Butan an Siliciumcarbid. Die Untersuchungen ergaben, dass das Verhältnis Kohlenwasserstoff zu Wasser (1:2,5, 1:1, 1:0,32) keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung nimmt, sich diese jedoch bei Abwesenheit von Wasserdampf signifikant ändert.

Seit Mitte der 90er Jahre ist die chinesische Forschergruppe um Dai, Bi und Chen sehr aktiv und gehört mit Sicherheit zu einer der momentan wichtigsten Gruppen. Kürzlich untersuchten Bi und Dai [59, 60] die Partialoxidation von Methan an Mischoxidkatalysatoren der Zusammensetzung 10 % - Co/ZrO₂, 10 % - Ni/ZrO₂, 10 % -Ni/La₂O₃ und 10 % - Co/La₂O₃. Die Katalysatoren wurden zum Teil nach dem Nitratverfahren oder aus den entsprechenden Oxiden hergestellt. Die XRD-Untersuchungen der hergestellten Katalysatoren zeigen, dass Ni/ZrO₂ nur aus den Phasen NiO und ZrO₂ bestand. In Ni/La₂O₃ wurden die Phasen La₂O₃, La₂NiO₄ und La₂Ni₄O₇ gefunden. Co/ZrO₂ bestand aus den Phasen Co₃O₄ und ZrO₂. Co/La₂O₃ enthielt die Phasen Co₃O₄, LaCoO₃ und La₂O₃. Die Untersuchungen wurden durchweg in einem monomode Mikrowellenapplikator (TE₁₀₃ Mode) durchgeführt.

Zur Temperaturmessung verwendeten sie ein IR-Pyrometer. Durch Vergleichsmessung in einem elektrisch beheizten Reaktor, der sowohl die Temperaturmessung mit einem IR-Pyrometer, als auch mit einem herkömmlichen Thermoelement gestattete, überprüften und kalibrierten sie ihr IR-Pyrometer. Eine vergleichende Übersicht der Versuchsergebnisse ist in Tab.: 2.4-4 dargestellt. Zwischen den Versuchen im Mikrowellenfeld und denen unter klassischen Bedingungen fanden sie Temperaturdifferenzen von 50 – 250 °C bei vergleichbaren Methanumsätzen. Die geringere Reaktionstemperatur im Mikrowellenfeld führen diese Autoren auf die Bildung von „Hot-Spots“ an Sauerstoff-Fehlstellen zurück. Außerdem ist eine Verschiebung der Selektivität bei vergleichbarem Methanumsatz im Mikrowellenfeld von CO₂ nach CO festzustellen. In der Tabelle ist nicht die Selektivität bezüglich Wasserstoff dargestellt, die auch eine Verschiebung von H₂O nach H₂ zeigt. Diese Werte sind der Literaturstelle zu entnehmen.

Die chinesische Forschergruppe um Liu und Yin [9, 10] beschreibt in ihren Artikeln die partielle Oxidation von o-Xylol oder Toluol an vanadiumhaltigen Trägerkatalysatoren auf TiO₂- oder SiO₂-Basis in einer gering modifizierten Haushaltsmikrowelle. Liu und Yin sind damit gegenwärtig die einzigen, die Versuche im multimode Mikrowellenfeld umfänglicher beschrieben haben. Jedoch kam in allen Versuchen ein solcher Versuchsaufbau zum Einsatz, der aufgrund unserer eigenen Forschungsergebnisse eine Reihe von Fragen aufkommen lässt. Die Verwendung eines Quecksilber-Thermometers und dessen Positionierung, der generelle Reaktoraufbau (kein plug-flow), dessen Isolierung und ganz besonders die Art der Leistungsregelung (Puls-Pause oder spezielles Netzteil) sind unklar und fordern eine Überprüfung der von ihnen gewonnenen Ergebnisse, die an dieser Stelle nicht weiter beschrieben werden.

Tab.: 2.4-4 Partialoxidation von Methan im Mikrowellenfeld

Katalysator	T in K	Umsatz in %	Selektivität in %		Heizung
			CH ₄	CO	
10 % - Co/ZrO ₂	723	48	79	21	MW
	773	59	80	20	MW
	1073	100	99	1	MW
	873	63	66	34	KH
	1073	94	93	7	KH
10 % - Ni/La ₂ O ₃	673	58	74	26	MW
	873	89	96	4	MW
	973	100	100	< 1	MW
	873	40	77	23	KH
	1073	91	92	8	KH
10 % - Co/La ₂ O ₃	723	34	57	43	MW
	773	57	81	19	MW
	1073	100	100	< 1	MW
	923	42	48	52	KH
	1073	60	73	27	KH

2.4.3 NO_x und SO₂-Reduktionen – katalytische Abgasreinigung

Die Verringerung der Luftschadstoffe SO₂ und NO_x gehört mit Sicherheit zu den wichtigsten Forschungsthemen der letzten Jahrzehnte. Auch wenn die ersten Erfolge zu einer weitreichenden Verringerung der Umweltbelastungen geführt haben, besteht weiterhin Forschungsbedarf, insbesondere für mobile Anwendungen. Die ersten Versuche im Mikrowellenfeld führte Wan 1990 mit einer Reihe seiner mikrowellenaktiven Katalysatoren durch [39]. Mehr als 99 % des SO₂ oder NO_x konnten mit Ni-1404 (Ni/NiO Trägerkatalysator) über einen längeren Zeitraum abgebaut werden. Seit Mitte der 90er Jahre beschäftigt sich Cha mit dem Abbau der Luftschadstoffe im Mikrowellenfeld [61, 62] und beantragte eine Reihe von Patenten hierzu [63, 64, 65]. Die Versuche führte er, wie auch Cooney, in einem speziellen Wanderwellenapplikator (siehe Kapitel 2.1.2.1) durch, wie er in Abb. 2.1-3 skizziert ist.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Wan verwendete Cha jedoch unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen, so dass im eigentlichen Sinne nicht von Katalyse gesprochen werden kann, da äquimolare Mengen an Kohlenstoff zur Entfernung von SO₂ oder NO_x benötigt werden. Nichtsdestotrotz ergeben sich ökonomische Vorteile, da es sich beim eingesetzten Kohlenstoff um einen billigen und verfügbaren Rohstoff handelt und der nicht verbrauchte Kohlenstoffteil in weiterverwertbare Aktivkohle mit großer BET-Oberfläche

überführt wird. Batchversuche hatten gezeigt, dass der NO_x -Abbau sehr effektiv und schnell abläuft, so dass es sinnvoll ist, die Schadstoffe zunächst zu adsorbieren und dann nachfolgend im Mikrowellenfeld abzubauen.

Die SCR-DeNox-Technologie nimmt heute in der Luftreinhaltung zur Entstickung von Kraftwerksabgasen eine Schlüsselstellung ein. Hierbei werden die Stickoxide bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C an $\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysatoren, geträgert auf TiO_2 , mit Ammoniak reduziert. Das Verfahren ist sehr effizient, jedoch ist der hohe Preis, die Toxizität und Korrosivität von Ammoniak sowie das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen von nicht unwesentlichem Nachteil. Seit etwa 10 Jahren besteht die Möglichkeit, billigere und ökologisch unbedenklichere sowie leichter zu handhabende Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zu verwenden. Bisher mangelte es aber an ausreichend aktiven Katalysatoren, die in Gegenwart von Wasser langfristig aktiv sind.

Die ersten Untersuchungen zur NO-Reduktion im Mikrowellenfeld mit Methan an metallausgetauschten Katalysatoren auf H-ZSM-5-Zeolithbasis sind bei Chang beschrieben [66]. Die Reaktivität der Katalysatoren $\text{Co-HZSM-5} > \text{Co-NaZSM-5} \gg \text{H-ZSM-5}$ im Mikrowellenfeld und $\text{Co-HZSM-5} \gg \text{Co-NaZSM-5} > \text{H-ZSM-5}$ unter klassischen Bedingungen folgt dem selben Trend. Im Temperaturbereich von 400 - 600°C wurden unter klassischen Bedingungen nur NO-Umsätze bis maximal 48 % gefunden und unter 400 °C konnte kein Umsatz festgestellt werden. Im Mikrowellenfeld erzielten sie jedoch schon im Temperaturbereich von 300 - 400 °C NO-Umsätze von 40 – 85 %. Bezüglich der Mikrowellenaktivität zeigte H-ZSM-5 (210 – 250 Watt, NO-Umsatz 72 %) die besten Eigenschaften, gefolgt vom Co-HZSM-5 Katalysator (100 – 120 Watt, NO-Umsatz 77-85 %). Co-NaZSM-5 (210 - 250 Watt, NO-Umsatz 72 – 75 %) schneidet hierbei deutlich am schlechtesten ab. Außerdem berichten sie über die Bildung von kurzzeitigen Mikrowellenplasmen in einigen Versuchen, die zu einer unkontrollierbaren NO-Reduktion führen.

Eine Reihe weiterer Katalysatoren dieses Typs (In/HZSM-5 , $\text{In-Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$) sind bei Zhang und Mitarbeitern, einer der wohl derzeit aktivsten Gruppen auf dem Gebiet der *Heterogenen Katalyse* im Mikrowellenfeld, beschrieben [67]. Diese Katalysatoren wurden durch Imprägnieren mit $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ und Vermischen des entsprechenden Zeolithes mit Fe_2O_3 und anschließender Calcinierung hergestellt. Die notwendigen Mikrowelleneigenschaften basieren auf der Einführung von Fe_2O_3 in den Zeolith. Ohne diesen Zusatz ist eine Verwendung im Mikrowellenfeld nicht möglich. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Fe_2O_3 in der Literatur als gutes NO_x -Adsorbens gilt, jedoch Fe_3O_4 im Mikrowellenfeld wesentlich aktiver ist. Vergleichbare NO-Umsätze wurden im Mikrowellenfeld an $\text{In-Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ bei

ungefähr 250 °C geringerer Reaktionstemperatur gefunden. Bemerkenswert für diesen Katalysator ist, dass die NO-Reduktion in Gegenwart von Methan, ohne Sauerstoff und Wasser, im Mikrowellenfeld bis zu einem maximalen Umsatz von 24 % gefunden wurde. Unter klassischen Bedingungen läuft die Reaktion jedoch nicht ab. Die Versuche unter Zusatz von Sauerstoff und Wasser zum Reaktionsgemisch NO und CH₄ zeigen neben der Temperaturverschiebung im Mikrowellenfeld eine leicht erhöhte Temperatur-Umsatzkurve, die eine charakteristische Form besitzt (ausgeprägtes Maximum). Während unter klassischen Bedingungen das Maximum der Temperatur-Umsatzkurve bei einem NO-Umsatz von ca. 70 % liegt, wurden im Mikrowellenfeld ca. 90 % gefunden. Daher vermuten die Autoren, dass H₂O aufgrund seiner dielektrischen Eigenschaften unter Einfluss der Mikrowellenstrahlung effektiver von der Katalysatoroberfläche desorbiert wird und somit blockierte aktive Zentren wieder für die NO-Reduktion zur Verfügung stehen.

In [68] beschreiben sie das erste Mal die Bildung eines Mikrowellenplasmas und den Einfluss auf den Abbau von NO zu N₂ in Gegenwart von CH₄ und O₂ mit und ohne Katalysator. Den Fe-HZSM-5 Katalysator stellten sie diesmal durch Imprägnieren mit Eisennitrat und anschließendem Calcinieren her. Unter klassischen Bedingungen findet bis 740 °C kein wesentlicher NO-Umsatz statt, während die bei 600 °C beginnende CH₄-Oxidation einen vollständigen Umsatz erreicht. Ohne einen Katalysator kommt es im Mikrowellenfeld zur Bildung eines Mikrowellenplasmas (rote Funkenentladungen). Unter diesen Bedingungen konnte Zhang einen NO-Umsatz von ca. 18 % (CH₄-Umsatz 70 %) messen. In Anwesenheit des Katalysators ergab sich ein NO-Umsatz von ca. 42 % (CH₄-Umsatz 48 %). Eine genaue Erklärung der ablaufenden Prozesse steht bis heute noch aus. Unter vergleichbaren Bedingungen untersuchten sie in einem speziellen Y-förmigen Reaktor [69] die NO-Reduktion in der Gasphase durch das Mikrowellenplasma und erzielten einen NO-Umsatz zwischen 60 – 80 %.

In [70] beschreiben Zhang und Mitarbeiter weitere Versuche mit Co-HZSM-5 (7 Gew.%) und Ni-HZSM-5 Katalysatoren (10 Gew.%). Während unter klassischen Bedingungen die Temperatur-Umsatzkurve einen vulkanähnlichen Verlauf mit einem deutlichen Maximum des NO-Umsatzes bei ca. 50 % nimmt (Co-HZSM-5: bei 400 °C, Ni-HZSM-5: bei 600 °C), zeigt sich im Mikrowellenfeld ein nahezu konstanter NO-Umsatz von 80 % für den Co-HZSM-5 Katalysator über einen Temperaturbereich von 150 – 400 °C bzw. ein leichter Anstieg des NO-Umsatzes von 60 - 96 % für den Ni-HZSM-5- Katalysator über einen Temperaturbereich von 150 – 250 °C. Weitere Untersuchungen mit diesen Katalysatoren mit höherer Beladung der Aktivkomponente (20 Gew%) sind unter [71] beschrieben. Weiterhin sprechen sie in

diesem Artikel von „Microwave heating-assisted catalytic conversion...“ anstelle von „Microwave discharge-assisted NO reduction...“. Der genaue Reaktionsmechanismus ist immer noch unklar und sie sprechen diesmal mehr von „Hot-Spot“ Bildung. In [72] untersuchen sie einen Fe-NaZSM-5 Katalysator unter Variation verschiedener Reaktionsparameter. In diesem Artikel ist mehr die Rede von mikrowellenassistierter Katalyse und der Bildung von „Hot-Spots“, als dass sie über die Bildung eines Mikrowellenplasmas sprechen.

Durch Mikrowellenplasmen induzierte katalytische Reaktionen in der Gasphase sind sehr schwer zu kontrollieren und zu reproduzieren. Daher empfiehlt es sich, diese von heterogen katalysierten Reaktionen zu trennen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Es sollte genau vermerkt werden, ob und in welchem Maße eine Plasmabildung beobachtet wird.

Als letzter Abschnitt der Literaturübersicht soll hier noch über eine mögliche Anwendung der mikrowellen-assistierten Katalyse berichtet werden. Schon Anfang 1990 beantragte Thomas T. Ma (Ford Motor Company) in den USA ein Patent [73] mit dem Ziel, den Schadstoffausstoß während der Kaltstartphase eines Automobils dadurch zu verringern, dass der im kalten Zustand inaktive Katalysator durch Mikrowellenstrahlung schnell und effektiv auf die notwendige Betriebstemperatur gebracht wird. Es ist hier nicht nur das Prinzip, sondern auch eine technische Umsetzung beschrieben. Eine reale Anwendung in einem Nissan Blue Bird mit einem ähnlich aufgebauten System, ist kürzlich von einer japanischen Forschergruppe in [74] beschrieben worden. In [75] beschäftigt sich eine chinesische Gruppe um Jinsong eher wissenschaftlich aber dennoch anwendungsorientiert mit diesem Thema. Sie beschreiben hier detailliert die Herstellung eines keramischen Katalysatorschaumes auf $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Basis mit großen Anteilen an Fe_3O_4 , NiO , SiC zur Erhöhung des dielektrischen und magnetischen Verlustes. Der von ihnen hergestellte Katalysatorschaum wurde weiterhin mit einer katalytisch aktiven Komponente auf Al_2O_3 -Basis (Pd , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2) belegt und bezüglich seiner katalytischen Eigenschaften getestet.

Weitere Untersuchungen mit Katalysatoren auf $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Pt/Pd/Rh-Al}_2\text{O}_3$ Basis unter abgaskatalytisch relevanten Bedingungen sind bei Turner [76, 77] und Zhang [78] näher beschrieben.

2.5 Perowskitkatalysatoren

Edelmetallkatalysatoren weisen hohe Aktivitäten auf, sind aber häufig vergiftungsanfällig und zeigen bei höheren Temperaturen Sinterungserscheinungen, weshalb häufig höhere Beladungen als notwendig eingesetzt werden, um die Lebensdauer der Katalysatoren bei ausreichender hoher katalytischer Aktivität zu verlängern. Außerdem sind sie trotz eines steigenden Wiederverwendungsgrades durch Recycling immer noch recht teuer. Aus diesen Gründen werden in zunehmendem Maß Mischoxidkatalysatoren untersucht. Im Vergleich zu anderen Mischoxidkatalysatoren kommen die Perowskite in ihrem katalytischen Verhalten den Edelmetallkatalysatoren am nächsten. Schon im Jahre 1952 machte Parravano [79] die ersten katalytischen Untersuchungen zur CO-Oxidation an perowskitischen Katalysatoren. Seit den ersten Arbeiten von Voorhoeve [80] in 1972 wurden die Perowskite als Alternative für die Edelmetalle intensiv beforscht, da sie billiger, thermostabiler und weniger empfindlich gegenüber Vergiftung durch Schwefel-, Phosphor- oder Halogenverbindungen sind. Für die Katalyse interessant sind Sauerstoffperowskite der allgemeinen Formel ABO_3 , da hier die Möglichkeit besteht, durch partielle Substitution der Kationen des perowskitischen Kristallgitters auf den Positionen A und B Multikomponenten-Oxide mit unterschiedlichen und ansonsten unüblichen Oxidationszuständen herzustellen. Dadurch lassen sich die Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, das Ab- und Desorptionsvermögen für Sauerstoff sowie das Redox-Potential dieser Materialien gezielt verändern. Eine gute Übersicht über die Eigenschaften und Vielfältigkeit der Perowskite ist in [81, 82, 83, 84, 85] gegeben.

2.5.1 Kristallstruktur der Perowskite

Der Name Perowskit (engl. *perovskite*) bezeichnete ursprünglich das natürlich vorkommende Mineral $CaTiO_3$, welches von dem Geologen Gustav Rose in 1839 zum ersten Mal beschrieben wurde und seinen Namen zu Ehren des Grafen L.A. Perovski bekam. Inzwischen werden alle Metalloxide mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 , die eine ähnliche Kristallstruktur aufweisen als Perowskite bezeichnet. Dabei ist A ein Kation aus der Gruppe der Seltenen Erden, Erdalkali- oder Alkalimetalle, B ein Kation der 3d-, 4d- oder 5d-Übergangsmetalle. Je nach Wertigkeit der beteiligten Metalle gibt es Strukturen vom Typ $A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ und $A^{3+}B^{3+}O_3$. Das A-Ion ist dabei stets das größere der beiden Kationen, um die typische Perowskitstruktur ausbilden zu können.

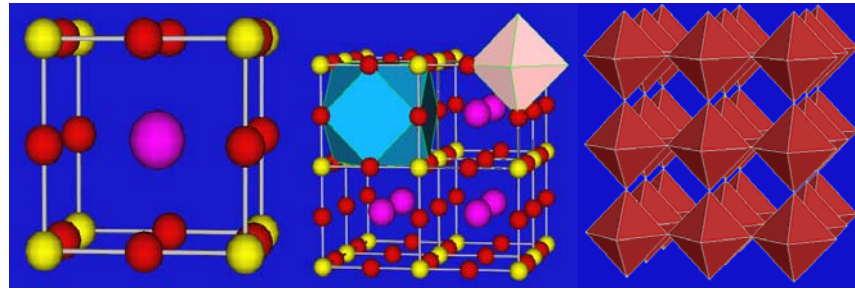


Abb. 2.5-1: Verschiedene Darstellung der idealen Kristallstruktur eines Perowskits (ABO_3)

Die ideale Gitterstruktur eines Perowskits besitzt eine kubische Elementarzelle, in der die B-Kationen die Koordinationszahl 6 (Oktaeder) und die A-Kationen die Koordinationszahl 12 (Kuboktaeder) bezüglich der Sauerstoffanionen haben. Die Ti-Atome besetzen die Ecken eines Würfels und auf den Kantenmitten liegen zwischen je zwei Ti-Atomen die O-Atome. Die Ti-Atome sind von sechs O-Atomen in Form eines Oktaeders und von acht Ca-Atomen in Form eines Würfels umgeben. Im Zentrum des Würfels befindet sich ein Ca-Atom, das von acht Ti-Atomen in Form eines Würfels und von zwölf O-Atomen in Form eines Kuboktaeders umgeben ist. Die O-Atome sind von zwei Ti-Atomen linear und von vier Ca-Atomen quadratisch planar umgeben. Es entstehen so TiO_6 -Oktaeder, die nach allen drei Richtungen des Raums hin mit anderen TiO_6 -Oktaedern eckenverknüpft sind. Zwischen jeweils acht dieser Oktaeder liegt ein Ca-Atom.

Bei dieser idealen Perowskitstruktur sind die Ionen dichtest gepackt, so dass aufgrund der geometrischen Beziehungen für die Ionenradien (Gl. 2.5-1) gilt. In 1926 hat Goldschmidt einen Toleranzfaktor t als Maß für die Abweichung vom Idealfall eingeführt (Gl. 2.5-2). Die untere Grenze der Kationenradien, für die eine stabile Perowskitstruktur möglich ist, liegt bei $r_A > 0,9 \text{ \AA}$ und $r_A > 0,51 \text{ \AA}$. Wenn der Toleranzfaktor t_G etwas von 1 abweicht, ist die Struktur etwas verzerrt ($0,75 < t \leq 1$), wenn er stark abweicht, treten andere Gitterstrukturen auf. Für $t_G > 1$ ist die Struktur des Calcits oder Aragonits (CaCO_3) vorherrschend, während für $t_G < 0,75$ eine Gitterstruktur vom Ilmenit-Typ (FeTiO_3) gebildet wird.

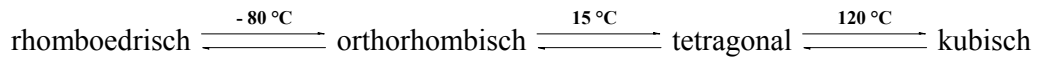
$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad \text{Gl. 2.5-1}$$

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad \text{Gl. 2.5-2}$$

2.5.2 Polarisierung der Perowskitstruktur

Neben dem katalytischen Verhalten zeichnen sich Perowskite durch elektrische und magnetische Eigenschaften aus. Als Ferroelektrika bezeichnet man eine Klasse von

Materialien, die auch ohne äußeres angelegtes Feld eine remanente Polarisation P_r besitzen. Diese Eigenschaft verschwindet oberhalb der charakteristischen Curie-Temperatur T_C (BaTiO_3 $T_C = 120\text{ °C}$), die auch mit einem Phasenübergang verbunden ist. BaTiO_3 weist wie viele andere Perowskite polymorphe Modifikationen auf. Mit steigender Temperatur werden folgende Transformationen der Gitterstruktur beobachtet. Oberhalb von T_C bezeichnet man die Substanz als Paraelektrika.



Nähert man sich von hoher Temperatur T_C , so wird das Ti^{4+} -Ion um ca. $0,12\text{ Å}$ aus seiner Lage im Zentrum der kubischen Elementarzelle verschoben. Es tritt eine spontane Verzerrung hin zur tetragonalen Phase auf. Auch die Sauerstoffionen verschieben sich leicht um ca. $0,03\text{ Å}$ in entgegengesetzter Richtung. Diese Verschiebungen bewirken, dass die Ladungsschwerpunkte des Anionen- bzw. des Kationengitters nicht mehr zusammenfallen und sich ein permanenter elektrischer Dipol bildet (siehe Abb. 2.5-2). Die Curie-Temperatur beschreibt also den Übergang von der kubischen zur tetragonalen Elementarzelle mit einem permanenten elektrischen Dipol (spontane Polarisation).

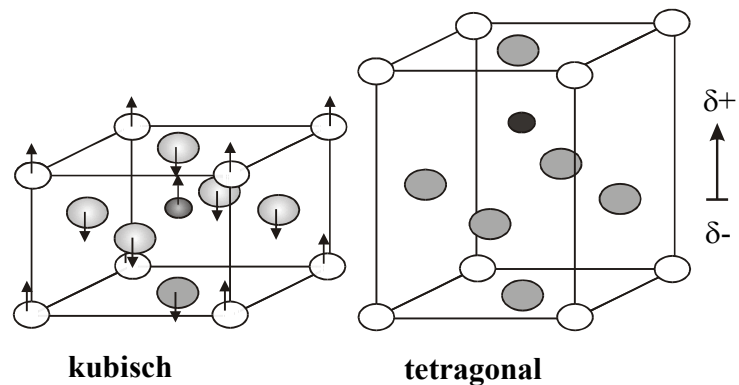


Abb. 2.5-2: Polarisation des Perowskitgitters

Die Kopplung zwischen den Dipolen vieler TiO_6 -Oktaeder führt zur gleichen Auslenkung der Ti^{4+} -Ionen benachbarter Elementarzellen und führt zu einem Nettodipolmoment eines größeren Bereichs, einer sogenannten Domäne.

Oberhalb T_C erlaubt die Oktaederlücke im BaTiO_3 eine große Auslenkung für das Ti^{4+} -Ion, wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird. Der Kristall wird polarisiert. Beim Abschalten des Feldes springt das Ti^{4+} -Ion wieder in seine zentrosymmetrische Lage zurück und die Polarisation verschwindet. Ein solches Verhalten nennt man paraelektrisch. Unterhalb T_C liegen die Domänen statistisch orientiert vor und es kommt beim Anlegen eines äußeren Feldes zum Verschieben der Domänenwände. In tetragonaler Phase ist die Umpolarisation von 90° - und 180° -Domänen möglich. Im Falle des Umklappens einer 180° -Domäne braucht das Ti^{4+} -Ion nur von einer stabilen Lage in die andere zu springen, während das Ausrichten von 90° -Domänen eine Umorientierung der tetragonalen Einheitszelle um 90° erfordert. Dadurch kommt es im polykristallinen Material zu inneren Spannungen, die beim Abschalten des elektrischen Feldes zur Folge haben, dass nur die 90° -Domänen zurückklappen, die 180° -Domänen umgepolt bleiben. Somit bleibt eine remanente Polarisation erhalten, die erst beim Anlegen der Koerzitivfeldstärke E_K in entgegengesetzter Richtung vollständig verschwunden ist. Dieses nichtlineare Verhalten der Polarisation in einem äußeren elektrischen Feld wird Hysterese genannt.

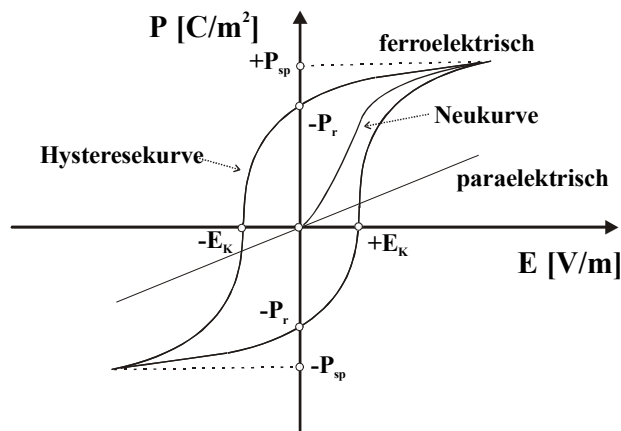


Abb. 2.5-3: Hysteresekurve eines ferroelektrischen und paraelektrischen Stoffes

Eine Unterscheidung zwischen remanenter und spontaner Polarisation (P_{sp}) ist sehr wichtig. Perfekte Kristalle oder auch freie Dipole werden in ihrer Ausrichtung beim Einschalten eines elektrischen Feldes nur von diesem beeinflusst. In diesem Fall wäre $P_r = P_{sp}$. Aber aufgrund von Störungen (Versetzungen, Verunreinigungen etc.) liegt der Fall $P_r < P_{sp}$ vor. Die Energie, welche für das vollständige Durchfahren der Kurve benötigt wird, ist dem Flächeninhalt der Hysterese proportional; sie wird im Kristall in Wärme umgesetzt.

Als „weiche“ Keramiken bezeichnet man Materialien mit hoher Beweglichkeit der Domänenwände. Bei $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Keramiken (PZT), einer für die Herstellung piezoelektrischer Keramiken wichtigen Substanzklasse, verwendet man beispielsweise Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{5+} oder Nb^{5+} , die Leerstellen auf den Pb^{2+} -Gitterplätzen schaffen. Diese Leerstellen sind dann für die erhöhte Domänenwandmobilität verantwortlich. Weiche Keramiken zeichnen sich durch geringe Koerzitivfeldstärken, hohe Dielektrizitätskonstanten, große piezoelektrische Koeffizienten und hohe elektromechanische Kopplungsfaktoren aus, die ein Maß für die gegenseitige Umsetzung von elektrischer in mechanischer Energie sind, was gleichzeitig eine Erhöhung des Verlustfaktors $\tan \delta$ bedeutet. Bei „harten“ Keramiken verwendet man Ionen geringerer Valenz, was meist Leerstellen im Anionen-Gitter verursacht. Harte Keramiken besitzen hohe Koerzitivfeldstärken und geringere Dielektrizitätskonstanten, piezoelektrische Koeffizienten und Kopplungsfaktoren, der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist ebenfalls gering.

2.5.3 Katalytische Eigenschaften der Perowskite

Die katalytischen Eigenschaften der Sauerstoffperowskite ABO_3 werden im Wesentlichen durch die Wahl des B-Kation (z. B. Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni) bestimmt. Der Einfluss des A-Kations (z. B. seltene Erden La, Ce, Pr, Nd, Sm) spielt dabei zunächst nur eine untergeordnete Rolle. Die wesentlichen Faktoren, welche die katalytischen Eigenschaften der perowskitischen Katalysatoren beeinflussen sind:

- ◆ Auswahl des Übergangsmetalls B in ABO_3
- ◆ Kontrolle der Oxidationsstufe und Fehlstellenbildung in $AA'BO_3$
- ◆ Synergetische Effekte gemischt zusammengesetzter Perowskite ($ABB'O_3$)
- ◆ Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch Dispersion auf Trägern

Der allgemeine Trend der katalytischen Aktivität ist in Abb. 2.5-4 dargestellt, wie er unter anderem von Nitadori in [86] bezüglich der katalytischen Oxidation von Propan oder Methanol gefunden wurde.

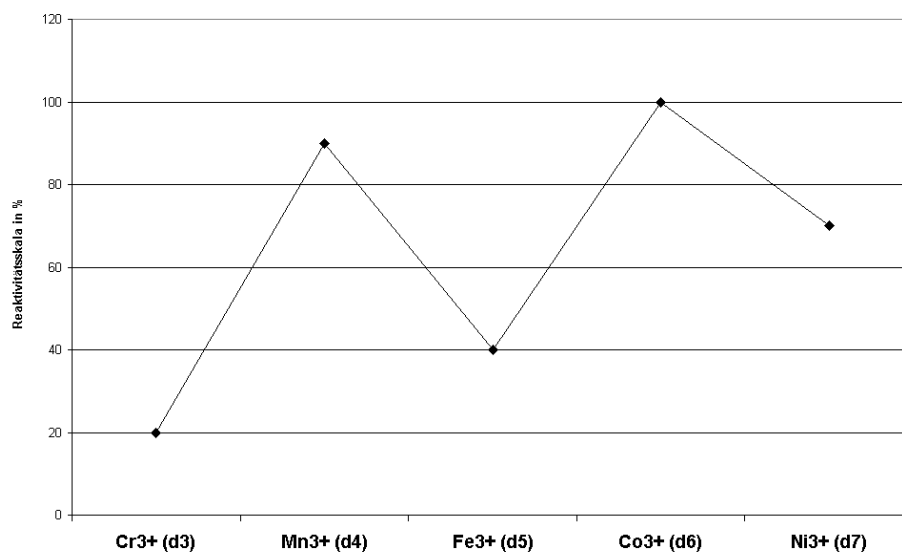


Abb. 2.5-4: Einfluss des B-Kations auf die katalytische Aktivität der ABO_3 Perowskite

Für einen praktischen Einsatz dieser Katalysatormaterialien ist neben der Phasenzusammensetzung eine große katalytisch aktive Oberfläche ebenfalls von Bedeutung. Die Herstellung von Perowskiten mit großen spezifischen Oberflächen stellt jedoch ein generelles Problem dar. Auf der einen Seite ist genügend thermische Energie nötig, um die Precursoren (Oxide, Nitrate, Citrate etc.) in vertretbarer Zeit in die Perowskitstruktur zu überführen. Andererseits führen hohe Temperaturen zu einer Sinterung der Primärpartikel und damit zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche. Relativ große Werte im Bereich von 20 –

40 m²/g können durch nasschemische Verfahren, z. B. Sprüh- und Gefriertrocknung, nach anschließender Calcination bei vergleichsweise milden Temperaturen erhalten werden. Diese Katalysatoren sind aber in aller Regel noch nicht phasenrein. Erwartungsgemäß wird sich die katalytische Aktivität der bei geringeren Temperaturen (z.B. 600 °C) getemperten Precursoren von denen bei hohen Temperaturen (z.B. 1200 °C) hergestellten phasenreinen perowskitischen Katalysatoren unterscheiden, da die spezifische Oberflächen zum Teil deutlich unter 1 m²/g liegen. Für Untersuchungen unter mikrowellenassistierten Bedingungen sollten aufgrund der möglichen mikroskopischen und makroskopischen „Hot Spots“ nur temperaturstabile phasenreine Perowskite verwendet werden.

Voorhoeve schlug vor, zwei katalytische Prozesse zu unterscheiden, die in der Literatur als *interfacial catalysis* und *suprafacial catalysis* bezeichnet werden [87].

1. *suprafacial catalysis*

Nur die äußere Oberfläche des Katalysators nimmt am katalytischen Prozess teil. Dessen oberste Atomlage stellt Atomorbitale bereit, die durch ihre Symmetrie, Energie und Besetzung mit Elektronen die Unterlage für die Adsorption der Reaktanden und intermolekulare Reaktionen darstellen. Das Innere der Katalysatorpartikel ist vom katalytischen Prozess ausgeschlossen und dient nur als inaktiver Träger.

2. *interfacial catalysis*

Der gesamte Katalysator nimmt in einem kontinuierlichen Reduktions-Oxidations-Zyklus als Reaktant am katalytischen Prozess teil. Das Innere der Katalysatorpartikel ist nicht mehr nur inerte Träger, sondern liefert die an der Reaktion beteiligten Ionen und Elektronen. Dieser Mechanismus ist bei hohen Temperaturen bevorzugt.

Die Oxidation von CO bei geringen Temperaturen wird in der Literatur u.a. als Beispiel für eine nach dem ersten Mechanismus ablaufende katalytische Reaktion beschrieben, während die katalytische Reduktion von NO an vielen Perowskiten nach dem zweiten Mechanismus verläuft. Die Involvierung zweier unterschiedlicher Sauerstoffspezies wird in der Literatur als Erklärung hierfür diskutiert und anhand dem Freiwerden von Sauerstoff bei zwei unterschiedlichen Temperaturen in der Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) bestätigt [88, 89]. Im Bereich von 400 – 600 °C wurde stets ein breiter Sauerstoffpeak gefunden, den Seiyama als locker gebundenen „adsorbierten Sauerstoff“ (α -Sauerstoff) bezeichnet. Dieser besitzt eine geringere Bindungsstärke als der Gittersauerstoff im Perowskit und besetzt dort Anionenfehlstellen, daher besitzt er eine größere Reaktivität und ist somit unselektiv bezüglich partiellen Oxidationen dafür aber besonders geeignet für Totaloxidationen. Er weist ferner darauf hin, dass dieser α -Sauerstoff nicht mit „adsorbiertem

Sauerstoff“, welcher sich an den Kationen der Katalysatoroberfläche bildet, verwechselt werden sollte, der aufgrund seiner Bindungsart grundsätzlich von jeglichem Sauerstoff im Kristallgitter verschieden ist und als sehr reaktiv gilt. Ein zweiter scharf ausgebildeter Sauerstoffpeak im TPD-Profil um 800 °C wird der Reduktion der B-Kationen zu niedrigeren Valenzzuständen zugeschrieben, wodurch Anionen- oder Kationenvakanzen im Perowskitgitter entstehen. Im Allgemeinen zeigen viele Perowskite ein interessantes nichtstöchiometrisches Verhalten, welches schon 1974 von Tofield und Scott am LaMnO_3 entdeckt und beschrieben wurde [90]. Daher wäre die zu empfehlende Schreibweise $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$, um die reale Zusammensetzung besser zu beschreiben. Aufgrund dieser Nichtstöchiometrie wird das perowskitische Kristallgitter verzerrt. In Abhängigkeit des Syntheseverfahrens und der Synthesebedingungen können somit unterschiedliche Gitterstrukturen erzeugt werden. $\text{LaMnO}_{3,01}$ mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung besitzt eine orthorhombische Gitterstruktur, während $\text{LaMnO}_{3,15}$ eine rhomboedrische Struktur annimmt. Die elektrische Neutralität wird durch die Bildung von Mn^{4+} -Ionen und Kationenvakanzen gewährleistet, wie es auch bei der Substitution der trivalenten A-Kationen durch divalente Kationen, wie z.B. Strontium notwendig ist. Eine vollständige Oxidation der Mn^{3+} -Ionen wird jedoch nie erreicht, da am Wendepunkt der Substitutionsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei $x \approx 0,3$ die Bildung defektfreier Kationen-Untergitter bevorzugt wird und zur Aufrechterhaltung der elektrischen Neutralität Anionenvakanzen gebildet werden. Somit findet man innerhalb dieser Substitutionsreihe in Abhängigkeit des Substitutionsgrades alle beiden Varianten der möglichen Defektstrukturen (Kationendefekte, Anionendefekte) beim Perowskitgitter neben der idealen Stöchiometrie. In der Substitutionsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ findet man dagegen nur Anionendefekte.

3 Experimenteller Teil

3.1 Mikrowellenreaktor (Sharp® RS-233)

Die ersten Versuche zur heterogen katalysierten Oxidation von Propan an Katalysatoren mit Perowskitstruktur im Mikrowellenfeld wurden in einer eigens dafür am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie modifizierten Haushaltsmikrowelle (Sharp® RS-233) (Abb. 3.1-1) durchgeführt. Um den Quarzglasreaktor durch die Ofenwand zu führen und ein Austreten von Mikrowellenstrahlung zu verhindern, wurde jeweils oben und unten ein metallisches Rohrstück ($\varnothing = 35 \text{ mm}$, $L = 150 \text{ mm}$) angeflanscht. Ein zusätzlicher Ventilator musste zur Kühlung des Magnetrons angebracht werden, da der Mikrowellenofen im längeren Betrieb beträchtlich warm wurde. Der feste Katalysator ruht im Reaktor auf einer Quarzglasfritte, die von unten mit dem Eduktstrom (0,4 Vol% Propan in Luft) angeströmt wird. Ein Teil des Produktstromes wurde über einen beheizbaren Schlauch zu einem Gaschromatographen geführt und dort analysiert. Zur Isolierung des Reaktors wurde eine mikrowellentransparente Isolierung verwendet, die in Abb. 3.1-1 links neben dem Quarzrohr zu sehen ist.



Abb. 3.1-1: Mikrowellenversuchsreaktor (modifizierte Haushaltsmikrowelle Sharp® RS 233)

Eine homogene Erwärmung der Katalysatoren im Mikrowellenfeld ist mitunter recht schwierig. Nicht nur aufgrund der Ausbildung inverser Temperaturprofile, wie sie die Theorie des dielektrischen Erwärmens voraussagt, sondern auch aufgrund einer inhomogenen Feldverteilung, die in multimode Mikrowellenapplikatoren bzw. besonders in einfachen Haushaltsmikrowellen unvermeidlich ist. Abb. 3.1-2 zeigt eine Reihe von Problemen verschiedener Katalysatoren bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Im Bild links sind Funkenüberschläge (*engl. arcing*) eines pelletierten Katalysators mit Perowskitstruktur (Nr. 4410, Ø 2,5 mm; Kata Leuna GmbH) gezeigt. Die Bilder auf der rechten Seite zeigen das inhomogene Glühen desselben Katalysators unter typischen Reaktionsbedingungen. Bild links unten zeigt ein Leuchten der Quarzwolle über einem Katalysator ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, HITK e.V.) mit einer geringeren Korngröße. Hier glüht der Katalysator im Inneren, während er an der Oberfläche deutlich kühler sein muss, und regt die Quarzwolle darüber zum Leuchten an.

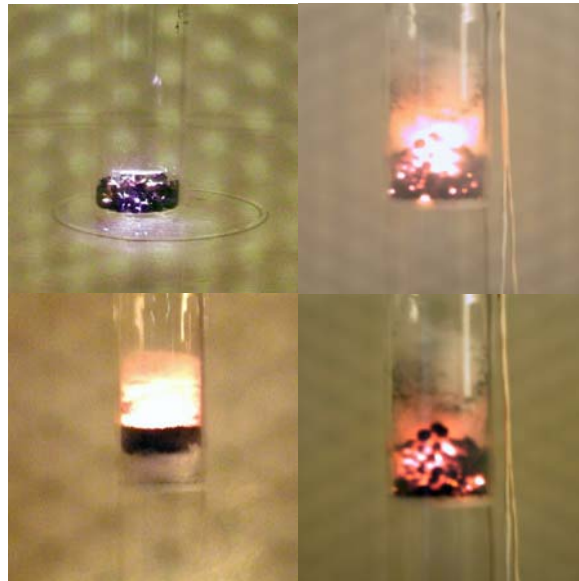


Abb. 3.1-2: Inhomogene Katalysatorerwärmung im Mikrowellenfeld. (o.l. Funkenbildung; u.l. Leuchterscheinung in Quarzwolle)

Ein wesentlicher Grund für das inhomogene Erwärmen der Katalysatoren in diesem Mikrowellenreaktor liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an den, in Haushaltsmikrowellen üblicherweise aus Kostengründen verwendeten LC-Netzteilen, mit denen nur eine Puls-Pause-Leistungsregelung (Abb. 3.1-3) möglich ist. In Labormikrowellengeräten oder in im technischen Bereich verwendeten Mikrowellengeneratoren werden dagegen meist aufwendigere und teurere Netzteile (z.B. Schaltnetzteile) verwendet, die eine kontinuierliche Leistungsregelung oder einen Pulsbetrieb unter Variation der Mikrowellenleistung zulassen.

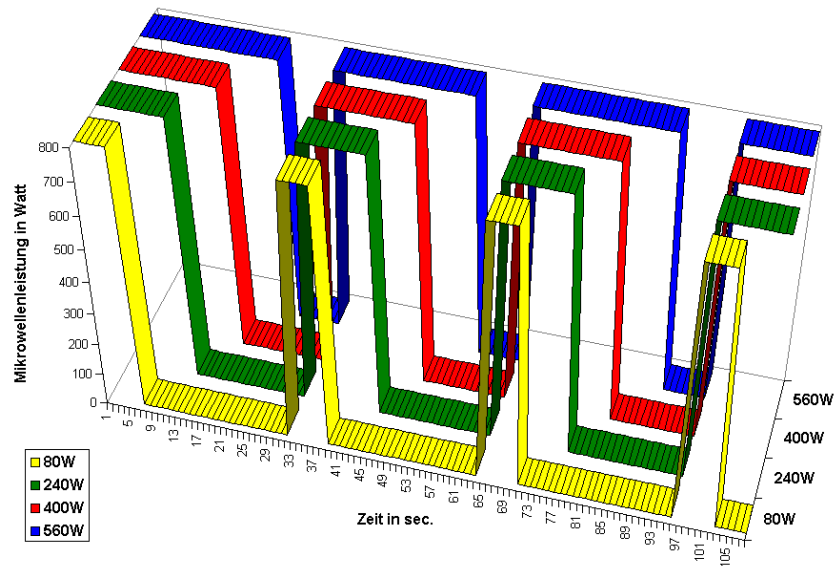


Abb. 3.1-3: Puls-Pause-Leistungsregelung der Haushaltsmikrowelle Sharp® RS-232

In Abb. 3.1-4 ist eine mit einem IR-Pyrometer aufgenommene typische Aufheizkurve eines Katalysators im Haushaltsmikrowellenreaktor (80 Watt; 26 Sekunden Off, 6 Sekunden ON) dargestellt. Das schnelle Erwärmen des Katalysators und somit ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von Mikrowellenstrahlung in der heterogenen Gasphasenkatalyse ist sehr gut zu erkennen. Auf das schnelle Erwärmen bei Bestrahlung mit Mikrowellen erfolgt das wesentlich langsamere Abkühlen, in der die Reaktionswärme zum Aufrechterhalten der Reaktion genutzt werden kann.

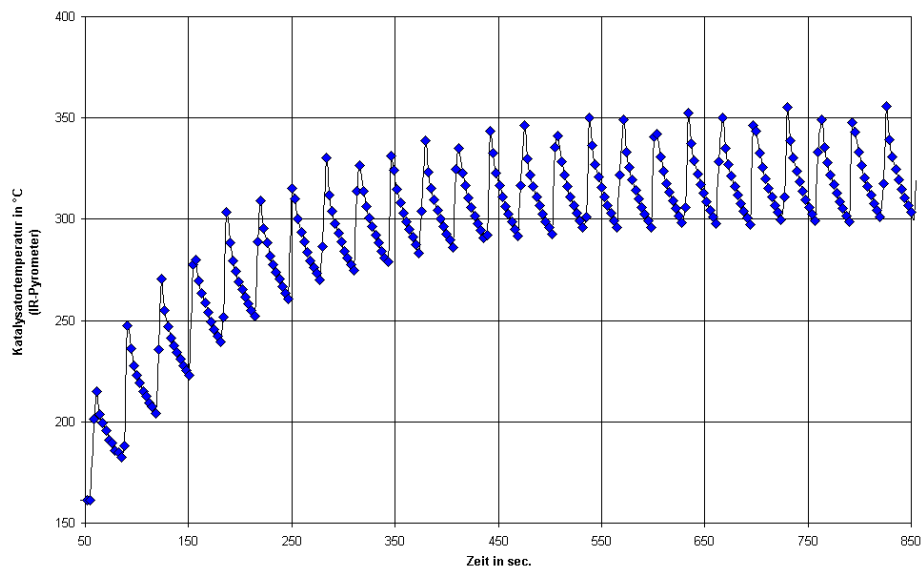


Abb. 3.1-4: Typischer Temperaturverlauf bei Verwendung der „80 Watt – Leistungsstufe“

Erste katalytische Untersuchungen im Haushaltsmikrowellenreaktor wurden unter Verwendung von jeweils 2,5 g eines Katalysators (LaBO_3 mit B: Co, Mn, Fe und $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; 0,1 - 0,5 mm Korngröße; RG in h^{-1} 28000, 27100, 19000, 21400) und einer Reaktorbelastung von 30 L/h (0,4 Vol. % Propan in Luft) mit einer 0,5 cm dicken mikrowellentransparenten Isolierung durchgeführt. Als klassische Heizung wurde ein kleiner Ofeneigenbau (Abb. 3.1-1, links oben) mit Heizdrahtwicklung verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Mikrowellenaktivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren und der vom Mikrowellengerät vorgegebenen Leistungsstufen konnten nur wenige Datenpunkte aufgenommen werden. Die Temperaturmessung erfolgte nach Abschalten der Mikrowelle kurz nach dem Mikrowellenpuls durch Einführen eines Thermoelementes in das Katalysatorbett und Extrapolieren auf den Zeitpunkt der Energieabschaltung. Die auf diese Art und Weise ermittelten Temperaturen besitzen nicht nur wegen der groben Extrapolation, sondern auch aufgrund der Puls-Pause-Leistungsregelung (Abb. 3.1-3, Abb. 3.1-4) eine große Unsicherheit, die bei der Darstellung der Ergebnisse berücksichtigt wurde. Aus den gemessenen Temperatur-Umsatzkurven unter klassischen Bedingungen ergeben sich für die Katalysatoren ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, LaFeO_3 , LaCoO_3) Aktivierungsenergien von (57, 61, bzw. 66 kJ/mol).

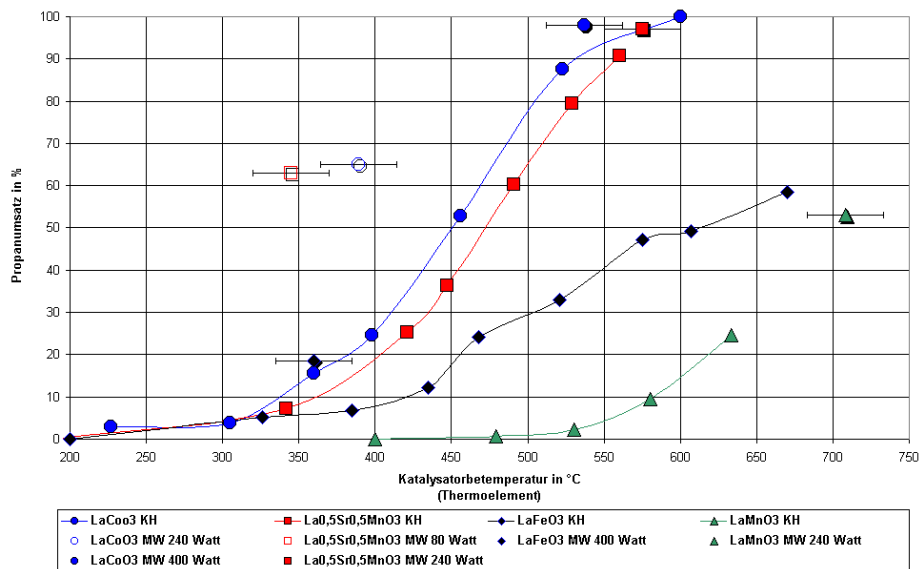


Abb. 3.1-5: Erste katalytische Untersuchungen unter klassischen Bedingungen und im Mikrowellenfeld

3.1.1 Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen

Die ersten Versuche in der modifizierten Haushaltsmikrowelle haben gezeigt, dass Katalysatoren mit Perowskitstruktur ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ mit B: Co, Mn, Fe) für den Einsatz im multimode Mikrowellenfeld geeignet sind. Die Puls-Pause-Leistungsregelung ist im Wesentlichen für die inhomogene Temperaturverteilung und die periodischen Temperaturschwankungen um mindestens ± 25 °C verantwortlich. Die Katalysatoren $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ und LaCoO_3 zeigen aussichtsreiche Eigenschaften für weitere Experimente, besonders aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften. Der eisenhaltige Katalysator LaFeO_3 schneidet hierbei deutlich am Schlechtesten ab. Die Substitution von Lanthan gegen Strontium scheint bei den manganhaltigen Katalysatoren für eine deutliche Verbesserung des Einkoppelverhaltens verantwortlich zu sein. Auffällig ist, dass bei allen getesteten Katalysatoren, bis auf LaMnO_3 , die katalytische Reaktion im Mikrowellenfeld bei einer um ca. 100 °C geringeren Katalysatorbetttemperatur mit vergleichbarer Selektivität und Umsatz abläuft, als unter klassischen Bedingungen. Im Falle des LaMnO_3 -Katalysators scheint bei hohen Temperaturen (700 °C) die Art der Energiezufuhr keine Rolle (mehr) zu spielen, ein Phänomen welches auch bei geringeren Temperaturen und hohen Propanumsätzen im Falle der Katalysatoren ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, LaCoO_3) zu beobachten ist.

Fazit. Mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Mikrowellenreaktor auf Basis einer einfachen Haushaltsmikrowelle (Sharp® RS-233) konnte gezeigt werden, dass katalytische Untersuchungen an Katalysatoren mit Perowskitstruktur durchgeführt werden können. Die Schwachpunkte dieser einfachen und kostengünstigen Versuchsanlage liegen eindeutig in der Puls-Pause-Leistungsregelung, einer zu optimierenden Reaktorisolierung und in einer fehlenden Temperaturregelung. Als Lösung bietet sich die Umrüstung auf ein spezielles Netzteil (z.B. Schaltnetzteil) mit kontinuierlichem Leistungseintrag und eine Temperaturmessung und -regelung mittels IR-Pyrometer oder faseroptischem Thermoelement an.

3.2 Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)

Die Erfahrungen der ersten Versuche im Haushaltsmikrowellenreaktor (Sharp® RS-233) haben gezeigt, welche Anforderungen an einen neuen multimode Mikrowellenreaktor zu stellen sind. Der Focus bei der Auswahl eines neuen Systems lag dabei eindeutig auf dem Netzteil zur Energieversorgung des Magnetrons. Das herkömmliche LC-Netzteil, wie es in jeder Haushaltsmikrowelle Verwendung findet, musste gegen ein spezielles, kontinuierlich regelbares Schaltnetzteil ausgetauscht werden. Um die Reaktionstemperatur zukünftig auch bei eingeschaltetem Mikrowellenfeld messen und regeln zu können, sollte ein IR-Pyrometer verwendet werden. Von einem geeigneten faseroptischen Thermoelement (z.B. Luxtron Accufibre Model 10/100) wurde aus Kostengründen (>10000 €) abgesehen. Außerdem sollte bei der Auswahl eines neuen Mikrowellenofens darauf geachtet werden, dass er eine deutlich bessere Homogenität des Mikrowellenfeldes im Vergleich zur einfachen Haushaltsmikrowelle besitzt.

Die Suche nach einem geeigneten Mikrowellenofen wurde durch InVerTec (Innovative Verfahrenstechnik e.V., Dortmund) sowie einem Hersteller und Entwickler von Mikrowellenanlagen (Fricke & Mallah, Microwave Technologie GmbH, Hannover) unterstützt, die über langjährige Erfahrungen beim Einsatz von Mikrowellenstrahlung in Forschung und Technik verfügen. Die Wahl fiel letztendlich auf einen konventionellen Mikrowellenofen von Panasonic® (NE-1846), der nach unseren Vorgaben von Fricke & Mallah für den Betrieb mit zwei Schaltnetzteilen (Fricke & Mallah, Eigenentwicklung) entsprechend modifiziert wurde. Dadurch kann die von den Magnetronen abgegebene Mikrowellenleistung im Bereich von 5 – 100 % (45 - max. 1800 Watt) ihrer Nennleistung geregelt werden. Der Aufbau des Mikrowellenreaktors ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Außerdem wurden zwei Metallflansche ($\varnothing = 35 \text{ mm}$, $L = 100 \text{ mm}$) zur Reaktordurchführung und ein Metallflansch ($\varnothing = 35 \text{ mm}$, $L = 150 \text{ mm}$) für die Temperaturmessung mittels eines IR-Pyrometers (IP-120, Impac Electronic GmbH) angebracht. Die Temperaturregelung und Datenerfassung (IR-Pyrometer, Thermoelement und Mikrowellenleistung) erfolgt über einen Eurotherm® Controller (Model 2604). Die Drehantennen sind im Originalzustand des Mikrowellenofens mit Kleinmotoren unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeiten bestückt (links 34,9 rpm, rechts 22,6 rpm). Durch Entfernen des rechten Antriebsmotors und Anbringen eines Laborrührers (IKA®-Werke GmbH, Eurostar control-vice) können variable Umdrehungsgeschwindigkeiten realisiert und somit der „Modenrührer“ beeinflusst werden.

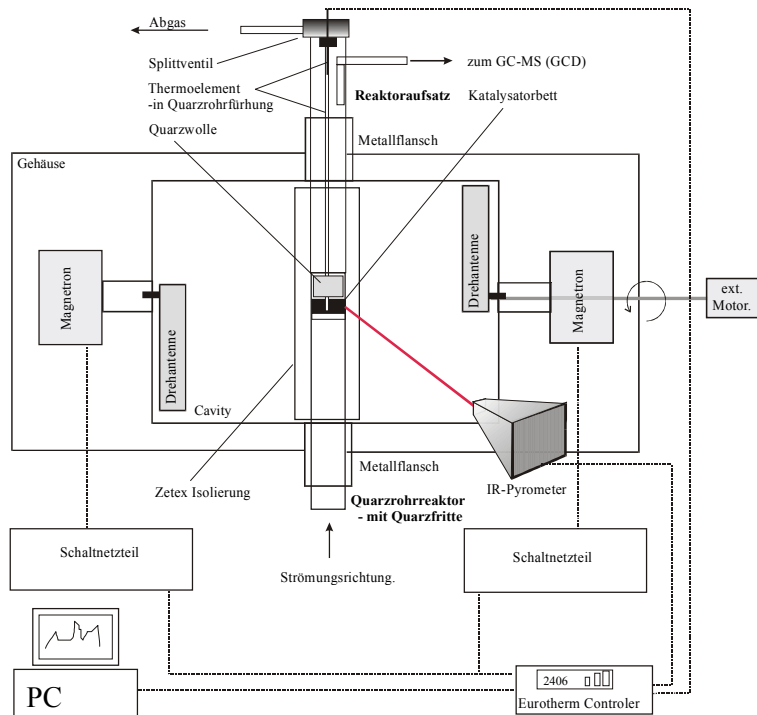


Abb. 3.2-1: Aufbau des Mikrowellenreaktors Panasonic® (NE-1846)



Abb. 3.2-2: Versuchsaufbau Mikrowellenreaktor Panasonic® (NE-1846) mit Quarzglasreaktor

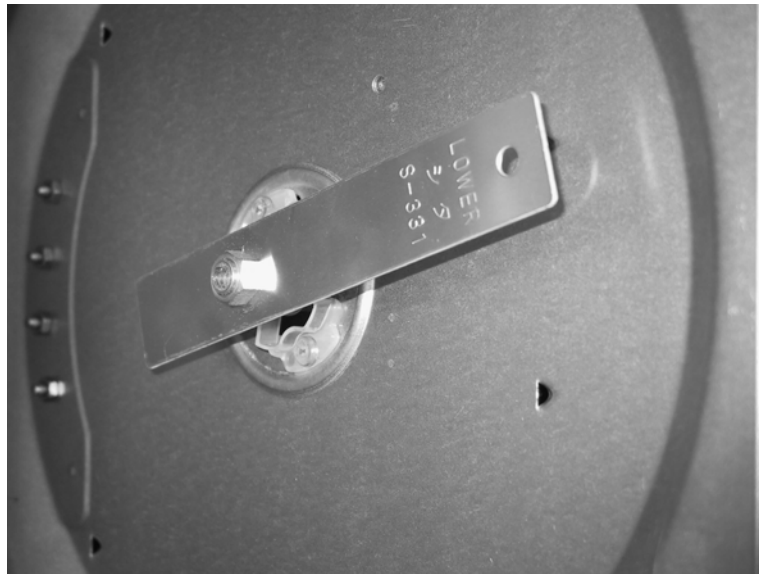


Abb. 3.2-3: Untere (rechte) Drehantenne bzw. Modenrührer mit Laborrührerantrieb

3.2.1 Temperaturmessung, -profile und Reaktorisolierung

Temperaturmessung im Mikrowellenfeld ist ein in der Literatur kontrovers diskutiertes Thema. Herkömmliche Thermoelemente können ohne Abschirmung und Erdung in ein aktives Feld nicht eingebracht werden, da eine Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld und ggf. sogar ihre Zerstörung wahrscheinlich ist. Alternativ zu abgeschirmten Thermoelementen werden fallweise IR-Pyrometer oder faseroptische Thermoelemente (z.B. Luxtron Fluoroptic Thermometer Model 755 (< 450 °C) oder Accufibre Model 10 & 100 (100 bis 4000 °C)) zur Temperaturmessung verwendet. Der Vorteil faseroptischer Thermoelemente liegt eindeutig in der Möglichkeit, Messungen der Katalysatorbetttemperatur und nicht nur der Oberflächentemperatur, wie bei IR-Pyrometern üblich, vorzunehmen. Aus Kostengründen wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings auf diese Möglichkeit verzichtet. Daher war es unbedingt notwendig, nach Abschalten der Mikrowellenstrahlung ein NiCr-Ni-Thermoelement über eine Quarzrohrführung in die Katalysatorschicht einzuführen und die Temperatur auf den Ausschaltzeitpunkt zu extrapolieren. So war es nun möglich, die Katalysatorbetttemperatur reproduzierbar bestimmen zu können. Diese Temperaturmessung ist besonders wichtig, da es im Mikrowellenfeld leicht zu einer inhomogenen Temperaturverteilung kommen kann (Abb. 3.1-2). Ferner zeigte sich ein großer Einfluss der Isolierung des Reaktors auf die Katalysatorbetttemperatur. Eine genauere Untersuchung war zu diesem Zeitpunkt jedoch (noch) nicht möglich.

Beim dielektrischen Erwärmen im Mikrowellenfeld erhält man ein zum klassischen Heizen

inverses Temperaturprofil aufgrund der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2). Weiterhin kommt es zur Bildung makroskopischer Hot-Spots (inhomogenes Glühen), die nicht mit mikroskopischen „Hot-Spots“ zu verwechseln sind, wie sie in der Literatur zur heterogenen Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld als Erklärung für die Verschiebung der Temperatur-Umsatzkurven zu geringeren Temperaturen oder Änderungen des Selektivitäts-Umsatzverhaltens diskutiert werden. Somit könnte sich im Mikrowellenfeld ein Temperaturgradient $T_h > T_p > T_g$ mit geringeren Gasphasentemperaturen als unter klassischen Bedingungen ergeben und für diese gemessenen Unterschiede in Folge eines „thermischen Mikrowelleneffektes“ verantwortlich sein. Abb. 3.2-4 erklärt diese Zusammenhänge anschaulich.

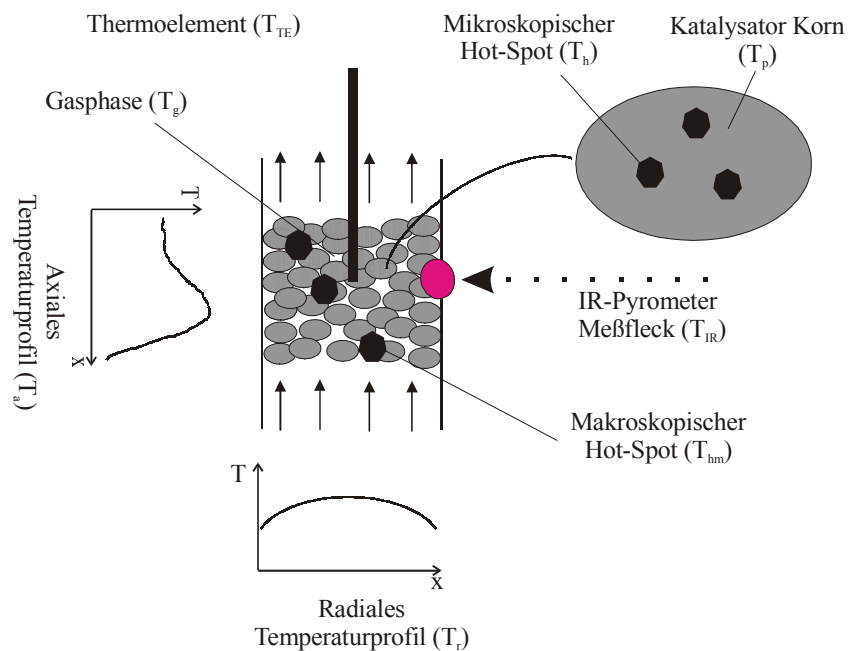


Abb. 3.2-4: Temperaturprofile und „Hot-Spot“ - Bildung im Mikrowellenfeld

3.2.1.1 Einsatz unterschiedlicher Isoliermaterialien

Um Wärmeverluste über die Reaktoroberfläche zu minimieren und die dadurch verursachten radialen Temperaturprofile so gering wie möglich zu halten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst eine Reihe unterschiedlich dicker Isolierungen aus einem mikrowellentransparenten Material auf Alumosilikatbasis verwendet. In einer ersten Versuchsreihe kamen die in Abb. 3.2-5 gezeigten Isolierungen zum Einsatz, um den Einfluss unterschiedlich dicker Isolierungen nach Aufheizen auf eine mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur

(hier 500 °C) festzustellen. Nachdem sich stationäre Bedingungen eingestellt hatten, wurde die Katalysatorbetttemperatur aus den aufgenommenen Abkühlkurven eines Thermoelementes durch Extrapolieren bestimmt und die zum Heizen der Katalysatorschüttung notwendige Mikrowellenleistung aus den aufgezeichneten Daten durch Mittelwertbildung über einen längeren Zeitraum bestimmt.



Abb. 3.2-5: Verwendete Isolierungen (links 5 mm dick; rechts 25 mm dick)

In Abb. 3.2-6 sind die Ergebnisse für unterschiedlich dicke Isolierungen und ohne jegliche Reaktorisolierung gegenübergestellt. Man erkennt sehr gut, dass Wärmeverluste über die Reaktoroberfläche schon im Falle dünner Isolierungen erheblich minimiert werden konnten. Der zum Erreichen der - mit dem IR-Pyrometer gemessenen - gewünschten Katalysatoroberflächentemperatur notwendige Energieeintrag konnte dadurch halbiert werden. Die Differenz zur extrapolierten Katalysatorbetttemperatur ließ sich somit ebenfalls verringern. Mit der etwas dickeren Isolierung konnte der notwendige Energieeintrag sogar auf ca. ein Viertel der ohne Isolierung benötigten Mikrowellenleistung reduziert und nochmals eine geringe Verringerung der auftretenden radialen Temperaturgradienten erreicht werden.

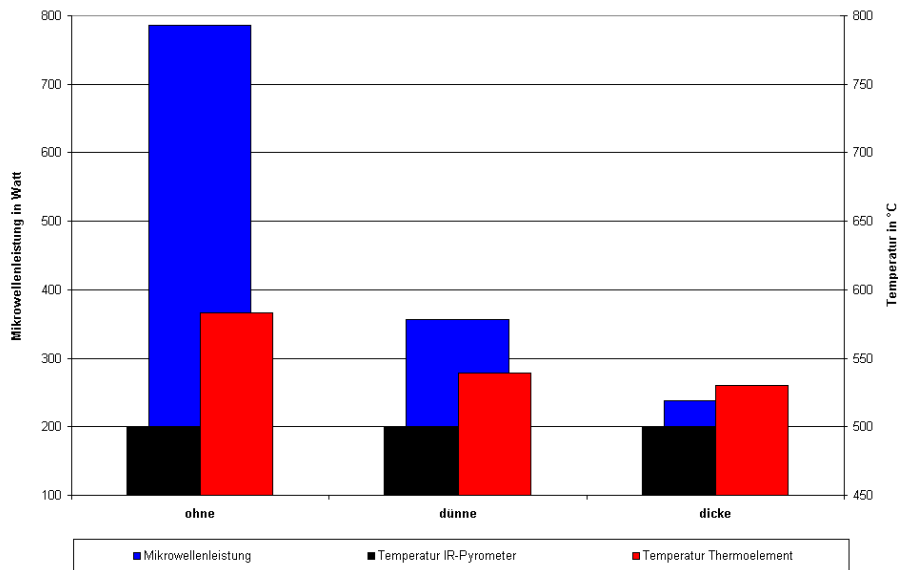


Abb. 3.2-6: Einfluss unterschiedlich dicker mikrowellentransparenter Isolierungen

Ausgehend von diesen Versuchen wurde für weitere Untersuchungen eine dritte, noch etwas dickere, in Abb. 3.2-7 gezeigte Reaktorisolierung ($D_a = 90$ mm, $H = 90$ mm, $D_i = 20$ mm) angefertigt. Um den Isolierblock einfacher im Mikrowellenofen einbauen und das IR-Pyrometer schneller auf das Durchsichtfenster justieren zu können, diente eine passende Halterung aus Teflon.



Abb. 3.2-7: Mikrowellentransparente Isolierung im Teflonbecher

Nachteile dieser Isolierung zeigten sich jedoch in Versuchen, bei denen es während der Aufnahme der Abkühlkurven zum Abschalten der zur Kühlung der Magnetronen und des Ofenraumes notwendigen Ventilatoren kam. In diesem Falle steigt die mit dem IR-Pyrometer gemessene Katalysatoroberflächentemperatur sehr schnell und nähert sich der mit dem Thermoelement gemessenen Katalysatorbetttemperatur (siehe Abb. 3.2-8) an, während der

Temperaturverlauf der Thermoelementmessung darauf nicht reagiert. Bei erneutem Einschalten der Ventilatoren kühlt sich die Katalysatoroberflächentemperatur wieder schnell ab und kehrt nahezu auf ihren ursprünglichen Verlauf zurück. Eine genaue Erklärung hierfür konnte bis heute noch nicht gefunden werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Isolierung einen Teil der aufgenommenen Wärme nach Abschalten des Lüfters auf den Katalysator durch Wärmeleitung überträgt. Mit Wiederinbetriebnahme des Lüfters wird diese Wärme durch Konvektion an die kühle Umgebungsluft abgegeben.

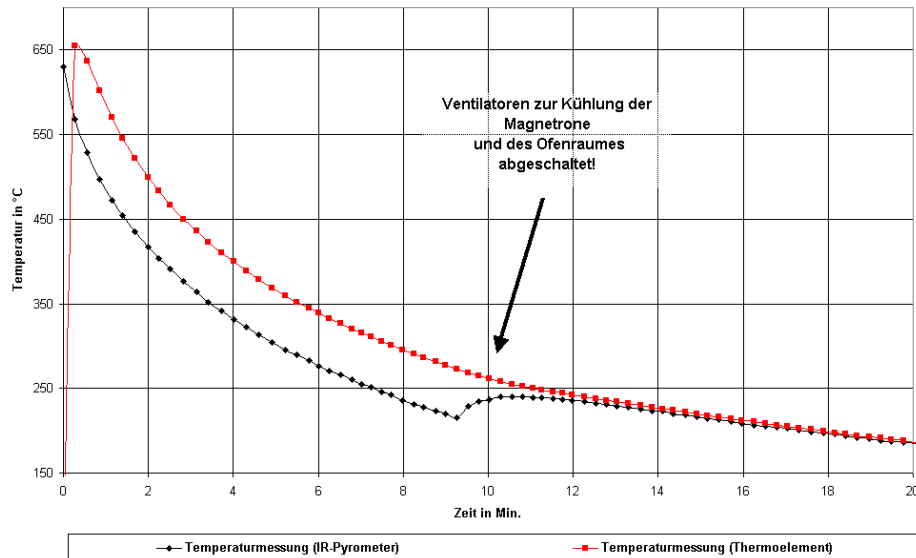


Abb. 3.2-8: Einfluss des transparenten Isoliermaterials nach Abschalten der Ventilatoren auf die vom IR-Pyrometer gemessene Katalysatoroberflächentemperatur

Ein ähnliches Verhalten konnte bei der Verwendung einer ca. 8 mm dicken Isolierung aus temperaturbeständigem Zetex® Textilgewebeband (stabil bis 600 °C, 25 mm x 2 mm; NewTex USA) auf SiO₂-Basis, welches sich in Blindversuchen als ausreichend mikrowellentransparent erwies, nicht festgestellt werden. Die Umwicklung eines Quarzglasreaktors mit dieser Isolierung ist in (Abb. 3.2-9) ausschnittsweise dargestellt. Eine keramische Heizperle (ca. 4 mm) wurde als Durchsichtfenster für das IR-Pyrometer an geeigneter Stelle mit eingewickelt. Diese Art der Isolierung hat sich bis heute bewährt.

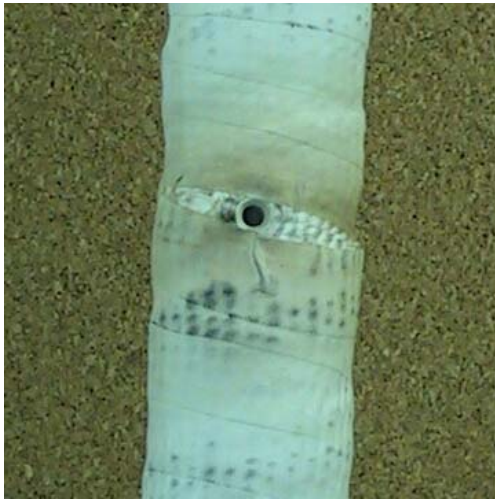


Abb. 3.2-9: Durchsichtfenster zu Temperaturmessung mittels IR-Pyrometer im Quarzrohrreaktor mit Zetex®-Isolierung für den Einsatz im Mikrowellenfeld

In Abb. 3.2-10 sind Temperatur-Umsatzkurven für zwei verschiedene Katalysatoren (LaMnO₃ und LaCoO₃) unter Verwendung der mikrowellentransparenten Isolierung im Teflonbecher, mit Zetex®-Isolierung dargestellt und den Ergebnissen unter klassischen Bedingungen gegenübergestellt.

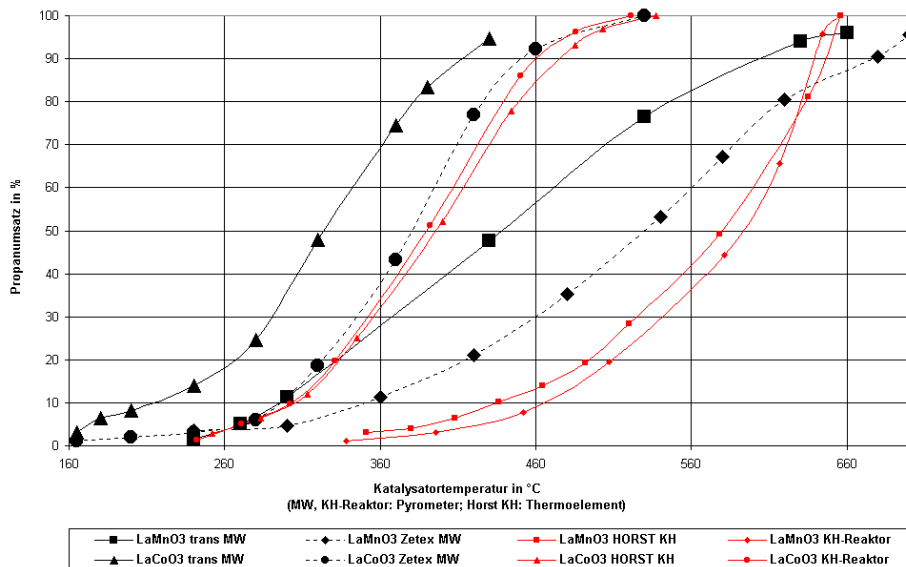


Abb. 3.2-10: Einfluss der Isolierung auf Temperatur-Umsatzkurven (10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft)

Als klassische Heizverfahren wurden ein herkömmlicher Rohrofen (Typ HMF, HORST), sowie ein in dieser Arbeit als KH-Reaktor (siehe Abb. 3.2-11) bezeichneter Quarzglasreaktor mit Heizdrahtwicklung und Zetex®-Isolierung verwendet.

Der KH-Reaktor bietet gegenüber dem Rohrofen den Vorteil, dass neben der mit dem Thermoelement gemessenen Katalysatorbetttemperatur auch die mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur an der Katalysatoroberfläche zum Vergleich mit der

mikrowellenassistenten Katalyse herangezogen werden kann.

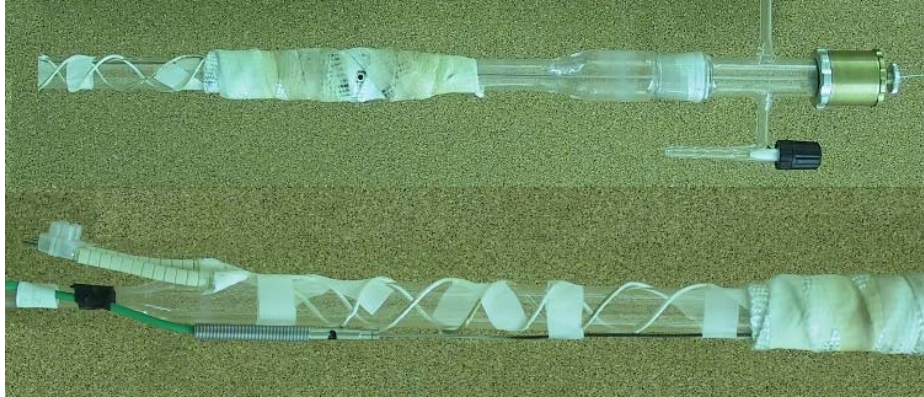


Abb. 3.2-11: Quarzglasreaktor mit Heizdrahtwicklung (als „KH-Reaktor“ bezeichnet)

In Abb. 3.2-10 wurde für die Versuche im Mikrowellenfeld und im KH-Reaktor jeweils die mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur verwendet und den Ergebnissen im Rohrofen unter Verwendung der Katalysatorbetttemperatur gegenübergestellt. Die Temperatur-Umsatzkurven sind im Falle der mikrowellentransparenten Isolierung im Teflonbecher deutlich zu geringeren Temperaturen hin verschoben, als bei Verwendung der Zetex®-Isolierung. Hierfür verantwortlich ist eine Verringerung radialer Temperaturdifferenzen. Ein Indiz für die Richtigkeit der Temperaturmessung mit dem IR-Pyrometer erkennt man an der guten Übereinstimmung der im KH-Reaktor und Rohrofen bestimmten Temperatur-Umsatzkurven. Im Falle des LaMnO_3 ist die Temperaturverschiebung etwas größer als beim LaCoO_3 und der Verlauf der Temperatur-Umsatzkurve im Mikrowellenfeld kreuzt die Kurve unter klassischen Bedingungen bei einem Propanumsatz von 80 %. Darauf wird an anderer Stelle noch näher eingegangen werden. In Abb. 3.2-12 ist die Mikrowellenleistung gegen die Katalysatoroberflächentemperatur für die unterschiedlichen Isoliermaterialien dargestellt. Für beide Katalysatoren lässt sich zeigen, dass die zum Erreichen einer Temperatur notwendige Mikrowellenleistung durch den Einsatz einer Zetex®-Isolierung im Vergleich zur mikrowellentransparenten Isolierung um 50 % reduziert werden konnte.

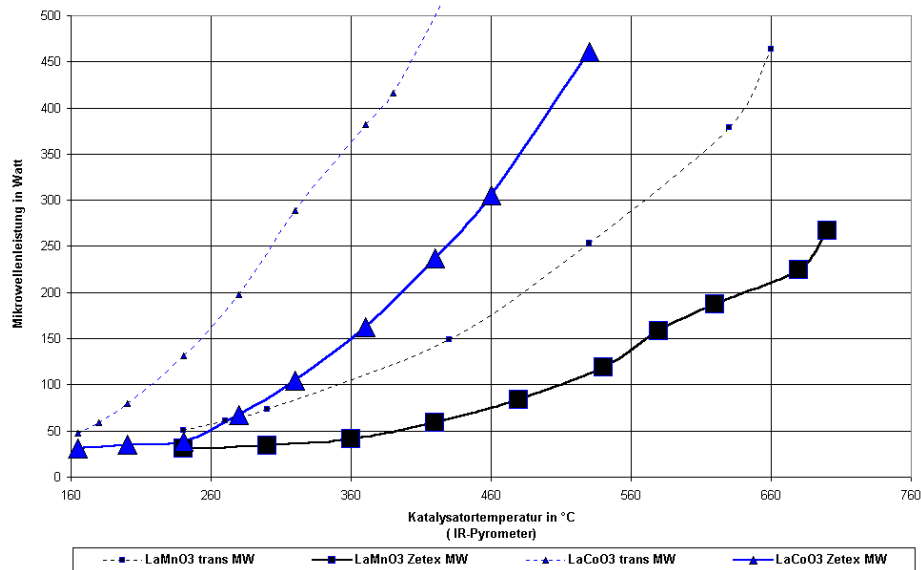


Abb. 3.2-12: Einfluss unterschiedlicher Isolierungen auf die gemessenen Temperatur-Leistungskurven

Fazit. Die Zetex®-Isolierung zeigte bisher die besten Eigenschaften für den Einsatz im Mikrowellenfeld. Eine gleichzeitige Verringerung der messbaren radialen Temperaturdifferenzen und Senkung der zum Erreichen einer bestimmten Temperatur notwendigen Mikrowellenleistung konnte im Vergleich zu der mikrowellentransparenten Isolierung im Teflonbecher festgestellt werden. Probleme, wie sie nur mit dieser Isolierung gefunden wurden, traten mit der wesentlich dünneren Zetex®-Isolierung nicht mehr auf. Durch die verbesserte Reaktorisolierung verschieben sich die Temperatur-Umsatzkurven weiter in Richtung der unter klassischen Bedingungen gemessenen Kurven.

3.2.1.2 Bestimmung radialer Temperaturprofile

Zur Bestimmung des radialen Temperaturprofils wurde der Katalysator zunächst auf die am Eurotherm® Controller eingestellte und mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur aufgeheizt, bis sich stationäre Bedingungen eingestellt hatten. Nach Abschalten der Mikrowellenstrahlung wurde das Thermoelement über die Quarzrohrkapillare in die Katalysatorschicht eingeführt und die Abkühlkurve aufgenommen. In einer Versuchsreihe wurde durch unterschiedliche Positionierung der Kapillare über den Querschnitt der Katalysatorschüttung das in Abb. 3.2-13 dargestellte radiale Temperaturprofil bestimmt.

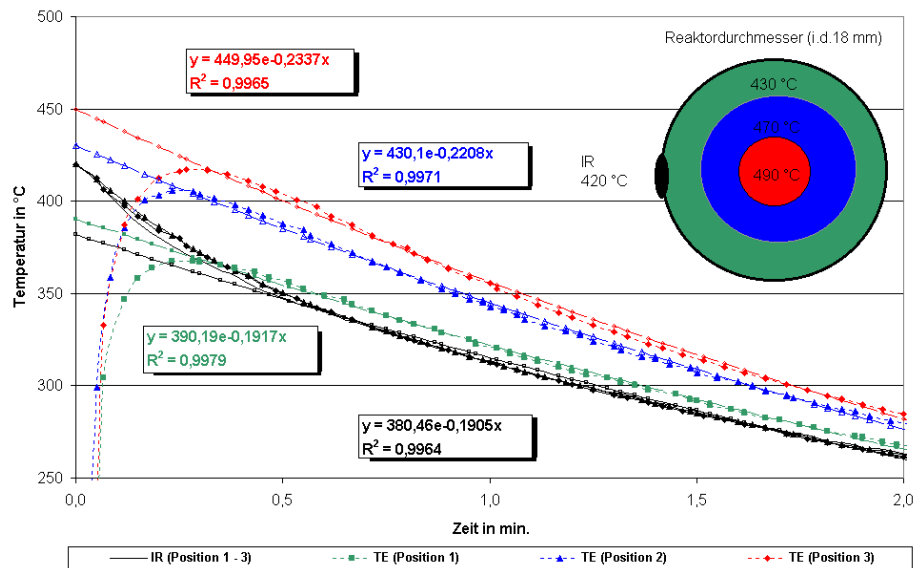


Abb. 3.2-13: Radiales Temperaturprofil am LaMnO_3 (10,5 L/h, 3 g Kat., Zetex®-Isolierung)

Da die Versuche im Mikrowellenfeld sehr gut reproduzierbar sind, ist an der hervorragenden Übereinstimmung der mit dem IR-Pyrometer bestimmten Abkühlkurven zu erkennen. Vergleicht man diese Kurven mit den Verläufen der Thermoelementmessung, so stellt man fest, dass sie sich in den ersten Sekunden deutlich unterscheiden und vom extrapolierten Verlauf abweichen. Ein ähnliches Verhalten stellte Zhang bei seinen Versuchen in einem monomode Mikrowellenapplikator fest [91]. Die Abkühlkurven lassen sich durch $T(t) = T_{\max} e^{(-ct)}$ beschreiben und in zwei Abschnitte mit unterschiedlichen Abkühlungskoeffizienten c einteilen. Nach dem ersten Kühlungsabschnitt mit deutlich größeren Kühlraten folgt ein zweiter Abschnitt mit kleinerem c . Die in Abb. 3.2-13 gezeigten Abkühlkurven wurden mit einem 1 mm dicken Thermoelement aufgenommen, welches aufgrund seiner Trägheit nicht in der Lage war, den ersten Kühlungsabschnitt zu erfassen.

Um den ersten Abkühlungsabschnitt ebenfalls mit einem Thermoelement bestimmen zu können, wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem 0,5 mm dicken Thermoelement unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit demselben Katalysator durchgeführt. Die in Abb. 3.2-14 dargestellten Abkühlkurven zeigen nun auch für die mit dem Thermoelement aufgenommenen Kurven deutlich eine Zweiteilung. Die ermittelten Abkühlungskoeffizienten c stimmen gut mit den zuvor bestimmten überein. Jedoch fällt auf, dass die auf den Abschaltzeitpunkt der Mikrowellenstrahlung extrapolierten Temperaturen etwas höher liegen als zuvor. Die radial auftretenden Temperaturdifferenzen liegen jedoch mit 60 bzw. 74 °C nahe beieinander.

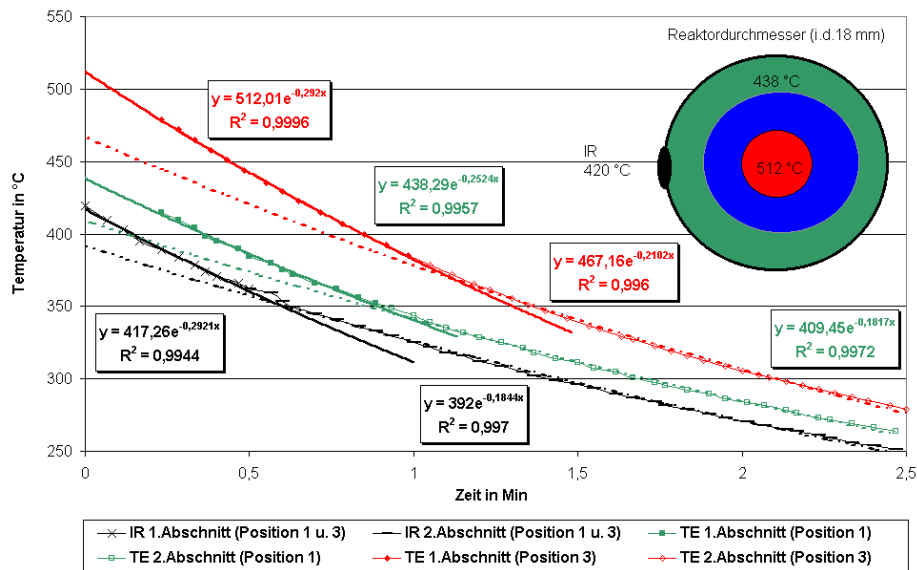


Abb. 3.2-14: Radiales Temperaturprofil am LaMnO_3 (mit 0,5 mm Thermoelement)

Dieses liegt höchst wahrscheinlich daran, dass der in der ersten Versuchreihe verwendete Quarzglasreaktor gebrochen war und für die zweite Versuchreihe neu aufgebaut werden musste. Möglicherweise sind für die unterschiedlichen Temperaturmessungen mit dem IR-Pyrometer Veränderungen durch Glasblasarbeiten am Reaktor verantwortlich. Zumindest sprechen hierfür die ebenfalls bestimmten Propanumsätze und die zum Heizen erforderliche Mikrowellenleistung, die im Falle der zweiten Versuchreihe entsprechen höhere Werte zeigten, wie sie auch bei der Bestimmung des Temperatur-Umsatzverhaltes dieses Katalysators gefunden wurden. So zeigt sich, dass unter den gegebenen Bedingungen die Temperaturmessung mit dem IR-Pyrometer allein keine allzu verlässliche Methode ist, besonders unter nicht identischen Bedingungen. In Verbindung mit den aus Abkühlkurven eines Thermoelementes gewonnenen Temperaturen lassen sich dagegen jedoch sehr gut auch geringe Unterschiede zuverlässig bestimmen.

3.2.1.3 Axiale Temperaturprofile und Katalysatormasse. Eine Grenze im Mikrowellenfeld?

Der Vorteil eines multimode Mikrowellenapplikators gegenüber einem monomoden ist der deutlich größere nutzbare Probenraum, wodurch es möglich ist, auch größere Katalysatormengen als üblich unter anwendungsorientierten Gesichtspunkten einzusetzen. Üblicherweise verwendet man 0,1–0,5 g eines mikrowellenaktiven Katalysators für katalytische Untersuchungen im 2.45 GHz monomode Mikrowellenapplikator (Reaktor Ø ca. 5 mm, Wellenleiter 40 x 80 mm). Es sind nur wenige Beispiele mit Einwaagen größer als 1g bekannt, die dann in der als Wanderwellenapplikator ausgeführten Variante, wie z.B. bei

Cooney [11, 12] beschrieben, durchgeführt werden. Das Auftreten axialer oder radialer Temperaturgradienten wird jedoch meist nicht näher untersucht bzw. gar beschrieben. Nur Perry [21] berichtet von, mittels einer IR-Kamera gemessenen, Temperaturgradienten von ca. 20 K bei der CO Oxidation an 2 g eines 1 % Pt / γ -Al₂O₃-Katalysators im 915 MHz monomode Mikrowellenapplikator (Reaktor Ø 8 mm, Wellenleiter 110 x 220 mm). Durch Isolierung des Reaktors, Verringerung der Katalysatormenge (3 mg 5 % Pd / γ -Al₂O₃ in 50 mg γ -Al₂O₃ verdünnt) und einem Sandwichaufbau der katalytischen Schicht zwischen jeweils 1 g des reinen Trägermaterials konnte er die auftretenden Temperaturdifferenzen bis auf ca. 10 K senken und somit zeigen, dass zwischen mikrowellenassistierter und klassische angeregter Katalyse nur noch geringe Unterschiede bestehen.

Daher ist es interessant, größere Katalysatormengen im multimode Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846, Reaktor Ø 20 mm, Ofenraum 230 x 330 x 310 mm) zu verwenden, um mögliche Grenzen der heterogenen Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld zu untersuchen. Die Variation der Katalysatormenge bei konstanter Raumgeschwindigkeit sollte nach der Theorie der *Heterogenen Katalyse* keine Änderung der Temperatur-Umsatzkurven zeigen, sofern keine Abhängigkeit vom äußeren Stofftransport vorliegt bzw. signifikante Temperatur- oder Konzentrationsgradienten auftreten.

Je ein Vertreter, der sich in ihrem Einkoppelverhalten grundlegend unterscheidenden Katalysatorserien La_{1-x} Sr_xMnO₃ und La_{1-x} Sr_xCoO₃, wurde unter den in Tab. 3.2-1 und Tab. 3.2-2 angegebenen Versuchsbedingungen bezüglich einer Variation der eingesetzten Katalysatormasse untersucht.

Tab. 3.2-1: Versuchsbedingung zur Katalysatormassevariation (La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃)

Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor)
Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	1,5 – 12 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Sauerstoffverhältnis	50 = (O ₂)/(C ₃ H ₈)
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	5,25 – 42 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	7500 h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Tab. 3.2-2: Versuchsbedingung zur Katalysatormassevariation (La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃)

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd

Modenrührer (rechts)	100 rpm, einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	1,5 – 9 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Sauerstoffverhältnis	50 = (O ₂)/(C ₃ H ₈)
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	5,25 – 31,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9000 h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Mit der Variation der Katalysatormasse um das 6 bis 8-fache (bei konstanter Raumgeschwindigkeit) vergrößert sich die Schütthöhe im Reaktor. In Abb. 3.2-15 sind die Temperaturmesspunkte für die minimal- und maximal eingesetzte Katalysatormenge entsprechend dargestellt.

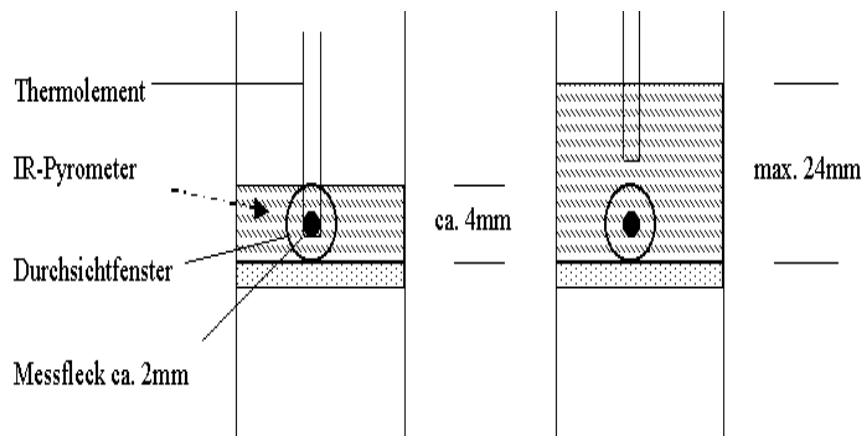


Abb. 3.2-15: IR-Pyrometer-Messpunkt und Thermoelementplatzierung (l. 1,5 g; r. 12 g Katalysator)

In Abb. 3.2-16 sind die Ergebnisse für den gut einkoppelnden $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysator bei einer Temperatur von 270 °C (IR-Pyrometer) dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Temperaturdifferenz zwischen IR-Pyrometer und Thermoelement mit steigender Katalysatormasse und der Propanumsatz entsprechend der höheren mittleren Katalysatorbetttemperatur zunehmen. Die zum Erreichen der gewünschten Temperatur (IR-Pyrometer) notwendige Mikrowellenleistung bleibt jedoch nahezu konstant. Eine Ausnahme bildet der Versuch mit 1,5 g Katalysator, bei dem sowohl der Umsatz als auch die erforderliche Mikrowellenleistung etwas aus dem Rahmen fällt.

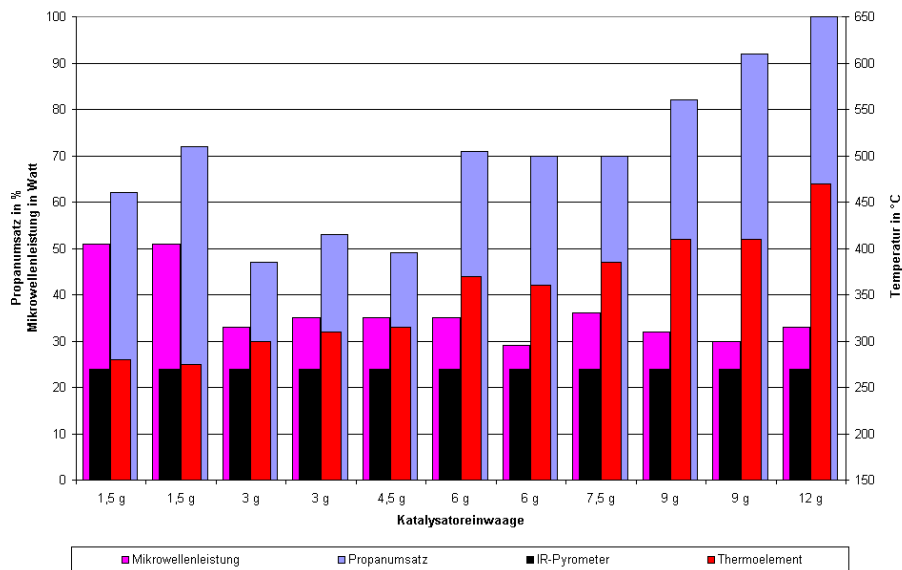


Abb. 3.2-16: Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$)

Die Ergebnisse der zum Vergleich unter klassischen Bedingungen im KH-Reaktor durchgeführten Versuche sind in Abb. 3.2-17 dargestellt. Dabei wurde die Heizdrahttemperatur entsprechend variiert, bis die gemessene Katalysatorbetttemperatur von ca. 330 °C erreicht wurde. Die gemessenen Umsätze unterscheiden sich nur gering voneinander. Bei einer Katalysatormenge von 12 g war es zum Teil recht schwierig, die gewünschte Temperatur einzustellen, da bereits kleine Schwankungen der Heizdrahttemperatur (2 K) eine große Änderung (10 K) der Katalysatorbetttemperatur zur Folge hatte, welches sich dann auch auf den Propanumsatz entsprechend auswirkte. Durch Verschieben des Thermoelements in der Quarzrohrkapillare konnte der axiale Temperaturgradient zu ca. 40 K bestimmt werden, was ungefähr der gemessenen Differenz zwischen IR-Pyrometer und dem in der Mitte der Katalysatorschüttung platzierten Thermoelementes entspricht.

Es ist gut zu erkennen, dass die gemessenen Temperaturdifferenzen mit steigender Katalysatormasse und Schichthöhe immer größer werden. Vergleicht man diese mit den, im Mikrowellenfeld gemessenen Temperaturen, so erhält man unter diesen Bedingungen deutlich größere Differenzen, die den höheren Propanumsatz der mikrowellenassistenten Katalyse erklären.

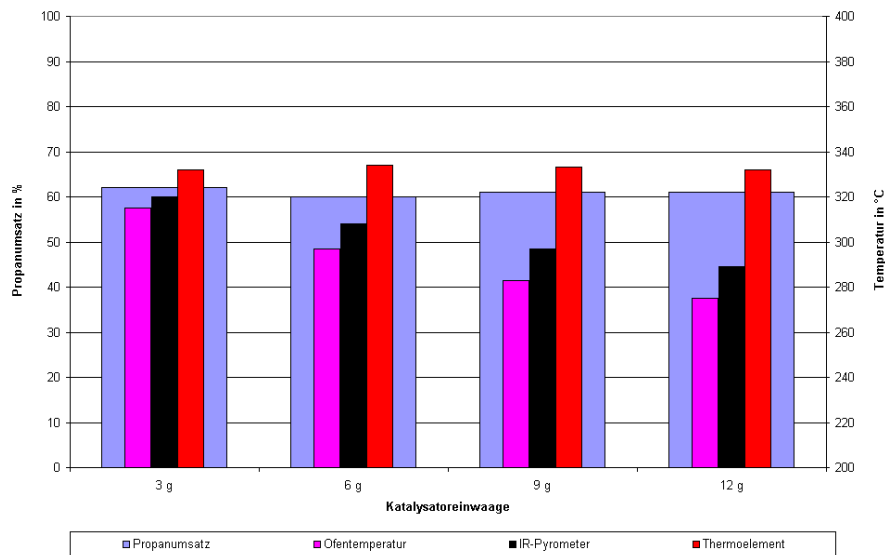


Abb. 3.2-17: Variation der Katalysatormasse im KH-Reaktor ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$)

In einer weiteren Versuchsreihe (Abb. 3.2-18) sollte nun versucht werden, den Propanumsatz durch Verringerung der zur Regelung der Mikrowellenleistung eingestellten Temperatur am IR-Pyrometer konstant zu halten, um ein ähnliches Bild wie Abb. 3.2-17 zu erhalten.

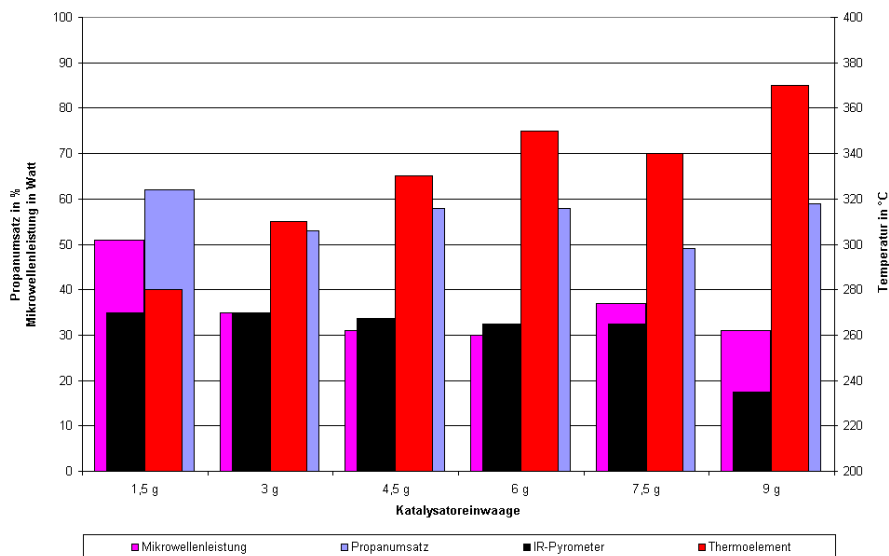


Abb. 3.2-18: Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$)

Es war recht schwierig, einen konstanten Propanumsatz durch Variation der am IR-Pyrometer eingestellten Temperatur einzustellen, da der Katalysator recht empfindlich auf kleine Änderungen reagierte. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen unter klassischen Bedingungen, so stellt man fest, dass die Temperaturdifferenzen bei annähernd konstantem Umsatz (50 – 60 %) zwischen IR-Pyrometer und Thermolement 4 bis 6 Mal so groß sind und im Extremfall sogar ca. 140 K betragen.

Ein ähnliches Verhalten (Abb. 3.2-19) wie in den bisher dargestellten Versuchreihen zeigte auch der wesentlich schlechter einkoppelnde $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -Katalysator. Die im Versuch mit 1,5 g Katalysator zum Heizen notwendige Mikrowellenenergie ist ungefähr um den Faktor 1,5 höher als mit entsprechend größeren Mengen, wie dies auch schon im Falle des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Katalysators gefunden wurde.

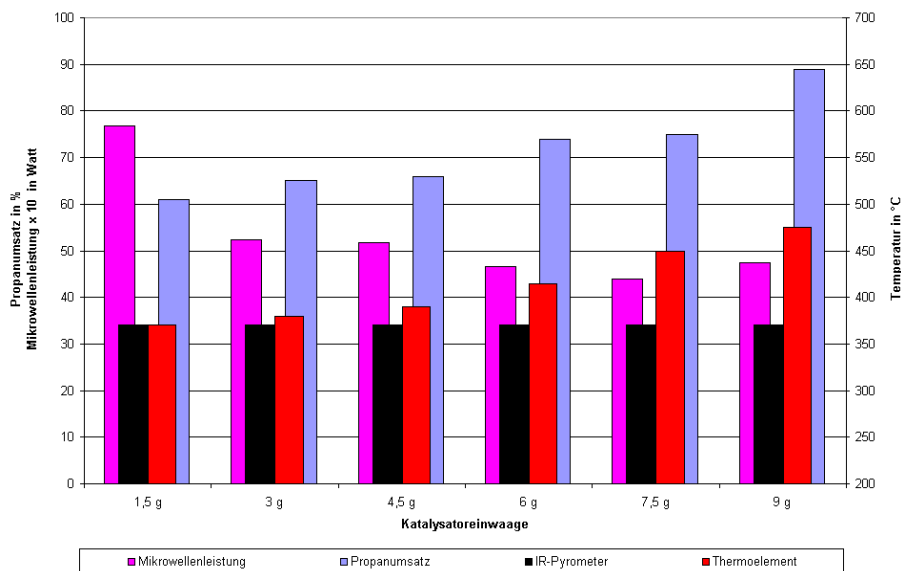


Abb. 3.2-19: Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$)

Als nächstes sollte nun versucht werden, axiale Temperaturgradienten auch an größeren Katalysatormengen im Mikrowellenfeld bestimmen zu können. Hierzu war es notwendig Zwischenschichten aus Quarzwolle - wie in Abb. 3.2-20 dargestellt - einzufügen, um die zur Temperaturmessung der Katalysatorbetttemperatur im Mikrowellenfeld notwendige Quarzrohrkapillare durch die einzelnen Katalysatorschichten dieses Sandwichtaufbaues bis zur Quarzfritte hindurchstoßen zu können. Die Kapillare ist zerbrechlich und konnte somit nicht durch eine beliebig hohe Katalysatorschicht ohne Schaden zu nehmen eingeführt werden. Durch entsprechende Positionierung des Thermoelements beim Aufnehmen der Abkühlungskurven konnten die Katalysatorbetttemperatur der in Abb. 3.2-20 gezeigten verschiedenen Katalysatorschichten unter den in Tab. 3.2-3 angegebenen Versuchsbedingungen bestimmt werden.

Tab. 3.2-3: Versuchsbedingung zur Bestimmung axialer Temperaturprofile am $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$

Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor)
Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	4 x 3g (12g) bzw. 2 x 3g (6g)
Propankonzentration	0,4 Vol.%
Sauerstoffverhältnis	50 = $(\text{O}_2)/(\text{C}_3\text{H}_8)$
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	42 Lh^{-1} bzw. 21 Lh^{-1}
Schichthöhe	je Katalysatorschicht 0,6cm / 1cm Quarzwolle Gesamthöhe ca. 6,4cm je Katalysatorschicht 0,6cm / 0,5cm Quarzwolle Gesamthöhe ca. 1,7cm
Raumgeschwindigkeit RG	7500 h^{-1} ($x = 0 - 0,5$)
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 $\text{Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$

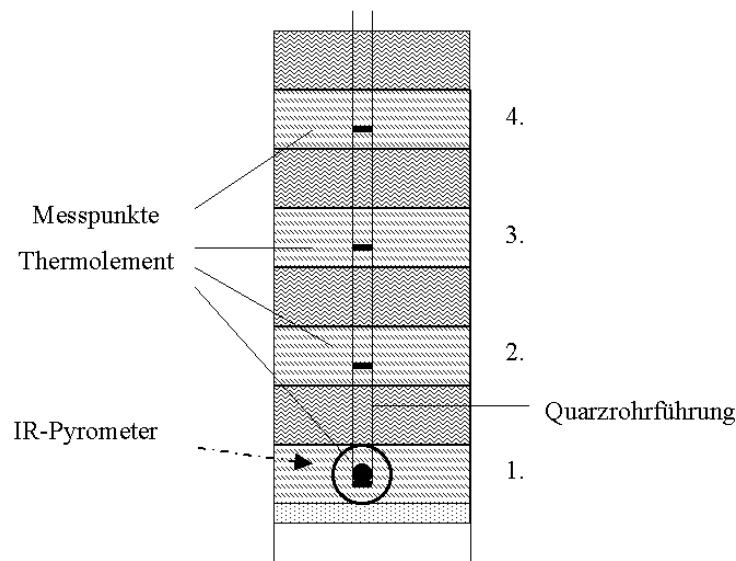


Abb. 3.2-20: Schichtenaufbau und Temperaturmesspunkte

Im Rahmen dieser Versuchsserie wurde nun im Mikrowellenfeld die mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur auf die in Tab. 3.2-4 angegebenen Werte geregelt und nach dem sich stationäre Bedingungen über einen längeren Zeitraum eingestellt hatten, die Katalysatorbetttemperaturen der einzelnen Katalysatorschichten durch Einfügen des Thermoelementes in entsprechender Höhe und Auswertung der Abkühlkurven bestimmt. Eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse ist in Abb. 3.2-21 gezeigt. Für eine auf 270 °C (IR-Pyrometer) geregelte Temperatur der ersten Schicht unterscheiden sich die Ergebnisse des Schichtenaufbaues mit vier Katalysatorschichten nicht von denen, wie sie schon an einer

einzigsten Katalysatorschicht gemessen wurden (vgl. Abb. 3.2-16). Das axiale Temperaturprofil in Abb. 3.2-21 zeigt ein deutliches Maximum auf der zweiten Schicht. Senkt man die Temperatur der ersten Schicht (IR-Pyrometer) schrittweise ab, so erhält man ein leicht abgeflachtes Temperaturprofil und eine geringe Verschiebung der Temperaturspitze auf die dritte Katalysatorschicht. Die berechnete mittlere Katalysatorbetttemperatur über alle Schichten konnte somit von 433 °C auf 330 °C gesenkt werden. Der Propanumsatz ließ sich somit ebenfalls von 100 % (IR-Pyrometer 270 °C) auf 62 % (IR-Pyrometer 162 °C) verringern und entspricht somit erwarteten Temperatur-Umsatzverhalten (vgl. Abb. 3.2-17).

Tab. 3.2-4: Versuchsergebnisse zum Versuch mit vier Katalysatorschichten im Mikrowellenfeld

geregelter Temperatur in °C	gemessene Temperaturen in °C				Propanumsatz in %	mittlere Mikrowellenleistung in Watt
IR-Pyrometer	1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht	4. Schicht	T_{mittel}	
270	340	490	470	430	433	100
220	290	490	430	390	400	98
200	270	490	420	380	390	94
190	250	440	440	400	383	87
180	230	400	440	380	363	80
170	220	380	420	380	350	70
162	210	330	410	370	330	62

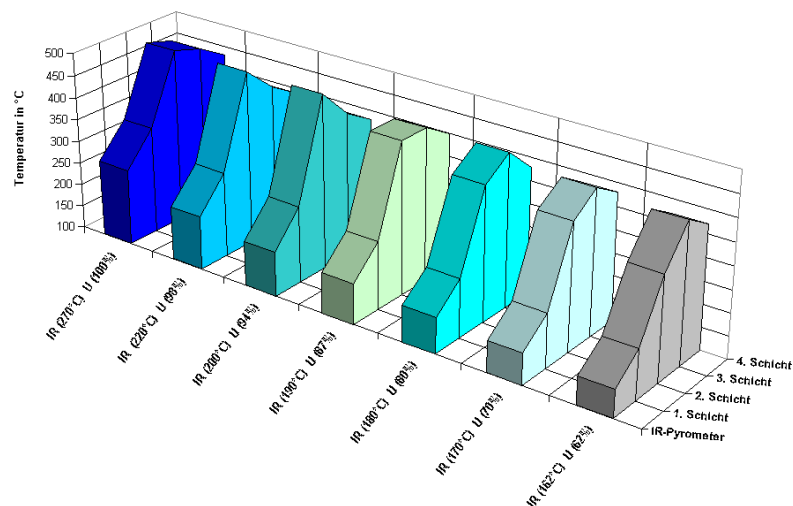


Abb. 3.2-21: Axiale Temperaturverteilung am $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Katalysator (4 Schichten; 12g)

Weitere, die mikrowellenassistierte- und klassische Katalyse vergleichende, Untersuchungen wurden an einem Schichtenaufbau mit zwei aktiven Katalysatorschichten durchgeführt, da die Heizzone des KH-Reaktors nur für ein paar Zentimeter ausgelegt war. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3.2-5 und Abb. 3.2-22 dargestellt. Die grafische Darstellung zeigt sehr deutliche Unterschiede der axialen Temperaturverteilung im Mikrowellenfeld und im KH-

Reaktor. Unter klassischen Bedingungen lag das Temperaturmaximum in der ersten Katalysatorschicht, während im Mikrowellenfeld die zweite Schicht deutlich wärmer war. Während im KH-Reaktor die Differenzen zwischen IR-Pyrometer und der ersten Schicht mit steigender Reaktionstemperatur größer werden, bleiben sie im Mikrowellenfeld nahezu konstant.

Tab. 3.2-5: Versuchsergebnisse zum Versuch mit zwei Katalysatorschichten im Mikrowellenfeld und im KH-Reaktor

Geregelte Temperatur in °C		gemessene Temperaturen in °C			Propanumsatz in %	Mikrowellenleistung in Watt
Heizdraht	Pyrometer	1. Schicht	2. Schicht	T _{mittel}		
368	348	408	378	393	99	-
353	338	399	373	386	96	-
342	328	380	357	368,5	87	-
327	317	354	340	347	65	-
314	306	334	320	327	48	-
295	301	315	307	311	35	-
-	340	420	430	425	99	46
-	320	405	420	412,5	96	43
-	290	360	410	385	87	40
-	270	340	400	370	78	37
-	260	325	390	357,5	71	37
-	220	285	350	317,5	40	38
-	200	260	310	285	20	35
-	190	235	295	265	13	34

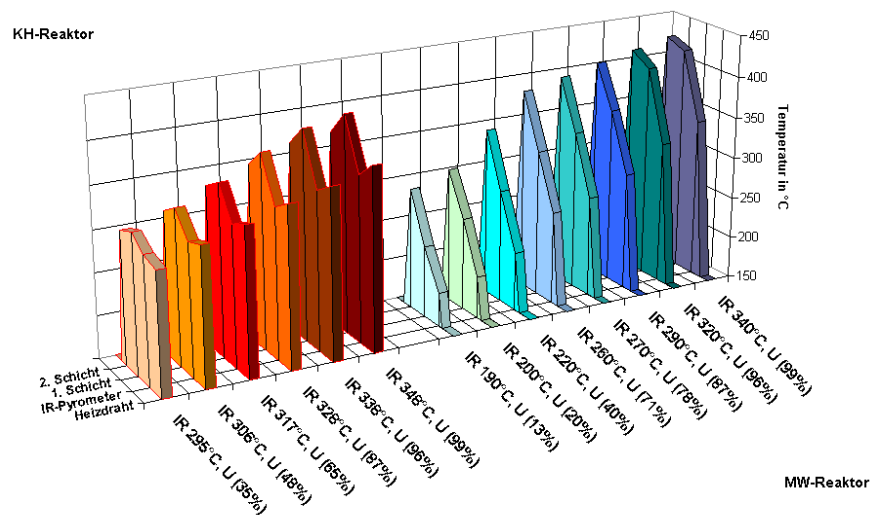


Abb. 3.2-22: Axiale Temperaturverteilung am La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃-Katalysator (2 Schichten; 6 g)

In Abb. 3.2-23 und Abb. 3.2-24 sind die Ergebnisse aller Versuche unter Variation der

Katalysatormenge bei konstanter Raumgeschwindigkeit für den $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Katalysator gegenübergestellt und mit den Temperatur-Umsatzkurven aus Kapitel 3.3.6.1 verglichen. In Abb. 3.2-23 wird der rote Kurvenzug (Einschichtversuch, 3 g, klassisch) mit den übrigen Kurvenzügen und Messpunkten verglichen. Die größten Unterschiede zwischen mikrowellenassistierter und klassischer Katalyse traten im Versuch mit 1,5 und 12 g mit einer einzigen Katalysatorschicht auf. Zwischen 3 und 9 g liegen die Messpunkte nahe an der roten Vergleichskurve unter klassischen Bedingungen. Unterschiedliche axiale Temperaturprofile sind für die gemessenen Unterschiede verantwortlich, da sich die radialen Temperaturprofile im Mikrowellenfeld nur gering voneinander unterscheiden (vergleiche entsprechende Werte in Tab. 3.2-4 und Tab. 3.2-5). Durch das Einfügen von Zwischenschichten aus Quarzwolle war es möglich, axiale Temperaturprofile nicht nur im Mikrowellenfeld, sondern auch unter klassischen Bedingungen zu messen und eine mittlere Katalysatorbetttemperatur berechnen zu können. Benutzt man T_{mittel} zur Darstellung der Temperatur-Umsatzkurven in Abb. 3.2-23, so zeigt sich für den Zweischichtversuch unter klassischen Bedingungen eine 100 %ige Übereinstimmung mit der roten Vergleichskurve. Ähnliches gilt auch für die Mehrschichtversuche im Mikrowellenfeld mit 6 und 12 g.

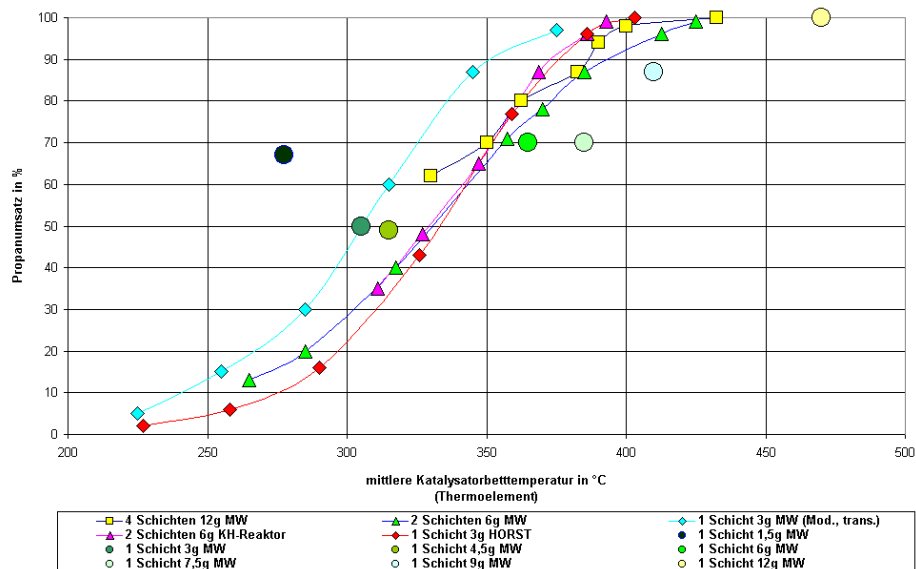


Abb. 3.2-23: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Katalysatormassevariation (Umsätze)

In Abb. 3.2-24 sind die bestimmten mittleren Mikrowellenleistungen gegen die gemessene Katalysatorbetttemperatur der Versuche dargestellt. Auch in dieser Darstellung weichen die

Ergebnisse der Einschichtversuche mit 1,5 und 12 g deutlich vom gemeinsamen Trend der übrigen Versuche mit 3 bis 9 g ab. Mit in dieser Abbildung aufgetragen ist die Temperatur-Leistungskurve wie sie für die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren unter diesen Bedingungen in einer anderen Versuchsreihe bestimmt wurde.

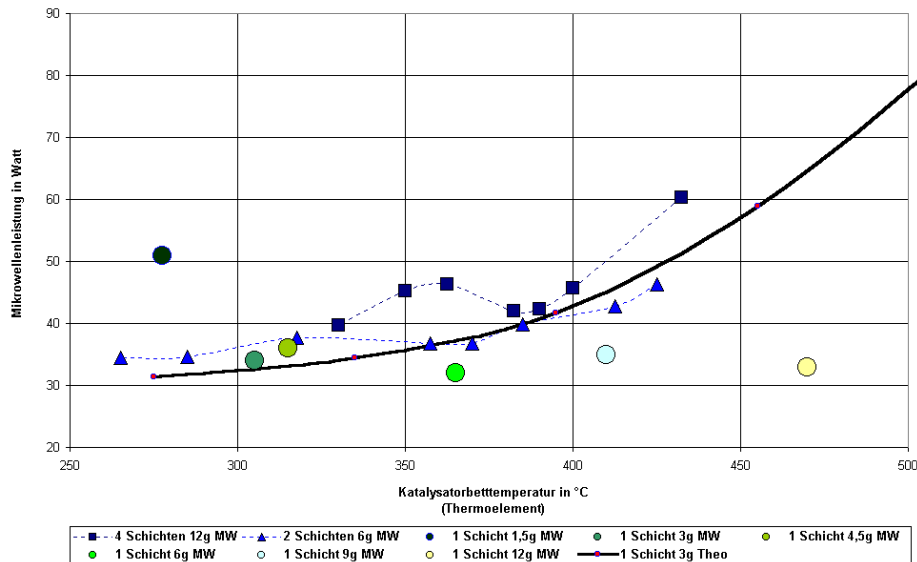


Abb. 3.2-24: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Katalysatormassevariation (Temperatur-Leistungskurven)

Fazit. Die Bestimmung der Katalysatorbetttemperatur durch Extrapolieren der Abkühlkurven ist in der vorbeschriebenen Weise im multimode Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846) unbedingt notwendig, da die Messung der Katalysatoroberflächentemperatur mittels IR-Pyrometer aufgrund radialer Temperaturprofile zu ungenauen Messergebnissen liefert, die bei Interpretation der Temperatur-Umsatzkurven Schwierigkeiten bereitet. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften sind radiale und axiale Temperaturgradienten unvermeidbar.

Im multimode Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE 1846) können auch größere Katalysatormengen und -schütthöhen reproduzierbar untersucht und mit Messergebnissen unter unterschiedlichen Bedingungen bei Berücksichtigung der gemessenen axialen Temperaturprofile verglichen werden.

3.2.2 Einfluss der Drehantenne

Isoliermaterial und Stärke der Isolierung des Quarzglasreaktors spielen bei den Versuchen im Mikrowellenfeld eine deutlich größere Rolle als bei klassischen Bedingungen. Hierbei unterscheiden sich die gemessenen Temperatur-Umsatzkurven in unterschiedlich isolierten Öfen (verwendete Öfen: Rohrofen von HORST, Ofeneigenbau) oder im heizdrahtumwickelten und mit Zetex® Textilgewebeband isolierten Quarzrohrreaktor (KH-Reaktor) unter gleichen Reaktionsbedingungen nur sehr wenig voneinander. In Kapitel 3.2.1.1 konnte gezeigt werden, dass zwischen mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse bei Verwendung einer Zetex®-Isolierung für den LaCoO_3 -Katalysator nur noch geringe Unterschiede bestehen, da die auftretenden radialen Temperaturprofile gering waren. Ausgangspunkt der Untersuchungen zum Einfluss der Drehantenne war die Vermutung, dass die Genauigkeit der Temperatur- und Mikrowellenleistungsregelung einen Einfluss auf das sich einstellende radiale Temperaturprofile hat, und somit eine weitere Verringerung der Unterschiede zur klassisch angeregten Katalyse ergeben könnte.

Über das, auf dem Wellenleiter sitzende rotierende Metallstück (Abb. 3.2-3) wird die Mikrowellenstrahlung in den Ofenraum eingekoppelt. Der Mikrowellenofen (Panasonic® NE-1846) ist ab Werk mit zwei unterschiedlich großen Metallstücken und Kleinmotoren unterschiedlicher Drehfrequenz bestückt. Aufgrund des guten Einkoppelverhaltens einiger Katalysatoren war es zum Teil notwendig, nur ein(e) Magnetron/Drehantenne zur Energieeinkopplung zu verwenden. Die hierfür verwendete Antenne ist im Ofenraum links angeordnet (Abb. 3.2-2). Somit war es möglich, die nicht benötigte Drehantenne (rechts) von einem Laborrührer mit einer konstanten Drehfrequenz von 100 rpm anzutreiben und dadurch zum Modenrührer umzufunktionieren, mit dem Ziel eine homogene(re) Energieverteilung im Ofenraum zu erzeugen.

Die zu Beginn der Untersuchungen am Eurotherm® Controller eingestellten Regelparameter (PID-Satz), die vom Gerät durch automatische Optimierung ermittelt wurde, führten schon zu einer akzeptablen Temperaturregelung durch schnelles Regeln der Mikrowellenleistung über einen großen Leistungsbereich. Aufgrund des guten Einkoppelverhaltens der verwendeten Katalysatoren könnte dies eine Ursache für die auftretenden radialen Temperaturprofile sein. Eine weitere manuelle Optimierung dieser Regelparameter führte dann zu einer wesentlich besseren Regelbarkeit, bei der die Mikrowellenleistung nur noch über einen geringeren Leistungsbereich geregelt werden brauchte.

In Abb. 3.2-25 ist deutlich zu erkennen, dass die Temperaturregelung bei einer fest stehenden einkoppelnden Drehantenne und Verwendung des durch einen Laborrührer angetriebenen

Modenrührers, unabhängig vom verwendeten Isoliermaterial, am genauesten ist (roter und blauer Kurvenzug!). Aus den aufgezeichneten Versuchsdaten konnten die in Tab. 3.2-6 gezeigten Werte zur Temperatur- und Mikrowellenleistungsregelung bestimmt werden.

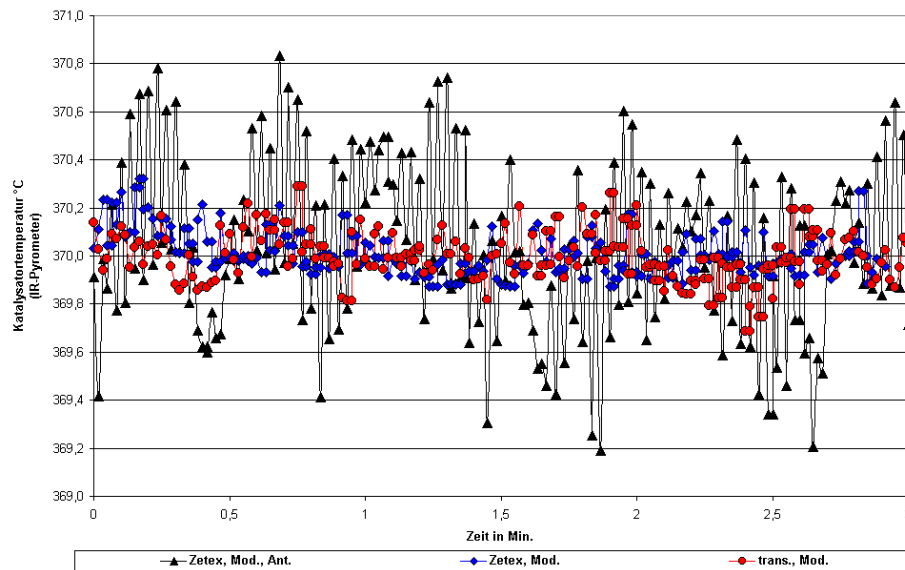


Abb. 3.2-25: Einfluss der Drehantenne auf Temperaturregelbarkeit (LaCoO₃, 3g, 10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft)

Tab. 3.2-6: Daten zur Temperatur- und Mikrowellenleistungsregelung

Bedingungen	mittlere Temperatur in °C	ΔT in K	Mittlere Leistung in Watt	ΔP in Watt
transparente Isolierung, Modenrührer (100rpm)	369,99	0,5	400	8
Zetex®-Isolierung, Modenrührer (100 rpm)	370,05	0,6	160	2
Zetex®-Isolierung, Modenrührer (100 rpm), Drehantenne (34,9 rpm)	369,99	1,7	300	2

In Abb. 3.2-26 ist der Einfluss der einkoppelnden Drehantenne auf die Temperatur-Umsatzkurve in Abhängigkeit der mit dem IR-Pyrometer gemessenen Katalysatortemperatur und von der zum Heizen notwendigen mittleren Mikrowellenleistung dargestellt. Die blau gezeichneten Kurven entstammen einem unter Verwendung des Modenrührers (100 rpm) und einer fest stehenden Drehantenne durchgeführten Versuch, während die Drehantenne im schwarz dargestellten Versuch eine Umdrehung von 34,9 rpm aufwies. Die beiden Temperatur-Umsatzkurven sind im Rahmen der Messungenauigkeiten als deckungsgleich zu

bezeichnen. Dahingegen liegen die Temperatur-Leistungskurven um den Faktor 1,7 auseinander und zeigen somit einen deutlichen Einfluss von der Drehfrequenz der einkoppelnden Drehantenne.

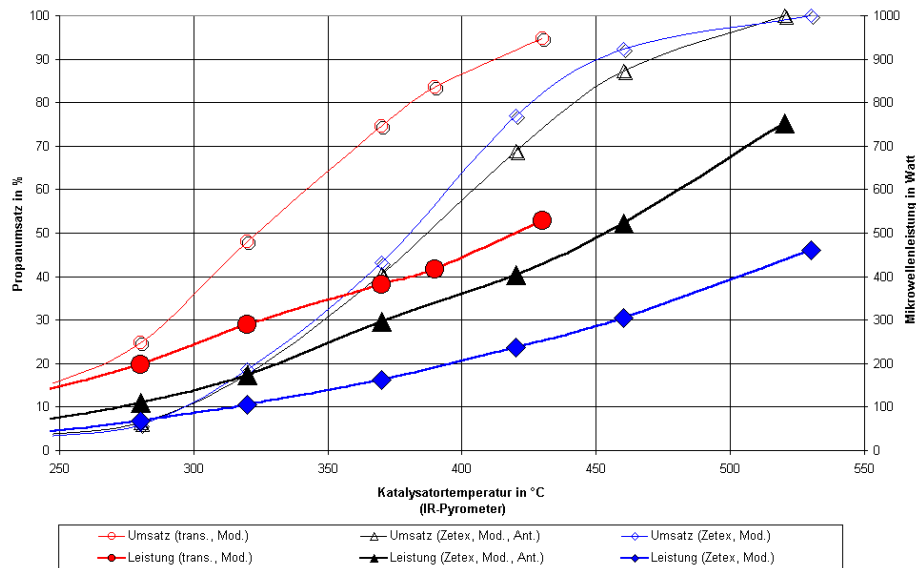


Abb. 3.2-26: Einfluss der Drehantenne auf Mikrowellenleistung (LaCoO₃, 3g, 10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft)

Die roten Kurven entstammen einem, mit der mikrowellentransparenten Isolierung im Teflonbecher, durchgeführten Versuch. In dieser Darstellung sind eine markante Verschiebung der Temperatur-Umsatzkurve, und deutlich unterschiedliche radiale Temperaturprofile erkennbar. Verwendet man die aus den Abkühlkurven eines Thermoelementes ermittelten Katalysatorbetttemperaturen, so fallen die Temperatur-Umsatzkurven sehr nahe zusammen. Im Falle der Temperatur-Leistungskurven fallen jedoch nur die rote und die schwarze Kurve zusammen.

Fazit. Eine signifikante Verringerung radialer Temperaturprofile durch genauere Temperatur- und Mikrowellenleistungsregelung, durch schnelleres oder langsames Rotieren der einkoppelnden Drehantenne, konnte nicht, wie zunächst vermutet, festgestellt werden. Jedoch kann man die zum Heizen auf eine gleiche Katalysatorbetttemperatur erforderliche Mikrowellenleistung sehr wohl hierdurch beeinflussen. Die Höhe der eingestrahelten Leistung wirkt sich jedoch nicht auf die Temperatur-Umsatzkurve aus, wahrscheinlich nur auf die Energieverteilung im Mikrowellenofen.

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

3.3.1 Verwendete Katalysatoren

Die in Tab. 3.3-1 und Tab. 3.3-2 aufgeführten Katalysatoren wurden vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK) zur Verfügung gestellt. Die Darstellung der Perowskitverbindungen erfolgte nach dem Pechini-Verfahren. Zunächst wurden die Salze bzw. Oxide der entsprechenden Kationen in verdünnter Essigsäure gelöst ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$). Durch Eintropfen der essigsäuren Kationenlösung in eine konzentrierte Citronensäurelösung erfolgte die Fällung der gemischten Citrate bei Raumtemperatur. Nach Einengen bei 70 °C und 8 h Trocknen bei 160 °C und thermischer Behandlung bei 1200 °C (Heizrate 1 K/min, Haltezeit 24 h) erhält man jeweils phasenreine Perowskite. Zur Durchführung der katalytischen Untersuchungen ist es notwendig, Katalysatoren einheitlicher Korngrößen zu verwenden, die aus den erhaltenen Pulvern durch plastifizieren, verpressen, brechen und sieben hergestellt wurden.

Tab. 3.3-1: Katalysatoren der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Substitutionsgrad x	Oberfläche (nach BET) in g/m^2	Schüttdichte in g/ml	Defektstruktur (Sauerstoffgehalt)
0	0,12	2,71	Kationendefektperowskit (3,08)
0,1	0,29	2,59	Kationendefektperowskit (3,05)
0,2	0,59	2,32	Kationendefektperowskit (3,02)
0,3	1,16	2,17	ideale Perowskitstöchiometrie (3,0)
0,4	3,23	2,14	Anionendefektperowskit (2,99)
0,5	3,28	2,14	Anionendefektperowskit (2,99)

Tab. 3.3-2: Katalysatoren der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Substitutionsgrad x	Oberfläche (nach BET) in g/m^2	Schüttdichte in g/ml	Defektstruktur (Sauerstoffgehalt)
0	0,16	2,8	Anionendefektperowskit (2,97)
0,1	0,14	2,77	Anionendefektperowskit (2,98)
0,2	0,21	k. A.	Anionendefektperowskit (2,96)
0,3	0,12	2,8	Anionendefektperowskit (2,91)
0,4	0,20	2,82	Anionendefektperowskit (2,92)
0,5	0,18	2,57	Anionendefektperowskit (2,91)

3.3.2 Versuchsaufbau

Gasdosierung. Der allgemeine Versuchsaufbau ist in Abb. 3.3-1 dargestellt. Propan (Linde 2.5) sowie Stickstoff (Linde 5.0) werden aus Druckgasflaschen über entsprechende Flaschendruckminderer und Druckluft aus der hauseigenen Ringleitung entnommen. Zur Gasdosierung stehen vier elektronisch geregelte „Mass Flow Controller“ (Tylan FC-260) und zwei Splitventile zur Verfügung, um die Propankonzentration, den Sauerstoffpartialdruck und die Verweilzeit im Reaktor zu regeln. Der Volumenstrom an Propan (R_1) kann über einen Bereich von 0 - 0,6 L/h geregelt werden. Druckluft (R_2) bzw. Stickstoff (R_3) lassen sich wahlweise im Bereich von 0 – 12 L/h bzw. 0 – 120 L/h regeln. Über Splitventil 1 und MFC (R_4) lässt sich der Volumenstrom zum Reaktor von 0 – 120 L/h regeln. Splitventil 2 dient zur Regelung des zum GC-MS geführten Produktstromes. Der Volumenstrom über die im Gaschromatographen eingebaute Probenschleife (250 μ L) wird dabei auf einen konstanten Wert von ca. 25 mL/min eingestellt.

Reaktoren. Die verwendeten Quarzglasreaktoren ($D_a = 20$ mm; $w_d = 1$ mm) mit eingeschmolzener Fritte (Porosität 2) besitzen eine Länge von ca. 60 cm. Damit können sie wahlweise im Mikrowellenreaktor oder im klassisch beheizten Ofen eingesetzt werden. Der Reaktoraufsatz (NS 29/32) besitzt neben dem Splitventil 2 noch eine Klemmverschraubung zur Durchführung einer unten zugeschmolzenen Quarzglaskapillare ($D_a = 2$ mm; $w_d = 0,3$ mm), die es ermöglicht, ein NiCr-Ni Thermoelement (K-Typ; $\varnothing = 1$ bzw. 0,5 mm, $L = 500$ mm) in die Katalysatorschüttung einzuführen. Zur Zentrierung der Kapillare diente eine mittig durchbohrte Quarzfritte (Porosität 0, $\varnothing = 18$ mm), die auf der zur Fixierung der Katalysatorschüttung dienenden Quarzwolle ruht.

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

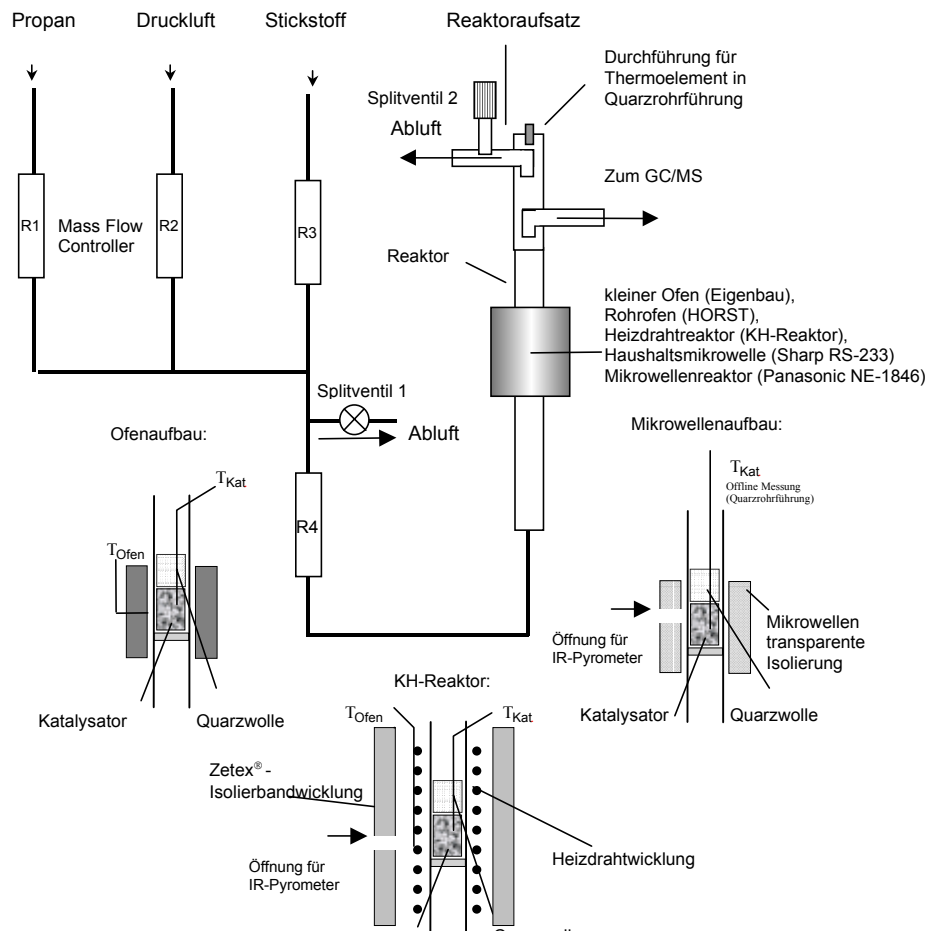


Abb. 3.3-1 Allgemeiner Versuchsaufbau und Fließschema der Versuchsanlage



Abb. 3.3-2: Verwendete Quarzglasreaktoren (ohne Isolierung, MW-Reaktor, KH-Reaktor) und Ausschnittsvergrößerung (Durchsichtfenster zur Temperaturmessung mit dem IR-Pyrometer)

Klassische Heizung. Als klassische Heizung diente anfangs ein elektrisch beheizbarer

Ofeneigenbau (80 x 80 x 100 mm) mit einer Heizzone von ca. 90 mm. Zur Temperaturregelung (0 – 700 °C) wurde ein selbständig arbeitender Leistungsregler (HT 30, HORST) und ein NiCr-Ni-Thermoelement (K-Typ; Ø 1,5 mm, 200 mm) verwendet. Andererseits wurde ein Rohrofen (Typ HMF, HORST; Heizzone $D_i = 30$ mm, $L = 100$ mm) benutzt. Außerdem wurde ein Quarzglasreaktor mit Heizdraht (Ni-Cr-80/20, 0,30 mm², 2x Glasumspinnen, 1x Glasumklöppelt) umwickelt. Eine, an der entsprechenden Stelle des Reaktors platzierte, keramische Heizperle diente als Durchsichtfenster zur Temperaturmessung mittels IR-Pyrometer. Mit diesem, als „KH-Reaktor“ bezeichneten klassischen Versuchsaufbau sollte zum einen eine Möglichkeit geschaffen werden das IR-Pyrometer unter Reaktionsbedingungen über die Emissivität ε gegenüber der Thermoelementmessung abzugleichen und zum anderen eine zusätzliche Vergleichsmöglichkeit zur Thermoelementmessung zu besitzen. Zur thermischen Isolierung wurde ein spezielles Textilgewebeisolerband (Zetex[®] bis 600 °C stabil, 25 mm x 2 mm) verwendet.



Abb. 3.3-3: Rohrofen HORST (Typ HMF) mit eingesetztem Quarzglasreaktor

3.3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

3.3.3.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die für den Versuch benötigte Katalysatormasse wurde in den zu verwendenden Reaktor (Quarzrohrreaktor zum Einsatz im klassischen Ofen, KH-Reaktor mit Heizdrahtwicklung, MW-Reaktor im Mikrowellenfeld) eingefüllt. Ein passender Rundstab aus Holz diente zum Herstellen einer gleichmäßig glatten und leicht angedrückten Katalysatorschüttung, die durch etwas Quarzwolle fixiert wurde. Hierauf wurde eine Quarzglasfritte mit zentrierter Bohrung zur Durchführung einer Quarzglaskapillare aufgelegt. Die Quarzglaskapillare wurde durch Fritte und Quarzwolle so in die Katalysatorschicht eingeführt, dass sie auf dem Reaktorboden aufsaß. Somit konnte eine reproduzierbare Positionierung des Thermoelements sichergestellt werden. Der mit dem Reaktoraufsatz verschlossene Quarzglasreaktor wurde in dem Mikrowellenreaktor oder einem klassischen Ofen entsprechend positioniert und mit der Gasversorgung/Analytik verbunden..

Zur Bestimmung der Ausgangskonzentration an Propan wurde der Reaktor bei Raumtemperatur zunächst bis zur Konstanz der Eduktkonzentration in den gaschromatographischen Messungen von unten mit dem Reaktionsgas angeströmt. Danach konnte die Temperatur bis zum Einsetzen der katalytischen Reaktion stufenweise erhöht werden. Zu jeder Temperatur wurden mindestens drei Messungen durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde dann in ca. 30 °C-Schritten erhöht, bis ein nahezu 100 %-iger Propanumsatz erreicht war. Nach Ende des Versuches wurde der Katalysator bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur weiter vom Reaktionsgas durchströmt.

3.3.3.2 Auswertung der Chromatogramme

Zur Berechnung der Zielgrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute wurde die quantitative Zusammensetzung des Produktstromes aus den gaschromatographischen Analysen ermittelt. Hierzu wurde eine Gaschromatograph (GC/MS, Modell: GCD Plus) mit massenselektivem Elektronenionisationsdetektor (EID) der Firma Hewlett Packard, der zur Online-Analyse mit dem Reaktorsystem über eine Gasprobenschleife (250 µL) verbunden war, verwendet. Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde eine Kapillarsäule GS-Q (J&W) verwendet. Zur Auswertung der Chromatogramme diente der im Reaktionsgas vorhandene Stickstoff als interner Standard, da dieser bei der Reaktion nicht umgesetzt wird. Die verwendete Auswertesoftware bestimmt durch Integration die Fläche der detektierten Peaks $Pf(i)$ und summiert diese zu einer Gesamtfläche auf. Aus den Peakflächenprozenten (Gl. 3.3-1) der

Einzelkomponenten im Chromatogramm $Pf\%(i)$ kann unter Berücksichtigung der durch Kalibrierung ermittelten Responsefaktoren f_i zunächst der Volumenanteil $\varphi(i)$ über Gl. 3.3-2 berechnet werden.

$$Pf\%(i) = \frac{Pf(i)}{\sum Pf(i)} \quad \text{Gl. 3.3-1}$$

$$\varphi(i) = Pf\%(i) \cdot f_i \quad \text{Gl. 3.3-2}$$

Da der Stoffmengenstrom des Trägergases konstant ist, kann aus der Volumenzusammensetzung des Gasgemisches unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes der Stoffmengenstrom der Einzelkomponenten nach Gl. 3.3-3 berechnet werden.

$$\dot{n}(i) = \frac{\varphi(i) \cdot \dot{n}(\text{Trägergas})}{\varphi(\text{Trägergas})} \quad \text{Gl. 3.3-3}$$

3.3.3.3 Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Umsatz, Selektivität und Ausbeute können unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten aus den Stoffmengenströmen des Edukt- und Produktgases berechnet werden. Der Umsatz U von Propan ergibt sich nach Gl. 3.3-4.

$$U(\text{Propan}) = \frac{\dot{n}_E(\text{Propan}) - \dot{n}_P(\text{Propan})}{\dot{n}_E(\text{Propan})} \quad \text{Gl. 3.3-4}$$

Die Ausbeute $A(i)$ berechnet sich aus dem Quotienten des Stoffmengenstroms des bei der Reaktion gebildeten Produktes und des Stoffmengenstroms von Propan im Edukt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten gemäß Gl. 3.3-5.

$$A(i) = \frac{\dot{n}_P(i)}{\dot{n}_E(\text{Propan})} \cdot \left| \frac{v_{\text{Propan}}}{v_i} \right| \quad \text{Gl. 3.3-5}$$

Die Selektivität der aus Propan gebildeten Komponente (i) berechnet sich nach Gl. 3.3-6.

$$S(i) = \frac{A(i)}{U(\text{Propan})} \quad \text{Gl. 3.3-6}$$

Die Qualität der Analyse kann anhand einer Kohlenstoffbilanz beurteilt werden. Der relative Bilanzfehler ergibt sich aus der Differenz der Gesamtatomzahl des Kohlenstoffes im Eduktgas und Produktgas bezogen auf die Gesamtatomzahl des Kohlenstoffes im Eduktgas. Ausgedrückt durch Stoffmengenströme unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten der einzelnen Produkte kann der relative Bilanzfehler nach Gl. 3.3-7 berechnet werden. Die Abweichung der Bilanzen lag in der Regel unter 5 %.

$$\frac{\Delta \dot{n}_C}{\dot{n}_{C,E}} = \frac{\dot{n}_E(\text{Propan}) - \left(\dot{n}_P(\text{Propan}) + \sum \frac{\dot{n}(i)}{|v_i|} \right)}{\dot{n}_E(\text{Propan})} \quad \text{Gl. 3.3-7}$$

3.3.4 Reproduzierbarkeit der katalytischen Messergebnisse

Die ersten Versuche im einfachen Mikrowellenreaktor (Sharp[®] RS-233) haben gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sehr durch äußere Bedingungen beeinflusst wird. In erster Linie sind dies, das Befüllen des Reaktors mit Katalysator, die Schüttdichte der Katalysatorschicht, die Fixierung mit Quarzwolle, sowie die Verwendung und Positionierung der Quarzrohrkapillare zum wiederholbaren Einführen eines Thermoelements ohne das Katalysatorbett beim Herausziehen aufzulockern.

Die Versuche im genauer regelbaren Mikrowellenreaktor (Panasonic[®] NE-1846) und die bisher gemachten Erfahrungen führten zu einer deutlich besseren Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Hiervon kann gesprochen werden, wenn die Temperatur-Umsatzkurven und die Temperatur-Mikrowellenleistungskurven unter gleichen Versuchsbedingungen übereinstimmen. Geringe Temperaturverschiebungen können dadurch auftreten, dass die Katalysatorbetttemperaturen aus Abkühlkurven eines Thermoelements durch Extrapolieren bestimmt wurden und somit mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Größere Temperaturverschiebungen traten anfangs meist dann auf, wenn der Katalysator nach einem Versuch zur Wiederholung der Messung neu in den Quarzglasreaktor eingefüllt wurde. Nach einer Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass bei der Präparation der Katalysatorschicht besonders auf die Art und Weise des Einfüllens und Andrückens der Katalysatorschicht geachtet werden muss (siehe Kapitel 3.3.3.1 Allgemeine Versuchsdurchführung). Nur geringe Unterschiede traten auf, wenn der Versuch lediglich unter denselben Bedingungen am folgenden Tag wiederholt wurde.

Tab. 3.3-3: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic [®] NE-1846)
Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor), Rohrofen (HORST)
Drehantenne (links)	fest stehend, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	mikrowellentransparent Ø 9 cm, Teflonbecher
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9800 h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

In Abb. 3.3-4 sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt, die unter den in Tab. 3.3-3 beschriebenen Versuchsbedingungen durchgeführt worden sind. Hierin wurde für die Auftragung der Temperatur-Umsatzkurven im Mikrowellenfeld die mit dem IR-Pyrometer gemessene Temperatur (durchgezogene Kurven) bzw. die extrapolierte Thermoemementtemperatur (gestrichelte Kurven) verwendet. Die Streuung der Messwerte ist unter Auftragung der mit dem IR-Pyrometer gemessenen Temperaturen etwas größer als bei Verwendung der Thermoemementtemperaturen, die eine ähnliche Schwankungsbreite wie die Temperatur-Umsatzkurven unter klassischen Bedingungen zeigen. Dennoch kann von einer guten Reproduzierbarkeit der Versuche im Mikrowellenfeld unter den gegebenen Versuchsbedingungen gesprochen werden. Auch hier zeigt sich wieder, dass das IR-Pyrometer zum Regeln des Mikrowellenreaktors notwendig und geeignet ist, ein genauer Vergleich der katalytischen Messergebnisse aber besser unter Verwendung der aus den Abkühlkurven eines Thermoemementes extrapolierten Temperaturen zu führen ist, auch wenn diese eine gewisse Unsicherheit besitzen.

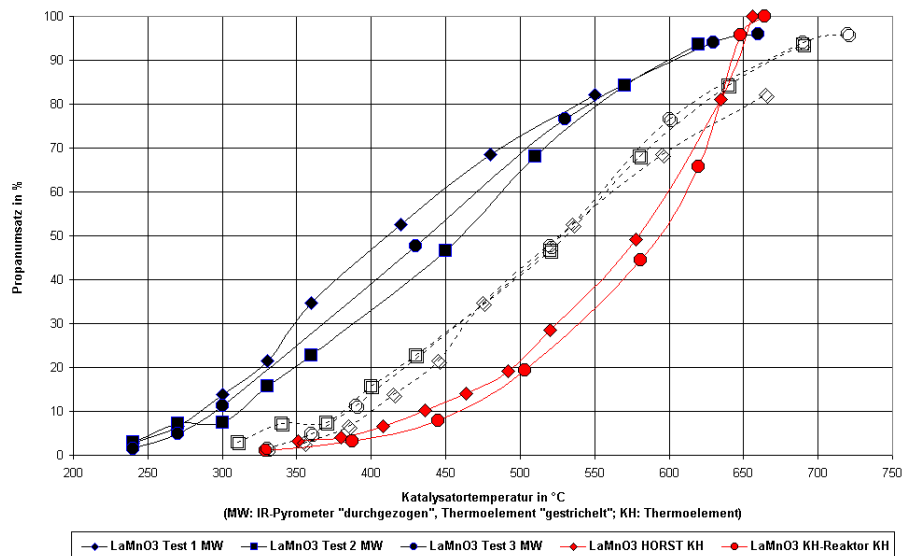


Abb. 3.3-4: Reproduzierbarkeit katalytischer Messungen im Mikrowellenfeld und unter klassischen Bedingungen anhand einer vergleichenden Darstellung der Temperatur-Umsatzkurven

Neben der Betrachtung der Temperatur-Umsatzkurven sollte die zum Heizen des Katalysators notwendige Mikrowellenleistung als ein weiterer Faktor zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Versuche im Mikrowellenfeld herangezogen werden. Die in Abb. 3.3-5 dargestellten Temperatur-Leistungskurven zeigen ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit. Auch in dieser Auftragung wurden die mit dem IR-Pyrometer gemessenen Temperaturen (durchgezogene Kurven) und die extrapolierten Thermoemementtemperaturen (gestrichelte Kurven) zur Darstellung der Messergebnisse verwendet.

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

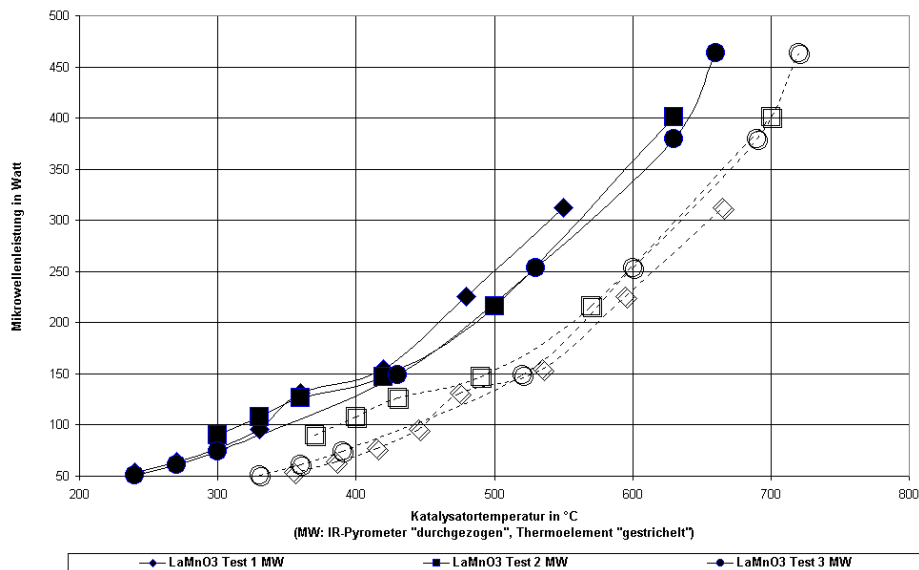


Abb. 3.3-5: Reproduzierbarkeit katalytischer Messergebnisse im Mikrowellenfeld anhand der Darstellung von Temperatur-Leistungskurven

Weitere Versuche zur Untersuchungen der Reproduzierbarkeit im Mikrowellenfeld wurden unter den in Tab. 3.3-4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Tab. 3.3-4: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit unter Temperatur- oder Leistungsregelung

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

In dieser Versuchsreihe wurde die Temperatur-Umsatzkurve und die Temperatur-Leistungskurve des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ -Katalysators zunächst unter Regelung der mit dem IR-Pyrometer gemessenen Temperatur durchgeführt. Aus den aufgezeichneten Messdaten konnte die zum Heizen erforderliche Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der Katalysatorbetttemperatur bestimmt werden. Die Messergebnisse sind in Abb. 3.3-6 dargestellt. Die Temperatur-Leistungskurve lässt sich durch eine Exponentialfunktion mit Bestimmtheitsmaß nahe eins beschreiben. Nach Abkühlen des Katalysators wurde in einer zweiten Messserie die Mikrowellenleistung entsprechend der gewünschten Temperatur

eingestellt. Der Katalysator wurde nun solange bestrahlt, bis sich eine konstante Temperatur über einen längeren Zeitraum einstellte. Die gemessenen Propanumsätze und Temperaturen sind in Abb. 3.3-6 ebenfalls aufgetragen. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung sowohl der Temperatur-Leistungskurven, als auch der Temperatur-Umsatzkurven.

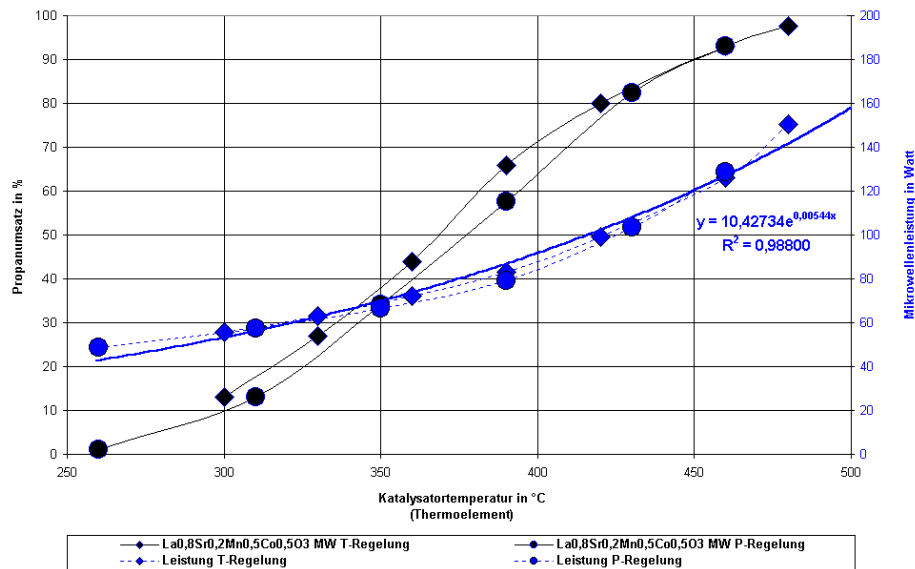


Abb. 3.3-6: Reproduzierbarkeit katalytischer Messergebnisse nach Temperatur- bzw. Leistungsregelung

Somit ist davon auszugehen, dass sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen stationäre und reproduzierbare Bedingungen eingestellt haben. Es spielt dabei keine Rolle, ob der Katalysator schnell mit hohen Mikrowellenleistungen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird, oder ob ein wesentlich langsames Aufheizen unter geringeren Mikrowellenleistungen erfolgt. Dies spricht für eine hohe Qualität des PID-Parametersatzes des Eurotherm® Controllers und gibt gleichzeitig zu der Hoffnung Anlass, solche mikrowellenassistierten Katalysatorsysteme für schnell wechselnde Betriebszustände einsetzen zu können. Ein Einfluss auf die sich einstellenden Temperaturprofile und gemessenen Propanumsätze konnte nicht festgestellt werden.

3.3.5 Einfluss der Katalysatorkorngröße

Die im Mikrowellenfeld durchgeführten Versuche im Haushaltsmikrowellenreaktor (Sharp® RS-233) und im verbesserten Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846) haben gezeigt, dass das Einfüllen des Katalysators und die Fixierung mit Quarzwolle, sowie das Einführen und Platzieren der Quarzrohrkapillare, einen großen Einfluss auf die Messergebnisse der Versuche nehmen. Der Katalysator soll so eingefüllt werden, dass eine homogene Schüttung mit einer geraden Oberkante entsteht. Dieses soll mit einem reproduzierbaren Anpressdruck mit Hilfe

des verwendeten Rundstabes aus Holz geschehen. Beim Einführen der Quarzrohrkapillare ist darauf zu achten, dass das verfestigte Katalysatorbett nicht mehr als notwendig aufgelockert wird. Daher lag die Vermutung nahe, dass mit Katalysatoren unterschiedlicher Korngröße bzw. zu Wabenkörpern gepressten Katalysatorpulvern einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Anpressdruckes und somit auf die Messergebnisse genommen werden kann. Wabenkörper können nicht weiter verdichtet werden und somit sollten die Messungen wesentlich genauer reproduzierbar sein, was sich auch herausgestellt hat. Jedoch war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, Wabenkörper für eine Reihe von unterschiedlichen Katalysatormaterialien zu beschaffen. Weiterhin war die thermische und mechanische Stabilität der untersuchten Wabenkörper noch nicht ausreichend. Versuche mit gepressten Katalysatortabletten zeigten gravierende Unterschiede bezüglich ihres Einkoppelverhaltens. Im Originalzustand erwärmten sie sich nur wenig, während sie durch einfaches Zerteilen mit einem Mörser schon wesentlich leichter Mikrowellenstrahlung absorbierten.

In dieser Versuchsreihe sollte nun genauer untersucht werden, welchen Einfluss die Katalysatorkorngröße auf das Einkoppelverhalten und die Messergebnisse der katalytischen Untersuchungen nimmt. Hierzu wurde eine größere Menge eines zu Tabletten gepressten Katalysators ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$) zerkleinert und die hieraus durch Sieben gewonnenen fünf verschiedenen Kornfraktionen von 0,125 –> 1 mm unter den in Tab. 3.3-5 aufgeführten Versuchsbedingungen untersucht.

Tab. 3.3-5: Versuchsbedingung zur Korngrößenvariation ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$)

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 1100 °C)
Katalysatoreinwaage	2,5 g
Korngröße	0,125-0,25 / 0,25-0,5 / 0,5-0,7 / 0,7-1 / >1 mm
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trärgas	Luft
Katalysatorbelastung	8,75 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	7500 h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Um die Versuche im Mikrowellenfeld besser mit denen unter klassischen Bedingungen vergleichen zu können, wurde in dieser Versuchsreihe die Heizdrahttemperatur soweit nachgeregelt, bis die vom IR-Pyrometer gemessene Temperatur die im Mikrowellenfeld

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

eingestellte Temperatur annähernd erreichte. Vergleicht man die gemessenen Temperaturen in Tab. 3.3-6 miteinander, so zeigen sich unter klassischen Bedingungen nur geringe Abweichungen. Im Mikrowellenfeld ergeben sich deutliche Unterschiede im Falle der kleinsten Korngröße (0,125 - 0,25 mm). Die messbaren Temperaturdifferenzen sind deutlich größer, als bei den größeren Kornfraktionen.

Tab. 3.3-6: Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen Katalysatorkorngrößen (La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃)

Versuche im Mikrowellenfeld					Versuche im klassischen Heizdrahtreaktor			
IR-Pyrometer in °C	Thermo- element in °C	Mikrowellen- leistung in Watt	Propan- umsatz in %	Katalysator- korngröße in mm	Heizdraht temperatur in °C	IR- Pyrometer in °C	Thermo- element in °C	Propan- umsatz in %
250	240	89	3	0,7 - 0,5	248	252	248	4
300	285	139	13		300	302	300	7
350	335	178	36		350	352	346	23
400	390	226	68		-	-	-	-
450	445	272	91		462	453	447	85
475	460	317	95		-	-	-	-
-	-	-	-		515	507	497	97
250	240	77	5	0,5 - 0,25	252	251	252	3
300	285	118	14		300	300	300	7
350	335	146	37		355	350	350	24
400	385	204	67		412	400	402	55
450	435	254	90		468	450	452	86
500	485	321	98		516	500	498	96
250	280	50	9	0,25 - 0,125	247	250	248	1
300	330	72	32		295	298	295	8
350	385	96	63		346	349	349	21
400	435	119	86		396	400	406	55
450	480	151	97		445	449	461	87
500	525	213	100		498	500	510	97

Die graphische Darstellung der Ergebnisse in Abb. 3.2-7 zeigt einen deutlichen Unterschied der gemessenen Temperatur-Umsatzkurven verschiedener Korngrößen im Mikrowellenfeld, wenn man die vom IR-Pyrometer gemessene Temperatur zum Vergleich heranzieht, während im klassischen Heizdrahtreaktor kein Unterschied festzustellen ist. Es fällt jedoch auf, dass alle Kurven jeweils bei geringen (ca. 5 %) bzw. bei hohen (ca. 95 %) Propanumsätzen nahezu zusammenfallen, während sie bei mittleren Umsätzen deutliche Unterschiede zeigen. Weiterhin fällt auf, dass die kleinste Kornfraktion (0,125 - 0,25 mm) entgegen dem Trend der anderen Fraktionen bei gleicher Temperatur wesentlich höhere Propanumsätze erzielt.

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

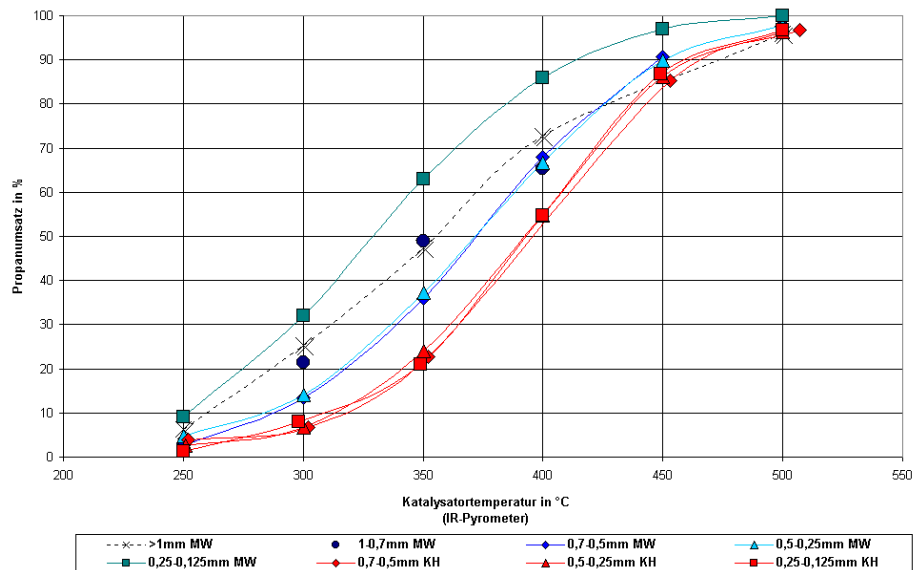


Abb. 3.3-7: Temperatur-Umsatzkurven am $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ unter Variation der Katalysatorkorngröße bei Verwendung der mit dem IR-Pyrometer gemessenen Temperatur

Verwendet man zur Darstellung der Ergebnisse die Thermoelementtemperatur (Abb. 3.3-8), so zeigen sich auch bei den Versuchen im Mikrowellenfeld kaum noch Unterschiede in den gemessenen Temperatur-Umsatzkurven verschiedener Kornfraktionen. Die gemessenen Unterschiede liegen im Bereich, wie sie schon im Rahmen der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit katalytischer Messergebnisse im Mikrowellenfeld (Kapitel 3.3.4) gefunden wurden. Etwas größere Abweichungen stellt man nur noch im Falle der größten Kornfraktion (> 1 mm) bei geringen Propanumsätzen fest.

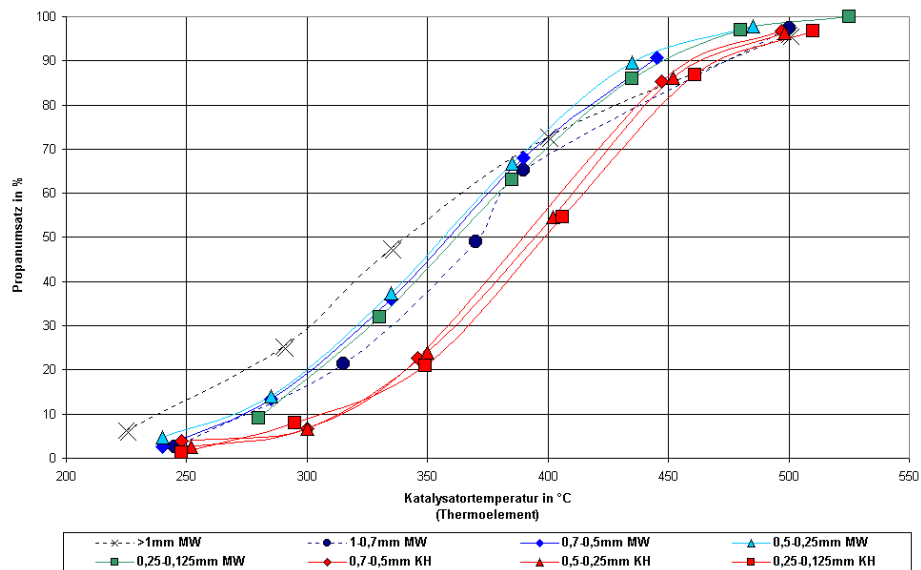


Abb. 3.3-8: Temperatur-Umsatzkurven am $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ unter Variation der Katalysatorkorngröße bei Verwendung der extrapolierten Thermoelementtemperatur

Stellt man die zum Heizen notwendige Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der

Katalysatorbetttemperatur (Abb. 3.3-9) dar, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied des Einkoppelverhaltens der kleinsten Kornfraktion (0,125 – 0,25 mm) gegenüber den anderen Fraktionen, die bei gleicher eingestrahelter Mikrowellenleistung eine deutlich geringere Katalysatorbetttemperatur erreichen.

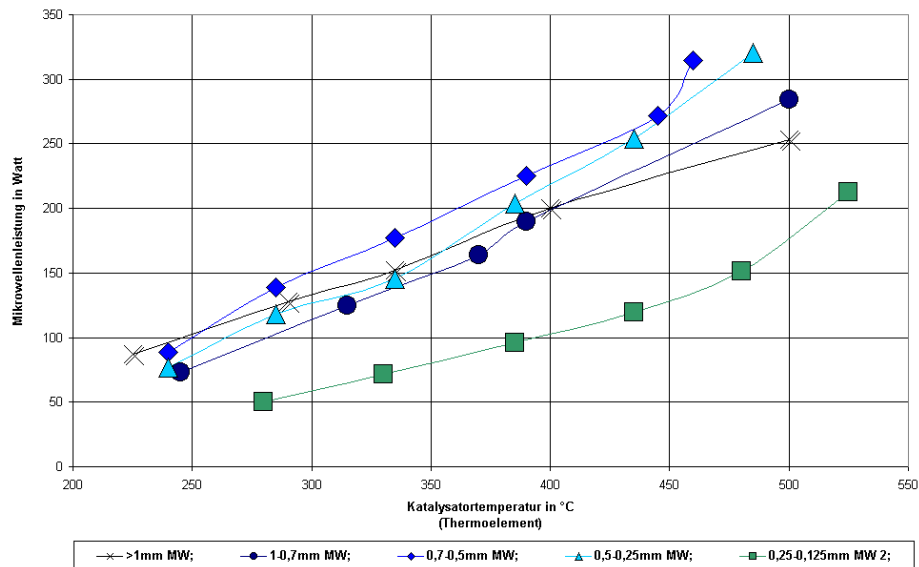


Abb. 3.3-9: Temperatur-Leistungskurven am $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ unter Variation der Katalysatorkorngröße bei Verwendung der extrapolierten Thermoelementtemperatur

Fazit. Zieht man zum Vergleich der Ergebnisse nur die mit dem IR-Pyrometer (Abb. 3.2-16) gemessene Temperatur heran, so zeigt sich zwischen den verschiedenen Kornfraktionen ein deutlicher Unterschied. Hierbei lassen sich grob drei Gruppen zusammenfassen. Die Kornfraktionen der Gruppe 1 (0,25 – 0,5 mm, 0,5 – 0,7 mm), Gruppe 2 (0,7 – 1 mm, >1 mm) und die feinste Kornfraktion (0,125 – 0,25 mm). Zieht man jedoch zum Vergleich die aus den Abkühlkurven eines Thermoelementes extrapolierte Temperaturen (Abb. 3.3-8) heran, so verschwinden die Unterschiede nahezu und machen eine Interpretation schwierig. Die Kornfraktion von 0,125 – 0,25 mm unterscheidet sich jedoch auch hier am deutlichsten von den anderen Fraktionen. Die gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen IR-Pyrometer und Thermoelement sind wesentlich größer und die zum Heizen erforderliche Mikrowellenleistung ist wesentlich geringer. Dies kann zum einen an dem, durch die feinere Körnung bedingten höheren Druckverlust der Schüttung und der dadurch resultierenden schlechteren Wärmeabfuhr liegen. Zum anderen ist auch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Vergrößerung der Berührungsfläche der Kristalle im Vergleich zu größeren Kornfraktionen und damit verbundenes besseres Einkoppelverhalten mögliche Ursache für dieses Phänomen. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für eine Reihe weitere Katalysatoren mit unterschiedlichen Strontiumgehalten gefunden werden, die hier nicht weiter

ausführlich beschrieben sind. Hierzu wurden diese Katalysatoren in die Kornfraktionen von 0,1 – 0,25 mm und 0,25 – 0,5 mm getrennt und im Mikrowellenfeld unter den üblichen Bedingungen getestet. Auch zeigte sich bei der feineren Kornfraktion jeweils eine deutlich größere Temperaturdifferenz zwischen IR-Pyrometer und der Thermoelementmessung. Eine Korngröße von 0,25 – 0,7 mm (engl. 60 – 25 *mesh*) scheint für vergleichende Untersuchungen im Mikrowellenfeld unter den verwendeten Bedingungen optimal zu sein. Dieser Korngrößenbereich wird üblicherweise auch bei den Untersuchungen, die in der Literatur zur heterogenen Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld beschrieben sind, verwendet. Eine Begründung für die Verwendung dieser Korngrößen war bisher jedoch nie zu finden.

3.3.6 Totaloxidation von Propan an Perowskitkatalysatoren

In den folgenden Kapiteln sind die Versuche zur Oxidation von Propan an Katalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Luft beschrieben. Die unter diesen Bedingungen bevorzugte Totaloxidation lief in der Regel mit einer Selektivität bezüglich CO_2 von > 95 % ab. Der fehlende Kohlenstoff lässt sich überwiegend auf geringen Mengen an Propen bzw. bei höheren Temperaturen auftretendes Ethylen und Methan zurückführen. Die auf Kohlenstoffbasis geführte Massenbilanz ergab häufig > 95 %. Als einziger Vertreter der untersuchten Katalysatoren zeigte das LaMnO_3 unter diesen Totaloxidationsbedingungen einen leichten Anstieg der Selektivität zu Propen bei höheren Temperaturen, bei denen auch Spuren von Ethylen und Methan nachweisbar waren. Im Bereich von 450 – 600 °C waren Selektivitäten bis ca. 15 % bezogen auf Propen nachweisbar. In der Reihe der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren ändern sich mit dem Strontiumgehalt die katalytischen Eigenschaften, während die Mikrowelleneigenschaften davon nahezu unberührt bleiben. Dahingegen zeigt sich in der Reihe der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Katalysatoren eine starke Abhängigkeit der Mikrowelleneigenschaften vom Strontiumgehalt, während die katalytischen Eigenschaften sich nur gering ändern.

Neben den phasenreinen Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurden auch Mischungen ausgewählter Vertreter als physikalische 1:1-Mischung im Mikrowellenfeld unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen untersucht, um herauszufinden, ob sich die besonderen Mikrowelleneigenschaften der Manganreihe mit den hervorragenden katalytischen Eigenschaften der Kobaltreihe durch einfaches Zusammenmischen vereinen lassen. Gelingt dies, so lässt sich durch einfaches Mischen zweier Katalysatorkomponenten ein geeigneter Katalysator für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen im Mikrowellenfeld herstellen. Des Weiteren wurden auch gemischt zusammengesetzte phasenreine Katalysatoren $\text{LaMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ bezüglich ihres katalytischen Verhaltens und der Mikrowelleneigenschaften hin untersucht.

Unter den in Tab. 3.3-7 beschriebenen Versuchsbedingungen wurde die Reaktionsordnung der am LaMnO_3 -Katalysator ablaufenden katalytischen Reaktion bezüglich Propan bestimmt. In Übereinstimmung mit der Literatur lässt sich die Reaktion durch einen Geschwindigkeitsansatz 1. Ordnung beschreiben, wie dies aus Abb. 3.3-10 zu erkennen ist.

Tab. 3.3-7: Versuchsbedingungen zur Überprüfung der Reaktionsordnung bezüglich Propan

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4; 0,3; 0,2 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9800h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Variation der Propankonzentration am LaMnO_3 -Katalysator in Tab. 3.3-8 zeigen neben einer guten Übereinstimmung der zu erwartenden Propanumsätze bei drei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für eine Reaktion 1. Ordnung noch, dass die zum Heizen notwendige Mikrowellenleistung unabhängig von der Propankonzentration ist. Die auftretenden Differenzen sind gering und liegen im Bereich der schon im Kapitel 3.3.4 beschriebenen Schwankungen.

Tab. 3.3-8: Ergebnisse der Versuchsreihe „Variation der Propankonzentration“

Propankonzentration in Vol.%	IR-Pyrometer Temperatur in °C			Propanumsatz in % ($R_{\text{spez}} \cdot 10^{-7}$ in mol/sm ²)
	400	550	650	
0,4	17,4 (2,5)	65,2 (9,4)	87 (12,5)	
0,3	17,2 (1,9)	65,5 (7,1)	87,9 (9,5)	
0,2	17,9 (1,3)	65,4 (4,7)	89,5 (6,4)	
<hr/>				
				Mikrowellenleistung in Watt
0,4	92	223	376	
0,3	93	253	410	
0,2	102	230	408	
<hr/>				
				Thermoelement Temperatur in °C
0,4	440	565	650	
0,3	445	570	650	
0,2	445	575	660	

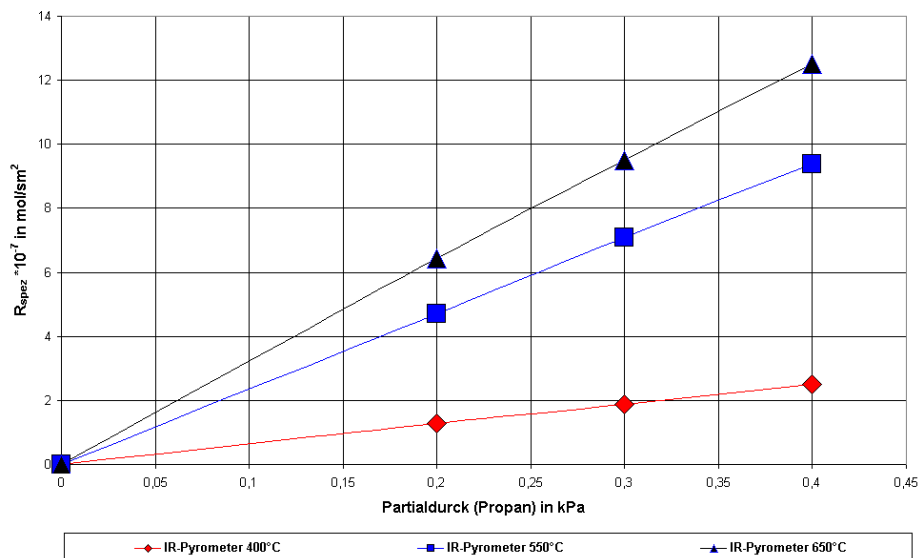


Abb. 3.3-10: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Propan am LaMnO₃-Katalysator

Unter den in Tab. 3.3-9 beschriebenen Versuchsbedingungen wurde die Reaktionsordnung der am LaMnO₃-Katalysator nach einem Eley-Rideal-Mechanismus ablaufenden katalytischen Reaktion bezüglich Sauerstoff untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur lässt sich die Reaktion durch einen Geschwindigkeitsansatz mit einer Reaktionsordnung von 0,5 bei geringen Temperaturen beschreiben, wie dies aus der Darstellung der Messwerte in Abb. 3.3-11 zu erkennen ist. Bei höheren Temperaturen geht die Reaktionsordnung aufgrund einer geringen Sauerstoffbedeckung bis nahe null zurück.

Tab. 3.3-9: Versuchsbedingungen zur Überprüfung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Stickstoff
Sauerstoffpartialdruck	20; 2; 1; 0,5; 0 in kPa
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9800h ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Die Messergebnisse in Tab. 3.3-10 zeigen bezüglich der zum Heizen notwendigen Mikrowellenleistung bei geringen Reaktionstemperaturen ähnliche Schwankungen, wie sie häufig gefunden wurden. Bei hohen Temperaturen (> 650 °C) ohne Sauerstoff zeigen sich recht hohe Abweichungen und eine Abhängigkeit der Mikrowelleneigenschaften vom Sauerstoffpartialdruck kann daher nicht vollkommen ausgeschlossen werden, was im Einklang mit theoretischen Überlegungen zur Leitfähigkeit der Perowskite und der sich dadurch ändernden dielektrischen Eigenschaften steht.

Tab. 3.3-10: Ergebnisse zur Versuchsreihe „Variation des Sauerstoffpartialdruckes“

Sauerstoff- verhältnis P _{O2} /P _{Propan} in kPa/kPa	Sauerstoff- Partialdruck in kPa	IR- Pyrometer in °C	Thermo- element in °C	Mikrowellen- Leistung in Watt	Propan- umsatz in %	R _{spez.} x 10 ⁻⁷ in mol/sm ²
50	20	400	440	(92)*	17	2,50
5	2	400	450	106	5	0,78
2,5	1	400	450	96	3	0,47
0	0	400	470	93	0	0
50	20	550	565	(223)*	65	9,36
5	2	550	580	249	43	6,26
2,5	1	550	580	232	36	5,17
1,25	0,5	550	585	225	30	4,34
0	0	550	595	199	5	0,78
50	20	650	650	(376)*	87	12,52
5	2	650	660	391	73	10,49
2,5	1	650	670	392	66	9,47
1,25	0,5	650	670	367	43	6,19
0	0	650	670	294	20	2,88

* Daten aus Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Propan

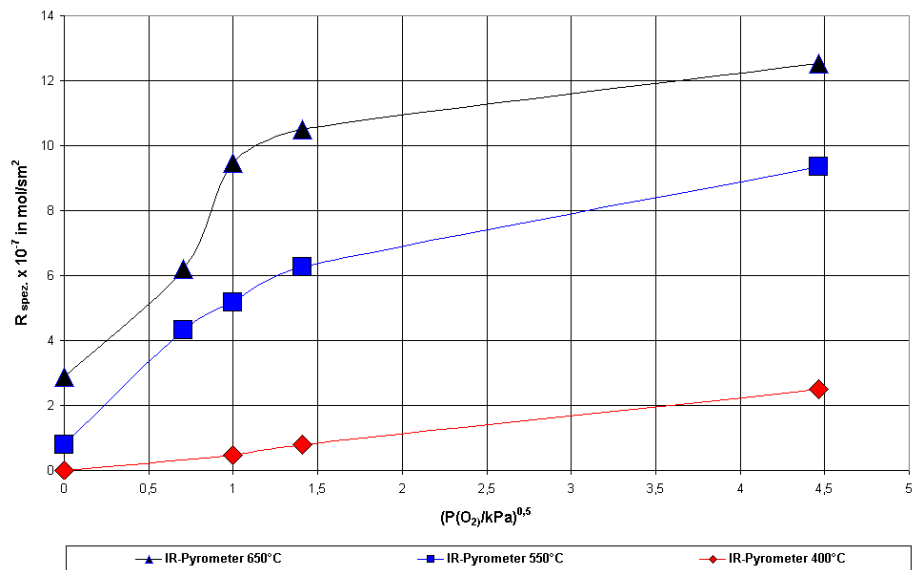


Abb. 3.3-11: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff am LaMnO₃-Katalysator

3.3.6.1 Perowskitkatalysatoren des Typs La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0 – 0,5)

Perowskitkatalysatoren der Versuchsreihe La_{1-x}Sr_xMnO₃ wurden unter den in Tab. 3.3-11 genannten Versuchsbedingungen bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften unter klassischen Bedingungen und im Mikrowellenfeld untersucht.

Tab. 3.3-11: Versuchsbedingungen zur Propanoxidation in Luft an La_{1-x}Sr_xMnO₃

Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor), Rohrofen (HORST)
Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	fest stehend, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	mikrowellentransparent Ø 9 cm, Teflonbecher
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9500, 9000, 8200, 7600, 7500, 7500 h ⁻¹ (x = 0 - 0,5)
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Die gemessenen Temperatur-Umsatzkurven der La_{1-x}Sr_xMnO₃-Katalysatoren sind in Abb. 3.3-12 vergleichend dargestellt. Zwischen mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse ist jeweils eine geringe Temperaturverschiebung zu niedrigeren Katalysatortemperaturen im Mikrowellenfeld zu beobachten. Bei hohen und geringen Propanumsätzen spielt die Anregungsform keine Rolle. Beim LaMnO₃-Katalysator zeigt sich ein, von den anderen Katalysatoren dieser Versuchsreihe abweichendes Verhalten. Bei einem

Propanumsatz von ca. 85 % kreuzen sich die Temperatur-Umsatzkurven, was sich in mehreren Wiederholungsversuchen immer wieder bestätigte. Ein annähernd vollständiger Propanumsatz im Mikrowellenfeld wird erst bei Temperaturen erreicht, wie sie in einem Blindversuch mit katalytisch inaktivem Quarzsand gemessen wurden. Ab ca. 600 °C ist unter den gegebenen Bedingungen neben der katalytischen auch die autotherme Propanoxidation zu berücksichtigen. Eine Erklärung für den geringeren Propanumsatz im Mikrowellenfeld könnte demnach in der geringeren Gasphasentemperatur, der größeren radialen Temperaturgradienten oder einer geringeren Reaktorwandtemperatur im Vergleich zur klassisch thermisch geheizten Katalyse, begründet liegen.

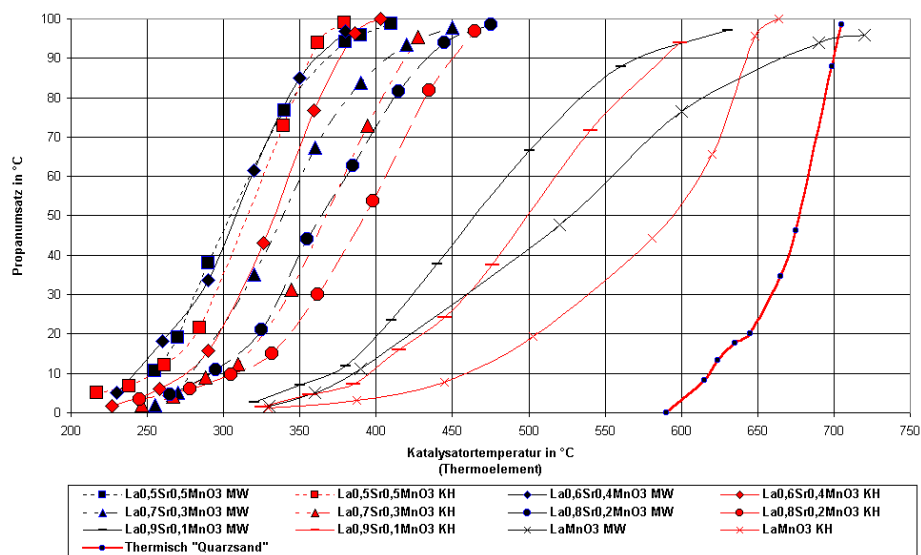


Abb. 3.3-12: Vergleichende Darstellung mikrowellenassistierter und klassisch geheizter Temperatur-Umsatzkurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren

Um die untersuchten Katalysatoren der Versuchsreihe besser miteinander vergleichen zu können, wurde in Abb. 3.3-13 die flächenspezifische Umsatzrate gegen die Katalysatorbetttemperatur aufgetragen. Dieses ist notwendig, da die spezifischen BET-Oberflächen der Katalysatoren zum Teil sehr weit voneinander abweichen (siehe Tab. 3.3-1). In dieser Darstellung ist am deutlichsten zu erkennen, dass Temperaturdifferenzen zwischen mikrowellenassistierter und klassisch geheizter Katalyse für den LaMnO_3 -Katalysator am größten sind. In der Ausschnittsvergrößerung sind die Kurven der weniger aktiven Katalysatoren besonders hervorgehoben. Unter klassischen Bedingungen ist bis zu einer Temperatur von 470 °C der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Katalysator durchaus der aktivste Vertreter, wie es oft in der Literatur beschrieben ist.

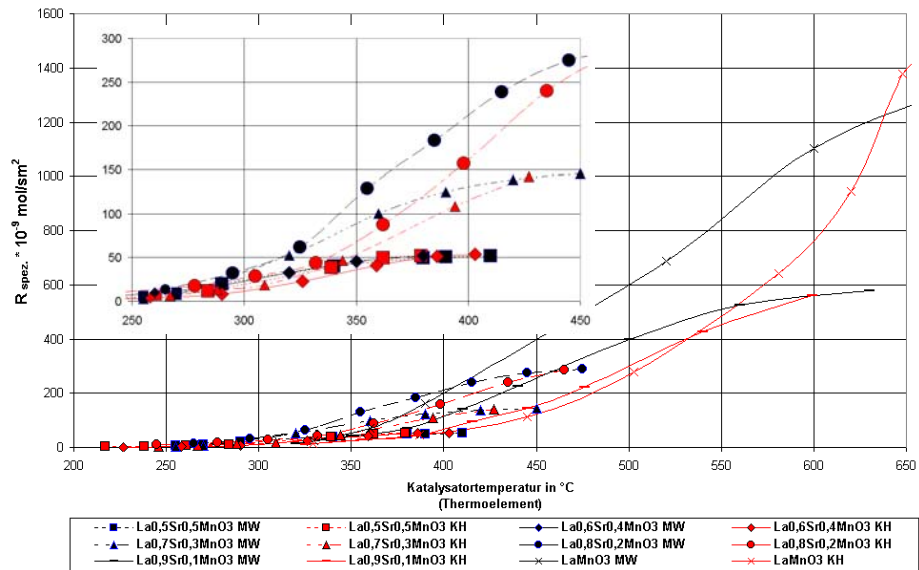


Abb. 3.3-13: Vergleichende Darstellung spezifischer Umsatzraten mikrowellenassistierter und klassisch geheizter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Totaloxidation von Propan an den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren wurde $\ln(r_{eff})$ gegen $1/T$ aufgetragen (Arrhenius-Plot) und die Aktivierungsenergie aus der Steigung des reaktionskontrollierten Abschnittes bestimmt (siehe Abb. 3.3-14). In dieser Auftragung ist sehr gut zu erkennen, dass die Geradensteigungen in erster Näherung sehr gut für alle Katalysatoren und Heizungsmodi übereinstimmen. Die Temperaturverschiebung zu geringeren Temperaturen im Mikrowellenfeld ist auch hier gut zu erkennen. Die bestimmten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 60 – 80 kJ/mol und zeigen keine Unterschiede bezüglich der Heizmodi.

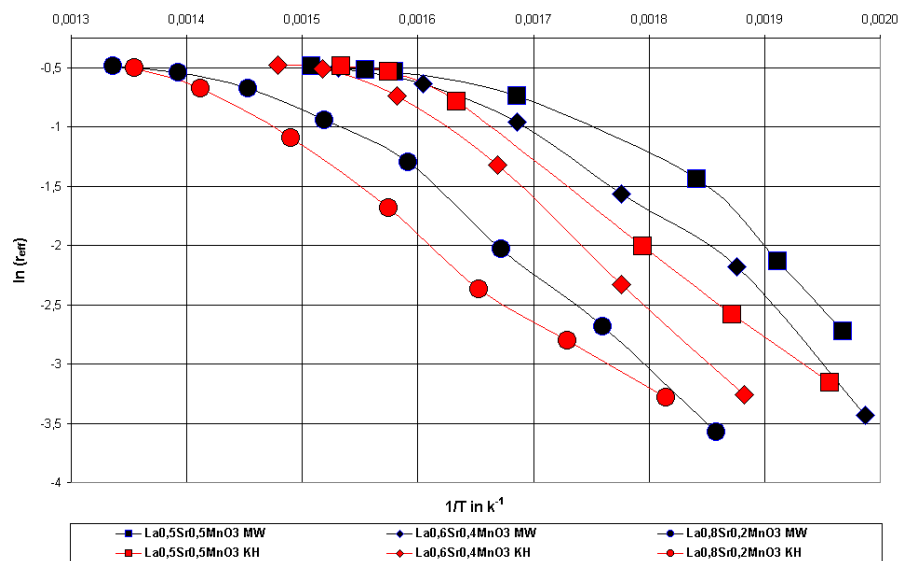


Abb. 3.3-14: Arrhenius-Plot ausgewählter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren unter mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse

Abb. 3.3-15 zeigt die aus den Messdaten durch Mittelwertbildung gewonnene Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der Katalysatorbetttemperatur. Die gemessenen Kurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren liegen im Gegensatz zu den Katalysatoren der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Versuchsreihe dicht aufeinander. Die hier dargestellten Messpunkte decken dabei jeweils einen Propanumsatz von 0 – 100 % ab. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ und LaMnO_3 benötigen aufgrund ihrer wesentlich geringeren Oberfläche höhere Reaktionstemperaturen, liegen aber bei geringeren Propanumsätzen deckungsgleich mit den Kurven der restlichen Katalysatoren bei nahezu vollständigem Umsatz und ergänzen so den Kurvenverlauf (siehe Trendlinie) sinnvoll. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt deutlich, wie gering die gemessenen Unterschiede für die Katalysatoren mit höheren Strontiumgehalten sind, so dass die Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der Katalysatorbetttemperatur unabhängig vom Strontiumgehalt ist.

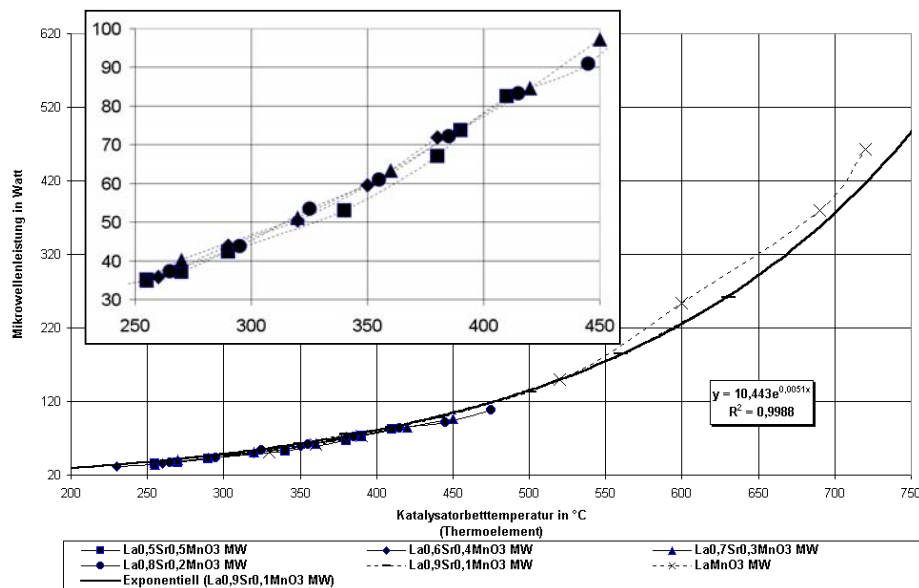


Abb. 3.3-15: Temperatur-Leistungskurven der untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren

3.3.6.2 Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0 - 0,5$)

Perowskitkatalysatoren der Versuchsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurden unter den in Tab. 3.3-12 genannten Versuchsbedingungen bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften unter klassischen Bedingungen und im Mikrowellenfeld untersucht.

Tab. 3.3-12: Versuchsbedingungen zur Propanoxidation in Luft an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor), Rohrofen (HORST)
Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd/einkoppelnd bei Bedarf
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 600 °C)
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
Raumgeschwindigkeit RG	9800, 9700, 9800, 9900, 9000h ⁻¹ (x 0 0,1 0,3 0,4 0,5)
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Die gemessenen Temperatur-Umsatzkurven sind in Abb. 3.3-16 für die mikrowellenassistierten Versuche und in Abb. 3.3-17 unter klassischen Bedingungen aus Gründen der Übersichtlichkeit aufgetragen. Die Unterschiede zwischen mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse sind bei Katalysatoren dieses Typs wesentlich geringer als bei den Katalysatoren der Manganreihe. Im Rahmen der in Kapitel 3.3.4 untersuchten Reproduzierbarkeit katalytischer Untersuchungen im Mikrowellenfeld und unter klassischen Bedingungen können die Kurven als nahezu identisch betrachtet werden. Die Abweichungen im Mikrowellenfeld sind etwas größer als im KH-Reaktor.

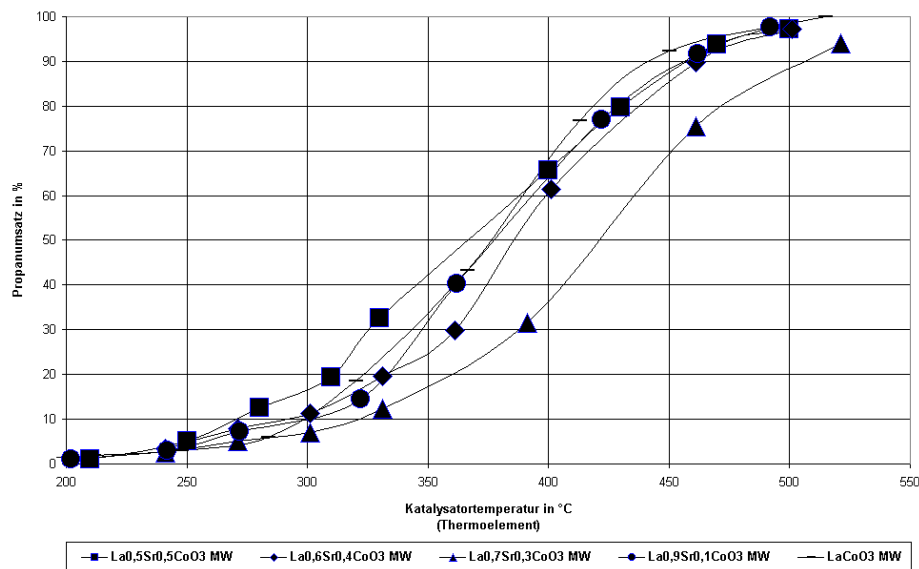


Abb. 3.3-16: Temperatur-Umsatzkurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren im Mikrowellenfeld

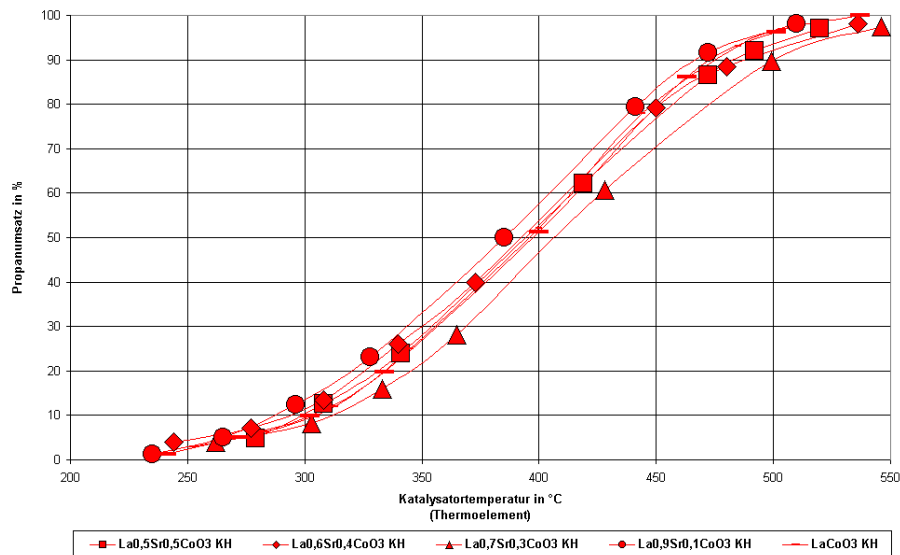


Abb. 3.3-17: Temperatur-Umsatzkurven der klassisch geheizten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren

Um die untersuchten Katalysatoren der Versuchsreihe besser miteinander vergleichen zu können, wurde in Abb. 3.3-18 die flächenspezifische Umsatzrate gegen die Katalysatorbettemperatur aufgetragen. Vergleicht man die hier dargestellten Werte mit den spezifischen Umsatzraten der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ –Katalysatoren (Abb. 3.3-13), so sieht man deutlich die höhere Reaktivität der Co-Katalysatoren. Diese ist etwa um den Faktor 5 größer.

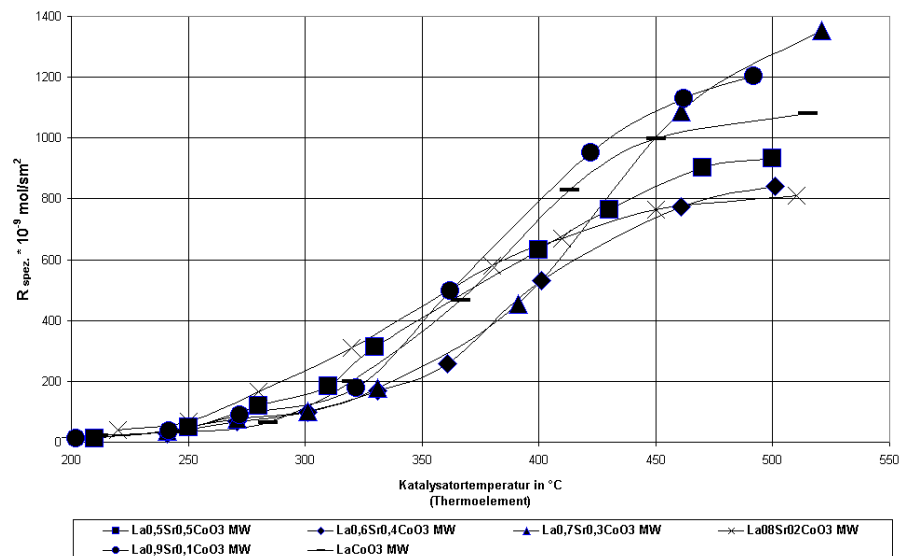


Abb. 3.3-18: Spezifische Umsatzraten der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren im Mikrowellenfeld

Die aus den Geradensteigungen des reaktionskontrollierten Bereiches im Arrhenius-Plot (Abb. 3.3-19) berechneten Aktivierungsenergien liegen mit 50 bis 73 kJ/mol etwas niedriger als bei den Mn-Katalysatoren. Zwischen mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse ist kein gravierender Unterschied zu erkennen.

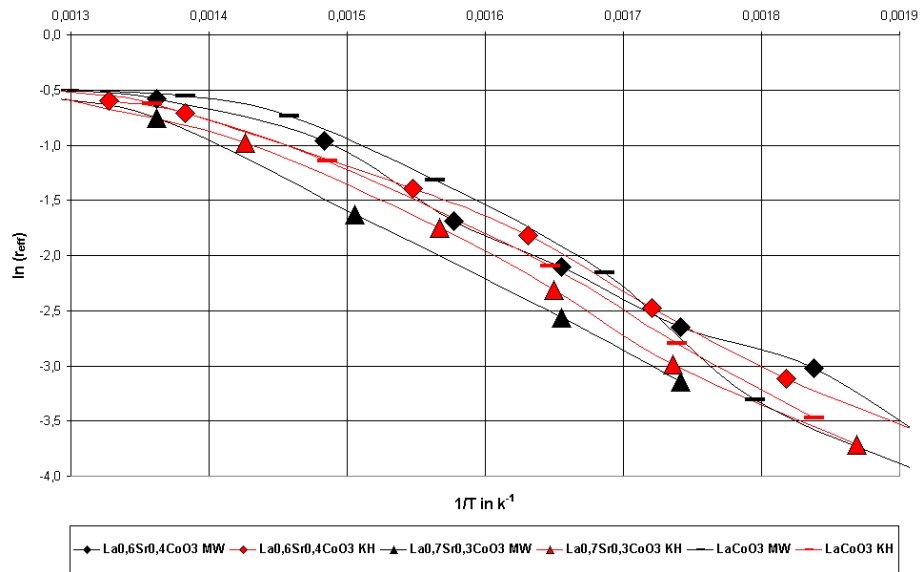


Abb. 3.3-19: Arrhenius-Plot ausgewählter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse

Abb. 3.3-20 zeigt die aus den Messdaten durch Mittelwertbildung gewonnene Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der Katalysatorbetttemperatur. Im Gegensatz zu den Katalysatoren der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Versuchsreihe liegen die gemessenen Kurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ sehr weit auseinander. Die hier dargestellten Messpunkte decken dabei jeweils einen Propanumsatz von 0 – 100 % ab.

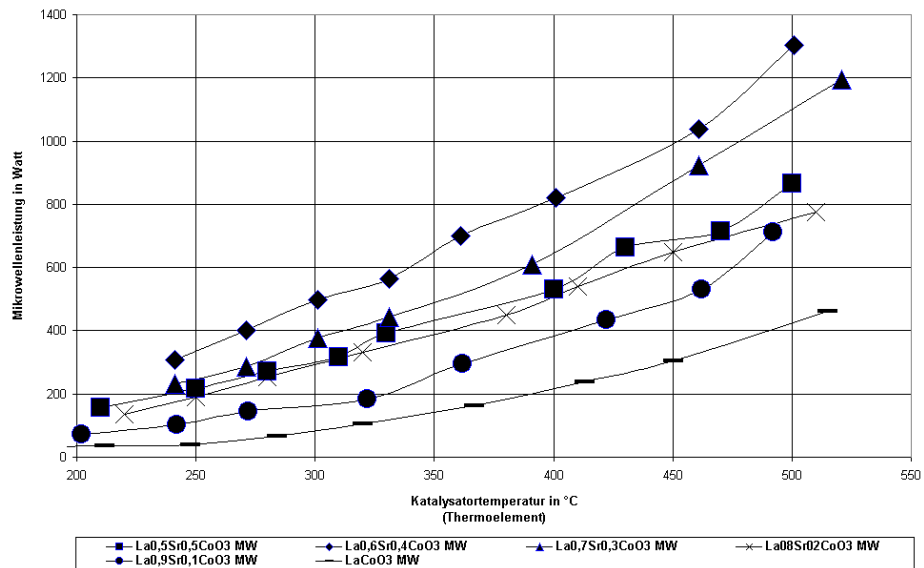


Abb. 3.3-20: Temperatur-Leistungskurven der untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren

Eine Abhängigkeit der Temperatur-Leistungskurven vom Strontiumgehalt ist in (Abb. 3.3-20) gut zu erkennen. Lediglich der $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -Katalysator weicht vom allgemeinen Trend, einer Zunahme der Mikrowellenleistung mit steigendem Strontiumgehalt, ab. Ein direkter Vergleich der zum Heizen der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Katalysatoren notwendiger Mikrowellenleistung mit denen der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Versuchsreihe (Abb. 3.3-12) ist so nur qualitativ möglich, da in diesen beiden Messserien unterschiedliche Isolierungen verwendet wurden. Jedoch ist unschwer zu erkennen, dass das Verhalten dieser beiden untersuchten Katalysatorserien vollkommen verschieden ist. Ein quantitativer Vergleich ist in Kapitel 3.2.1.1 „Einsatz unterschiedlicher Isoliermaterialien“ schon durchgeführt worden.

3.3.6.3 Mischungen von Perowskitkatalysatoren

Neben den phasenreinen Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurden auch Mischungen ausgewählter Vertreter beider Reihen als physikalische 1:1-Mischung im Mikrowellenfeld unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (siehe Tab. 3.3-13) untersucht, mit dem Ziel, die besonderen Mikrowelleneigenschaften der Katalysatoren der Manganreihe mit den hervorragenden katalytischen Eigenschaften der Kobaltreihe durch einfaches Vermischen zu vereinen und somit einen, für den Einsatz im Mikrowellenfeld, besser geeigneten Katalysator herzustellen.

Tab. 3.3-13: Versuchsbedingungen zur Propanoxidation an Mischungen verschiedener Perowskitkatalysatoren

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Heizung „klassisch“	Heizdrahtreaktor (KH-Reaktor)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 1100 °C)
Katalysatoren	Mischung 1 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3 / \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Mischung 2 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3 / \text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ Mischung 3 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3 / \text{LaMnO}_3$
Katalysatoreinwaage	3 g, jeweils 2 x 1,5 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh^{-1}
Raumgeschwindigkeit RG	9000, 9400, 9700 h^{-1} (Mischung 1, 2, 3)
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 $\text{Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$

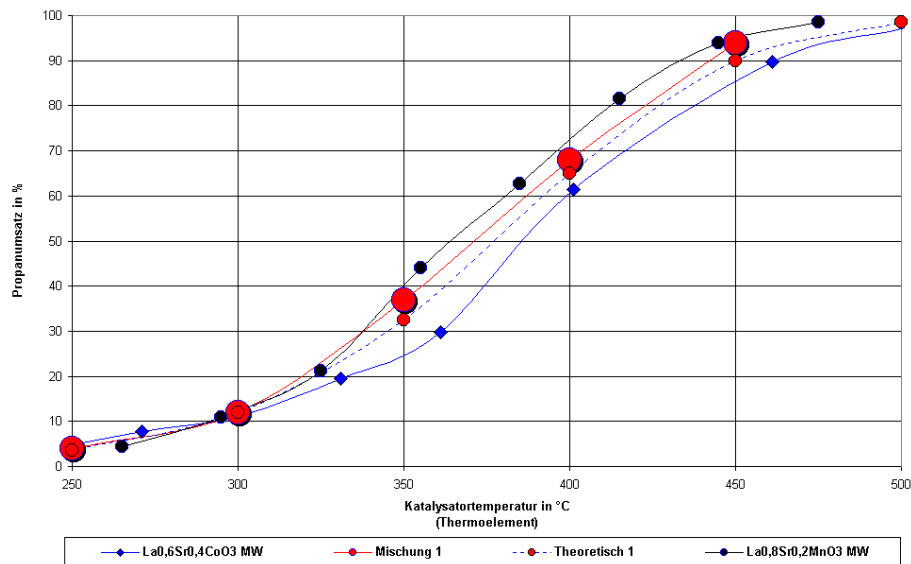


Abb. 3.3-21: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 1) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld

Die zuerst untersuchte Mischung 1 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3 / \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) wurde unter den Gesichtspunkten zusammengestellt, dass sich die beiden Einzelkomponenten in ihrem auf die Katalysatormasse bezogenen katalytischen Verhalten relativ ähnlich sind, sich aber in ihren Mikrowelleneigenschaften deutlich unterscheiden. In Abb. 3.3-22 ist die gemessene Temperatur-Umsatzkurve der Mischung 1 vergleichend zu den Kurven der Einzelkomponenten gegenübergestellt. Den als „Theoretisch 1“ bezeichnete Kurvenzug erhält man durch Kombination der Temperatur-Umsatzkurven der Einzelkomponenten.

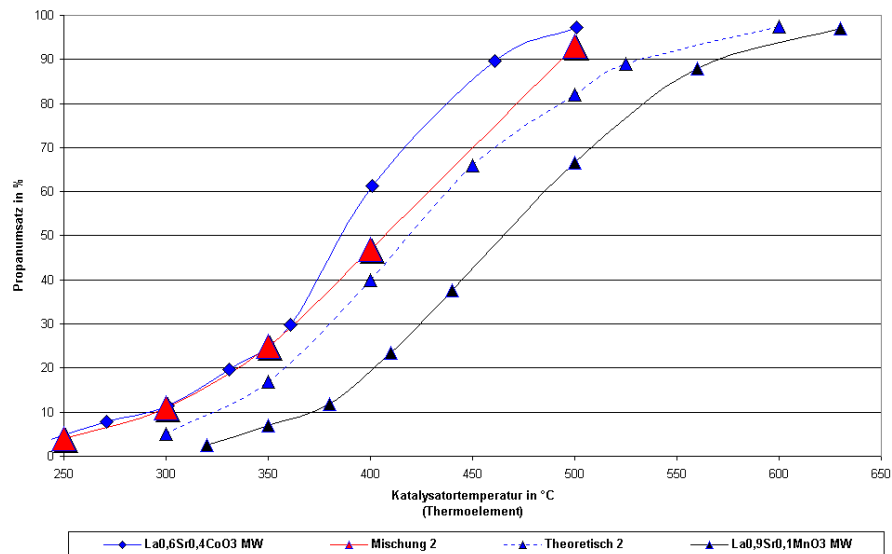


Abb. 3.3-22: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 2) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld

In der Mischung 2 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ / $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$) wurde die Kobaltkomponente mit ihren guten katalytischen Eigenschaften beibehalten und ein Katalysator der Manganserie mit einer geringeren massebezogenen katalytischen Aktivität verwendet. Die vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve der Mischung 2 mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld ist in Abb. 3.3-22 dargestellt. Zum theoretischen Kurvenzug „Theoretisch 2“ ist eine kleine Abweichung zu geringeren Temperaturen zu erkennen, jedoch noch nicht deutlich genug, um hier von einem unerwarteten Verlauf zu sprechen.

In der Mischung 3 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ / LaMnO_3) wurde ebenfalls die Kobaltkomponente beibehalten und LaMnO_3 hinzugemischt, dessen auf die Katalysatormasse bezogene katalytische Aktivität deutlich geringer ist, so dass sich die Temperatur-Umsatzkurven der Einzelkomponenten in Abb. 3.3-23 deutlich unterscheiden. Im Unterschied zu den Mischungen 1 und 2 treten hier zum theoretisch zu erwartenden Kurvenzug (aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht mit eingezeichnet!) größere Abweichungen zu höheren Temperaturen auf. In dieser Darstellung wurde stattdessen die Temperatur-Umsatzkurve unter klassischen Bedingungen aufgetragen. Der Kurvenverlauf der Mischung 3 unter mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse ähnelt mehr dem katalytischen Verhalten des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ als dem des LaMnO_3 , während die Temperaturverschiebung zu geringeren Katalysatortemperaturen im Mikrowellenfeld mehr dem Verhalten des LaMnO_3 -Katalysators ähnelt als dem des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$.

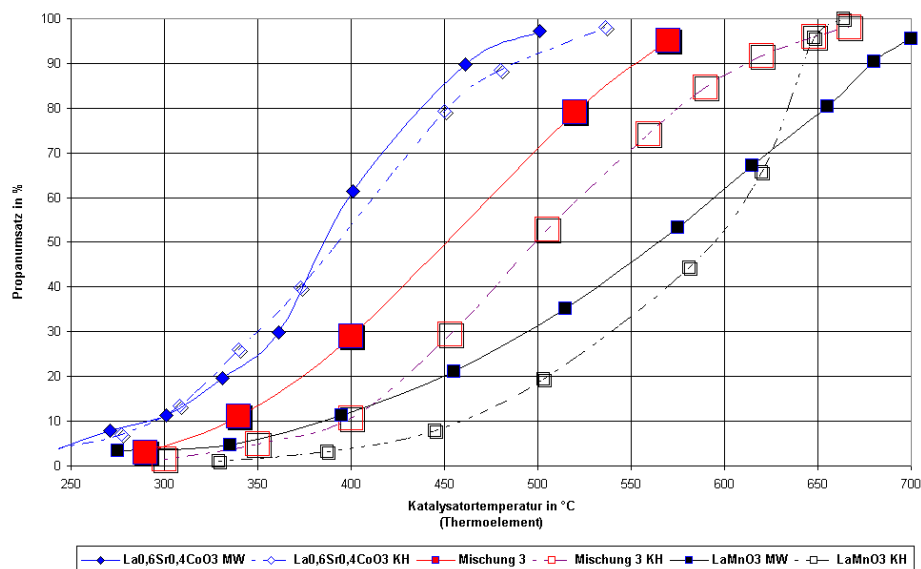


Abb. 3.3-23: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 3) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld und klassisch geheizt

In Abb. 3.3-24 sind die Temperatur-Leistungskurven der Mischungen 1- 3 und der

3.3 Katalytische Oxidation von Propan im Mikrowellenfeld

verwendeten Einzelkomponenten ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ und LaMnO_3) dargestellt. Der als „Theoretisch“ bezeichnete Kurvenzug wurde aus den Einzelkomponenten durch Mittelwertbildung bestimmt. Betrachtet man die Temperatur-Leistungskurven, so sieht man sehr deutlich, dass die Kurven der Mischungen 1-3 sehr gut übereinstimmen. Da in dieser Versuchsserie der am schlechtesten einkoppelnde Katalysator des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ verwendet wurde, sollte sich mit dem am besten einkoppelnden LaCoO_3 -Katalysator die zum Heizen notwendige Mikrowellenleistung bei gleichzeitig hohen katalytischen Aktivitäten noch weiter verringern lassen.

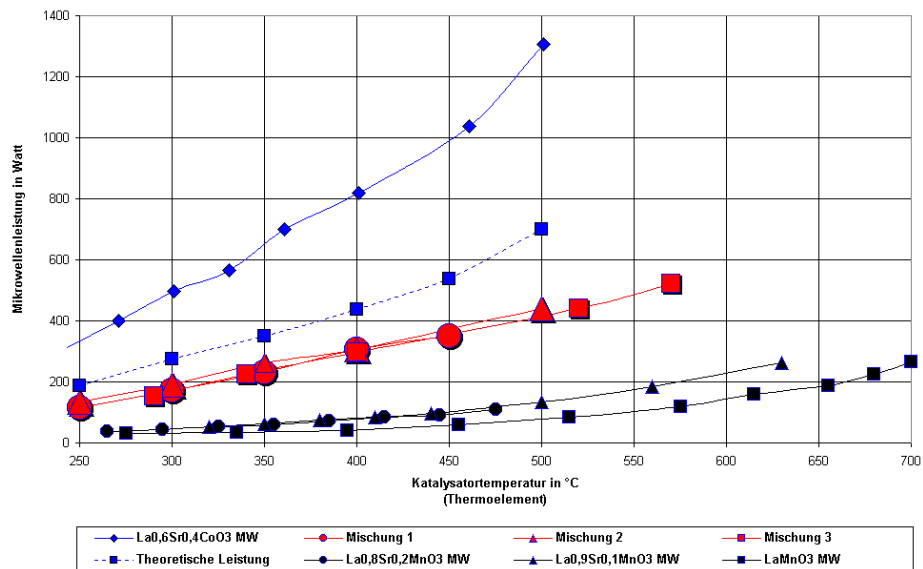


Abb. 3.3-24: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Leistungskurven der Mischungen 1 – 3 und der jeweils verwendeten Einzelkomponenten

Das Ziel, einen schlecht Mikrowellenstrahlung einkoppelnden Katalysator (in diesem Falle $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) mit guten katalytischen Eigenschaften durch das Zumischen einer gut einkoppelnden Komponente (hier ein Katalysator des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) mit deutlich schlechteren katalytischen Eigenschaften, unter Erhalt der guten katalytischen Eigenschaften ist somit erreicht worden.

3.3.6.4 Gemischt zusammengesetzte einphasige Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

Zum Abschluss dieser Arbeit zur Propanoxidation im Mikrowellenfeld wurden Versuche mit zwei gemischt zusammengesetzten Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ unter den in Tab. 3.3-14 beschriebenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, herauszufinden, ob sich die Mikrowelleneigenschaften der Katalysatoren des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Typs auch durch Substitution von Kobalt gegen Mangan positiv beeinflussen lassen und die katalytischen Eigenschaften des verbliebenen Kobalts erhalten bleiben, wie sich dies im (letzten) Kapitel 3.3.6.3 bei den physikalisch gemischten Perowskitkatalysatoren gezeigt hat.

Tab. 3.3-14: Versuchsbedingungen zur Propanoxidation an gemischt zusammengesetzten Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

Heizung „Mikrowelle“	Mikrowellenreaktor (Panasonic® NE-1846)
Drehantenne (links)	34,9 rpm, einkoppelnd
Modenrührer (rechts)	100 rpm, nicht einkoppelnd
Reaktorisolierung	Zetex®-Isolierung (bis 1100 °C)
Substitutionsgrad x / y	0 / 0,25 bzw. 0,2 / 0,5
BET-Oberfläche	0,24; 0,79 g/m ²
Katalysatoreinwaage	3 g
Propankonzentration	0,4 Vol. %
Trägergas	Luft
Katalysatorbelastung	10,5 Lh ⁻¹
modifizierte Raumgeschwindigkeit RG*	3,5 Lh ⁻¹ g ⁻¹

Die gemessenen Temperatur-Umsatzkurven sind in Abb. 3.3-25 für die gemischt zusammengesetzten Perowskitkatalysatoren und die entsprechenden Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ vergleichend gegenüber gestellt. Ein Vergleich anhand der spezifischen Umsatzraten ist in Abb. 3.3-26 gezeigt. Zum Verständnis sei mitgeteilt, dass sich die BET-Oberflächen der untersuchten Katalysatoren deutlich voneinander unterscheiden. Der $\text{LaCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_3$ Katalysator zeigt bei höheren Temperaturen ein moderates katalytisches Verhalten der Katalysatoren des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Typs, während er bei geringeren Temperaturen mehr die Reaktivität der Katalysatoren des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Typs zeigt. Analoges Verhalten wurde auch beim $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ -Katalysator beobachtet.

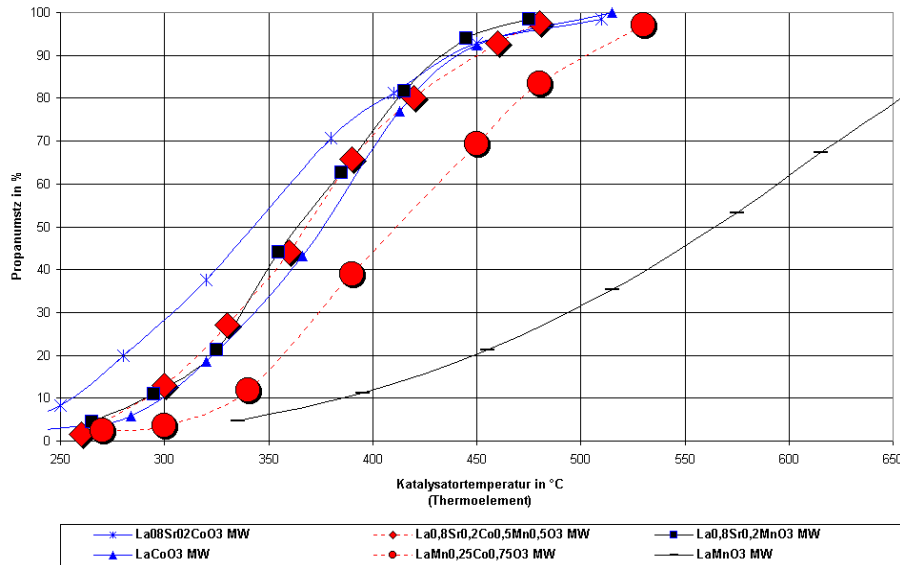


Abb. 3.3-25: Vergleichende Darstellung mikrowellenassistierter Temperatur-Umsatzkurven gemischt zusammengesetzter Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

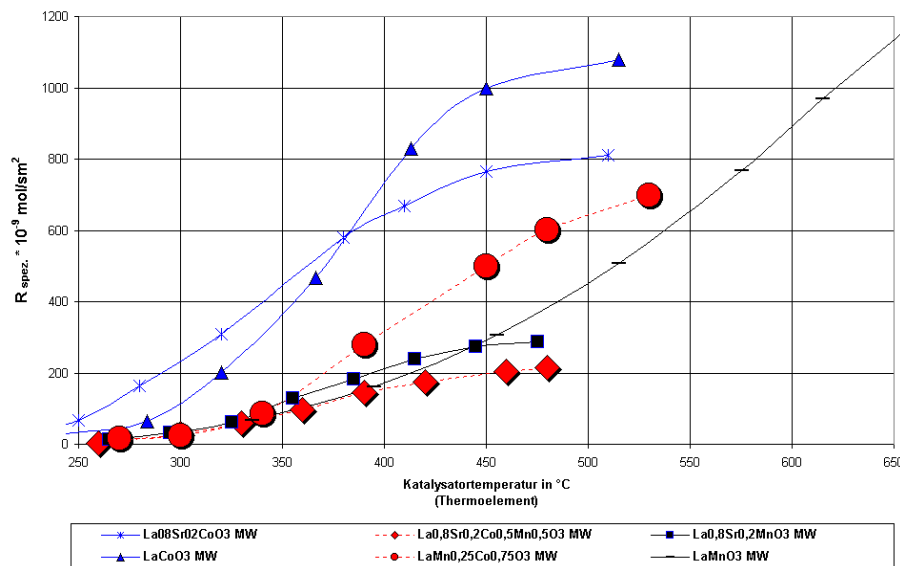


Abb. 3.3-26: Vergleichende Darstellung spezifischer Umsatzraten mikrowellenassistierter Katalyse an gemischt zusammengesetzten Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

In Abb. 3.3-27 sind die Temperatur-Leistungskurven der untersuchten Katalysatoren vergleichend dargestellt. Besonders gut ist der gewünschte Effekt, die zum Heizen notwendige Mikrowellenleistung durch Substitution von Kobalt gegen Mangan im Perowskitgitter zu senken, am $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ -Katalysator zu beobachten. Nach einem Austausch der Hälfte des enthaltenen Kobalts konnte die eingestrahlte Mikrowellenleistung auf $\frac{1}{4}$ gesenkt werden. Substituiert man $\frac{1}{4}$ des im LaCoO_3 enthaltenen Kobalts durch Mangan, so lässt sich die notwendige Leistung immerhin noch auf die Hälfte senken.

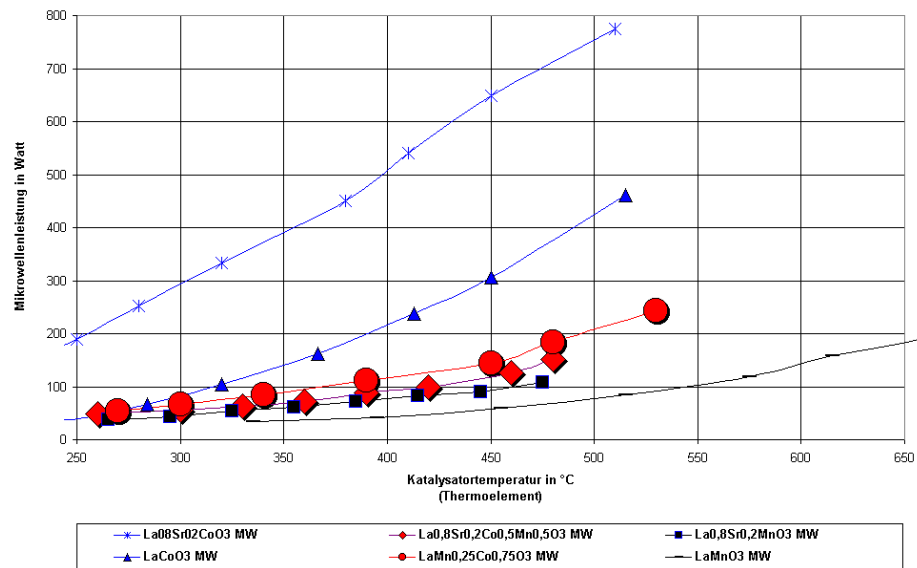


Abb. 3.3-27: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Leistungskurven gemischt zusammengesetzter Perowskite des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, einen multimode Mikrowellenreaktor für die heterogene Gasphasenkatalyse aufzubauen, mit dem es möglich ist, katalytische Reaktionen an festen Katalysatoren in der Gasphase reproduzierbar untersuchen zu können, auch mit größeren Katalysatormengen als dies bisher in monomode Mikrowellenapplikatoren möglich war. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die katalytische Totaloxidation von Propan an Perowskitkatalysatoren als erstes Reaktionsbeispiel dazu genutzt werden, den konzipierten und aufgebauten multimode Mikrowellenreaktor bezüglich seiner Verwendbarkeit auszutesten und soweit zu optimieren, um damit in Zukunft andere Edukte und Katalysatoren unter reproduzierbaren Bedingungen einsetzen zu können.

Die orientierenden Vorversuche im modifizierten Mikrowellenreaktor (Sharp[®] RS-233) haben gezeigt, dass Katalysatoren mit Perowskitstruktur ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ mit B: Co, Mn, Fe) für den Einsatz im multimode Mikrowellenfeld geeignet sind. Katalysatoren zu finden und herzustellen, die sich unter moderaten Feldstärken im Mikrowellenfeld in vertretbarer Zeit auf Reaktionstemperatur erwärmen lassen, ist schwierig und bereitete zu Beginn der Arbeit einige Probleme. Selbst gut einkoppelnde katalytisch aktive Katalysatoren wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ können nicht beliebig mit mikrowellentransparenten Katalysatorträgern (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) verdünnt werden, um die katalytischen Eigenschaften zu variieren, da die so hergestellten Katalysatoren dann keine ausreichenden dielektrischen Eigenschaften für das schnelle Erwärmen im Mikrowellenfeld besitzen. Dennoch waren die ersten Versuche im einfachen und kostengünstigen Mikrowellenreaktor (Sharp[®] RS-233) lehrreich und haben gezeigt, worauf beim nächsten Reaktorkonzept besonders zu achten war.

Eine homogene Erwärmung der Katalysatoren war zunächst recht schwierig, wie in Abb. 3.1-2 anhand des deutlich inhomogenen Glühens eines pelletierten Katalysators zu erkennen ist. Um dieses weitestgehend zu vermeiden, war es notwendig, beim Einfüllen des Katalysators auf einen reproduzierbaren Anpressdruck der Katalysatorschicht zu achten und dem Wärmeverlust über die Katalysatoroberfläche durch eine geeignete Isolierung entgegenzuwirken. Hauptursache für diese Inhomogenitäten sind mit Sicherheit auf die Puls-Pause-Leistungsregelung (Abb. 3.1-3) einer einfachen Haushaltsmikrowelle zurückzuführen. Durch das schnelle (unkontrollierte) Aufheizen und langsamere Abkühlen, wie es anhand einer Oberflächentemperaturmessung mit einem IR-Pyrometer in Abb. 3.1-4 dargestellt ist, sind Inhomogenitäten im Katalysatorbett aufgrund der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften unvermeidbar.

Der multimode Mikrowellenreaktor auf Basis eines kommerziell erhältlichen

Mikrowellenofens (Panasonic[®] NE-1846) wurde von Fricke & Mallah (Microwave Technologie GmbH, Hannover) nach unseren Vorgaben für den Betrieb mit zwei unabhängig voneinander arbeitenden Schaltnetzteilen (Fricke & Mallah) umgerüstet. Zur Temperaturmessung und Temperaturregelung wurde ein IR-Pyrometer verwendet, um die kontinuierliche Leistungsabgabe der beiden Magnetronen (je 900 Watt) über einen Bereich von ca. 5 – 100 % ihres Nominalwertes stabil regeln zu können. Um neben der Katalysatoroberflächentemperatur auch die Katalysatorbetttemperatur messen zu können, musste ein Thermoelement über eine Quarzrohrkapillare nach Abschalten der Mikrowellenstrahlung eingeführt und die Abkühlkurve aufgezeichnet werden. Aus diesen Daten konnte die Temperatur auf den Ausschaltzeitpunkt durch Extrapolieren zurückgerechnet werden. Wie schon von Zhang [91] in seiner Dissertation beschrieben, lassen sich die Abkühlkurven durch $T(t) = T_{\max} e^{(-ct)}$ beschreiben und in zwei Abschnitte mit unterschiedlichen Abkühlungskoeffizienten c einteilen. Zunächst zeigte sich dieses Verhalten nur bei den Abkühlkurven des IR-Pyrometers. Es konnte letztendlich dann aber auch bei Verwendung eines dünneren Thermoelementes (0,5 mm) bei diesen Abkühlkurven nachgewiesen werden. Die Bestimmung der wesentlich aussagekräftigeren Katalysatorbetttemperatur ist zwar etwas aufwendig und fehlerbehaftet, aber unumgänglich. Das IR-Pyrometer ist ebenso notwendig, um eine präzise Temperatur-Mikrowellenleistungsregelung bei eingeschaltetem Mikrowellenfeld zu gewährleisten. Auf die Möglichkeit, eine faseroptische Temperaturmessmethode (Luxtron Accufibre Model 10/100) zu verwenden, um die Katalysatorbetttemperatur auch bei eingeschaltetem Feld messen zu können, wurde aus Kostengründen verzichtet, genauso wie auf die Verwendung von abgeschirmten und geerdeten Thermoelementen, deren Fehlerfreiheit umstritten ist.

Die in Abb. 3.2-13 und Abb. 3.2-14 dargestellten Abkühlkurven zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Versuche im multimode Mikrowellenreaktor (Panasonic[®] NE-1846), die wesentlich besser ist, als man nach den ersten Versuchen im Haushaltsmikrowellenreaktor (Sharp[®] RS-233) erwarten konnte. Auch die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der gemessenen Temperatur-Umsatz und Temperatur-Leistungskurven im Mikrowellenfeld zeigen dies. Trotz Isolierung und optimierter Regelung können jedoch in Abhängigkeit des untersuchten Katalysators und dessen Bauform (Pulver, Granulat, Wabenkörper) radiale Temperaturprofile über einen Reaktorquerschnitt von 20 mm von wenigen Kelvin bis zu über 100 Kelvin auftreten, je nach Katalysatorzusammensetzung und Art des Isoliermaterials.

Das zunächst verwendete spezielle mikrowellentransparente Isoliermaterial auf

Alumosilikatbasis (Abb. 3.2-5) zeigte eine deutliche Abhängigkeit zwischen der messbaren Temperaturdifferenz (IR-Pyrometer / Thermoelement) sowie der zum Heizen des Katalysators notwendigen Mikrowellenleistung von der verwendeten Schichtdicke der Isolierung. Dennoch konnten radiale Temperaturprofile unter optimierten Bedingungen (Isolierung im Teflonbecher, Abb. 3.2-7) nicht vollständig unterdrückt werden. Die bisher besten Ergebnisse wurden mit einer Isolierung aus einem temperaturbeständigen Zetex[®] Textilgewebeband auf SiO₂-Basis, welches in mehreren Lagen direkt auf den Quarzrohrreaktor gewickelt wurde, erzielt.

Die in Kapitel 3.2.1.1 unter vergleichbaren Bedingungen mit den beiden unterschiedlichen Isoliermaterialien durchgeführten Untersuchungen zeigen das Auftreten ausgeprägter radialer Temperaturprofile, die bei Katalysatoren des Typs La_{1-x}Sr_xMnO₃ ca. 60 – 70 °C (Zetex[®]) bzw. 90 °C (Isolierung im Teflonbecher) betragen können und für Katalysatoren des Typs La_{1-x}Sr_xCoO₃ prinzipiell geringer sind.

Der zu diesem Zeitpunkt erstmals verwendete KH-Reaktor (Abb. 3.2-11) mit Heizdrahtwicklung und Zetex[®]-Isolierung ermöglichte, neben der gemessenen Katalysatorbetttemperatur (Thermoelement) auch die Katalysatoroberflächentemperatur (IR-Pyrometer) zum Vergleich der Temperatur-Umsatzkurven für beide Heizmodi heranzuziehen. Damit wurde es möglich, neben der korrekten Kalibrierung des IR-Pyrometers unter Reaktionsbedingungen, die unterschiedlich ausgeprägten radialen Temperaturprofile mikrowellenassistierter und klassisch geheizter Katalyse nachzuweisen

Neben radialen Temperaturprofilen konnten auch axiale Temperaturgradienten in Versuchen unter Variation der Katalysatormenge (Kapitel 3.2.1.3) durch Einfügen von Zwischenschichten aus Quarzwolle bestimmt werden, die für die zum Teil großen Unterschiede des gemessenen Temperatur-Umsatzverhaltens im Mikrowellenfeld im Gegensatz zu Versuchen unter klassischen Bedingungen verantwortlich sind. Verwendet man zum Vergleich der Temperatur-Umsatzkurven die mittlere Katalysatorbetttemperatur (Abb. 3.2-23), so verschwinden die Unterschiede zwischen mikrowellenassistierter und klassisch geheizter Katalyse fast vollständig. Die gemessenen axialen Temperaturprofile der beiden Heizmodi unterscheiden sich sehr deutlich voneinander. Während das Temperaturmaximum unter klassischen Bedingungen eher am Reaktoreingang liegt, so ist das Temperaturprofil im Mikrowellenfeld wesentlich ausgeprägter mit hohen Gradienten am Reaktoreingang und einem Maximum, welches zum Ende des Katalysatorbettes hin verschoben ist (Abb. 3.2-21).

Die Untersuchung der katalytischen Propanoxidation an Katalysatoren mit Perowskitstruktur liefert reproduzierbare Temperatur-Umsatzkurven und Temperatur-Mikrowellenleistungs-

kurven, wie dies in Kapitel 3.3.4 näher untersucht wurde, wenn beim Einfüllen des Katalysators auf reproduzierbare Anpressdrücke geachtet wird. Zum Darstellen der Ergebnisse sollte die extrapolierte Thermoelementtemperatur unbedingt verwendet werden, da die IR-Pyrometermessung störanfälliger ist und empfindlicher auf unterschiedliche äußere Bedingungen, wie den Anpressdruck, reagiert. Auch die Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatorkorngröße in Kapitel 3.3.5 zeigen dies. Liegt die verwendete Korngröße unter 0,25 mm (60 *mesh*), so nehmen die radialen Temperaturdifferenzen im Mikrowellenfeld deutlich zu und das Einkoppelverhalten unterscheidet sich deutlich von dem größerer Kornfraktionen (Abb. 3.3-9). Die gemessenen Temperatur-Umsatzkurven (Abb. 3.3-8) zeigen im Rahmen der Reproduzierbarkeit der katalytischen Untersuchungen kaum Unterschiede, so dass ein Porendiffusionseinfluss ausgeschlossen werden kann.

Die katalytische Oxidation von Propan wurde an Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit ($x = 0,1 - 0,5$), die am Hermsdorfer Institut für Technische Keramik (HITK e.V.) synthetisiert wurden, untersucht. Die spezifischen Umsatzraten der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren (Abb. 3.3-13) sind im Vergleich zu denen der entsprechenden Kobaltate (Abb. 3.3-18) geringer, wenn auch LaMnO_3 bei hohen Temperaturen ähnliche Umsatzraten erreicht. Die Mikrowelleneigenschaften der beiden Katalysatortypen unterscheiden sich ebenfalls voneinander. Während die gemessenen Temperatur-Leistungskurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren (Abb. 3.3-15) unabhängig vom Strontiumgehalt sind, sind die Kurven der Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Abb. 3.3-20) bei gleicher Temperatur in Abhängigkeit vom Strontiumgehalt zu höheren Mikrowellenleistungen verschoben. Die aus den Arrhenius-Plots bestimmten Aktivierungsenergien der Totaloxidation von Propan liegen im Bereich von 60 – 80 kJ/mol für die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren (Abb. 3.3-14) bzw. zwischen 50 – 73 kJ/mol im Falle der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Katalysatoren (Abb. 3.3-19). Ein Unterschied bezüglich mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse war nicht zu erkennen.

Geeignete Katalysatoren für den Einsatz im multimode Mikrowellenapplikator, wie er im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, sollten sich bereits mit geringen Feldstärken (geringen Mikrowellenleistungen) schnell auf Reaktionstemperatur bringen lassen, wie das mit den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren möglich war. Die magnetischen Eigenschaften spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle, weshalb die magnetischen Anteile in Gl. 2.2-13 und Gl. 2.2-10 bei der Berechnung der aufgenommenen Wirkleistung von Dielektrika in Mikrowellenfelder in der Literatur meist nicht berücksichtigt werden. Durch Herstellen einer physikalischen Mischung aus je einer Komponente der beiden unterschiedlichen Katalysatorserien war es möglich, die hervorragenden katalytischen Eigenschaften der

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Katalysatoren mit den günstigeren dielektrischen Eigenschaften der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren zu kombinieren (siehe Kapitel 3.3.6.3) und so einen für den Einsatz im Mikrowellenfeld besser geeigneten Katalysator herzustellen. Nachdem die physikalische Mischung gute Ergebnisse geliefert hatte, lag es nahe, auch gemischt zusammengesetzte phasenreine Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ bezüglich der Kombinationsfähigkeit der katalytischen und dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen. $\text{LaCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_3$ zeigte die bisher besten Eigenschaften. Während das Temperatur-Leistungsverhalten eher denen der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Katalysatoren nahe kommt, wurden bei höheren Temperaturen spezifische Umsatzraten (Abb. 3.3-26) wie bei den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Katalysatoren gefunden. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ zeigte zwar vergleichbare Temperatur-Leistungskurven (Abb. 2.1-1), jedoch eher ein katalytisches Verhalten wie die kobaltfreien Katalysatoren.

Ausblick

Der im Rahmen dieser Arbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie aufgebaute multimode Mikrowellenreaktor ist bezüglich seiner Verwendbarkeit zur Untersuchung heterogenkatalysierter Gasphasenreaktionen im Mikrowellenfeld anhand einer einfachen Testreaktion nun soweit optimiert, dass in Zukunft andere Katalysatoren getestet und Reaktionen darin durchgeführt werden können. Das Finden von weiteren geeigneten Katalysatoren, die niedrige Energieaufnahme mit gutem Oxidationsvermögen vereinen, stellt mit Sicherheit die anspruchsvollste und größte Herausforderung dar. Wichtig für weitere Untersuchungen ist die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Art und stöchiometrischem Verhältnis der Elemente A und B, dem Strukturtyp der Perowskite und dem Einkoppelverhalten.

Weitere Untersuchungen bezüglich der Homogenität des Mikrowellenfeldes sollten anhand von problemorientiert ausgewählten Versuchen unternommen werden. Hierzu könnte ein über die gesamte Reaktorhöhe verschiebbare Katalysatorschüttung verwendet werden, welche bei einer konstanten Mikrowellenleistung verschoben wird und so die höhenabhängige Katalysatorbetttemperatur bestimmt wird. Solche Untersuchungen sollten nach Möglichkeit bei Temperaturen $< 450\text{ °C}$ mit einem faseroptischen Thermoelement durchgeführt werden. Auch radiale und axiale Temperaturgradienten sollten in diesem Temperaturbereich mit der vorgenannten Faseroptik vermessen werden, um die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu validieren.

Ferner ist es sicher interessant, die technisch nutzbaren Grenzen der mikrowellenassistierten

Gasphasenkatalyse anhand von größeren Katalysatormengen und Durchsätzen besonders in Form von Granulaten > 1 mm und an Wabenkörpern zu untersuchen. Ebenfalls von Interesse könnte der Einsatz von, mit katalytisch und mikrowellenaktiven Perowskiten, beschichteten Keramikrohren oder sauerstoffdurchlässigen Membranen auf Perowskitbasis sein.

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit:

Poster:

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Katalytische Oxidation von Propan unter Mikrowelleneinfluss", *34. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, März (2001).

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Katalytische Oxidation von Propan unter Mikrowelleneinfluß (2)", *35. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, März (2002).

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "An Applicator for the Study of Heterogenous Gas Phase Catalysis in Multimode Mikrowave Field", *"8th International Conference on Microwave and High Frequency Heating"*, Bayreuth, September (2001).

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Mikrowellen in der Heterogenen Gasphasenchemie", *3. Tagung "Innovative Energieträger in der Verfahrenstechnik"*, Leipzig, Januar (2002)

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Katalytische Oxidation von Propan im Multimode-Mikrowellenfeld (3)", *36. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, März (2002).

Veröffentlichungen:

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Heterogene Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld", *Chem.-Ing.-Tech.* 74 (2002) 8,1057-1067.

Will, H., Scholz P., Ondruschka B. "Ein Multimode-Mikrowellenreaktor für die heterogene Gasphasenkatalyse", *Chem.-Ing.-Tech.* 74 (2002) 9, 1258-1262.

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., "Heterogeneous gas-phase catalysis under microwave radiation - A new multi-mode microwave applicator", *Topics Catal.*, (2003). –Manuskript eingereicht zur Publikation-

Will, H., Scholz P., Ondruschka B., „Microwave-assisted heterogeneous gas-phase catalysis“, *Chem. Eng. Technol.*, (2003). –Manuskript eingereicht zur Publikation-

Literaturverzeichnis

- 1 P. L. Spencer, *US Patent* (1950) 2.495.429.
- 2 M. L. Levinson, *US Patent* (1965) 3.585.258.
- 3 J. K. S. Wan, *US Patent* (1982) 4.345.983.
- 4 J. K. S. Wan, J. F.; Kriz, *US Patent* (1985) 4.545.879.
- 5 R. N. Gedye, F. E. Smith, K. Westaway, H. Ali, I. Balderisa, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986), 279-282.
- 6 R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986), 4945-4948.
- 7 J. K. S. Wan, M. Tse, H. Husby, *J. Microwave Power Electromagn. EE* 25 (1990), 32-38.
- 8 J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 19 (1993), 147-158.
- 9 Y. Liu, Y. Lu; P. Liu, R. Gao; Y. Yin, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998), 207-214.
- 10 Y. Liu, Y. Lu; P. Liu, Y. Yin, *Catal. Today*, 51 (1999), 147-151.
- 11 D. O. Cooney, Z.; Xi, *Fuel Sci. Techn. Int.* 14 (1996), 1111-1141.
- 12 D. O. Cooney, Z.; Xi, *Fuel Sci. Techn. Int.* 14 (1996), 1315-1336.
- 13 C. Y. Cha, B. I. Kim, *Fuel Sci. Techn. Int.* 11 (1993), 1175-1202.
- 14 B. Vos, E. Poels, A. Blik, *J. Catal.* 207 (2002), 1-9.
- 15 J. Haala, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe (2000).
- 16 W. C. Sun, P. M. Guy, J. H. Rossomando, E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.* 53 (1988), 4414-4416.
- 17 E. G. E. Jahngen; R. R. Lentz, P. S. Pesheck, P. H. Sackett, *J. Org. Chem.* 55 (1990), 3406-3409.
- 18 D. A. C. Stuerga; K. Gonon, M. Lallemand, *Tetrahedron* 49 (1993), 6229-6234.
- 19 D. A. C. Stuerga, P. J. Gaillard, *J. Microwave Power Elektromag. EE*, 31 (1996), 87-100.
- 20 D. A. C. Stuerga, P. J. Gaillard, *J. Microwave Power Elektromag. EE*, 31 (1996), 101-113.
- 21 W. L. Perry, D. W. Cooke, J. D. Katz, A. K. Datye, *Catal. Lett.* 47 (1997), 1-4.
- 22 J. R. Thomas Jr., *Amer. Ceram. Soc.* (1997), 397-406.
- 23 J. R. Thomas Jr., *Catal. Lett.* 49 (1997), 137-141.
- 24 J. E. Lanz, *MaS thesis*, State University Virginia, Virginia (1998).
- 25 W. L. Holstein, M. Boudart, *J. Chem. Eng. Appl. Chem.* 13 (1983), 107-109.
- 26 X. Zhang, D. O. Hayard, D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.* (1999), 975-976.
- 27 A. Y. Klimov, B. S. Balzhinimaev, L. L. Makarshin, *Kinet. Catal.* 39 (1998), 511-515.
- 28 G. Roussy, J. M. Thiebaut, M. S. Medjram, *Catal. Lett.* 21 (1993), 133-138.

Literaturverzeichnis

- 29 G. Roussy, L. Seyfried, F. Garin, G. Maire, *J. Catal.* 148 (1994), 281-287.
- 30 G. Roussy, E. Marchal, J. M. Thiebaut, A. Kiennemann, *Fuel Process. Technol.* 50 (1997), 261-274.
- 31 G. Roussy, E. Marchale, J. M. Thiebaut, F. Ename-Obiang, *Measure Sci. Technol.* 12 (2000), 542-547.
- 32 J. H. Boosske, R. F. Cooper, S. A. Freemann, *Mater. Res. Innov.* 1 (1997), 77-84
- 33 M. Willert-Porada, Wärmebehandlung und Sintern keramischer Materialien im Mikrowellenfeld – thermische und nichtthermische Effekte. in: M. Willert-Porada (Hersg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*, Shaker Verlag, Aachen (1998), 98 – 143.
- 34 S. A. Freemann, J. H. Booske, R. T. Cooper, B. Meng, J. Kieffer, B. J. Reardon, *Ceram. Trans.* 36 (1993), 123.
- 35 J. D. Katz, R. D. Blake, V. M. Kenkre, *Ceram. Trans.* 21 (1991), 95.
- 36 J. K. S. Wan; K. Wolf; R. D. Heyding, *Catal. Energy Sci.* (1984), 561-568.
- 37 K. Wolf; H. K. Choi, J. K. S. Wan, *Aostra. J. Res.* 3 (1986), 53-59.
- 38 J. K. S. Wan, M. Tse, H. Husby, *J. Microwave Power Electromagn. EE* 25 (1990), 32-38.
- 39 J. K. S. Wan, M. Tse, M. C. Depew, *Res. Chem. Intermed.* 13 (1990), 221-236.
- 40 G. Bamwenda, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 16 (1991), 241-255.
- 41 T. R. J. Dinesen, M. Tse, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 15 (1991), 113-127.
- 42 K. L. Cameron, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 16 (1991), 57-70.
- 43 M. C. Depew, S. Lem, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 16 (1991), 213-223.
- 44 G. Bamwenda, E. Moore, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 17 (1992), 243-262.
- 45 G. Bamwenda, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* 19 (1993), 553-564.
- 46 J. K. S. Wan, T. A. Koch, *Res. Chem. Intermed.* 20 (1994), 29-37.
- 47 M. S. Ioffe, S. D. Pollington, J. K. S. Wan, *J. Catal.* 151 (1995), 349-355.
- 48 G. Roussy und J. A. Pearce (Hersg.), *Foundations and Industrial Application of Microwave and Radio Frequency Fields*, Wiley & Sons, New York (1995), 445-466.
- 49 G. Bond, R. B. Moyes, D. A. Whan, *Catal. Today* 17 (1993), 427-437.
- 50 G. Bond, R. B. Moyes, in: H. M. Kingston, St. J. Haswell (Hersg.) *Microwave-Enhanced Chemistry*, ACS, Washington (1997), 551-568.
- 51 G. Roussy, J. M. Thiebaut, M. Souiri, E. Marchal, A. Kiennemann, *Catal. Today* 21 (1994), 349-355.
- 52 G. Roussy, E. Marchal, J. M. Thiebaut, A. Kiennemann, *Fuel Process. Technol.* 50 (1997), 261-274.
- 53 C.-L. Chen, P.-J. Hong, S. S. Dai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1997), 1179-1180.
- 54 C.-L. Chen, P.-J. Hong, S. S. Dai, G. H. Zhu, *Chin. Chem. Lett.* 6 (1995), 1003-1004.
- 55 C.-L. Chen, P.-J. Hong, S. S. Dai, C. C. Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997), 181-185.
- 56 C.-L. Chen, P.-J. Hong, S.S. Dai, C. C. Zhang, W.-Y. Yang, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997), 175-180.

Literaturverzeichnis

- 57 P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* 58 (2000), 1-53.
- 58 J. K. S. Wan, M. Tse, M. C. Depew, *US Patent* (1993) 5 215 634.
- 59 X. J. Bi, X. G. Xie, A. H. Duan, P.J. Hong, S. S. Dai, *Chin. Chem. Lett.* 9 (1998), 775-777.
- 60 X. J. Bi, P. J. Hong, X. G. Xie, S. S. Dai, *React. Kinet. Catal. Lett.* 66 (1999), 381-386.
- 61 Y. Kong, C. Y. Cha, *Energy Fuels* 9 (1995), 971-975.
- 62 C. Y. Cha, Y. Kong, *Carbon* 33 (1995), 1141-1146.
- 63 C. Y. Cha, *US Patent* (1993) 5.246.554.
- 64 C. Y. Cha, *US Patent* (1993) 5.256.265.
- 65 C. Y. Cha, *US Patent* (1993) 5.269.892.
- 66 Y. F. Chang, A. Sanjurjo, J. G. Mc Carty, G. Krishnan, B. Woods, *Catal. Lett.* 57 (1999), 187-191.
- 67 X. Wang, T. Zhang, C. Xu, X. Sun, D. Liang, L. Lin, *Chem. Commun.* (2000), 279-280.
- 68 J. Tang, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, X. Sun, L. Lin, *Chem. Commun.* (2000), 1861-1862.
- 69 J. Tang, T. Zhang, A. Wang, L. Ren, H. Yang, L. Ma, L. Lin, *Chem. Lett.* (2001), 140-141.
- 70 J. Tang, T. Zhang, L. Ma, L. Li, J. Zhao, M. Zheng, L. Lin, *Catalysis Lett.* 73 (2001), 2-4.
- 71 J. Tang, T. Zhang, D. Liang, L. Lin, *Topics Catal.* 1/2 (2003), 59-63.
- 72 J. Tang, T. Zhang, D. Liang, H. Yang, N. Li, L. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002), 1-7.
- 73 T. T. Ma; *US Patent* (1993) US 5.180.559.
- 74 K. Takatsu, F. Kurogi, M. Kasaya, *JSAE Rev.* 20 (1999), 431-433.
- 75 Y. Zhenming, Z. Jinsong, C. Xiaoming, L. Qiang, X. Zhijun, Z. Zhimin, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001), 129-135.
- 76 M. D. Turner, R. L. Laurence, K. S. Yngvesson, W. C. Conner, *Catal. Lett.* 71 (2001), 133-138.
- 77 M. Turner, R. L. Laurence, K. S. Yngvesson, W. C. Conner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000), 1625-1629
- 78 J. Tang, T. Zhang, L. Ma, N. Li, D. Liang, L. Lin, *J. Catal.* 211 (2002), 560-564.
- 79 G. Parravano, *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 342-343.
- 80 R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland, B. T. Mathias, *Science* 177 (1972), 353.
- 81 M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001), 1981-2017.
- 82 E. A. Lomardo, M. A. Ulla, *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998), 581-592.
- 83 A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innov.* 4 (2000), 3-26.
- 84 E. J. Baran, *Catal. Today* 8 (1990), 133 – 151.
- 85 H. Tanaka, M. Misono, *Curr. Opin. Solid St. M.* 5 (2001), 381-387.
- 86 T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988), 621 - 626.
- 87 R. J. H. Voorhoeve, in: J. J. Burton R. L. Garton *Advanced materials in catalysts*, Academic Press, New

Literaturverzeichnis

York (1977), 129-180.

88 T. Seiyama, *Catal. Rev.Sci. Eng.* 26 (1992), 281-300.

89 T. Nakaura, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.* 83 (1983), 151.

90 B. C. Tofield, W. R. Schott, *J. Solid State Chem.* 10 (1974), 183-194.

91 X. L. Zhang, *PhD*, University of London, London (2000).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1-1:	Das elektromagnetische Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen, Anwendungsbeispiele	7
Abb. 2.1-2:	Schematischer Aufbau a) Wanderwellen- b) monomode – c) multimode Applikator	8
Abb. 2.1-3:	Wellenleiterführung des Wanderwellenreaktoraufbaues bei Cooney [11, 12] und Cha [13]	9
Abb. 2.1-4:	Aufbau eines monomode Mikrowellenapplikators (Optional: als Wanderwellenapplikator ausgeführt).....	10
Abb. 2.1-5:	Multimode Applikator auf Haushaltsmikrowellenbasis	12
Abb. 2.2-1:	Orientierungspolarisation, ein Relaxationsphänomen	13
Abb. 2.2-2:	Phasendiagramme für a) ideales Dielektrikum b) verlustbehaftetes Dielektrikum c) komplexe Dielektrizitätskonstante	14
Abb. 2.2-3:	Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteiles der Dielektrizitätskonstante	15
Abb. 2.4-1:	Reaktionsnetzwerk zur oxidierenden Methankupplung	25
Abb. 2.5-1:	Verschiedene Darstellung der idealen Kristallstruktur eines Perowskits (ABO_3).....	34
Abb. 2.5-2:	Polarisation des Perowskitgitters	35
Abb. 2.5-3:	Hysteresekurve eines ferroelektrischen und paraelektrischen Stoffes.....	36
Abb. 2.5-4:	Einfluss des B-Kations auf die katalytische Aktivität der ABO_3 Perowskite	38
Abb. 3.1-1:	Mikrowellenversuchsreaktor (modifizierte Haushaltsmikrowelle Sharp® RS 233).....	41
Abb. 3.1-2:	Inhomogene Katalysatorerwärmung im Mikrowellenfeld. (o.l. Funkenbildung; u.l. Leuchterscheinung in Quarzwolle).....	42
Abb. 3.1-3:	Puls-Pause-Leistungsregelung der Haushaltsmikrowelle Sharp® RS-232	43
Abb. 3.1-4:	Typischer Temperaturverlauf bei Verwendung der „80 Watt – Leistungsstufe“	43
Abb. 3.1-5:	Erste katalytische Untersuchungen unter klassischen Bedingungen und im Mikrowellenfeld	44
Abb. 3.2-1:	Aufbau des Mikrowellenreaktors Panasonic® (NE-1846)	47
Abb. 3.2-2:	Versuchsaufbau Mikrowellenreaktor Panasonic® (NE-1846) mit Quarzglasreaktor.....	47

Abb. 3.2-3:	Untere (rechte) Drehantenne bzw. Modenrührer mit Laborrührerantrieb	48
Abb. 3.2-4:	Temperaturprofile und „Hot-Spot“ - Bildung im Mikrowellenfeld	49
Abb. 3.2-5:	Verwendete Isolierungen (links 5mm dick; rechts 25mm dick)	50
Abb. 3.2-6:	Einfluss unterschiedlich dicker mikrowellentransparenter Isolierungen	51
Abb. 3.2-7:	Mikrowellentransparente Isolierung im Teflonbecher	51
Abb. 3.2-8:	Einfluss des transparenten Isoliermaterials nach Abschalten der Ventilatoren auf die vom IR-Pyrometer gemessene Katalysatoroberflächentemperatur	52
Abb. 3.2-9:	Durchsichtfenster zu Temperaturmessung mittels IR-Pyrometer im Quarzrohr- reaktor mit Zetex [®] -Isolierung für den Einsatz im Mikrowellenfeld	53
Abb. 3.2-10:	Einfluss der Isolierung auf Temperatur-Umsatzkurven (10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft)	53
Abb. 3.2-11:	Quarzglasreaktor mit Heizdrahtwicklung (als „KH-Reaktor“ bezeichnet)	54
Abb. 3.2-12:	Einfluss unterschiedlicher Isolierungen auf die gemessenen Temperatur-Leistungskurven	55
Abb. 3.2-13:	Radiales Temperaturprofil am LaMnO ₃ (10,5 L/h, 3 g Kat., Zetex [®] -Isolierung)	56
Abb. 3.2-14:	Radiales Temperaturprofil am LaMnO ₃ (mit 0,5mm Thermoelement)	57
Abb. 3.2-15:	IR-Pyrometer-Messpunkt und Thermoelementplatzierung (l. 1,5g; r. 12g Katalysator)	59
Abb. 3.2-16:	Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld (La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃)	60
Abb. 3.2-17:	Variation der Katalysatormasse im KH-Reaktor (La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃)	61
Abb. 3.2-18:	Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld (La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃)	61
Abb. 3.2-19:	Variation der Katalysatormasse im Mikrowellenfeld (La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃)	62
Abb. 3.2-20:	Schichtenaufbau und Temperaturmesspunkte	63
Abb. 3.2-21:	Axiale Temperaturverteilung am La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ -Katalysator (4 Schichten; 12g)	64
Abb. 3.2-22:	Axiale Temperaturverteilung am La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ -Katalysator (2 Schichten; 6g)	65

Abb. 3.2-23:	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Katalysatormassevariation (Umsätze).....	66
Abb. 3.2-24:	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Katalysatormassevariation (Temperatur-Leistungskurven).....	67
Abb. 3.2-25:	Einfluss der Drehantenne auf Temperaturregelbarkeit (LaCoO ₃ , 3g, 10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft).....	69
Abb. 3.2-26:	Einfluss der Drehantenne auf Mikrowellenleistung (LaCoO ₃ , 3g, 10,5 L/h 0,4 Vol. % Propan in Luft).....	70
Abb. 3.3-1	Allgemeiner Versuchsaufbau und Fließschema der Versuchsanlage.....	73
Abb. 3.3-2:	Verwendete Quarzglasreaktoren (ohne Isolierung, MW-Reaktor, KH-Reaktor) und Ausschnittsvergrößerung (Durchsichtfenster zur Temperaturmessung mit dem IR-Pyrometer).....	73
Abb. 3.3-3:	Rohröfen HORST (Typ HMF) mit eingesetztem Quarzglasreaktor.....	74
Abb. 3.3-4:	Reproduzierbarkeit katalytischer Messungen im Mikrowellenfeld und unter klassischen Bedingungen anhand einer vergleichenden Darstellung der Temperatur-Umsatzkurven.....	79
Abb. 3.3-5:	Reproduzierbarkeit katalytischer Messergebnisse im Mikrowellenfeld anhand der Darstellung von Temperatur-Leistungskurven.....	80
Abb. 3.3-6:	Reproduzierbarkeit katalytischer Messergebnisse nach Temperatur- bzw. Leistungsregelung.....	81
Abb. 3.3-7:	Temperatur-Umsatzkurven am La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ unter Variation der Katalysatorkorn-größe bei Verwendung der mit dem IR-Pyrometer gemessenen Temperatur.....	84
Abb. 3.3-8:	Temperatur-Umsatzkurven am La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ unter Variation der Katalysatorkorn-größe bei Verwendung der extrapolierten Thermoelementtemperatur.....	84
Abb. 3.3-9:	Temperatur-Leistungskurven am La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ unter Variation der Katalysatorkorn-größe bei Verwendung der extrapolierten Thermoelementtemperatur.....	85
Abb. 3.3-10:	Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Propan am LaMnO ₃ -Katalysator.....	88
Abb. 3.3-11:	Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff am LaMnO ₃ -Katalysator.....	90
Abb. 3.3-12:	Vergleichende Darstellung mikrowellenassistierter und klassisch geheizter Temperatur-Umsatzkurven der La _{1-x} Sr _x MnO ₃ – Katalysatoren.....	91
Abb. 3.3-13:	Vergleichende Darstellung spezifischer Umsatzraten mikrowellenassistierter und klassisch geheizter La _{1-x} Sr _x MnO ₃ -Katalysatoren.....	92

Abb. 3.3-14:	Arrhenius-Plot ausgewählter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren unter mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse.....	92
Abb. 3.3-15:	Temperatur-Leistungskurven der untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – Katalysatoren	93
Abb. 3.3-16:	Temperatur-Umsatzkurven der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren im Mikrowellenfeld.....	94
Abb. 3.3-17:	Temperatur-Umsatzkurven der klassisch geheizten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ –Katalysatoren.....	95
Abb. 3.3-18:	Spezifische Umsatzraten der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren im Mikrowellenfeld	95
Abb. 3.3-19:	Arrhenius-Plot ausgewählter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ – Katalysatoren mikrowellenassistierter und klassisch angeregter Katalyse	96
Abb. 3.3-20:	Temperatur-Leistungskurven der untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ –Katalysatoren	96
Abb. 3.3-21:	Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 1) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld.....	98
Abb. 3.3-22:	Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 2) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld.....	98
Abb. 3.3-23:	Vergleichende Darstellung der Temperatur-Umsatzkurve einer physikalischen Katalysatormischung (Mischung 3) mit den Kurven der Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld und klassisch geheizt.....	99
Abb. 3.3-24:	Vergleichende Darstellung der Temperatur-Leistungskurven der Mischungen 1 – 3 und der jeweils verwendeten Einzelkomponenten	100
Abb. 3.3-25:	Vergleichende Darstellung mikrowellenassistierter Temperatur-Umsatzkurven gemischt zusammengesetzter Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	102
Abb. 3.3-26:	Vergleichende Darstellung spezifischer Umsatzraten mikrowellenassistierter Katalyse an gemischt zusammengesetzten Katalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	102
Abb. 3.3-27:	Vergleichende Darstellung der Temperatur-Leistungskurven gemischt zusammengesetzter Perowskite des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	103

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.2-1:	Vorteile der Nutzung von Mikrowellenstrahlung in der heterogenen Gasphasenkatalyse	5
Tab. 1.2-2:	Nachteile der Nutzung von Mikrowellenstrahlung in der heterogenen Gasphasenkatalyse	5
Tab. 2.4-1:	OCM an protonenleitenden Katalysatoren mit Perowskitstruktur	26
Tab. 2.4-2:	OCM an sauerstoffleitenden Mischoxidkatalysatoren	26
Tab. 2.4-3:	Vorversuche zur Selektivoxidation/Steam Reforming im Mikrowellenfeld.....	27
Tab. 2.4-4:	Partialoxidation von Methan im Mikrowellenfeld	28
Tab. 3.2-1:	Versuchsbedingung zur Katalysatormassevariation ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$).....	58
Tab. 3.2-2:	Versuchsbedingung zur Katalysatormassevariation ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$)	58
Tab. 3.2-3:	Versuchsbedingung zur Bestimmung axialer Temperaturprofile am $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	63
Tab. 3.2-4:	V Versuchsergebnisse zum Versuch mit vier Katalysatorschichten im Mikrowellenfeld	64
Tab. 3.2-5:	V Versuchsergebnisse zum Versuch mit zwei Katalysatorschichten im Mikrowellenfeld und im KH-Reaktor	65
Tab. 3.2-6:	Daten zur Temperatur- und Mikrowellenleistungsregelung.....	69
Tab. 3.3-1:	Katalysatoren der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	71
Tab. 3.3-2:	Katalysatoren der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	71
Tab. 3.3-3:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit	78
Tab. 3.3-4:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit unter Temperatur- oder Leistungsregelung	80
Tab. 3.3-5:	Versuchsbedingung zur Korngrößenvariation ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$).....	82
Tab. 3.3-6:	V Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen Katalysatorkorngrößen ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$)	83
Tab. 3.3-7:	Versuchsbedingungen zur Überprüfung der Reaktionsordnung bezüglich Propan.....	87
Tab. 3.3-8:	Ergebnisse der Versuchsreihe „Variation der Propankonzentration“	88
Tab. 3.3-9:	Versuchsbedingungen zur Überprüfung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff.....	89
Tab. 3.3-10:	Ergebnisse zur Versuchsreihe „Variation des Sauerstoffpartialdruckes“	89

Tab. 3.3-11:	Versuchsbedingungen zur Propanoxidation in Luft an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	90
Tab. 3.3-12:	Versuchsbedingungen zur Propanoxidation in Luft an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	94
Tab. 3.3-13:	Versuchsbedingungen zur Propanoxidation an Mischungen verschiedener Perowskitkatalysatoren	97
Tab. 3.3-14:	Versuchsbedingungen zur Propanoxidation an gemischt zusammengesetzten Perowskitkatalysatoren des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	101

Lebenslauf

Name, Vorname: Will, Heiko
Geburtsdatum: 15. November 1968
Geburtsort: Bad Hersfeld
Familienstand: Ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1975 - 1979 Grundschule „Frauenhofschule“ in Frankfurt am Main
1979 - 1989 Gymnasium „Carl-Schurz-Schule“ in Frankfurt am Main
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung:

1990 - 1996 Studium der Chemie an der Technische Hochschule Darmstadt
Vertiefungsrichtung: Chemische Technologie
Sept. 1996 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ing. G. Luft
Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zum Abbau von p-Nitrophenol unter Nassoxidationsbedingungen
Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie
1998 - 1999 Projektarbeit am Institut für Apparate- und Umwelttechnik der Universität Magdeburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. L. Mörl
Thema des Forschungsprojektes: Schwefeldioxidentfernung aus Rauchgasen mittels flüssigkeitsbedüster Gas/Feststoff-Wirbelschichten
1999 – Fernstudium Wirtschaftsingenieurwesen im Fachbereich Maschinenbau und Technische Betriebswirtschaft der Hochschule Magdeburg – Stendal (FH)
Juli 2002 Alle schriftlichen Prüfungsleistungen abgelegt

Dissertation:

2000 - 2003 Dissertation am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Ondruschka
Thema der Dissertation: Mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse – Konzeption, Aufbau und Austestung eines multimode Mikrowellenreaktors neuen Typs –

Heiko Will

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Dissertationsschrift in selbständiger Arbeit und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 12. Mai 2003

Heiko W. U.