

Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

genehmigt durch die
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
- Ingenieurwissenschaftlicher Bereich -
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl.-Ing. (FH) Daniel Buchenhorst
geb. am 21. Oktober 1974 in Leipzig

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Altenbach

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Popp
Prof. Dr. rer. nat. habil. F.-D. Kopinke

Halle (Saale), 3. August 2005

urn:nbn:de:gbv:3-000010138

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010138>]

Bibliographische Beschreibung

Daniel Buchenhorst

Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation

118 Seiten, 51 Abbildungen, 8 Tabellen, 179 Literaturangaben,
Anhang (7 Seite, 4 Abbildungen, 5 Tabellen)

Referat

In der chemisch-physikalischen Verfahrenstechnik und der Umwelttechnik sind katalytische und adsorptive Verfahren zur Herstellung und Rückgewinnung von Produkten und Wertstoffen sowie zum Rückhalt und Abbau von Schadstoffen weit verbreitet. Die Temperatur stellt bei diesen Prozessen eine wesentliche Steuergröße dar, da sie sowohl die Reaktions- und Transportgeschwindigkeiten als auch die Lage von Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichten bestimmt. Zur thermischen Desorption bzw. Regeneration beladener Adsorbentien ist ebenso eine Erwärmung erforderlich wie zur Einstellung der Arbeitstemperatur geträgerter Katalysatoren. Die Anwendung von Radiowellen sollte nicht nur eine direkte und von äußeren Stoffströmen unabhängige Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren auch im technischen Maßstab ermöglichen, sondern prinzipiell auch die Möglichkeit zur stoffselektiven Erwärmung einzelner Komponenten geträgerter Katalysatoren und beladener Adsorbentien bieten.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit

- I. der Eignung von *Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und geträgerten Katalysatoren* sowie
- II. der Möglichkeit zur *selektiven Erwärmung einzelner Komponenten geträgerter Katalysatoren und beladener Adsorbentien* durch Radio- und Mikrowellen.

Mit dem ersten Untersuchungsschwerpunkt werden die für eine Verfahrensentwicklung erforderlichen Grundlagen geschaffen. Es werden experimentelle Untersuchungen zur Radiowellenerwärmung verschiedener Aktivkohlen, Zeolithe und geträgerter Katalysatoren beschrieben, die sowohl im Labormaßstab als auch im kleintechnischen Maßstab durchgeführt wurden.

Für die Untersuchungen zur *selektiven Erwärmung einzelner Komponenten geträgerter Katalysatoren und beladener Adsorbentien* wurde ein neuartiges experimentelles Konzept entwickelt. Dieses gestattet eine Identifizierung der durch Radio- und Mikrowellen hervorgerufenen nichtklassischen Erwärmungseffekte.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich heterogene Stoffsysteme untersucht, in denen die Stoffströme in der gasförmigen Phase und die zu erwärmenden Adsorbentien bzw. Katalysatoren in der festen Phase vorlagen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2001 bis Dezember 2004 am UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Umwelttechnologie unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** angefertigt. Die Dissertation wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt** gefördert.

Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke und **Herrn Dr. U. Roland** vom UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH sowie **Herrn Prof. Dr. W. Popp** von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich in besonderem Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Grundlagen der dielektrischen Erwärmung	4
2.1.1	Mechanismen der dielektrischen Erwärmung	4
2.1.2	Dielektrische Eigenschaften von Adsorbentien und Katalysatoren	7
2.1.3	Dielektrische Erwärmung	10
2.2	Abhängigkeit der dielektrischen Erwärmung von der Temperatur	12
2.2.1	Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verlustmechanismen	12
2.2.2	Temperaturinhomogenitäten, <i>Hot-Spots</i> und <i>Thermal Runaway</i>	14
2.3	Technische Realisierung der Radiowellenerwärmung	15
2.4	Vergleich zwischen der Radiowellen- und der Mikrowellenerwärmung	16
2.5	Temperaturmessung in elektromagnetischen Feldern	18
3	Stand der Wissenschaft und Technik zur dielektrischen Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren	20
4	Experimenteller Teil	28
4.1	Experimentelles Konzept	28
4.2	Verwendete Materialien	30
4.3	Aufbau der Versuchsanlagen	33
4.3.1	Versuchsanlage zur Radiowellenerwärmung	33
4.3.2	Versuchsanlage zur Mikrowellenerwärmung	34
4.3.3	Allgemeiner Versuchsaufbau für die Desorptionsexperimente bei Umgebungsdruck	35
4.3.4	Versuchsaufbau zur Durchführung der Desorptionsexperimente im Vakuum	35
4.3.5	Radiowellenerwärmung im kleintechnischen Maßstab	36
4.4	Ergänzende Analysemethoden	37
4.4.1	Thermogravimetrische Analysen und Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie	37
4.4.2	Impedanzbestimmung nach der Resonanzmethode	38
4.5	Durchführung der Experimente zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien	40
4.5.1	Radiowellenerwärmung von Aktivkohle	40
4.5.2	Radiowellenerwärmung von Zeolithen im kleintechnischen Maßstab	42
4.5.3	Einfluss der Zeolithstruktur auf die Radiowellenerwärmung	42
4.5.4	Radiowellenerwärmung wasserbeladener Zeolithe	42
4.6	Durchführung der Experimente zur selektiven Erwärmung	45
4.6.1	Selektive Erwärmung von Katalysatoren im Hochvakuum	45
4.6.2	Selektive Erwärmung von polaren Adsorbaten im Hochvakuum	47
4.6.3	Selektive Erwärmung von Mischproben	47

5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Aktivkohlen	49
5.2	Radiowellenerwärmung von Zeolithen	54
5.2.1	Allgemeines	54
5.2.2	Radiowellenerwärmung im kleintechnischen Maßstab	58
5.2.3	Wirkungsgrad der Radiowellenerwärmung	63
5.2.4	Einfluss der Zeolithstruktur auf die Radiowellenerwärmung	65
5.2.5	Radiowellenerwärmung wasserbeladener Zeolithe	70
5.3	Voruntersuchungen zur selektiven Erwärmung von Katalysatoren im Hochvakuum	80
5.3.1	Charakterisierung eines geeigneten Modellsystems	80
5.3.2	Reproduzierbarkeit der Thermodesorptionsexperimente	85
5.4	Ergebnisse der Experimente zur selektiven Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Systeme durch Radio- und Mikrowellen	86
5.4.1	Selektive Erwärmung geträgerter Katalysatoren im Hochvakuum	86
5.4.2	Selektive Erwärmung von polaren Adsorbaten im Hochvakuum	90
5.4.3	Makroskopisch selektive Erwärmung	91
5.5	Diskussion der Experimente zur selektiven Erwärmung	98
6	Zusammenfassung und Ausblick	106
7	Literaturverzeichnis	110
	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Indizes und Symbole	117
A	Anhang	119
A1	Versuchsreaktoren zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren	119
A2	Wirkungsgrad der Radiowellenerwärmung	120
A3	Berechnungsparameter	121
A4	Zusammenfassung der Versuchsbedingungen	122
A5	Untersuchungen zum H-D-Austausch am Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Katalysator	124

1 Einleitung

In weiten Bereichen der chemischen Industrie und des technischen Umweltschutzes sind katalytische und adsorptive Verfahren unverzichtbar und etabliert. Die Temperatur stellt bei diesen Prozessen eine wesentliche Steuergröße dar, da sie sowohl die Reaktions- und Transportgeschwindigkeiten als auch Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichte bestimmt.

Der Einsatz von Katalysatoren ist für eine Vielzahl von chemischen Reaktionen, wie sie im technischen Maßstab umgesetzt werden, typisch und ermöglicht oft erst die Herstellung von chemischen Produkten und die Beseitigung von Schadstoffen in ökonomisch und ökologisch vertretbarer Weise. Als Beispiele seien hier nur die großtechnische Benzinherstellung an Zeolithkatalysatoren sowie die Entfernung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen aus Abgasen genannt.

Für katalytische Prozesse ist die Verringerung der Reaktionstemperatur gegenüber der nicht-katalysierten Reaktion, eine Erhöhung der zeitlichen Ausbeute an dem gewünschten Produkt und, damit verbunden, eine Verbesserung der Energieeffizienz kennzeichnend. Besondere Bedeutung kommt dabei der heterogenen Katalyse zu, bei der Reaktionspartner und Katalysator in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. In diesem Bereich stellen geträgerte Systeme, d.h. auf Grundmaterialien immobilisierte Katalysatorcluster, weiterverbreitete Katalysatoren dar. Zur Einstellung der Arbeitstemperatur der Katalysatoren wird heute bei technischen Prozessen oft die Erwärmung über die Eduktströme genutzt. Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezogen sich aufgrund der Relevanz der Fragestellung besonders auch auf Metall/Träger-Katalysatoren.

Adsorptionsverfahren bieten die Möglichkeit, einzelne Komponenten selektiv aus gasförmigen oder flüssigen Mehrstoffgemischen abzutrennen. Sie werden vor allem dann eingesetzt, wenn die abzutrennenden Verbindungen in geringen bzw. stark schwankenden Konzentrationen auftreten. Die physikalisch/chemischen Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven, d.h. den aus einem Stoffgemisch abzutrennenden Komponenten, und den als Adsorbentien bezeichneten hochporösen Feststoffen wie z.B. Aktivkohlen und Zeolithe bewirken eine Anreicherung der Adsorptive auf der Adsorbentoberfläche. Die adsorbierten Moleküle werden als Adsorbate bezeichnet. Dieser als Adsorption bezeichnete und in der Regel reversible Prozess verläuft exotherm bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts. Zur reversiblen Gestaltung eines Adsorptionsverfahrens ist die Desorption der adsorbierten Stoffe erforderlich, die wieder zur Freisetzung der zuvor im adsorptiven Verfahrensschritt abgetrennten Substanzen führt. Für den Desorptionsschritt haben sich neben den Druckwechsel- vor allem Temperaturwechselverfahren etabliert, die eine Desorption durch die Erhöhung der Adsorbenttemperatur bewirken. Die herkömmliche Erwärmung der Adsorbentien durch direkten Kontakt mit einem erhitzten Spülgas ist aufgrund der direkten Kopplung des Energieeintrags an die Spülgasmenge entweder sehr zeit- und energieaufwendig oder führt nur zu einer geringen Aufkonzentrierung der Desorbate während des Desorptionsschrittes. Als Alternative zu den konventionellen Erwärmungsverfahren können dielektrische Erwärmungsverfahren, z.B. basierend auf der Mikrowellenerwärmung, insbesondere durch den vom Spülgas entkoppelten Energieeintrag zur Optimierung des Verfahrensschrittes der thermischen Desorption beitragen.

Aufgrund der vom Spülgas unabhängigen dielektrischen Erwärmung können die Spülgasmenge verringert und damit eine wesentlich höhere Aufkonzentrierung während der Desorption erreicht werden. Weiterhin ermöglicht die dielektrische Erwärmung eine flexiblere Prozessführung sowie die thermische Desorption im Vakuum. Prinzipiell lässt die dielektrische Erwärmung durch Mikrowellen und Radiowellen auch die Möglichkeit zum selektiven Energieeintrag erwarten, durch den einzelne Komponenten wie z.B. adsorbierte polare Adsorptive oder die Katalysatorcluster geträgerter Metallkatalysatoren mit abweichender Temperaturcharakteristik erwärmt werden.

Insbesondere die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster würde ein erhebliches Optimierungspotential erschließen, da nicht nur die Temperaturen der Katalysatorträger verringert und damit unerwünschte Nebenreaktionen minimiert, sondern auch maßgeblich die Selektivitäten der auf bifunktionellen Katalysatoren basierenden chemischen Reaktionen beeinflusst werden könnten.

Der Anwendung von Mikrowellen zur dielektrischen Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren sind vor allem im technischen Maßstab Grenzen gesetzt, die im Wesentlichen aus der beschränkten Eindringtiefe der Mikrowellen und der ungleichmäßigen Erwärmung infolge der meist inhomogenen Feldstärkeverteilung resultieren. Die Anwendung von Radiowellen sollte aufgrund der deutlich höheren Wellenlänge auch im technischen Maßstab die homogene Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren ermöglichen. Darüber hinaus kann bei der Radiowellenerwärmung, die sich trotz des gleichen physikalischen Grundprinzips in der technischen Ausführung deutlich von den auf Mikrowellen basierenden Erwärmungsverfahren unterscheidet, durch ein spezielles elektronisches Anpassungsnetzwerk stets eine optimale Übertragung der Wirkleistung gewährleistet werden. Obwohl es eigentlich nahe liegt, durch eine Verringerung der Anregungsfrequenz den immanenten Problemen der Mikrowellenerwärmung beizukommen, wurde die Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren bisher kaum untersucht.

Mit dem ersten Untersuchungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit sollte die Eignung von Radiowellen zur effizienten und homogenen Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren ermittelt werden. Es war dabei nicht Anliegen dieser Arbeit, für die Radiowellenerwärmung geeignete Adsorbentien und Katalysatoren zu entwickeln. Stattdessen sollte mit den experimentellen Untersuchungen überprüft werden, inwiefern das Radiowellenverfahren den an die Erwärmung von etablierten kommerziellen Adsorbentien und Katalysatoren gestellten Anforderungen gerecht wird. Die untersuchten Aktivkohlen und Zeolithe repräsentieren gleichzeitig zwei für die dielektrische Erwärmung relevante Grenzfälle. So wird die Mikrowellenerwärmung von Aktivkohlen, die durch sehr hohe dielektrische Verluste gekennzeichnet sind, von Funkenentladungen begleitet und aufgrund der damit verbundenen Entzündungsgefahr in der Regel abgelehnt. Darüber hinaus resultieren aus den geringen Eindringtiefen der Mikrowellen in Aktivkohleschüttungen sehr inhomogene Temperaturprofile. Hingegen weisen Zeolithe nur geringe dielektrische Verluste auf, so dass diese, je nach Struktur und Beladung, nur bedingt durch Mikrowellen erwärmt werden können. Im Vordergrund der Untersuchungen standen, neben der grundsätzlichen Anwendbarkeit von Radiowellen zur dielektrischen Erwärmung von Aktivkohlen und Zeolithen im kleintechnischen Maßstab, vor allem der Einfluss der Struktur und der Beladung der Adsorbentien sowie der Einfluss der Anregungsfrequenz auf die Radiowellenerwärmung.

Die Untersuchung der selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern geträgerter Metallkatalysatoren sowie von polaren Adsorbaten in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern bildete den zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Damit sollte ein wesentlicher Beitrag zur Klärung der in der Literatur erkennbaren Diskrepanz zwischen den Befunden experimenteller Untersuchungen und denen theoretischer Betrachtungen geleistet werden. Im Kapitel 3 werden die in der Literatur beschriebenen Resultate im Detail diskutiert.

In diesem Zusammenhang war der Einfluss der Anregungsfrequenz, des Gasdrucks sowie der Größe der selektiv zu erwärmenden Cluster bzw. Partikel zu bestimmen. Die Experimente wurden bei Umgebungsdruck und im Hochvakuum sowohl unter Anwendung von Radiowellen als auch von Mikrowellen zur Erwärmung verschiedener Proben durchgeführt. Referenzversuche mit konventioneller Erwärmung der Proben im Rohrfen dienten zum Vergleich mit den Radio- bzw. Mikrowellenexperimenten und ermöglichten die Bestimmung selektiver Erwärmungseffekte. Das den Experimenten zur *selektiven Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Systeme* zugrunde gelegte experimentelle Konzept wird im Abschnitt 4.1 beschrieben. Die experimentellen Bedingungen sowie die untersuchten Reaktionen und Prozesse wurden so gewählt, dass hinsichtlich der Selektivität der Radio- und Mikrowellenerwärmung eindeutige experimentelle Ergebnisse zu erzielen waren. Insofern stand nicht die Untersuchung komplexer technischer Prozesse im Vordergrund der Arbeit. Stattdessen wurden einfache Modellsysteme ermittelt, die eine Untersuchung von Elementarprozessen gestatteten. Diese Vorgehensweise stellt, verglichen mit Arbeiten in der Literatur, ein Spezifikum dieser Arbeit dar, erbrachte jedoch genau aus diesem Grund neue und klar interpretierbare Befunde.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der dielektrischen Erwärmung

2.1.1 Mechanismen der dielektrischen Erwärmung

Die dielektrische Erwärmung beruht auf der Wechselwirkung atomarer Ladungsträger elektrisch nicht leitender Stoffe, der sogenannten Dielektrika, mit einem elektromagnetischen Wechselfeld im Frequenzbereich der Radiowellen und Mikrowellen. Abbildung 1 ordnet diesen Frequenzbereich in das elektromagnetische Spektrum ein und fasst die für Anwendungen in Industrie, Forschung und Medizin freigegebenen *ISM-Frequenzen* zusammen.

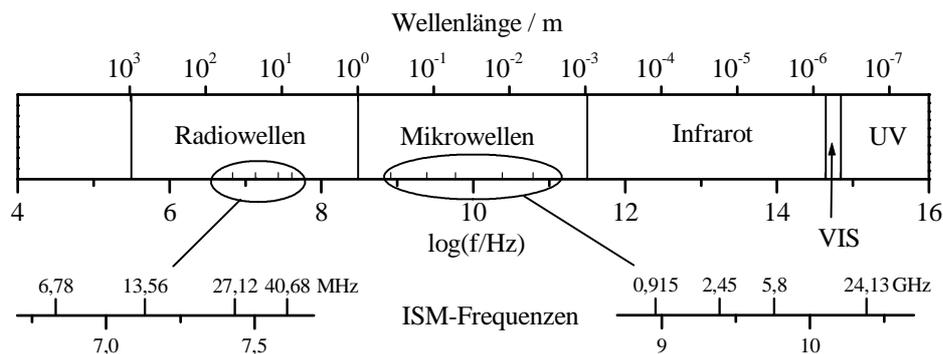


Abbildung 1: Einordnung des für die dielektrische Erwärmung genutzten Frequenzbereichs in das elektromagnetische Spektrum und Angabe der *ISM-Frequenzen* (*frequencies for industrial, scientific and medical use*).

Aufgrund der dia- und paramagnetischen Eigenschaften der untersuchten Adsorbentien und Katalysatoren kann die Betrachtung der Wechselwirkungen mit den elektromagnetischen Feldern auf die elektrische Feldkomponente beschränkt werden. Das elektrische Feld bewirkt eine Polarisierung sowohl durch die Ausrichtung von Molekülen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, in Richtung des elektrischen Feldes (Orientierungspolarisation) als auch durch die Verschiebung elektrischer Ladungen innerhalb von Atomen, Molekülen und Ionen bzw. im Gitter von Festkörpern (Verschiebungspolarisation) [1]. Die relative Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Elektronenhülle und des Atomkerns unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird als Elektronenpolarisation bezeichnet. Bei der Atompolarisation ändern sich in einem Molekül die Kernpositionen durch ein äußeres elektrisches Feld. Die Ionenpolarisation, die auch als Gitterpolarisation bezeichnet wird, resultiert aus der gegenläufigen Verschiebung positiv und negativ geladener Ionen in Ionenkristallen.

In einem elektrischen Wechselfeld werden die Ladungsträger und die Moleküle mit induzierten bzw. permanenten Dipolmomenten zu Schwingungen angeregt. Diese Schwingungen sind je nach Art der Ladungsträger und der Wechselwirkungen mit der umgebenden Materie unterschiedlich stark gedämpft.

Die Dämpfung führt zu einer Phasenverschiebung zwischen der Anregung und der Orientierung der Dipole, die durch die komplexe relative Dielektrizitätskonstante

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad j = \sqrt{-1} \quad (2.1)$$

beschrieben wird.

Die komplexe relative Dielektrizitätskonstante wird auch als dielektrische Funktion bezeichnet. Der Realteil ϵ_r' der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Polarisierung, während der als dielektrischer Verlust bezeichnete Imaginärteil ϵ_r'' die Dämpfung repräsentiert. Das Verhältnis

$$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r' \quad (2.2)$$

wird als dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet.

In den meisten Materialien sind verschiedene Polarisationsmechanismen überlagert, wobei jeder einzelne durch eine charakteristische Relaxationszeit τ gekennzeichnet ist. Diese entspricht der für die Dipolausrichtung benötigten mittleren Zeitdauer und ist abhängig von der Masse der zur Schwingung angeregten atomaren Ladungsträger bzw. Dipole und den Wechselwirkungen zwischen diesen und der umgebenden Materie. Die Anregung mit Frequenzen, die deutlich kleiner sind als die reziproken Relaxationszeiten, führt dazu, dass die atomaren Ladungsträger, Ionen und Dipole dem äußeren Feld praktisch verlustfrei, d.h. ohne Phasenverschiebung gegenüber der Anregung, folgen können.

Mit zunehmender Frequenz können die atomaren Ladungsträger und Dipole dem äußeren elektrischen Feld nicht mehr unverzögert folgen. Dies führt zu einer Phasenverschiebung zwischen den induzierten bzw. permanenten Dipolmomenten und dem äußeren elektrischen Feld. Der dielektrische Verlust ϵ_r'' nimmt zu und erreicht bei der reziproken Relaxationszeit sein Maximum. Aus einer weiteren Erhöhung der Anregungsfrequenz resultieren abnehmende dielektrische Verluste, da die atomaren Ladungsträger bzw. Dipole nur noch minimal durch das äußere elektrische Feld abgelenkt werden können.

Es ist offensichtlich, dass sich je nach Art der atomaren Ladungsträger und Dipole sowie deren Wechselwirkungen mit der umgebenden Materie die Relaxationseigenschaften unterscheiden, so dass je nach Frequenz der elektromagnetischen Strahlung verschiedene Polarisationsprozesse angeregt werden. Im Frequenzbereich der Radio- und Mikrowellen treten dielektrische Verluste hauptsächlich durch Dipolpolarisation und Ionenpolarisation auf [2]. Im Infrarotbereich werden Atomschwingungen angeregt und im Bereich des sichtbaren Lichtes sind nur noch die Elektronen in der Lage, den schnellen Richtungsänderungen des elektromagnetischen Feldes zu folgen [3]. Die beiden letzteren Polarisationsmechanismen sind für die Radiowellen- und Mikrowellenerwärmung nicht von Bedeutung.

Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion einfacher Systeme, in denen nur ein Relaxationsprozess wirkt, lässt sich in vielen Fällen durch einen Ansatz nach Debye beschreiben [4,5]:

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.3)$$

bzw.

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.4)$$

Dabei gleicht ω der Kreisfrequenz:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.5)$$

Für die Relaxationszeit gilt:

$$\tau = 1/2\pi f_{max} \quad (2.6),$$

wobei f_{max} der Relaxationsfrequenz entspricht, bei der der dielektrische Verlust ϵ_r'' sein Maximum erreicht. Darüber hinaus bezeichnen ϵ_s und ϵ_∞ die Werte von ϵ_r' für Frequenzen, die deutlich kleiner bzw. größer sind als die Relaxationsfrequenz. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten wird auch als Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ bezeichnet:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (2.7).$$

In Abbildung 3 (S. 9) ist beispielhaft die nach einem Debye-Ansatz bestimmte Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Wasser dargestellt.

Für die Radiowellen- und Mikrowellenerwärmung sind neben den dielektrischen Verlusten auch ohmsche Verluste von Bedeutung, die in Materialien mit elektrischer Leitfähigkeit auftreten. Die elektrische Leitfähigkeit kann aus der Bewegung freier Elektronen oder freier Ionen resultieren. Im letzteren Fall spricht man von Ionenleitfähigkeit, die vor allem für die Erwärmung von Zeolithen durch Radio- oder Mikrowellen relevant ist. Freibewegliche Elektronen können der elektromagnetischen Strahlung mit Frequenzen im Radio- und Mikrowellenbereich praktisch unverzögert folgen und diese somit reflektieren [1,6]. Diese Eigenschaft auch wird für die Abschirmung elektromagnetischer Strahlung ausgenutzt.

Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit der Zeolithe hat neben der Ladung der Zeolithkationen auch deren Konzentration und Beweglichkeit. Bei Raumtemperatur kann die Ionenleitfähigkeit je nach Zeolithtyp und Beladung Werte zwischen 10^{-5} und $10^{-15} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ annehmen [7].

Die Ionenleitfähigkeit von Zeolithen setzt sich aus der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 sowie einem frequenzabhängigen Anteil zusammen:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_0 + \sigma'(\omega) \quad (2.8),$$

wobei letzterer bei Frequenzen im Radio- und Mikrowellenbereich bei Raumtemperatur überwiegt [7,8]. Der frequenzabhängige Anteil kann näherungsweise durch

$$\sigma'(\omega) \approx A\omega^s \quad (2.9)$$

beschrieben werden. Die Parameter A und s sind, wie noch im Abschnitt 2.2.1 gezeigt wird, von der Temperatur abhängig [8,9].

Treten neben dielektrischen Polarisationsverlusten auch Verluste durch elektrische Leitfähigkeit auf, können beide Verlustmechanismen zu einem effektiven dielektrischen Verlust

$$\epsilon_{eff}'' = \epsilon_r'' + \sigma_{AC} / \epsilon_0 \omega \quad (2.10)$$

bzw. zur Hochfrequenz (HF)-Leitfähigkeit

$$\sigma_{HF} = \sigma_{AC} + \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \quad (2.11)$$

zusammengefasst werden [10]. Unter Einbeziehung der ohmschen Verluste gilt dann für den Verlustfaktor:

$$\tan \delta = \sigma_{HF} / \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \quad (2.12).$$

2.1.2 Dielektrische Eigenschaften von Adsorbentien und Katalysatoren

Aufgrund der Vielzahl der als Adsorbentien und Katalysatoren in der Verfahrenstechnik verwendeten Stoffe soll innerhalb dieses Abschnittes nur auf die in dieser Arbeit untersuchten Aktivkohlen und Zeolithe sowie auf geträgerte Katalysatoren eingegangen werden.

Aktivkohlen sind hochporöse, aus meist natürlichen Materialien, wie z.B. Holz, Kokosnussschalen, Kohle, durch thermische oder chemische Aktivierung hergestellte Adsorbentien [11]. Durch die teilweise Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Grundstruktur der Ausgangsmaterialien während der Aktivierung werden mikrokristalline Graphitstrukturen sowie Porensysteme mit spezifischen inneren Oberflächen im Bereich von $900 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ und relativ breiten Porengrößenverteilungen gebildet. Die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften werden maßgeblich durch den Graphitanteil der Aktivkohlen bestimmt und können je nach Ausgangsmaterial und Aktivierungsart in weiten Grenzen variieren. Atwater et al. [12] bestimmten für verschiedene kommerzielle Aktivkohlen maximale dielektrische Verlustfaktoren von 0,39 bis 0,6 im Frequenzbereich von 1,7 GHz bis 4,5 GHz. Die von Challa et al. [13] für die Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz ermittelten Verlustfaktoren verschiedener Aktivkohlen variierten zwischen 0,21 und 0,48, wobei die größeren Verlustfaktoren für mehrmalig regenerierte Aktivkohlen bestimmt wurden. Der Einfluss der Aktivierung und der Regeneration wurde von beiden Autorengruppen nicht diskutiert. Offensichtlich führt jedoch die wiederholte Regeneration ebenso zu erhöhten dielektrischen Verlusten wie eine höhere Aktivierungstemperatur.

Nach Breck [14] sind Zeolithe „kristalline, hydratisierte AlumoSilikate, synthetisiert oder natürlich vorkommend, mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten“. Die Grundstruktur von Zeolithen besteht aus AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern, die über Sauerstoffatome mit benachbarten Tetraedern verbunden sind und die so genannten sekundären Baueinheiten (SBU = Secondary Building Units) bilden [15]. Es sei darauf hingewiesen, dass die Aluminium enthaltenden Tetraeder einfach negativ geladen sind, was, wie im Folgenden noch gezeigt wird, für die dielektrische Erwärmung von grundlegender Bedeutung ist. Die Strukturen der verschiedenen Zeolithe setzen sich aus mehreren, unterschiedlich miteinander verknüpften sekundären Baueinheiten zusammen, wodurch die für die Zeolithe charakteristischen Hohlräume gebildet werden. Abbildung 2 zeigt die Strukturen der in dieser Arbeit untersuchten Zeolithtypen A und X.

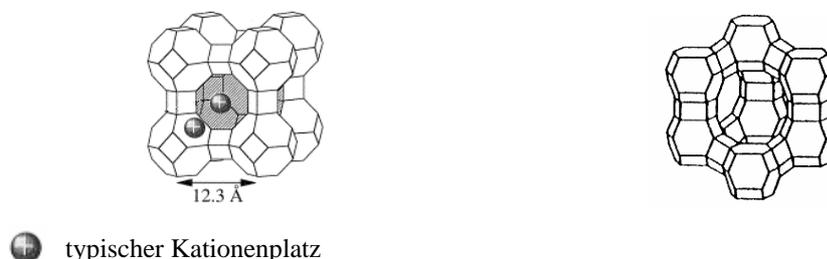


Abbildung 2: Zeolithstruktur des Zeoliths A (links) sowie der Zeolithe X und Y (rechts) [16,17].

In der Zeolithstruktur sind Kationen enthalten, die die negativen Ladungen der AlO_4 -Tetraeder kompensieren [17]. Die Kationen nehmen dabei diskrete Plätze ein [18] und können im elektromagnetischen Wechselfeld zu Sprüngen zwischen diesen angeregt werden [19,20]. Die HF-Leitfähigkeit dehydratisierter Zeolithe resultiert aus der verlustbehafteten Bewegung der Kationen und hängt daher ganz entscheidend von deren Beweglichkeit ab. Diese wird durch die coulombschen Wechselwirkungen mit den negativ geladenen AlO_4 -Tetraedern sowie durch die Wechselwirkungen mit anderen Kationen und durch adsorbierte Moleküle beeinflusst [20].

Die mit zunehmender Kationengröße schwächer werdenden coulombschen Wechselwirkungen führen zu einer höheren Beweglichkeit größerer Kationen [21]. Gleichzeitig kann jedoch deren Bewegung in engen Zeolithporen sterisch behindert werden [7]. Es ist daher möglich, dass der Einfluss der Kationengröße je nach Zeolithtyp variiert [7,20].

Durch die Adsorption von polaren wie auch von unpolaren Molekülen werden in der Regel die coulombschen Wechselwirkungen abgeschwächt, was zu einer erhöhten HF-Leitfähigkeit führt [22]. Vorgreifend auf die im Abschnitt 2.2.1 diskutierte Temperaturabhängigkeit der HF-Leitfähigkeit, sei hier nur erwähnt, dass die Beweglichkeit der Kationen und damit die HF-Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt [7,23,24]. Es ist aber auch zu bedenken, dass die mit steigender Temperatur einhergehende Desorption diesem Effekt entgegenwirkt.

Darüber hinaus wird die HF-Leitfähigkeit der Zeolithe durch die Kationenkonzentration beeinflusst. Eine Verringerung des Aluminiumgehalts oder der Austausch monovalenter Kationen (z.B. Na^+) durch bivalente Kationen (Ca^{2+}) führt zu einer geringeren Kationenkonzentration und damit zu einer reduzierten HF-Leitfähigkeit [7,20,21,25]. Durch eine Dealuminierung der Zeolithe kann deren HF-Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen abnehmen [20]. Dealuminierte Zeolithe sind daher im unbeladenen Zustand praktisch nicht durch Mikrowellen zu erwärmen [26].

Einen weiteren Untersuchungsschwerpunkt dieser Arbeit bildet die selektive Erwärmung katalytisch aktiver Komponenten geträgerter Katalysatoren durch Radiowellen. Die selektive Erwärmung der Katalysatorpartikel auf eine gegenüber der Trägermatrix höhere Temperatur ist zu erwarten, wenn die katalytisch aktive Komponente im Vergleich zum Katalysatorträger deutlich höhere dielektrische Verluste aufweist. Im Idealfall verhält sich der Katalysatorträger gegenüber elektromagnetischer Strahlung transparent.

Mit dem von Wagner [27], aufbauend auf den Überlegungen von Maxwell [28], entwickelten Modell können die effektiven dielektrischen Eigenschaften eines Dielektrikums mit eingelagerten, elektrisch leitfähigen und kugelförmigen Partikeln beschrieben werden. Dieses Modell vernachlässigt die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und kann daher nur für geringe Partikelvolumenanteile angewendet werden. Nach van Beck [29] bzw. Steeman [30] ist der Geltungsbereich des Modells auf einen Volumenanteil von maximal 10% bzw. 20% beschränkt. Die dielektrische Funktion geträgerter Katalysatoren mit einem meist geringeren Anteil an einem katalytisch aktiven Metall kann aber durch die Gleichung (2.13) recht genau beschrieben werden.

$$\underline{\epsilon}_{eff} = \underline{\epsilon}_M \left(1 - 3q \frac{\underline{\epsilon}_M - \underline{\epsilon}_P}{2\underline{\epsilon}_M + \underline{\epsilon}_P} \right) \quad (2.13)$$

In Gleichung (2.13) entsprechen

$$\underline{\varepsilon}_M = \varepsilon_M' - j\sigma_M / \omega\varepsilon_0 \quad (2.14)$$

bzw.

$$\underline{\varepsilon}_P = \varepsilon_P' - j\sigma_P / \omega\varepsilon_0 \quad (2.15)$$

den dielektrischen Funktionen der Matrix bzw. Partikel sowie q dem Volumenanteil der Partikel.

Sillars [31] erweiterte das Modell auf beliebige Partikelformen und Komponentenleitfähigkeiten, beschränkte sich aber ebenfalls auf geringe Füllstoffkonzentrationen. Die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften heterogener Systeme mit höheren Partikelkonzentrationen ist mit Modellen möglich, die auf Wagners Arbeit aufbauen und in [32,33] beschrieben werden.

Es ist zu beachten, dass der Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion, der die dielektrischen Verluste des heterogenen Systems repräsentiert, sowohl von den dielektrischen Eigenschaften der Partikel als auch von der Matrix beeinflusst wird. Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, dass die Partikelleitfähigkeit σ_P nicht nur von der Partikelgröße [34] abhängt, sondern auch von interpartikulären Kontaktwiderständen [35], der Bildung elektrisch leitender Pfade durch Perkolations [36,37] sowie durch Ladungstransportvorgänge zwischen elektrisch isolierten Partikeln [38] beeinflusst werden kann. Einen Überblick über diese Einflussgrößen geben Pelster und Simon [38]. Somit ist es kaum möglich, die dielektrischen Eigenschaften heterogener Systeme anhand der Materialeigenschaften der Einzelkomponenten zu berechnen. Stattdessen können mit den zuvor genannten Modellen die durch impedanzspektroskopische Methoden experimentell bestimmten dielektrischen Eigenschaften dieser Systeme interpretiert und damit deren Mikrostruktur aufgeklärt werden.

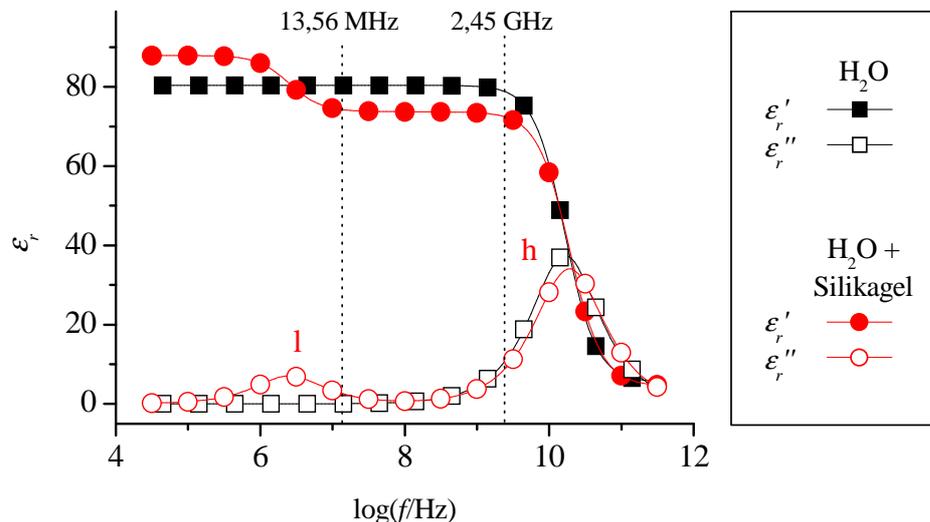


Abbildung 3: Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Wassers durch die Adsorption an Silikagel. Die Spektren wurden nach den Daten aus [39,40] berechnet.

Durch die Adsorption von Molekülen ändern sich nicht nur die dielektrischen Eigenschaften der Adsorbentien, sondern auch die Relaxationseigenschaften der adsorbierten Moleküle [41] selbst. Infolge der adsorptiven Wechselwirkungen werden die an der Oberfläche gebundenen Moleküle in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt.

Die daraus resultierende stärkere Dämpfung der im elektromagnetischen Wechselfeld angelegten Molekülschwingungen kann zu größeren Relaxationszeiten und damit zu einer Verschiebung der dielektrischen Verluste hin zu geringeren Frequenzen führen.

Abbildung 3 stellt die Frequenzspektren von ϵ_r' und ϵ_r'' einer reinen Wasserprobe und die einer mit Silikagel versetzten Wasserprobe dar [40]. Die in dem mit „l“ gekennzeichneten Frequenzbereich auftretenden dielektrischen Verluste resultieren aus der Dipolpolarisation des adsorptiv an Silikagel gebundenen Wassers, die im höheren Frequenzbereich „h“ aus der Dipolpolarisation der freien Wasserphase [40]. Durch die Adsorption von Wasser an Silikagel nehmen die dielektrischen Verluste im Radiowellenbereich zu, während diese im Mikrowellenbereich durch den Überschuss der freien Wasserphase kaum beeinflusst werden.

2.1.3 Dielektrische Erwärmung

Bei der Radiowellenerwärmung bilden die zu erwärmenden Adsorbentien und Katalysatoren das Dielektrikum einer als Kondensator wirkenden Elektrodenanordnung. Die Kapazität der Elektrodenanordnung richtet sich ohne Dielektrikum allein nach den geometrischen Abmessungen. Beispielsweise berechnet man für Plattenkondensatoren ohne Berücksichtigung der Randfelder diese so genannte geometrische Kapazität aus der Plattenfläche $A_{Elektrode}$ und dem Plattenabstand $d_{Elektrode}$ nach Gleichung (2.16).

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A_{Elektrode}}{d_{Elektrode}} \quad (2.16)$$

Für den mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensator gilt:

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (2.17).$$

Die Impedanz des Kondensators hängt von der Frequenz f bzw. der Kreisfrequenz ω ab und wird nach

$$\underline{Z} = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{mit } \omega = 2\pi f \quad (2.18)$$

berechnet. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.17) und (2.1) erhält man für die Impedanz des verlustbehafteten Kondensators

$$\frac{1}{\underline{Z}} = j\omega\epsilon_r' C_0 + \omega\epsilon_r'' C_0 \quad (2.19),$$

die mit
$$C_p = \epsilon_r' C_0 \quad (2.20)$$

und
$$R_p = \frac{1}{\omega\epsilon_r'' C_0} \quad (2.21)$$

der Impedanz der in Abbildung 4 dargestellten Parallelschaltung der Kapazität C_p und des Widerstands R_p entspricht.

$$\frac{1}{\underline{Z}} = \frac{1}{\underline{Z}_{C_p}} + \frac{1}{R_p} = j\omega C_p + \frac{1}{R_p} \quad (2.22)$$

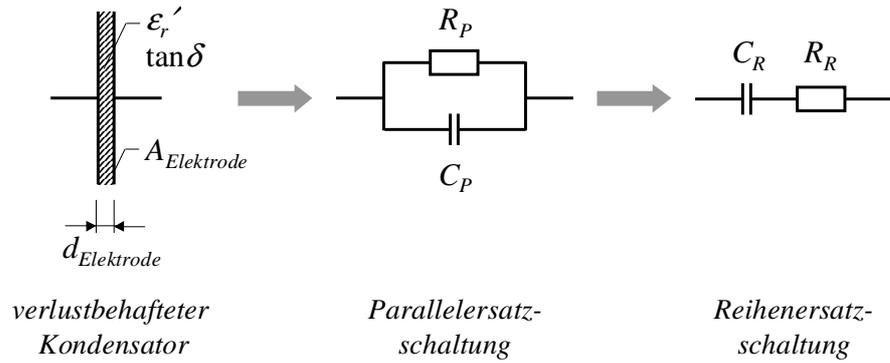


Abbildung 4: Ersatzschaltbilder des verlustbehafteten Kondensators.

Unter Beachtung der Gleichungen (2.11) und (2.16) kann für den Ersatzwiderstand R_P auch geschrieben werden:

$$R_P = \frac{d_{\text{Elektrode}}}{\sigma_{\text{HF}} A_{\text{Elektrode}}} \quad (2.23).$$

Entsprechend den Gleichungen (2.20) und (2.21) ist es möglich, den Verlustfaktor aus den Elementen der Parallelersatzschaltung zu berechnen:

$$\tan \delta = (\omega R_P C_P)^{-1} \quad (2.24).$$

Die Parallelersatzschaltung kann in eine Reihenersatzschaltung gleicher Impedanz transformiert werden, wobei deren Kapazität C_R und Widerstand R_R nach den Gleichungen (2.25) und (2.26) zu berechnen sind.

$$C_R = C_P \cdot (1 + \tan^2 \delta) \quad (2.25)$$

$$R_R = \frac{\tan \delta}{\omega C_R} \quad (2.26)$$

Die im verlustbehafteten Dielektrikum umgesetzte Wärmeleistung entspricht der elektrischen Wirkleistung P

$$P = \omega C_P U_{\text{HF}}^2 \tan \delta \quad (2.27),$$

wobei U_{HF} die an den Plattenelektroden anliegende HF-Spannung bezeichnet.

Nach den Gleichungen (2.23) und (2.24) folgt daraus die Leistungsdichte

$$p_V = \frac{P}{V} = \sigma_{\text{HF}} E_0^2 \quad (2.28)$$

mit der Feldstärke

$$E_0 = U_{\text{HF}} / d_{\text{Elektrode}} \quad (2.29).$$

Die höchste Aufheizgeschwindigkeit, die in einem Dielektrikum mit der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p durch die dielektrische Erwärmung mit der Feldstärke E_0 erreicht werden kann, berechnet man nach Gleichung (2.30). Geringere Aufheizraten resultieren beispielsweise aus Wärmeverlusten und der zur Desorption adsorbierter Substanzen erforderlichen Desorptionswärmeleistung.

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\sigma_{HF} E_0^2}{\rho c_p} \quad (2.30)$$

Die Gleichungen (2.28) und (2.30) wurden unter Annahme einer homogenen Feldstärke für eine ideale Plattenkondensatoranordnung hergeleitet. Unter Verwendung der lokalen Feldstärke können diese Gleichungen auch auf Systeme mit inhomogener Feldstärke übertragen werden. In diesem Fall beschreiben diese Gleichungen die lokale Leistungsdichte bzw. die lokale Aufheizgeschwindigkeit. Damit wird deutlich, dass eine homogene Erwärmung der Adsorbentien und Katalysatoren praktisch nur durch eine gleichmäßige Feldstärke E_0 erreicht werden kann. Diese Bedingung ist bei der Mikrowellenerwärmung nur in seltenen Fällen erfüllt [42].

2.2 *Abhängigkeit der dielektrischen Erwärmung von der Temperatur*

2.2.1 **Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verlustmechanismen**

Die mit der Temperatur zunehmende Brownsche Molekularbewegung wirkt der Dipolorientierung durch das elektrische Feld entgegen, so dass die Relaxationszeiten und die Relaxationsstärken der Orientierungspolarisation mit steigender Temperatur abnehmen. Für zahlreiche Stoffe kann die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit durch

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

beschrieben werden [39,43]. Abnehmende Relaxationszeiten führen zu einer Verschiebung der dielektrischen Verlustmaxima hin zu höheren Frequenzen. Wie aus Abbildung 5 deutlich wird, können aus einer Temperaturerhöhung, je nach relativer Lage der Anregungsfrequenz zur Relaxationsfrequenz, sowohl zunehmende als auch abnehmende dielektrische Verluste resultieren.

Bei der Erwärmung von Wasser durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz nehmen beispielsweise die dielektrischen Verluste mit steigender Temperatur ab, da die Anregungsfrequenz kleiner ist als die Relaxationsfrequenz. Im umgekehrten Fall steigen, wie in Abbildung 5 für 1-Propanol dargestellt, die dielektrischen Verluste bei dieser Frequenz mit der Temperatur an.

Die dielektrischen Verluste der Orientierungspolarisation nehmen im Radiowellenbereich mit der Temperatur aufgrund der deutlich geringeren Anregungsfrequenzen in der Regel ab. Neben diesen stetigen Änderungen der dielektrischen Eigenschaften mit der Temperatur treten bei Strukturveränderungen, wie zum Beispiel Phasenübergängen und Modifikationswechsel, mitunter sprunghafte Änderungen der dielektrischen Eigenschaften auf.

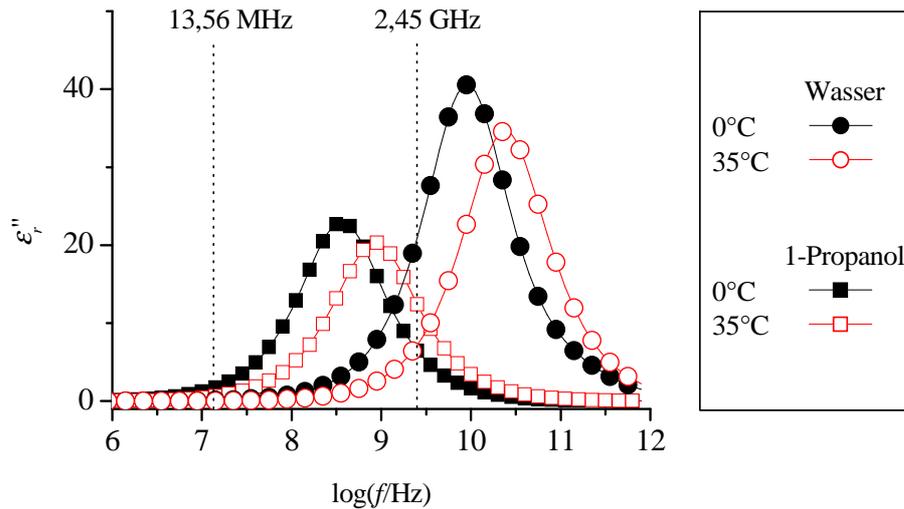


Abbildung 5: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Verluste von Wasser und 1-Propanol für 0°C und 35°C. Die Berechnung erfolgte nach den Modellen und Daten aus [39,44,45].

Für die dielektrische Erwärmung der in dieser Arbeit untersuchten Zeolithe ist die Ionenleitfähigkeit von besonderer Bedeutung (siehe Abschnitt 2.1.1). Der für Frequenzen im Radio- und Mikrowellenbereich dominierende frequenzabhängige Anteil $\sigma'(\omega)$ der Ionenleitfähigkeit von Zeolithen kann nach Gleichung (2.9) durch zwei Parameter (A , s) beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit des Parameters A ist durch

$$A = \frac{A_I}{T} \exp\left(\frac{-E_{AC}}{k_B T}\right) \quad (2.32)$$

gegeben [7,46].

Der präexponentielle Faktor A_I und die Aktivierungsenergie E_{AC} sind unabhängig von der Temperatur. Die Aktivierungsenergie E_{AC} beträgt beispielsweise für den unbeladenen NaX-Zeolith ca. 57 kJ/mol [47] und ca. 126 kJ/mol für den ZSM5-Zeolith [48]. Der den Ordnungszustand beschreibende Parameter s nimmt Werte zwischen 1 und 0 an und wird mit zunehmender Temperatur sowie mit abnehmender Frequenz kleiner [9,46,49]. Insgesamt nimmt die Leitfähigkeit von Zeolithen jedoch mit steigender Temperatur zu [7,50]. Damit besteht prinzipiell die Gefahr der Initiierung eines selbstbeschleunigenden Erwärmungsprozesses, dem so genannten *Thermal Runaway*, der bis zur thermischen Zersetzung der Zeolithe führen kann. Dieser und weitere Temperatureffekte werden im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Darüber hinaus werden die dielektrischen Verluste der hochporösen Adsorbentien und Katalysatoren ganz wesentlich von den adsorbierten Spezies beeinflusst. Die mit einer Temperaturerhöhung einhergehende Desorption beladener Adsorbentien führt unter Umständen dazu, dass der effektive dielektrische Verlust des Gesamtsystems abnimmt, obwohl die dielektrischen Verluste der Matrix, d.h. der Adsorbentien, mit der Temperatur ansteigen. Dabei sind in der Regel die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten und Adsorbentien nicht zu vernachlässigen. Das Zusammenwirken der zahlreichen, die dielektrischen Eigenschaften der Adsorbentien und Katalysatoren beeinflussenden Prozesse, bringt es mit sich, dass die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste dieser Stoffsysteme nicht allgemein gültig angegeben werden kann, sondern für jedes Stoffsystem getrennt betrachtet werden muss.

2.2.2 Temperaturinhomogenitäten, *Hot-Spots* und *Thermal Runaway*

Grundsätzlich sollte die dielektrische Erwärmung eines homogenen Dielektrikums bei homogener Feldstärke und bei vernachlässigbaren Wärmeverlusten zur gleichen Temperatur im gesamten Volumen der zu erwärmenden Stoffe führen. Jedoch sind vor allem letztere Bedingungen kaum zu erfüllen, so dass die dielektrische Erwärmung, bei ausreichender Eindringtiefe, zu einem Temperaturprofil mit den höchsten Temperaturen im Zentrum des Dielektrikums führt. Darüber hinaus treten, insbesondere bei der Mikrowellenerwärmung, sehr große Temperaturgradienten innerhalb der zu erwärmenden Stoffe, *Hot-Spots* und die bis zur Zerstörung führenden *Thermal Runaways* auf [51-53].

Nach Gleichung (2.30) hängt die lokale Aufheizrate quadratisch von der lokalen Feldstärke ab, so dass aus einer inhomogenen Feldstärkenverteilung lokal sehr unterschiedliche Aufheizraten resultieren können. Während bei der Radiowellenerwärmung die Verwendung konzentrierter Bauelemente, d.h. von Kondensatoren, Spulen und Übertragungsleitungen, möglich ist und durch einfache Plattenelektrodenanordnung sehr homogene Feldstärken erreicht werden können, ist dies im Mikrowellenbereich nicht üblich [54]. Aber auch im Radiowellenbereich führen inhomogene Dielektrika und Wärmeverluste zu einer inhomogenen Temperaturverteilung. Die Temperaturgradienten werden dabei zum Teil durch Wärmeleitung und durch konvektiven Wärmetransport ausgeglichen. Dabei ist zu beachten, dass gerade die geringen Wärmeleitkoeffizienten der Adsorbentien und Katalysatoren sowie die angestrebte Verringerung der Spülgas- bzw. Trägergasmengen zur Anwendung der dielektrischen Erwärmung führten und somit nur von einem relativ schlechten internen Temperatúrausgleich ausgegangen werden kann.

Lokal erhöhte dielektrische Verluste durch Verunreinigungen, Verdichtungen oder inhomogene Beladungen sowie durch lokale Feldstärkemaxima können zu so genannten *Hot-Spots* führen [55]. In diesen Probenbereichen wird infolge der lokal erhöhten Leistungsdichte eine im Vergleich zur restlichen Probe deutlich höhere Temperatur erreicht. *Hot-Spots* haben eine typische Größe von bis zu wenigen Millimetern und führen zu lokal höheren chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, zu unerwünschten Nebenreaktionen sowie zu einer erhöhten thermischen Beanspruchung der Adsorbentien und Katalysatoren [53].

Grundsätzlich könnte die Temperatur von *Hot-Spots* mit Größen von wenigen Millimetern mittels Temperatursensoren bestimmt werden. Jedoch ist deren Lage im Dielektrikum kaum vorhersehbar. Unter praxisnahen Bedingungen, mit nur einer begrenzten Zahl von Temperatursensoren, ist daher nur durch die Überwachung der chemischen Zusammensetzung der Prozess- bzw. Produktströme eine, dann aber meist verzögerte Erkennung von *Hot-Spots* möglich. Dabei führen *Hot-Spots* und die zu untersuchende selektive Erwärmung zu einem ähnlichen Effekt [56-59]. Ausführlich wird dies im Abschnitt 3 diskutiert.

Durch eine homogene Feldstärke sowie homogene dielektrische Eigenschaften können *Hot-Spots* weitestgehend vermieden werden. Darüber hinaus wurde durch theoretische Betrachtungen [51,52,55,60,61] unter anderem gezeigt, dass bei einer ausreichend hohen elektrischen Leitfähigkeit der Probe keine *Hot-Spots* entstehen können. Aufgrund der dann sehr geringen Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung wird die Probe jedoch nicht mehr annähernd homogen durch Mikrowellen bzw. Radiowellen erwärmt [52].

Die besondere Bedeutung der *Hot-Spots* liegt in deren möglicher Ausweitung zum *Thermal Runaway*. Mit der Temperatur zunehmende dielektrische Verluste der Adsorbentien bzw. Katalysatoren können zu einem selbstbeschleunigenden Temperaturanstieg in den *Hot-Spot*-Bereichen führen. Infolge dieses äußerst kritischen Verhaltens kann die Probe in den entsprechenden Bereichen schmelzen oder sich thermisch zersetzen. Durch einen forcierten internen Wärmeaustausch oder durch die Verringerung des Leistungseintrages kann ein *Thermal Runaway* verhindert werden. Dazu müssen zunächst jedoch die *Hot-Spots* erkannt werden.

2.3 Technische Realisierung der Radiowellenerwärmung

Die Hauptkomponenten eines Systems zur Radiowellenerwärmung sind der Hochfrequenz-generator, Koaxialübertragungsleitungen, das elektronische Anpassungsnetzwerk sowie ein Elektrodensystem (Abbildung 6). Die zu erwärmenden Stoffe befinden sich zwischen einer Elektrodenanordnung und bilden damit das Dielektrikum eines Kondensators. Für die Erwärmung von Adsorbentien und geträgerten Katalysatoren haben sich Plattenelektrodenanordnungen bewährt, die sich durch eine besonders homogene Feldstärkeverteilung auszeichnen. Weiterhin können Zylinderkondensatoren oder Reihen von Stabelektroden für die Radiowellenerwärmung verwendet werden. Letztere werden vor allem zur Bodenerwärmung bei der *in-situ*-Sanierung kontaminierter Böden eingesetzt, da Stabelektroden im Vergleich zu Plattenelektroden wesentlich einfacher in den Boden einzubringen sind [62,63]. Für die Erwärmung der Adsorbentien und Katalysatoren ist dieses Kriterium nicht ausschlaggebend, so dass für diese Arbeit ausschließlich Plattenelektrodensysteme verwendet wurden.

Im HF-Generator wird die elektrische Primärleistung mit Röhren- oder Halbleiterschwingkreisen in HF-Leistung gewandelt und diese über HF-Koaxialleitungen, das elektronische Anpassungsnetzwerk und das im Reaktor integrierte Elektrodensystem in die Adsorbentien bzw. Katalysatoren eingebracht.

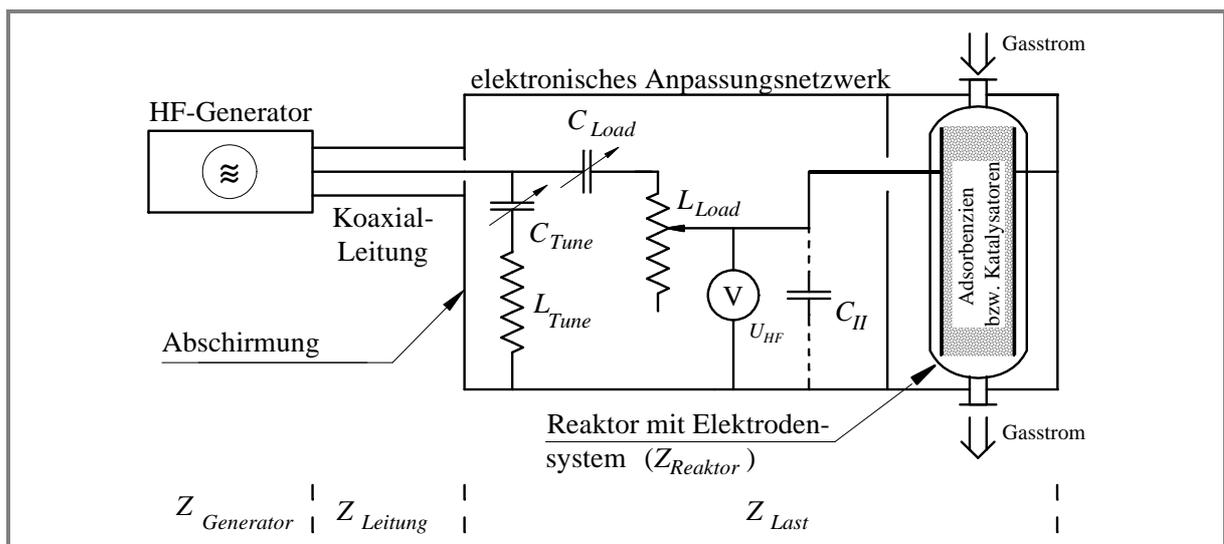


Abbildung 6: Schematische Darstellung der HF-Komponenten des HF-Systems zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren. Die HF-Spannung U_{HF} wurde mit einem kapazitiven Spannungsteiler gemessen. Der optionale Kondensator C_{II} war nur unter den im Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Bedingungen zum Abgleich des HF-Systems erforderlich.

Für eine reflexionsfreie Übertragung der HF-Leistung müssen der Innenwiderstand des HF-Generators $Z_{Generator}$, der Leitungswiderstand der Koaxialleitungen $Z_{Leitung}$ sowie die Impedanz der elektrischen Last Z_{Last} übereinstimmen [54]:

$$Z_{Generator} = Z_{Leitung} = Z_{Last} \quad (2.33).$$

Die Innen- und Leitungswiderstände der HF-Generatoren und Koaxialleitungen sind genormt und aufeinander abgestimmt. Die Impedanz der elektrischen Last Z_{Last} muss daher an diese Widerstandswerte angeglichen werden. Mit dem aus verlustarmen Kondensatoren und Spulen bestehenden elektronischen Anpassungsnetzwerk kann dieser Abgleich erreicht werden. Dabei sind verschiedene Ausführungsformen des elektronischen Anpassungsnetzwerks üblich, die in [64] einschließlich ihrer Vor- und Nachteile diskutiert werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Radiowellenexperimente wurde generell das in Abbildung 6 dargestellte elektronische Anpassungsnetzwerk verwendet. Die für das jeweilige HF-System sehr spezifischen Anpassungsbedingungen werden im Folgenden nur dann diskutiert, wenn sich daraus allgemeine Aussagen ableiten lassen.

Erfolgt keine ideale Anpassung, wird ein Teil der vom HF-Generator abgegebenen Leistung P_0 vom elektronischen Netzwerk reflektiert und muss im HF-Generator in Abwärme umgewandelt werden. Als Maß für die Anpassung wird in dieser Arbeit der Reflexionsgrad R verwendet, der dem Verhältnis der reflektierten Leistung P_R zur abgegebenen Leistung P_0 entspricht:

$$R = P_R / P_0 \quad (2.34).$$

2.4 Vergleich zwischen der Radiowellen- und der Mikrowellenerwärmung

Obwohl beide dielektrischen Erwärmungsverfahren auf den gleichen physikalischen Grundprozessen basieren, unterscheiden sie sich sowohl in der technischen Ausführung als auch in ganz wesentlichen Prozessparametern, die im Folgenden diskutiert werden.

Aufgrund der im Radiowellenbereich bei größerer Wellenlänge geringeren Übertragungsverluste können selbst bei höheren zu übertragenden Leistungen Koaxialleitungen, Spulen und Kondensatoren verwendet werden. Es ist damit möglich, die Adsorbentien und Katalysatoren in Elektrodensystemen, zum Beispiel in Plattenkondensatoren, zu erwärmen. Bei Elektrodenabständen, die weit geringer sind als die Wellenlängen im Bereich der Radiofrequenzen, kann von einem quasistationären Feldverlauf ohne Interferenzen zwischen den Elektroden und damit innerhalb der Dielektrika ausgegangen werden [54].

Im Mikrowellenbereich ist der Wellencharakter der elektromagnetischen Strahlung zu berücksichtigen, da die charakteristischen Dimensionen der Dielektrika oftmals im Bereich der Wellenlängen liegen. Die elektromagnetischen Wellen werden durch die dielektrischen Verluste beim Durchlaufen eines verlustbehafteten Dielektrikums gedämpft. Trifft eine elektromagnetische Welle senkrecht auf eine ebene Platte, deren Dicke größer ist als die innere Wellenlänge λ_i , nimmt die Feldstärke E in Ausbreitungsrichtung x exponentiell um den Dämpfungsfaktor α nach Gleichung (2.35) ab [2,26].

$$E(x) = E_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.35)$$

Die Berechnung des Dämpfungsfaktor α ist nach Gleichung (2.36) möglich [2].

$$\alpha = 2\pi f \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r' \varepsilon_0 \varepsilon_r'}{2} \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right]} \quad (2.36)$$

Gleichung (2.35) gilt nur für den Fall, dass die innere Wellenlänge λ_i wesentlich kleiner ist als die geometrische Länge des Dielektrikums. Diese Bedingung wird bei der Frequenz von 2,45 GHz für plattenförmige Dielektrika mit dem Dämpfungsfaktor α ab einer Plattendicke von

$$d \geq 2,7 \text{ cm}^2 \cdot \alpha - 0,08 \text{ cm} \quad (2.37)$$

erfüllt [65].

Aufgrund der Abhängigkeit der Leistungsdichte p_V von der Feldstärke E (Gleichung (2.28)) nimmt diese ebenfalls mit zunehmender Entfernung von der äußeren Oberfläche ab. Es gilt:

$$p_V(x) = p_V|_{x=0} \cdot e^{-2\alpha x} \quad (2.38).$$

Als Eindringtiefe $d_{1/e}$ wird entweder die Wegstrecke bezeichnet, nach der die Leistungsdichte [2] oder nach der die Feldstärke [13] auf den Wert 1/e bzw. auf ca. 37% der ursprünglichen Leistungsdichte bzw. Feldstärke abgeklungen ist. Da die Definition der Eindringtiefe über die Abnahme der Leistungsdichte für die dielektrische Erwärmung von größerer praktischer Relevanz ist, wird diese Definition auch in dieser Arbeit angewendet.

Es gilt daher:

$$d_{1/e} = \frac{1}{2\alpha} = \left\{ 4\pi f \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r' \varepsilon_0 \varepsilon_r'}{2} \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right]} \right\}^{-1} \quad (2.39).$$

Die Gleichung (2.39) kann für Materialien mit $\mu_r' \approx 1$ und $\tan \delta \leq 0,1$ zu

$$d_{1/e} = \frac{\lambda_0 \sqrt{\varepsilon_r'}}{2\pi \varepsilon_r} = \frac{c_0}{\omega} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon_r'}}{\varepsilon_r} \quad (2.40)$$

vereinfacht werden, wobei λ_0 der Wellenlänge und c_0 der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum entsprechen. Wie im Abschnitt 2.1.1 gezeigt wurde, hängen die dielektrischen Eigenschaften von der Frequenz ab. Für Materialien mit nur einem Relaxationsprozess, der sich durch ein Ansatz nach Debye beschreiben lässt, kann die Eindringtiefe nach Gleichung (2.40) zu

$$d_{1/e} = c_0 \sqrt{\frac{1}{\omega^2} \left\{ \frac{\varepsilon_s}{\omega^2 \tau^2} + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2 + \varepsilon_s + \varepsilon_\infty \right\} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2} \quad (2.41)$$

entwickelt werden. Es wird damit sofort deutlich, dass mit zunehmender Anregungsfrequenz die Eindringtiefe abnimmt.

Typische Eindringtiefen für Mikrowellen liegen für Medien mit hohen dielektrischen Verlusten im Bereich von Millimetern. So beträgt zum Beispiel die Eindringtiefe in Aktivkohlen ca. 1...9 mm [12,13], während so genannte mikrowellentransparente Materialien mit $\tan \delta < 0,1$, z.B. Quarzglas mit $d_{1/e} = 160$ m [26], nahezu verlustfrei durchdrungen werden. Im Radiowellenbereich sind auch bei der Überlagerung mehrerer Verlustmechanismen in der Regel höhere Eindringtiefen und damit höhere Temperaturhomogenitäten zu erwarten.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Aufheizrate nach Gleichung (2.30) von der Anregungsfrequenz f , dem dielektrischen Verlust ϵ_r'' und der Feldstärke E_0 abhängt. Geringe Eindringtiefen führen damit zu Temperaturprofilen mit Temperaturmaxima in den oberflächennahen Schichten, während die Erwärmung im Inneren der Proben nur über Wärmeleitung erfolgt [66,67].

Die Radiowellenerwärmung führt bei gleicher Feldstärke zu geringeren Aufheizraten als die Mikrowellenerwärmung. Über die Dimensionierung der Elektrodensysteme und der HF-Generatoren kann die Feldstärke gezielt beeinflusst werden. Dabei muss die Feldstärke lediglich zur Vermeidung elektrischer Durchschläge und der Ionisierung der Gasphase begrenzt werden. Der obere Grenzwert der Feldstärke richtet sich im Wesentlichen nach der Ionisierungsenergie der Gasphase.

2.5 *Temperaturmessung in elektromagnetischen Feldern*

Die Verwendung herkömmlicher, metallischer Thermoelemente und Widerstandstemperatursensoren in starken elektromagnetischen Feldern führt zu lokalen Feldstörungen, zur Funkenbildung, zu thermischen Instabilitäten sowie zur Eigenerwärmung der Temperatursensoren und ist aufgrund der zum Teil erheblichen Messfehler sehr umstritten [53,66,68-70].

Diese Effekte überwiegen umso mehr, je verlustärmer die zu erwärmenden Stoffe gegenüber Mikrowellen und Radiowellen sind [68]. Nach Daneke et al. [66] können metallische Temperatursensoren verwendet werden, wenn diese elektrisch leitend mit dem Applikatorgehäuse verbunden sind. Die Eigenerwärmung der Thermoelemente ist jedoch nur in Materialien mit hohen dielektrischen Verlusten zu vernachlässigen. Interessanterweise wurden auch schon herkömmliche Quecksilberthermometer zur Temperaturmessung in Mikrowellengeräten verwendet [71,72].

Alternativ werden überwiegend kontaktlose optische Pyrometer zur kontinuierlichen Temperaturmessung eingesetzt, die aber ausschließlich die Oberflächentemperatur bestimmen. Bei ausreichender Eindringtiefe der Mikro- und Radiowellen wird die höchste Temperatur im Zentrum des Festbettes erreicht. Die mit Pyrometern bestimmten Temperaturwerte sind daher nicht sehr aussagekräftig.

Eine verbreitete Verfahrensweise ist das schnelle Einführen eines Thermoelementes in die Probe unmittelbar nach dem Abschalten des elektromagnetischen Feldes. Aus dem aufgezeichneten Temperaturverlauf kann dann die Probentemperatur auf den Ausschaltzeitpunkt extrapoliert werden. Die Extrapolation basiert in der Regel auf einem einfach exponentiellen Modell, mit dem der Abkühlungsverlauf der Probentemperatur beschrieben wird. In Anbetracht der selektiven Erwärmung der Proben gegenüber den Reaktorbauteilen und der Umgebung ist die Anwendbarkeit dieser Modelle jedoch zu hinterfragen. Während der eigenen experimentellen Arbeit zeigte sich, dass dies meistens nicht gerechtfertigt ist.

Darüber hinaus wird durch die Einführung des Thermoelements das Abkühlverhalten der Probe beeinflusst. Daher korrigieren einige Autoren die extrapolierten Temperaturen nochmals mathematisch [73]. Die Bestimmung dieser Korrekturfunktion erfolgt durch den Vergleich der gemessenen Temperatur einer klassisch erwärmten Probe mit der extrapolierten Temperatur. Derartig korrigierte Temperaturen sind im Temperaturbereich bis 400°C um bis zu 15% höher als die extrapolierten Temperaturen. Perry et al. geben für die nach dieser Methode bestimmten Temperaturen Unsicherheiten von ± 5 K an [73]. Für eine kontinuierliche Temperaturmessung und eine temperaturgeregelte Erwärmung ist diese Verfahrensweise ungeeignet.

Geeignete kontinuierlich arbeitende Temperaturmesssysteme basieren in der Regel auf optischen Temperatursensoren mit faseroptischer Signalübertragung. Wie in der Fachliteratur auch, wird in dieser Arbeit der vereinfachende Begriff *faseroptische Temperatursensoren* zur Bezeichnung der *optischen Temperatursensoren mit faseroptischer Signalübertragung* verwendet. Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass unter *faseroptischen Sensoren* im eigentlichen Sinne Messwertempfänger zu verstehen sind, bei denen die Messgröße direkt auf die optische Faser, d.h. den Lichtwellenleiter, einwirkt [74].

Zur Temperaturmessung mit faseroptischen Temperatursensoren wird beispielsweise die temperaturabhängige Relaxationszeit von Lumineszenz- oder Fluoreszenzprozessen [75], die temperaturabhängige Verschiebung der optischen Absorptionskanten von Halbleiterkristallen [69,76], die Temperaturabhängigkeit der Ramanstreuung [77,78] sowie die temperaturabhängige Modulation eines Lichtspektrums an einem Interferometer [79,80] ausgewertet. Der Temperaturmessbereich ist je nach Bauart auf 300°C bis 400°C beschränkt. Diese recht geringen Maximaltemperaturen sind vor allem auf Probleme mit der mechanischen Festigkeit der faseroptischen Temperatursensoren zurückzuführen. Oberflächentemperaturen im Inneren von Feststoffschüttungen können bis zu Temperaturen von 1600°C mit faseroptischen Pyrometern bestimmt werden [81]. Jedoch liegt die untere Messbereichsgrenze dieser Messgeräte oftmals bei Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$.

3 Stand der Wissenschaft und Technik zur dielektrischen Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

In der chemisch/physikalischen Verfahrenstechnik, der Umwelt- und Energietechnik sowie bei der Lebensmittelherstellung ist die Erwärmung von Festbetschüttungen eine der grundlegenden Prozessaufgaben. Besonders in der Umwelt- und Verfahrenstechnik sind adsorptive und heterogen-katalytische Verfahren zur Rückgewinnung von Wertstoffen, zur Rückhaltung und zum Abbau von Schadstoffen weit verbreitet. Die dabei verwendeten Adsorbentien und geträgerten Katalysatoren werden üblicherweise in durchströmten Festbetten angeordnet. Bei adsorptiven Verfahren ist zur Erhaltung der Adsorptionskapazität in periodischen Abständen die Desorption bzw. Regeneration der Adsorbentien notwendig. Für den Desorptionsschritt haben sich neben den auf hochflüchtige Komponenten beschränkten Druckwechselverfahren (PSA = *pressure swing adsorption process*) vor allem Verfahren mit Temperaturwechsel (TSA = *temperature swing adsorption process*) etabliert, bei der die Adsorbentien durch Erwärmung desorbiert werden. Heterogen-katalytische Verfahren setzen meistens eine kontinuierliche Erwärmung des Katalysatorbettes für technisch relevante Raum-Zeit-Ausbeuten voraus.

Dabei werden für adsorptive und katalytische Verfahren ähnliche Anforderungen an die Erwärmungsmethode gestellt. Neben betriebswirtschaftlichen Faktoren entscheiden über die Auswahl des Erwärmungsverfahrens die Gewährleistung der Produktreinheit, kurze Desorptions- und Erwärmungszyklen sowie eine zu gewährleistende Aufkonzentrierung durch die Desorption. Der Verfahrensschritt der Desorption bzw. Katalyse muss sich zudem nach den Erfordernissen eines Gesamtprozesses optimieren lassen. Die Adsorbens- und Katalysatorfestbetten sind demnach möglichst unabhängig von anderen Prozessparametern auf eine festgelegte Temperatur in einer bestimmten Zeit zu erwärmen. In all diesen Punkten weisen die in Tabelle 1 zusammengefassten klassischen Erwärmungsverfahren deutliche Nachteile auf.

Tabelle 1: Zusammenstellung üblicher Erwärmungsverfahren und der zugrunde liegenden Erwärmungsmechanismen.

Klassische Erwärmung		Nichtklassische Erwärmungsverfahren			
Heißgas- erwärmung	Wärme- tauscher	Infrarot- Erwärmung	induktive HF- Erwärmung	direkte elektrische Erwärmung	Radio- und Mikrowellen- erwärmung
Konvektion	Wärme- leitung	Wärme- strahlung	ohmscher Verlust	ohmscher Verlust	dielektrischer Verlust

Aufgrund der direkten Kopplung des Energieeintrags an die Spülgasmenge ist die Heißgaserwärmung entweder sehr zeit- und energieaufwendig oder führt nur zu einer geringen Aufkonzentrierung während des Desorptionsschrittes. Eine von der Gasmenge unabhängige Beeinflussung der Erwärmungsdauer oder der Desorbatkonzentration ist nicht möglich.

Die Erwärmung von Adsorbens- und Katalysatorschüttbetten über darin integrierte Wärmetauscher hat sich aufgrund der meist geringen Wärmeleitungskoeffizienten und der damit verbundenen hohen Temperaturinhomogenitäten nicht durchsetzen können.

Die Induktionserwärmung und die direkte elektrische Erwärmung setzen elektrisch leitfähige Materialien voraus und sind somit praktisch nur auf die als Adsorbentien verwendeten Aktivkohlen beschränkt. Die direkte elektrische Erwärmung basierend auf den ohmschen Verlusten elektrisch leitfähiger Aktivkohleschüttungen wurde von Wnuk [82] und von Moog [83] realisiert. Aus unterschiedlichen Kontaktwiderständen zwischen der losen Aktivkohleschüttung und den Elektroden resultierten dabei sehr starke örtliche und bis zur Entzündung führende Überhitzungen.

Über die in einem Aktivkohlebett induzierten elektrischen Wirbelströme ermöglicht die Induktionserwärmung einen kontaktlosen Leistungseintrag. Die in Wärme umgesetzte induzierte Leistung setzt sich aus einem konstanten Term der Korninduktion und einem mit dem Bettradius quadratisch zunehmenden Term der Bettinduktion zusammen, wobei die Bettinduktion mit einem Anteil von mehr als 90 % in der Regel überwiegt [84,85]. Infolgedessen bildet sich ein radiales Temperaturprofil mit Überhitzungen in den äußeren Aktivkohleschichten aus.

Gegenüber den zuvor genannten Erwärmungsverfahren bietet die dielektrische Erwärmung durch Mikro- und Radiowellen deutliche Vorteile. Die Erwärmung erfolgt kontaktlos im Volumen der Festbettschüttung und kann unabhängig von anderen Prozessgrößen gesteuert werden. Die grundlegende Voraussetzung für die Anwendbarkeit der dielektrischen Erwärmung, ein nennenswerter dielektrischer Verlust des zu erwärmenden Systems, wird von nahezu allen beladenen Adsorbentien und geträgerten Katalysatoren erfüllt. Aufgrund des in weiten Bereichen variierbaren Leistungseintrags sind sehr kurze Desorptionszyklen bzw. Erwärmungszeiten realisierbar.

Dennoch fanden dielektrische Verfahren zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren auch bei gegebener Wirtschaftlichkeit [86] bisher nicht die ihren Vorteilen entsprechende Verbreitung. Die Gründe dafür sind vielfältig und zumeist nur auf die allgemein bekannte Mikrowellenerwärmung zutreffend. Prinzipielle Hindernisse sind neben den zur technischen Dimensionierung notwendigen, aber meist fehlenden Stoffgrößen (insbesondere die von der Frequenz, der Temperatur und der Beladung abhängigen Dielektrizitätskonstanten der Adsorbentien), die für den technischen Maßstab zu geringen Eindringtiefen der Mikrowellenstrahlung [87] und die als *Hot-Spots* bezeichneten makroskopischen lokalen Überhitzungen [53].

Die Mikrowellenerwärmung zur Desorption und Regeneration beladener Aktivkohlen war Gegenstand zahlreicher Arbeiten [88-94]. In diesen gehen ausschließlich Mroczek et al. [92] auf die zur inhomogenen Erwärmung führende geringe Eindringtiefe und auf die Entzündungsgefahr infolge von Funkenentladungen und *Hot-Spots* ein. Bathen [95] schließt in seiner Arbeit die Mikrowellenerwärmung von Aktivkohlen im technischen Maßstab aufgrund genau dieser Probleme aus. Anhand der von Atwater et al. [12] und Challa et al. [13] bestimmten dielektrischen Eigenschaften verschiedener Aktivkohlengranulate wurden Eindringtiefen für die Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2,45 GHz im Bereich von 3 bis 9 mm berechnet. Kong und Cha [89] geben Eindringtiefen von Mikrowellen in Aktivkohlengranulate von bis zu 2,4 cm an.

Die Wirkung der Funkenentladungen wird unterschiedlich diskutiert. Jou et al. [91] untersuchten die Mikrowellenerwärmung zur Regeneration von mit Trichlorethylen (TCE) beladenen Aktivkohlen aus der Grundwasserreinigung. Die vollständige Mineralisierung des Trichlorethylens unter oxidativer Gasatmosphäre wurde von den Autoren auf die deutlich sichtbaren Funkenentladungen zurückgeführt. Auf eine Temperaturmessung wurde jedoch ebenso verzichtet wie auf einen Referenzversuch mit einem klassischen Erwärmungsverfahren.

Die von Mroczek et al. durchgeführten Desorptionsexperimente mit Aktivkohlen bestätigten diese Ergebnisse nicht. Bei der Erwärmung der mit Toluol beladenen Aktivkohlen bis auf eine Temperatur von ca. 300°C mit ähnlichen spezifischen Mikrowellenleistungen wurde Toluol auch bei dem Auftreten von Funkenentladungen nur vollständig desorbiert und nicht oxidiert. Aus den wesentlich höheren spezifischen Leistungseinträgen resultieren bei der Mikrowellenerwärmung kürzere Desorptions- und Regenerationszeiten und damit ein deutlich geringerer Inertgasverbrauch. Diese Vorteile heben auch Menendez et al. [88] und Coss et al. [96] hervor, die beladene Aktivkohlen durch Mikrowellenerwärmung bei Temperaturen >800°C regenerierten. Auch nach mehrmaliger Regeneration konnten durch die Mikrowellenerwärmung die ursprünglichen strukturellen Eigenschaften der Aktivkohle wiederhergestellt werden. Dies ist den Autoren zufolge ein entscheidender Vorteil gegenüber der herkömmlichen Heißdampfregeneration, bei der jeder Regenerationsschritt zur Verringerung der Adsorptionskapazität führt [96].

Die Mikrowellenerwärmung von Aktivkohlen zur Reduktion von Stickoxiden und Schwefeldioxid untersuchten Cha et al. [89,97,98]. Die von der Aktivkohle chemisorbierten Stickoxide wurden unmittelbar nach Beginn der Mikrowellenerwärmung vollständig reduziert, wobei nach der mit einer Energiebilanz abgeschätzten mittleren Proben temperatur keine Reduktion der Stickoxide zu erwarten war. Die Temperatur der Aktivkohlenprobe wurde bei diesen Experimenten nicht gemessen. Gleichzeitig deutete jedoch die mit Beginn der Mikrowellenerwärmung einsetzende Kohlenoxidbildung auf eine inhomogene Temperaturverteilung mit ausgeprägten *Hot-Spots* hin. Neben der simultanen Stickoxidreduktion wird als wesentlicher Vorteil der auf der Mikrowellenerwärmung basierenden Regeneration eine deutliche Verbesserung der Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle angegeben. Nach mehrmaliger Durchführung der Adsorptions-Desorptionsexperimente nahm das Mikroporenvolumen zu, was sich in einer Erhöhung der inneren Oberfläche der Aktivkohleprobe von 82 m²/g auf ca. 800 m²/g widerspiegelte. Allerdings weist die äußerst geringe BET-Oberfläche der ursprünglichen Aktivkohleprobe auf eine unzureichende Aktivierung des Ausgangsmaterials hin. Bei den von Menendez verwendeten Aktivkohlen mit BET-Oberflächen >1000 m²/g nahm auch nach mehrmaliger Mikrowellenerwärmung diese nicht weiter zu.

Die Anwendung der Mikrowellenerwärmung bei der Synthese von Zeolithen und der Präparation geträgerter Katalysatoren führt in der Regel zu einer erheblichen Zeitersparnis [99-107]. Zusätzlich wurde in einigen Arbeiten [104-107] von einer wesentlichen Verbesserung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der unter Mikrowellenerwärmung synthetisierten Zeolithe berichtet. Nach Cundy [108] resultieren die günstigeren Eigenschaften der unter Mikrowellenerwärmung synthetisierten Zeolithe vor allem aus den kleineren und gleichmäßigeren Zeolithkristallen. Offensichtlich wird die Kristallisation durch die Mikrowellenerwärmung beschleunigt.

Dies bestätigen auch die experimentellen Ergebnisse von Herrmann et al. [67], die die Temperaturverteilung in Gellösungen während der auf der Mikrowellenerwärmung basierenden Zeolithsynthese untersuchten. Aufgrund geringer Mikrowelleneindringtiefen (1...4 mm) traten selbst bei der temperaturgeregelten Erwärmung in einzelnen Bereichen Überhitzungen von bis zu 80 K auf. Durch die gleichzeitig sehr hohe Aufheizgeschwindigkeit wird die Kristallisationszeit stark verkürzt und damit die Bildung größerer Kristalle verhindert. Ein über die rein thermischen Effekte hinausgehender Mikrowelleneinfluss ist sowohl nach Cundy [108] als auch nach Herrmann et al. [67] nicht plausibel.

Die Regeneration beladener Zeolithe und Adsorberharze aus der Abgas- und Abluftreinigung durch Mikrowellenerwärmung unter praxisrelevanten Gesichtspunkten war Gegenstand der Arbeiten von Bathen [95] und Hempel [109]. Hamer [26] untersuchte die Mikrowellendesorption der in wässriger Phase beladenen Zeolithe aus der Abwasserreinigung. Von diesen Autoren werden als wesentliche Vorteile der Mikrowellenerwärmung die deutlich geringeren Desorptions- bzw. Regenerationszeiten, der verminderte Spülgasverbrauch und die flexiblere Steuerung des Desorptionsprozesses hervorgehoben.

Richrath et al. [110] untersuchten die Mikrowellenerwärmung zur Desorption eines mit Ethanol beladenen dealuminierten Zeoliths und eines Mischadsorbens (Aktivkohle und Silikagel) bei Unterdruck. Durch diese Verfahrenskombination konnte der Spülgasverbrauch stark reduziert und das desorbierte Ethanol höher aufkonzentriert werden. Eine anschließende Kondensation ermöglichte die Rückgewinnung des Ethanols. Durch die Mikrowellenerwärmung konnten spezifische Leistungseinträge realisiert werden, die mit den klassischen Erwärmungsverfahren im Vakuum nicht zu erreichen sind. Daraus resultiert letztendlich eine deutliche Verringerung der Desorptionszeit.

Die dielektrische Erwärmung von Zeolithen mit Radiowellen wird von Al-Mayman et al. beschrieben [111,112]. Die Zeolithe vom Typ NaX, NH₄Y und CaA wurden als Katalysatoren zum Cracken von Rohöl verwendet. Die Radiowellenerwärmung erfolgte in einer Plattenelektrodenanordnung bei einer Frequenz von 27,12 MHz und führte, im Vergleich zur konventionellen Erwärmung, zu einer verminderten Verkokung des Katalysators und zu einem höheren Anteil kurzkettiger Olefine.

Bathen [95] unterscheidet je nach den verwendeten Adsorbentien die mikrowellen-selektive und die mikrowellen-thermische Desorption. Letztere tritt bei der Verwendung von Adsorbentien mit signifikanten dielektrischen Verlusten in den Vordergrund. Die Absorption der Mikrowellenenergie erfolgt durch die Adsorbentien, so dass diese selbst im unbeladenen Zustand erwärmt werden können [26,109]. Das Erwärmungsverhalten dieser Materialien im Mikrowellenfeld wird im Wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften der Adsorbentien bestimmt.

Bei der mikrowellen-selektiven Desorption werden die Mikrowellen durch polare Adsorbate absorbiert, die Adsorbentien selbst sind gegenüber Mikrowellen transparent. Von diesem Desorptionsmechanismus werden energetische Vorteile erwartet, da im Idealfall nur das Adsorbat erwärmt werden soll [95,109]. Dabei ist zu bedenken, dass die selektiv desorbierten Stoffe sofort wieder von dem kälteren Adsorbens adsorbiert werden müssten. Es ist zu erwarten, dass infolge der bei dieser Readsorption freiwerdenden Adsorptionswärme die mikrowellentransparenten Adsorbentien ebenfalls erwärmt werden.

Die vollständige Desorption mikrowellentransparenter Adsorbentien ist nur dann möglich, wenn die temperaturabhängige Zunahme des dielektrischen Verlusts der unbeladenen Adsorbentien den durch die Desorption abnehmenden dielektrischen Verlust kompensiert. Dieser Effekt wird von Ohgushi et al. [25] für den Zeolith 5A beschrieben, der erst nach der Beladung mit Wasser oder einer konventionellen Vorerwärmung durch Mikrowellen erwärmt werden konnte.

Neben den von vielen Autoren erwarteten energetischen Vorteilen der mikrowellen-selektiven Desorption wird darüber hinaus postuliert, dass die verstärkte Mikrowellenabsorption durch Adsorbate höherer Polarität zu deren bevorzugter Desorption führt [95,109,113,114]. Die dielektrische Erwärmung hätte demnach einen Einfluss auf die Selektivität der Desorption. Nach Turner et al. [113] führt die Mikrowellenerwärmung eines mit Methanol und Cyclohexan beladenen dealuminierten Zeolithen zur bevorzugten Desorption des polaren Methanols. Aufgrund der im Vergleich zum Cyclohexan geringeren Adsorptionswärme des Methanols wäre dies aber auch bei der klassischen Heißgasdesorption zu erwarten. Vergleichende Experimente mit konventioneller Erwärmung wurden von den Autoren nicht durchgeführt.

Ebenso berichten Alonso Lopez et al. [115] von der bevorzugten Desorption von Methanol bei der Mikrowellenerwärmung eines mit Methanol ($\epsilon_R'' \approx 15$) und Cyclohexan ($\epsilon_R'' < 10^{-3}$) beladenen NaY-Zeoliths. Vergleichsversuche mit konventioneller Erwärmung wurden nicht durchgeführt, obwohl vergleichbare Experimente mit einer Gemischbeladung aus Cyclohexan und Chlorbenzol ($\epsilon_R'' \approx 0,5$) zu widersprüchlichen Ergebnissen führten. Nach den von Benchanaa et al. [116] im Vakuum durchgeführten TPD-Experimenten hat die Mikrowellenstrahlung keinen spezifischen Einfluss auf die Desorptionskinetik polarer Adsorbate. Diesen Autoren zufolge sind die experimentell beobachteten selektiven Desorptionseffekte auf rein thermische Mikrowelleneffekte zurückzuführen, bei denen die einzelnen Komponenten eines Mehrstoffsystems durch Mikrowellen unterschiedlich stark erwärmt werden.

Die in früheren Arbeiten diskutierten nichtthermischen Mikrowelleneffekte, unter denen z.B. die Initiierung chemischer Reaktionen durch eine mikrowelleninduzierte Bindungsspaltung zu verstehen ist, können aufgrund der sehr geringen Energie der elektromagnetischen Strahlung ausgeschlossen werden [117].

Zu den thermischen Effekten bei der dielektrischen Erwärmung geträgerter Katalysatorsysteme können nach Zhang et al.

1. die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster auf eine gegenüber dem Katalysatorträger höhere Temperatur,
2. die selektive Erwärmung des geträgerten Katalysators auf eine gegenüber der Gasphase höhere Temperatur und
3. die selektive Erwärmung einzelner, lokal stark abgegrenzter Bereiche (*Hot-Spots*) in der Größenordnung von wenigen Millimetern auf eine gegenüber dem gesamten Katalysatorbett höhere Temperatur

gezählt werden [59].

Die selektive Erwärmung von einzelnen Bereichen in der Größenordnung weniger Millimeter im Katalysatorbett, den so genannten *Hot-Spots*, resultiert vor allem aus einer inhomogenen Verteilung des elektromagnetischen Feldes.

Insbesondere die Mikrowellenerwärmung führt aufgrund der meist inhomogenen Feldverteilung infolge der kleineren Wellenlänge sowie von Interferenzen vermehrt zur Bildung von *Hot-Spots*. Im Vergleich zu den Mikrowellensystemen ist die Feldverteilung bei der Radiowellenerwärmung wesentlich homogener, da der Energieeintrag über Plattenelektrodensysteme erfolgen kann. Jedoch können *Hot-Spots* auch aus der lokal verstärkten Absorption elektromagnetischer Strahlung durch stoffliche Inhomogenitäten wie z.B. unterschiedliche Katalysator- und Wassergehalte sowie mechanische Verdichtungen des Katalysatorbettes entstehen.

Die Temperatur der *Hot-Spots* kann aufgrund deren Größe prinzipiell mit herkömmlichen faseroptischen Temperatursensoren bestimmt werden. Praktisch ist dies jedoch bei der nicht vorhersehbaren Lage der *Hot-Spots* kaum möglich. Experimentell bereiten diese *Hot-Spots* erhebliche Probleme, da sie zur Fehlinterpretation der Versuchsergebnisse und unter ungünstigen Bedingungen zum *Thermal Runaway* und damit zur Beschädigung der Versuchsaapparatur führen können.

Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Temperatur von katalytisch aktiven Metallen, die mit einer Größe im Bereich von wenigen Nanometern in der Porenstruktur der Katalysatorträger fein verteilt sind, mit faseroptischen Temperatursensoren nicht möglich. Deshalb wurde bisher die Temperatur der Katalysatorcluster über den Umsatz katalytischer Modellreaktionen charakterisiert. Die selektive Absorption der Mikrowellen durch die Katalysatorcluster kann zu einer stationären Überhitzung gegenüber der Katalysatormatrix führen. Sind die chemischen Umsätze bei der Mikrowellenerwärmung bei gleicher makroskopischer Proben temperatur deutlich höher als bei der konventionellen Erwärmung, deutet dies auf eine selektive Erwärmung der Katalysatorcluster hin. Diese wird damit jedoch noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen, da lokale *Hot-Spots* ebenfalls zu einer Umsatzerhöhung führen.

Chemat et al. [118] fanden bei der Veresterung mit einem mikrowellenerwärmten Katalysator ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Montmorillonit) um ca. 50 % bis 150 % höhere Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den Experimenten mit konventioneller Erwärmung. Als Bezugstemperatur wurde die außerhalb der Mikrowelle und damit außerhalb der Katalysatorprobe gemessene Temperatur des flüssigen Reaktionsgemisches verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verwendung homogener Katalysatoren waren erwartungsgemäß vom Erwärmungsverfahren unabhängig. Die Autoren gehen daher von einer selektiven Erwärmung des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Katalysators auf eine Temperatur aus, die 9-18 K über der Temperatur des Katalysatorträgers (Montmorillonit) liegt. Bei der Herstellung von Seife aus Kokosnussöl, Acetonitril und NaOH-Pellets ($d_p \approx 0,5$ mm) in dieser Versuchsaapparatur wurde eine im Vergleich zum konventionell erwärmten Reaktionsgemisch um das ca. 3,5-fache höhere Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt [119].

Hajek [120] untersuchte den Einfluss der Mikrowellenerwärmung (2,45 GHz, 600 W, gepulst) auf die mit homogenen Katalysatoren $[\text{Cu}(\text{2-PrNH}_2)_2\text{Cl}]$ und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und mit einem heterogenen Katalysator (Zeolith NaY) durchgeführte Alkylierung von Dibenzylamin. Die Bestimmung der Proben temperatur erfolgte mit einem herkömmlichen Thermoelement nach Abschaltung der Mikrowelle. Während nach Chemat [118] homogen-katalysierte Reaktionen unter isothermen Reaktionsbedingungen nicht durch die Mikrowellenerwärmung beschleunigt werden, sind die von Hajek unter nicht-isothermen Bedingungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Experimente mit Mikrowellenerwärmung deutlich größer.

So wurde bei den Experimenten mit Mikrowellenerwärmung und homogenen Katalysatoren eine um bis zu 20-fache höhere Reaktionsgeschwindigkeit, je nach Polarität des verwendeten Lösungsmittels, gegenüber der klassischen Erwärmung berechnet. Zurückgeführt wird dies auf die schnellere Aufheizung des Reaktionsgemisches während der Mikrowellenerwärmung mit wesentlich höheren spezifischen Leistungseinträgen. Bei der Mikrowellenerwärmung des heterogenen NaY-Katalysators wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen gegenüber der klassischen Erwärmung ein um ca. 55 % höherer Umsatz bestimmt. Neben Temperaturschwankungen um ± 10 K, die möglicherweise durch den Pulsbetrieb der Mikrowelle hervorgerufen wurden, stellte Hajek Temperaturgradienten von bis zu 20 K innerhalb der Probe fest und schließt daher die Bildung von *Hot-Spots* nicht aus.

Liu et al. stellten bei der Oxidation von Toluol [71] und von o-Xylene [72] an mikrowellenerwärmten V_2O_5/SiO_2 - bzw. V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren gegenüber den konventionell erwärmten Katalysatoren einen höheren Umsatz fest. Die Autoren berechneten eine Temperatur der V_2O_5 -Katalysatorcluster (Clustergröße $< 0,5$ nm), die 90 K bis 100 K über der Temperatur der Katalysatormatrix (SiO_2 bzw. TiO_2) lag. Die Erwärmung der Katalysatorprobe (1,6 g, 8 Ma.-% V_2O_5) erfolgte im Durchfluss bei Umgebungsdruck durch gepulste Mikrowellen (2,45 GHz) und konventionell in einem Rohrofen. Die Probentemperatur wurde mit einem herkömmlichen Quecksilberthermometer bestimmt. Zusätzlich untersuchten Liu et al. den Einfluss der Mikrowellenerwärmung auf die Katalysatorstruktur und -verteilung während der Kalzinierung des mit NH_4VO_3 in wässriger Lösung imprägnierten Katalysatorträgers. Durch die Mikrowellenerwärmung konnte die Kalzinierungsdauer von 8 h auf 10 min gesenkt werden. Die mit Mikrowellenerwärmung präparierten Proben zeichneten sich durch eine homogenere Dispersität der Katalysatorcluster und damit durch eine höhere katalytische Aktivität aus.

Zhang et al. untersuchten die selektive Erwärmung von MoS_2 -Katalysatoren anhand der Schwefeldioxidreduktion mit Methan [121] und der Schwefelwasserstoffzersetzung [58]. Für die mit der Mikrowellenerwärmung erreichten chemischen Umsätze war für beide Reaktionen eine um mehr als 200 K höhere Temperatur bei der klassischen Erwärmung erforderlich. Das während der Mikrowellenerwärmung an einigen Stellen der Probe im Größenbereich von 90 μm bis 1000 μm eine partielle Phasenumwandlung des $\gamma-Al_2O_3$ zum $\alpha-Al_2O_3$ auftrat, obwohl die maximale gemessene Probentemperatur ca. 200 K unterhalb der dafür erforderlichen Temperatur lag, führen die Autoren auf *Hot-Spots* zurück. Zhang et al. schlussfolgern daher, dass die mit faseroptischen Temperatursensoren nicht erfassbaren *Hot-Spots* zu der als selektiven Erwärmungseffekt interpretierbaren Erhöhung des chemischen Umsatzes führten [122]. Die selektive Erwärmung der Katalysatorpartikel kann den Autoren zufolge die beobachtete Umsatzerhöhung nicht begründen.

Nach dem von Perry et al. [123] entwickelten Ansatz wurde eine Temperatur der MoS_2 -Katalysatorpartikel berechnet, die lediglich $8 \cdot 10^{-4}$ K über der Temperatur des als mikrowellentransparent angenommenen Katalysatorträgers liegt [59]. Dieses Modell basiert auf einer einfachen Energiebilanz, die ausschließlich die Mikrowellenabsorption durch die Katalysatorpartikel und den Wärmeverlust an die Gasphase berücksichtigt. Vernachlässigt werden die Mikrowellenabsorption durch den Katalysatorträger sowie die Wärmeverluste der Katalysatorcluster durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

Die Mikrowellenerwärmung (915 MHz) metallischer Katalysatorpartikel mit einer Größe von 1-100 nm bei Umgebungsbedingungen (Luft, 10^5 Pa) führt nach Perry et al. zu einer maximalen Temperaturüberhöhung gegenüber der Katalysatormatrix von $1,6 \cdot 10^{10}$ K [123]. Thomas [124] berechnete nach einem ähnlichen Modell für einen auf 0,1 kPa reduzierten Gasdruck, metallische Katalysatorpartikel ($d_p = 10 \mu\text{m}$) und eine Mikrowellenfrequenz von 1 GHz eine maximale Temperaturdifferenz von 0,1 K zwischen den Katalysatorpartikeln und dem Katalysatorträger und schließt daher die Möglichkeit der homogenen selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorpartikel unter praxisrelevanten Bedingungen aus. Während Perry et al. und Thomas die experimentell beobachteten Unterschiede zwischen der klassischen und der dielektrischen Erwärmung auf eine inhomogene Temperaturverteilungen, die Bildung von *Hot-Spots* und die recht fehlerbehaftete Temperaturmessung zurückführen [73,123,124], gehen Shin et al. nach der von ihnen durchgeführten Modellierung von einer homogen-selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorpartikel aus [125]. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusts wurde von Shin et al. ein Temperaturunterschied zwischen kugelförmigen metallischen Katalysatorpartikeln und dem Katalysatorträger von mehr als 80 K berechnet.

Die durch die Autoren getroffenen Annahmen für die Modellierung sind jedoch nicht konsistent. Der für den konvektiven Wärmeaustausch zwischen den selektiv zu erwärmenden Metallclustern und der Gasphase maßgebliche Wärmeübergangskoeffizient unterscheidet sich mitunter um mehrere Größenordnungen. Der von Thomas verwendete Wärmeübergangskoeffizient beträgt ca. $12 \cdot 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ für ein Gemisch aus 80% Helium und 20% Butan bei Umgebungsdruck, während die von Perry et al. verwendeten Stoffwerte und Berechnungsgleichungen einen Wärmeübergangskoeffizient von $74 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ für Luft bei einem Druck von 100 kPa ergeben. Der von Zhang et al. nach dem Modell von Perry et al. berechnete Wärmeübergangskoeffizient betrug ca. $80 \cdot 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [59]. Aus den von Shin et al. getroffenen Annahmen resultiert für Pd- und Pt-Partikel mit einer Größe von 100 nm ein um mehrere Größenordnungen geringerer Wärmeübergangskoeffizient von ca. $15 \cdot 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Den entscheidenden Einfluss lokaler *Hot-Spots* arbeiteten auch Stuerger und Gaillard [126] heraus, die mit einer Infrarotkamera die Temperaturverteilung an der Oberfläche einer mit Natriumacetat imprägnierten Al_2O_3 -Probe bestimmten. Während der Mikrowellenerwärmung wurden in der Probe Temperaturgradienten von bis zu 70 K/cm bei einer mittleren Temperatur von ca. 75°C ermittelt.

Wie zu erkennen ist, erschwert vor allem die *Hot-Spot*-Problematik die Untersuchung der selektiven Erwärmung von metallischen Katalysatorclustern und polaren Adsorbaten. Die zum Teil sehr eindrucksvollen experimentellen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den theoretischen Betrachtungen. Mit der Anwendung von Radiowellen kann die vor allem bei der Mikrowellenerwärmung zur Bildung von *Hot-Spots* führende inhomogene Verteilung der Feldstärke, die sowohl aus Interferenzen als auch aus der geringen Eindringtiefe der Mikrowellen resultiert, weitestgehend ausgeschlossen werden. Zu dem wird ersichtlich, dass bei der Untersuchung des Effektes der selektiven Erwärmung durch Mikro- oder Radiowellen die Proben temperatur konsequent bestimmt und vergleichende Referenzversuche mit konventioneller Probenerwärmung durchgeführt werden sollten. Mit dem im folgenden Kapitel beschriebenen experimentellen Konzept und den eigens entwickelten Versuchsanordnungen konnten diese Voraussetzungen umgesetzt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Experimentelles Konzept

Aus den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Arbeiten ergaben sich für die eigenen Untersuchungen zwei wesentliche Schwerpunkte. Die Mikrowellenerwärmung von Adsorbens- oder Katalysatorfestbetten konnte aufgrund meist zu geringer Eindringtiefen und inhomogener Erwärmung bisher nicht im größeren Maßstab erfolgreich realisiert werden. In diesen Punkten lässt die Erwärmung durch Radiowellen gegenüber der durch Mikrowellen prinzipiell Vorteile erwarten. Diese resultieren nicht nur aus den in der Regel höheren Eindringtiefen der Radiowellen und der höheren Temperaturhomogenität, sondern auch aus der größeren energetischen Effizienz infolge der reflexionsfreien Übertragung und Einkopplung der HF-Leistung bei der Benutzung eines elektronischen Anpassungsnetzwerks. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit der Radiowellenerwärmung zur Desorption und Regeneration von Adsorbentien im Labormaßstab sowie die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf den kleintechnischen Maßstab untersucht. Mit diesem Schwerpunkt sollten die für die Anwendung der Radiowellenerwärmung zur Regeneration und Desorption von Adsorbentien notwendigen Grundlagen geschaffen werden.

Darüber hinaus konnte die Problematik der selektiven dielektrischen Erwärmung einzelner Komponenten eines heterogenen Systems bisher nicht zufrieden stellend geklärt werden. Aus der Anwendung der Radiowellenerwärmung resultieren vor allem experimentelle Vorteile. Aufgrund der homogenen Feldstärke durch die Verwendung von Plattenelektrodenanordnungen kann die Bildung von *Hot-Spots* und damit eine der häufigsten Fehlerquellen minimiert werden. Die im Folgenden näher beschriebenen experimentellen Möglichkeiten gestatteten es, die Experimente zur selektiven Erwärmung auch im Hochvakuum durchzuführen. Damit konnten die Bedingungen, unter denen ein selektiver Erwärmungseffekt zu erwarten ist, weiter verbessert werden.

Die Experimente zur selektiven Erwärmung von Partikeln, Katalysatorclustern und Adsorbaten zeichnen sich vor allem durch eine konsequente Bestimmung der makroskopischen Proben temperatur mittels faseroptischer Temperatursensoren und dem Vergleich zwischen Versuchen mit dielektrischer und mit konventioneller Erwärmung aus. Die dielektrische Erwärmung der Proben erfolgte in der Regel nach einer Temperatur- bzw. Leistungskennlinie mit stetiger Erhöhung der Leistung. Der daraus resultierende Temperaturverlauf der dielektrisch erwärmten Proben wurde mit konventioneller Erwärmung bei den Referenzversuchen nachvollzogen. Die Experimente wurden so konzipiert, dass unabhängig von der Erwärmungsmethode der gleiche Versuchsaufbau verwendet werden konnte. Die Versuchsanlagen setzen sich somit aus einem Anlagenteil zur Erwärmung der Probe und dem je nach Druckbereich verwendeten Versuchsaufbau zusammen. In den folgenden Abschnitten werden diese einzelnen Versuchsanlagenkomponenten unabhängig voneinander beschrieben.

Nahezu alle Experimente zur selektiven Erwärmung gehen von dem in Abbildung 7 dargestellten Konzept zur Charakterisierung der Temperatur selektiv erwärmter Komponenten und zur Identifizierung von *Hot-Spots* aus. Dieses Konzept basiert auf der temperaturabhängigen Desorption von Indikatorsubstanzen, die zuvor selektiv von den einzelnen Komponenten des heterogenen Systems adsorbiert wurden.

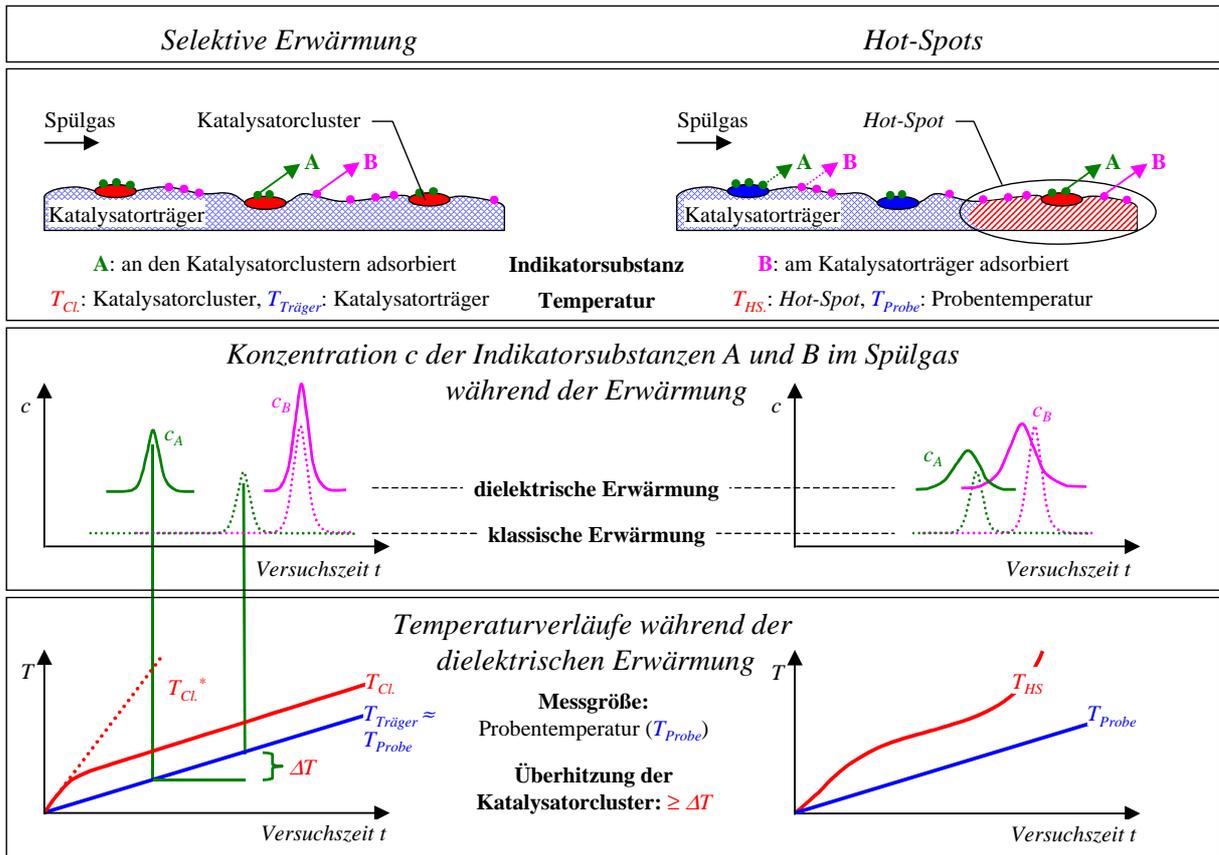


Abbildung 7: Konzept zur Bestimmung der Temperatur selektiv erwärmter Komponenten und zur Erkennung von Hot-Spots anhand der charakteristischen Desorptionspeaks selektiv adsorbierter Indikatorsubstanzen.

Bei den Experimenten zur selektiven Erwärmung von Adsorbaten unterschiedlicher Polarität sind die Adsorbate selbst die Indikatorsubstanzen. Das in Abbildung 7 veranschaulichte Versuchskonzept soll am Beispiel der selektiven Erwärmung geträgerter Katalysatoren erläutert werden.

Der Temperaturverlauf T_{Cl}^* , der die Temperatur der mit höherer Aufheizrate selektiv erwärmten Katalysatorcluster kennzeichnet, wäre bei vernachlässigbaren Wärmeverlusten der Katalysatorcluster zu erwarten. Die Überhitzung, d.h. der Temperaturunterschied zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix, nimmt in diesem Fall stetig zu. Wärmeverluste der selektiv erwärmten Katalysatorcluster an die Gasphase und die Matrix können zu einem stationären Zustand führen, der durch eine konstante Überhitzung gekennzeichnet sein sollte (Temperaturverlauf T_{Cl}). Der von der Temperatur der Katalysatorcluster unabhängige Desorptionsverlauf der Matrixindikatorsubstanzen wird in beiden Fällen davon nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu führen Hot-Spots zu einer scheinbaren Verringerung der Desorptionstemperaturen beider Indikatorsubstanzen.

Die Experimente mit dielektrischer Erwärmung können dann mit den Referenzversuchen verglichen werden, wenn die experimentellen Bedingungen beibehalten wurden und die Verläufe der gemessenen Proben Temperaturen deckungsgleich sind. Unter diesen Bedingungen führt die selektive Erwärmung einzelner Partikel, Katalysatorcluster oder Adsorbate wie auch die Ausbildung von *Hot-Spots* zu einem vom Referenzversuch mit konventioneller Erwärmung abweichenden Desorptionsverlauf mit scheinbar geringeren Desorptionstemperaturen. Bei übereinstimmenden Desorptionsverläufen ist davon auszugehen, dass weder *Hot-Spots* gebildet noch einzelne Komponenten selektiv erwärmt wurden.

Anhand der Desorptionstemperaturen kann nur die minimale Temperaturdifferenz zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix bestimmt werden. Die Überhitzung entspricht genau dann der Differenz der Desorptionstemperaturen, wenn sich eine konstante Temperaturdifferenz zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix eingestellt hat. In diesem Fall, den der Temperaturverlauf T_{Cl} in Abbildung 7 repräsentiert, wird das Desorptionsmaximum lediglich zu geringen Temperaturen verschoben, die Desorptionsintensität bleibt davon unbeeinflusst. Werden die Katalysatorcluster mit höherer Aufheizrate erwärmt, ist die tatsächliche Überhitzung größer als die Differenz der Desorptionstemperaturen (Temperaturverlauf T_{Cl}^*). Die Ursache ist darin zu sehen, dass die Desorptionsmaxima mit zunehmender Aufheizrate zu höheren Temperaturen verschoben werden. Diese Abhängigkeit ist eine immanente Eigenschaft der dynamischen temperaturprogrammierten Desorption [127] und wird nicht von der Erwärmungsart beeinflusst. Dieser Sonderfall kann jedoch recht einfach erkannt werden, da bei einer höheren Aufheizrate eine höhere Desorptionsintensität erreicht wird. Die genaue Bestimmung der Überhitzung der selektiv erwärmten Komponente ist bei bekannter Desorptionskinetik prinzipiell möglich.

4.2 *Verwendete Materialien*

Alle für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Chemikalien und Materialien sind im ersten Teil dieses Abschnitts aufgeführt. Die charakteristischen Merkmale und Einsatzgebiete der verwendeten Aktivkohlen, Zeolithe und Katalysatoren werden in der zweiten Hälfte dieses Abschnitts beschrieben.

Für die Experimente im kleintechnischen Maßstab standen die Zeolithe 13X, LiLSX und 5A in Mengen von bis zu 31 kg zur Verfügung. Darüber hinaus wurden im Labormaßstab die Zeolithe 3A, 5A und der dealuminierte Zeolith Hisiv 1000 für die experimentellen Untersuchungen verwendet. Die für die Untersuchung der Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren im Rahmen des ersten Untersuchungsschwerpunktes verwendeten Zeolithe und Aktivkohlengranulate sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Wie es für adsorptive Festbettverfahren üblich ist [128], wurden für die verfahrenstechnischen Experimente im Rahmen des ersten Untersuchungsschwerpunktes zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien ausschließlich extrudierte Zeolithe und Formaktivkohlen mit charakteristischen Partikelgrößen im Bereich von 1 mm bis 3 mm eingesetzt. Hingegen wurden für die Experimente zur selektiven Erwärmung auch die nicht extrudierten, pulverförmigen Zeolithe NaY und NaX verwendet. Zur besseren Unterscheidung werden die in ihrer extrudierten Form eingesetzten Zeolithe in dieser Arbeit nach der in der Verfahrenstechnik üblichen Nomenklatur bezeichnet (Tabelle 2).

Für die Experimente zur selektiven Erwärmung im Rahmen des zweiten Untersuchungsschwerpunktes wurden neben den Zeolithen NaY, NaX und LiLSX des Herstellers *Tricat Zeolites*, die Adsorbentien Silikagel, γ -Al₂O₃ und α -Al₂O₃ von *Sigma Aldrich* sowie ein Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator (*Süd-Chemie AG, München*) verwendet. Die pulverförmigen Zeolithproben NaY und NaX wurden vor den Experimenten ohne Zugabe von Bindemitteln bei einem Druck von 20 MPa gepresst, anschließend zerkleinert und klassiert. Die Korngröße der in den Experimenten zur selektiven Erwärmung eingesetzten NaY-, NaX-Zeolithe betrug 250 bis 430 μ m, die der Silikagel-, γ -Al₂O₃- und α -Al₂O₃-Proben ca. 50 bis 125 μ m.

Tabelle 2: Im Untersuchungsschwerpunkt I verwendete Adsorbentien und Katalysatoren.

Bezeichnung	Typ	Partikelform	Herkunft
Supersorbon K40	Aktivkohle	Stränge mit $d \approx 3$ mm, $l < 6$ mm	<i>Donau Carbon</i> ¹
Hisiv 1000	dealuminierter HY	Stränge mit $d \approx 2$ mm, $l < 8$ mm	<i>UOP</i> ²
13X	NaX	Kugeln mit $d_p = 2...3$ mm	<i>Tricat Zeolites</i> ³
LiLSX	LiX	Kugeln mit $d_p = 2...3$ mm	<i>Tricat Zeolites</i>
3A	NaA	Kugeln mit $d_p = 2...3$ mm	<i>Tricat Zeolites</i>
5A	CaA	Stränge mit $d = 1$ mm, $l < 15$ mm	<i>Chemiekombinat Bitterfeld</i> ⁴
Quarzsand	SiO ₂	$d_p = 400...630$ μ m	<i>unbekannt</i>

Die Konditionierung und Beladung der Proben erfolgte während der im Hochvakuum durchgeführten Experimente mit den von der Firma *Linde* bezogenen Gasen D₂ (2.5), H₂ (5.0), CO (3.7), CO₂ (4.5) sowie He, Ar und N₂ (alle 5.0), wobei die Angaben in den Klammern den Reinheitsgrad bezeichnen. Zur Kalibrierung der Gasanalysatoren wurden CO- und CO₂-haltige Prüfgase mit der Prüfgasklasse I nach DIN 51895 der Firma *Linde* verwendet. Weiterhin wurden die folgenden von der Firma *VWR* mit dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ bezogenen Chemikalien verwendet: Ammoniumkarbonat, Ammoniumchlorid, Kalziumchlorid Kupferoxid, Natriumhydroxid, Silikagel.

Die Aktivkohle Supersorbon K40 ist ein typisches, zur adsorptiven Reinigung schwach mit flüchtigen organischen Stoffen belasteter Gase eingesetztes Adsorbens. Sie zeichnet sich durch eine breite Porengrößenverteilung und eine hohe Beladungskapazität gegenüber flüchtigen organischen Stoffen aus [129].

¹ *Donau Carbon GmbH, Frankfurt, Deutschland*

² *UOP M.S. S.r.l, Reggio Calabria, Italien*

³ *Tricat Zeolites GmbH, Bitterfeld, Deutschland*

⁴ *VEB Chemiekombinat, Bitterfeld*

Die Zeolithe 13X, NaX und NaY können der Strukturklasse der Faujasite zugeordnet werden und verfügen über relativ große Hohlräume mit Durchmessern von 1,3 nm, die über Porenöffnungen mit einem Durchmesser von 0,74 nm zugänglich sind [17]. Das charakteristische Si/Al-Verhältnis der X-Form des Faujasits liegt allgemein im Bereich von 1,0 bis 1,5, das der Y-Form im Bereich von 1,5 bis 3,0 [15]. Das Si/Al-Verhältnis der in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe 13X und NaX beträgt nach den Angaben des Herstellers 1,28 sowie 2,58 für den Zeolith NaY.

Zeolithe vom Typ Y werden als Katalysatoren in den so genannten *FCC*-Verfahren (*FCC* = *fluid catalytic cracking*) sowie als Ausgangsprodukte in der Katalysatorherstellung verwendet [130]. Die Zeolithe vom Typ X finden ebenfalls Anwendung in katalytischen Verfahren, werden aber auch in Trocknungsprozessen, zur Entschwefelung von Erdgas sowie zur Gasreinigung in Druckwechselanlagen eingesetzt [15,131,132].

Zur Abtrennung von N₂ bei der adsorptiven Luftzerlegung nach dem Druckwechselverfahren werden überwiegend lithiumausgetauschte X-Zeolithe eingesetzt. Diese zeichnen sich gegenüber der Na-Form durch eine deutlich höhere N₂-Kapazität aus [133,134]. Mit dem Zeolith LiLSX wurde ein typischer Vertreter dieser Zeolithe verwendet, der durch einen Lithium-Austauschgrad von mehr als 97% und durch ein Si/Al-Verhältnis von 1 gekennzeichnet ist.

Mit dem Zeolith Hisiv 1000 wurde ein dealuminierter HY-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von mehr als 100 in die experimentellen Untersuchungen einbezogen. Diese so genannten ultrastabilen Y-Zeolithe zeichnen sich im Vergleich zum NaY durch eine deutliche höhere katalytische Aktivität und thermische Stabilität aus [17]. Zusätzlich sind diese Zeolithe hydrophob und werden daher nicht nur in katalytischen Verfahren, sondern auch zur adsorptiven Abluftreinigung eingesetzt [135]. Im unbeladenen Zustand lassen sich dealuminierte Zeolithe praktisch nicht durch Mikrowellen erwärmen [26].

Neben den bisher beschriebenen Zeolithen, die alle den Faujasiten zuzuordnen sind, wurde mit den Zeolithen 3A und 5A auch der engporige Zeolithyp A in die experimentellen Untersuchungen einbezogen. Die Hohlräume der Zeolithe 3A und 5A haben eine Öffnungsweite von 0,3 nm (3 Å) bzw. 0,5 nm (5 Å). Der Zeolith 5A enthält neben Na⁺- auch Ca²⁺ als Kationen, woraus eine im Vergleich zum Zeolith 3A, der K⁺-Form des Zeolithyps A, eine geringere Kationenkonzentration resultiert. Nach Ohgushi et al. [25,136] können Zeolithe vom Typ 5A im unbeladenen Zustand nicht durch Mikrowellen erwärmt werden.

Als typischer Vertreter geträgerter Katalysatoren wurde ein kommerzieller *Eggshell*-Katalysator verwendet, bei dem nur die äußere Schicht des γ -Al₂O₃-Trägers palladiert wurde. Mittels *TEM*-Analysen konnten Pd-Cluster mit einer Größe von ca. 100 nm nachgewiesen werden. Die Größenverteilung der Pd-Cluster und die Verteilung des Palladiumgehaltes in den *Eggshell*-Katalysatorkörnern sind nicht bekannt. Der mittlere Palladiumgehalt des Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysators betrug 0,5 Ma.-%. Für die Experimente zur selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern wurde die Korngrößenfraktion von 125 bis 250 μ m der zerkleinerten *Eggshell*-Katalysatorkörner verwendet.

4.3 *Aufbau der Versuchsanlagen*

4.3.1 **Versuchsanlage zur Radiowellenerwärmung**

Die Versuchsanlage zur Radiowellenerwärmung besteht im Wesentlichen aus den in Abbildung 6 (S. 15) dargestellten Komponenten. Der HF-Generator PFG 1000 RF der Firma *Hüttinger Elektronik, Freiburg i. Brsg.* mit einer HF-Leistung von 1 kW und einer Frequenz von 13,56 MHz wurde über ein Koaxialkabel an das elektronische Anpassungsnetzwerk (PFM 3000 A) angeschlossen. Das elektronische Anpassungsnetzwerk und der HF-Generator wurden wassergekühlt. Die maximale HF-Spannung des Generators betrug 2000 V, so dass je nach Elektrodensystem Feldstärken von bis zu 330 kV/m realisiert werden konnten. Die an dem Plattenelektrodensystem anliegende HF-Spannung U_{HF} wurde mit einem kapazitiven Spannungsteiler entweder direkt an den Plattenelektroden oder in unmittelbare Nähe, d.h. am Spulenabgriff der *LOAD*-Spule gemessen. Die vom HF-Generator abgegebene Leistung P_0 und die bei Fehlanpassung vom elektrischen Netzwerk reflektierte Leistung P_R wurden über die im HF-Generator integrierten Richtkoppler mit einer Messgenauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt.

Das elektronische Anpassungsnetzwerk und der jeweilige Versuchsreaktor wurden in einem allseitig geschlossenen und geerdeten Kupfergehäuse untergebracht und somit die elektromagnetische Strahlung abgeschirmt. Mit ca. 15 mm breiten und maximal 200 mm langen Kupferbändern wurden die Plattenelektroden der Versuchsreaktoren mit dem elektronischen Anpassungsnetzwerk verbunden. Die Kapazitäten der beiden Kondensatoren des elektronischen Anpassungsnetzwerkes konnten im Bereich von 5 pF bis 550 pF variiert werden und wurden entweder manuell oder automatisch durch ein rechnergestütztes Leitsystem eingestellt. Letzteres ermöglichte neben dem automatischen Abgleich des elektronischen Anpassungsnetzwerkes auch die Steuerung des HF-Generators und die Aufzeichnung der für die dielektrische Erwärmung relevanten Parameter einschließlich der Temperaturen in den Versuchsreaktoren. Die Induktivität der Spule L_{Load} wurde vor den Experimenten eingestellt und während der Experimente nicht variiert.

Die Temperaturmessung erfolgte mit verschiedenen faseroptischen Messgeräten der Firmen *Nortech Fibronic, Quebec, Kanada* und *Optocon, Dresden*, wobei insgesamt bis zu 48 Temperatursensoren zur Temperaturmessung verwendet wurden. Die Messgeräte beider Hersteller werten die temperaturabhängige und von elektromagnetischen Feldern unbeeinflusste Verschiebung der spektralen Absorptionskante eines GaAs-Kristalls aus [69]. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Blockkalibrator CL1000 der Firma *Omega, Stanford, USA* im Temperaturbereich von 20°C bis 300°C oder mit Wasser/Eis-Mischungen bzw. siedendem Wasser. Für die Experimente zur dielektrischen Erwärmung und den dazugehörigen Referenzversuchen mit konventioneller Erwärmung wurden stets dieselben Temperatursensoren und Messgeräte verwendet.

Für die Experimente zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien wurde meist der in Abbildung 53 (S. 119) dargestellte Versuchsreaktor I verwendet. Dieser bestand aus einem Glasrohr mit 60 mm Innendurchmesser, in den eine verschiebbare und perforierte Elektrode integriert wurde. Die obere Gegenelektrode mit einer Öffnung für den Spülgasaustritt wurde mit der Abschirmung der Versuchsanlage elektrisch leitend verbunden.

Die Probe bildete das Dielektrikum dieses Versuchsreaktors. Das Spülgas wurde über den unteren Elektrodenanschluss zugeführt und unterhalb der unteren Elektrode im Reaktorraum verteilt. Die Experimente zur selektiven Erwärmung wurden mit dem Versuchsreaktor II (Abbildung 54, S. 119) und dem Versuchsreaktor III (Abbildung 8) durchgeführt.

Die Probe befand sich in einem U-förmigen Quarzglasröhrchen ($d_A \approx 5 \text{ mm}$), das je nach untersuchtem Druckbereich durchströmt oder evakuiert werden konnte. Das Probenröhrchen wurde mittig zwischen zwei Plattenelektroden positioniert. Nach der Justierung der Sensoren für die Bestimmung der Matrixtemperatur wurde der verbleibende Raum zwischen den Elektroden mit einem körnigen Matrixmaterial vollständig aufgefüllt. Als Matrixmaterial wurde, sofern nicht anders erwähnt, Quarzsand ($d_p = 0,43 \dots 0,63 \text{ mm}$) mit einer Gesamtmasse von ca. 270 g verwendet. Durch die Einbettung des Probenröhrchens in die Matrix konnten selbst Proben mit geringen dielektrischen Verlusten erwärmt werden. Die Temperatur der Probe resultiert aus dem Wärmeaustausch mit der Matrix und der Eigenerwärmung durch dielektrische Verluste. Aufgrund der um Größenordnungen geringeren Wärmekapazität der Probe wird deren Temperatur sehr stark von der Matrix beeinflusst, während die Matrixtemperatur von der Probe praktisch unbeeinflusst bleibt.

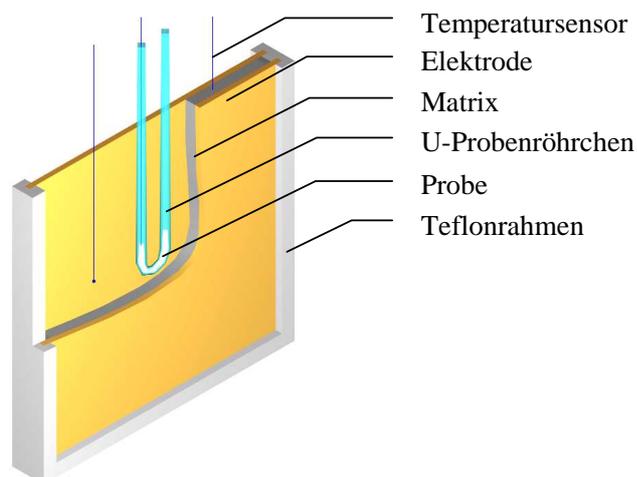


Abbildung 8: Schnittdarstellung des Versuchsreaktors III mit einer Elektrodenfläche von 150 x 150 mm und einem Elektrodenabstand von 6 mm. Das Probenröhrchen wurde mittig in der Matrix eingebettet.

Durch die Verwendung verschiedener Matrixmaterialien bestand darüber hinaus die Möglichkeit, die Probe mit unterschiedlichen Feldstärken, aber nach vergleichbaren Temperaturkennlinien zu erwärmen. Damit war es zum Beispiel auch möglich, Proben mit hohen dielektrischen Verlusten bei hohen Feldstärken, aber moderaten Aufheizgeschwindigkeiten zu erwärmen. In diesem Fall wird die Probe durch die kältere Matrix gekühlt.

4.3.2 Versuchsanlage zur Mikrowellenerwärmung

Die Experimente zur selektiven Erwärmung durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz wurden mit der in [109,137] ausführlich beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Die Mikrowellenleistung konnte stufenlos im Bereich von 60 W bis 1200 W geregelt werden, eine gepulste Leistungsabgabe war nicht möglich.

Die vom System reflektierte Leistung wurde über einen Zirkulator ausgekoppelt und durch eine Wasserlast absorbiert. Die reflektierte Mikrowellenleistung wurde aus der kontinuierlich gemessenen Temperaturerhöhung des Kühlwasserstromes (60 l/h) berechnet und konnte durch einen Dreistift-Tuner minimiert werden. Während der Mikrowellenexperimente wurde der Reflexionsgrad von Hand auf ca. 50% geregelt, ein idealer Abgleich war nicht möglich.

Die Mikrowellenleistung wurde über Rechteckhohlleiter in den *Multi-Mode*-Applikatorraum mit einer Abmessung von 335 mm × 260 mm × 330 mm eingekoppelt. Die Probe wurde in der Mitte des Applikatorraumes positioniert und in eine Zeolithschüttung eingebettet. Die Temperatur wurde sowohl in der Probe als auch in der Zeolithschüttung mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Temperaturmessgeräten bestimmt. Zusätzlich wurde mit den im Mikrowellenversuchsstand integrierten IR-Sensoren die Oberflächentemperatur der Zeolithschüttung gemessen.

4.3.3 Allgemeiner Versuchsaufbau für die Desorptionsexperimente bei Umgebungsdruck

Die wesentlichen Komponenten der Versuchsanlage zur Durchführung der Desorptionsexperimente bei Umgebungsdruck sind Massenstromregler, Umschalt- und Absperrventile sowie verschiedene Detektoren und Messgeräte. Die Versuchsanordnungen der durchgeführten Experimente unterscheiden sich im Detail und werden in den jeweiligen Abschnitten zur Versuchsdurchführung genauer beschrieben. Die einzelnen Komponenten wurden mit Kupfer- bzw. Stahlleitungen oder über Teflonschläuche unter Verwendung von *Swagelok*-Verschraubungen miteinander verbunden. Die Gasvolumenströme wurden mit Massenstromreglern der Firmen *Analyt-MTC*, *Mühlheim* und *Bronkhorst, Ruurlo, Holland* eingestellt und mit Seifenfilmdurchflussmessern kontrolliert.

Die Bestimmung der Spülgasfeuchte erfolgte im Bereich von 0...100% relativer Feuchte bei einer Messgenauigkeit von $\pm 1,5\%$ mit dem Hygrometer Hygropalm 2 der Firma *Rotronic, Bassersdorf, Schweiz*. Zur Konzentrationsbestimmung von CO, CO₂ und NO wurde der Gasanalysator NDIR V236 der Firma *Saxon Junkalor, Dessau* verwendet, wobei zur Bestimmung der CO₂-Konzentration die drei Messbereiche 0...500 ppm, 0...10.000 ppm und 0...10 Vol.-% zur Verfügung standen. CO und NO konnten im Bereich von 0...10.000 ppm bestimmt werden. Die Kalibrierung des Gasanalysators erfolgte mit Prüfgasen der Firma *Linde*.

4.3.4 Versuchsaufbau zur Durchführung der Desorptionsexperimente im Vakuum

Das Vakuumsystem bestand, wie in Abbildung 55 (S. 120) dargestellt, aus zwei Vakuorkammern, die separat voneinander mit jeweils einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 35 bzw. Turbovac 50, Fa. *Leybold, Köln*) evakuiert werden konnten. Es wurden CF-UHV-Flansche mit Kupferringdichtungen benutzt. Die Vorevakuierung erfolgte mit Drehschieberpumpen (Trivac D1,6B, Fa. *Leybold*). Zur Druckbestimmung wurden Ionisationsvakuummeter vom Typ *IM 221* und kapazitive Druckaufnehmer vom Typ *Capacitron DM 22* des gleichen Herstellers verwendet. Mit dem in der Vakuorkammer II integrierten Quadrupol-Massenspektrometer (TC 100, Fa. *Leybold*) konnten Komponenten mit Massenzahlen im Bereich $m/z = 1...50$ bestimmt werden.

Beide Vakuumkammern konnten direkt über ein Absperrventil oder über ein Blendensystem miteinander verbunden werden. Die Konditionierung und Beladung der Proben erfolgte durch Zudosierung verschiedener Gase über ein Feinregelventil in das UHV-System.

Das Probenröhrchen wurde über einen flexiblen, 1 m langen und beheizbaren UHV-Metallwellschlauch an die Vakuumkammer I angeschlossen. Das Probenröhrchen hatte die Form eines U-Rohres mit einem abgeknickten Schenkel (Detail A in Abbildung 55, S. 120). Zur Vorbehandlung und Konditionierung bei Temperaturen von bis zu 450°C befand sich die Probe in dem hinteren, abgeknickten Teil des Probenröhrchens. Für die Desorptionsexperimente wurde die Probe in den U-Rohr-Abschnitt umgeschüttet, in dem sich auch der Temperatursensor befand. Die Bestimmung der Probentemperatur erfolgte mit dem mittig in der Probe positionierten Temperatursensor mit einem Durchmesser von ≤ 1 mm. Zur Durchführung des Temperatursensors in das UHV-System wurde ein speziell angefertigter Vakuumübergang verwendet. Die Messsignale des Massenspektrometers (MS) und des faseroptischen Messsystems (ϑ) wurden von einem Rechner (PC) aufgezeichnet.

4.3.5 Radiowellenerwärmung im kleintechnischen Maßstab

Für diese Experimente standen jeweils ca. 30 kg der Zeolithe 13X, LiLSX und 5A zur Verfügung. Die Radiowellenerwärmung dieser Zeolithe erfolgte in der in Abbildung 9 dargestellten Plattenelektrodenanordnung.

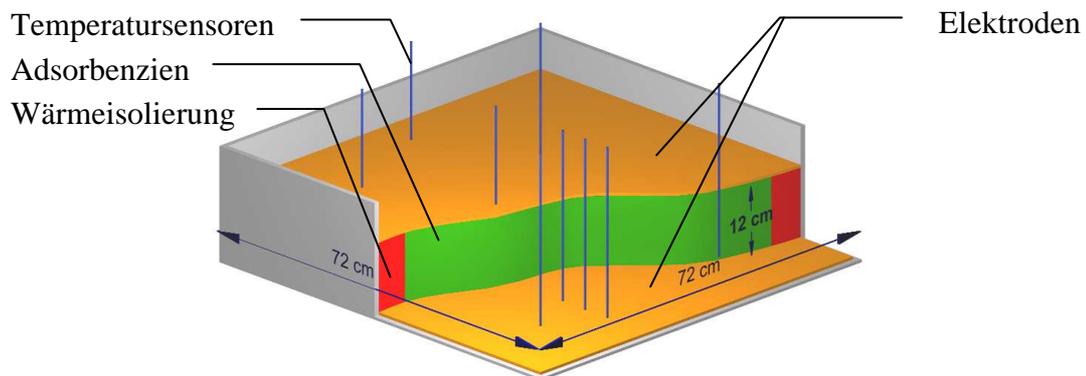


Abbildung 9: Plattenelektrodenanordnung zur Erwärmung von Adsorbentien im kleintechnischen Maßstab.

Die Seitenwände und die perforierte Grundplatte (72×72 cm) des Reaktors wurden aus Teflon gefertigt. Die Querschnittsfläche wurde durch eine innere Wärmeisolierung verringert und damit die Schütthöhe auf ca. 12 cm erhöht. In einer von Höhe 1 cm, 6 cm und 11 cm über der unteren Elektrode wurde die Temperaturverteilung an insgesamt 48 Messpunkten bestimmt. Die Elektroden wurden aus Kupfer- bzw. Edelstahlblechen mit Dicken von 1,5 mm hergestellt und über Kupferblechstreifen mit den HF-Ausgängen der verwendeten HF-Systeme verbunden.

Zur Erwärmung der Adsorbentien wurden das im Abschnitt 4.3.1 beschriebene HF-System, bestehend aus dem HF-Generator PFG 1000 RF (13,56 MHz, 1 kW) und dem elektronischen Anpassungsnetzwerk PFM 3000 verwendet.

Im kleintechnischen Maßstab konnte darüber hinaus die Radiowellenerwärmung mit einer Anregungsfrequenz im Bereich von 1,8 MHz bis 2 MHz durch die Verwendung eines HF-Generators vom Typ IG50 der Fa. *Hüttinger* untersucht werden. Die elektronische Anpassung zur Übertragung der HF-Leistung von bis zu 50 kW erfolgte im Gegensatz zu dem im Labormaßstab verwendeten 13,56 MHz-System über die Variation der Anregungsfrequenz im Frequenzbereich von 1,8 MHz bis 2 MHz.

Mit den Experimenten zur Radiowellenerwärmung mit einer Anregungsfrequenz von ca. 2 MHz bzw. 13,56 MHz konnte insbesondere auch die Frage geklärt werden, ob die bei der Mikrowellenerwärmung auftretenden Interferenzerscheinungen auch für die Radiowellenerwärmung von Bedeutung sind und zu charakteristischen, von der Wellenlänge abhängigen Temperaturverteilungen führen. Darüber hinaus konnte der Frequenzeinfluss auf das Erwärmungsverhalten der Adsorbentien untersucht werden. Da die Zeolithschüttungen mit HF-Leistungen von 500 W bis 1000 W erwärmt wurden und diese bei der Verwendung des 2 MHz-Generators im Bereich des Messfehlers (2% der Maximalleistung des HF-Generators von 50 kW) lag, musste auf eine energetische Bilanzierung der Experimente zur Radiowellenerwärmung mit 2 MHz verzichtet werden.

4.4 Ergänzende Analysemethoden

4.4.1 Thermogravimetrische Analysen und Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie

Diese Analysemethoden wurden hauptsächlich zur Bestimmung der Wassergehalte und spezifischen Wärmekapazitäten von Adsorbens- und Katalysatorproben eingesetzt. Darüber hinaus wurden mit diese Analysemethoden während der Voruntersuchungen geeignete Modellreaktionen und Indikatorsubstanzen für die Experimente zur selektiven Erwärmung bestimmt. Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) erfolgten an der Thermowaage TGA-50 der Firma *Shimadzu*, für die Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie-Analysen (DSC) wurde das Kalorimeter DSC-50 des gleichen Herstellers verwendet. Die Proben, mit Probenmassen von bis zu 10 mg und einer Korngröße von 125 µm bis 250 µm, wurden bei beiden Analysemethoden mit 10 K/min im Stickstoffstrom aufgeheizt.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes größerer Probenmengen wurden diese in einem Rohofen bei einer Temperatur von ca. 450°C über mindestens 5 h im Stickstoffstrom getrocknet, anschließend abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre zurückgewogen. Die derartig bestimmten Wassergehalte sind mit denen der TGA vergleichbar, aufgrund der größeren Probenmengen und der nicht erforderlichen Probenvorbehandlung, d.h. der Zerkleinerung und Siebung, aber besser reproduzierbar. Alle in dieser Arbeit angegebenen Adsorbensbeladungen sind auf das Trockengewicht bezogen.

Die zur Berechnung des energetischen Wirkungsgrades der Radiowellenerwärmung erforderlichen spezifischen Wärmekapazitäten der Zeolithe 13X und 5A wurden mit DSC-Analysen bestimmt. In einem ersten Analysenschritt wurden die an Umgebungsluft gelagerten Proben vollständig getrocknet (10 K/min, 400°C, 5 min). Nach der Abkühlung auf 100°C wurde aus dem DSC-Signal während der erneuten Aufheizung der Probe die spezifische Wärmekapazität ermittelt. Die mit dieser Methode bestimmten spezifischen Wärmekapazitäten der Zeolithe 5A und 13X (712 Jkg⁻¹K⁻¹ bzw. 880 Jkg⁻¹K⁻¹) sind mit Literaturwerten [138-140] vergleichbar.

4.4.2 Impedanzbestimmung nach der Resonanzmethode

Mit der Impedanzbestimmung nach der Resonanzmethode wurden die elektrischen Eigenschaften der verwendeten Plattenelektrodenanordnungen und der elektrischen Netzwerke ermittelt sowie die dielektrischen Eigenschaften von Adsorbentien und Katalysatoren abgeschätzt. Die Impedanz des Messobjektes wurde im Frequenzbereich von 100 kHz bis 20 MHz mit dem Impedanzanalysator HP4285A der Firma *Hewlett Packard* für insgesamt 120 Frequenzwerte in logarithmischen äquidistanten Frequenzintervallen aufgenommen. Trat innerhalb dieses Frequenzbereichs Resonanz auf, wurde zusätzlich die Resonanzfrequenz ($\varphi = 0^\circ \pm 0,2^\circ$) bestimmt. Das Messprinzip des verwendeten Impedanzanalysator basiert auf der *auto-balancing-bridge* Methode [141].

Das Messobjekt wird über zwei möglichst kurze Messleitungen und ein geschirmtes vieradriges Messkabel an den Impedanzanalysator angeschlossen. Die im Radiowellenbereich nicht zu vernachlässigenden Impedanzen der Messleitungen (ML) und der Übertragungsleitungen (ÜL) können vereinfachend durch eine Reihenschaltung einer Induktivität und eines Widerstandes dargestellt werden. Zur approximativen Beschreibung von Leitungssegmenten sind darüber hinaus auch Querkapazitäten und Querwiderstände zu berücksichtigen. In Anbetracht des speziellen experimentellen Aufbaus (Paralleldrahtleitung, Abstand der ML ≥ 100 mm, Durchmesser der ML ca. 0,2 mm) können diese jedoch vernachlässigt werden. Die Elemente der zugrunde gelegten Leitungsersatzschaltung wurden aus den Impedanzspektren der kurzgeschlossenen Mess- und Übertragungsleitungen bestimmt.

Die Impedanzmessungen bei höheren Radiowellenfrequenzen sind mit relativen Messunsicherheiten von bis zu 30% sehr fehlerbehaftet [142]. Vor allem ist die Bestimmung des für die dielektrische Erwärmung relevanten Realteils der Impedanz bei hohen Blindwiderständen praktisch nicht möglich. Jedoch trat bei den verwendeten Elektrodensystemen zusammen mit den induktiv wirkenden Mess- und Übertragungsleitungen im Frequenzbereich von ca. 5 MHz bis 20 MHz Resonanz auf. Bei der Resonanzfrequenz wird der kapazitive Blindwiderstand des Plattenelektrodensystems durch den induktiven Blindwiderstand der Mess- und Übertragungsleitungen vollständig kompensiert, der Phasenwinkel beträgt 0° . Unter diesen Bedingungen kann die Resonanzimpedanz sehr genau bestimmt werden. Der relative Messfehler beträgt dann weniger als 2%.

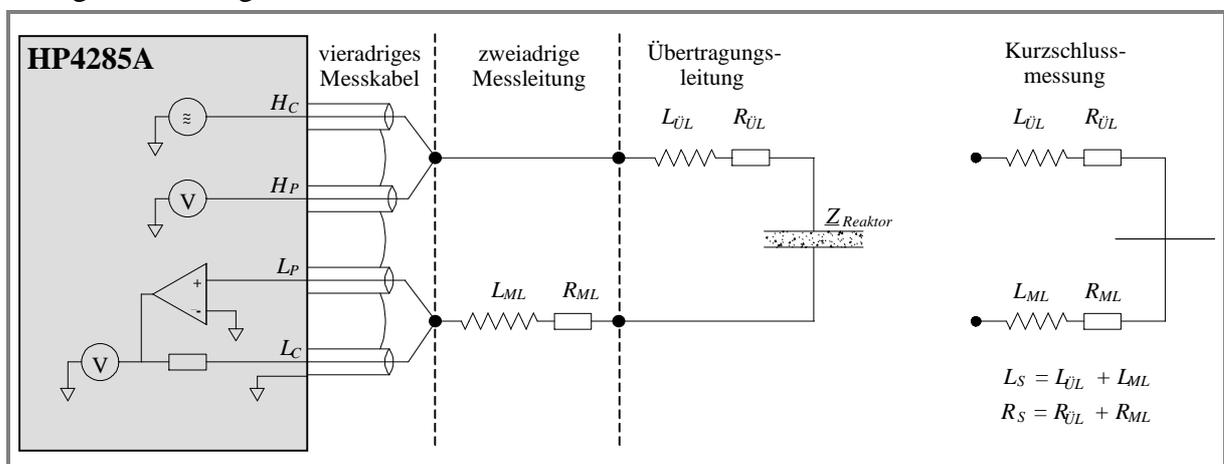


Abbildung 10: Anschluss des Messobjekt an den Impedanzanalysator HP4285A [143]. H_P , L_P , H_C und L_C bezeichnen die Anschlüsse des Impedanzanalysators. Die Anschlüsse H_P , L_P bzw. H_C , L_C dienen zur geräteinternen Spannungs- bzw. Strommessung.

Die Resonanzmethode basiert auf der Berechnung der elektrischen Eigenschaften der Platten-
elektrodenanordnungen anhand des Resonanzpunktes und der zusätzlich bestimmten Impe-
danz der Mess- und Übertragungsleitungen. Dieser Berechnung werden die Parallelersatz-
schaltung des verlustbehafteten Kondensators und die Reihenersatzschaltung der Mess- und
Übertragungsleitungen zugrunde gelegt.

Nach Abschnitt 2.1.3 ist die Beschreibung eines verlustbehafteten Kondensators durch eine
Parallelersatzschaltung, bestehend aus einem ohmschen Widerstand R_P und einem Kondensa-
tors C_P , möglich. Für die Berechnung der Impedanz verlustbehafteter Kondensatoren nach der
Resonanzmethode ist die Transformation der Parallelersatzschaltung in eine Reihenersatz-
schaltung vorteilhaft. Die zur Parallelersatzschaltung äquivalente Reihenersatzschaltung be-
steht aus einem Widerstand R_R und einer Kapazität C_R , die nach den Gleichungen (4.1) und
(4.2) aus den Werten der Parallelersatzschaltung zu berechnen sind.

$$R_R = \frac{R_P}{(\omega R_P C_P)^2 + 1} \quad (4.1)$$

$$C_R = \frac{(\omega R_P C_P)^2 + 1}{(\omega R_P)^2 C_P} \quad (4.2)$$

Die Impedanz der gesamten Messanordnung, einschließlich der Mess- und Übertragungs-
leitungen, resultiert demzufolge aus der Reihenschaltung aller Ersatzelemente, so dass gilt:

$$\underline{Z} = j\omega L_S + R_S + R_R + \frac{1}{j\omega C_R} \quad (4.3).$$

Im Resonanzpunkt wird der kapazitive Blindwiderstand des verlustbehafteten Kondensators
durch den induktiven Blindwiderstand der Mess- und Übertragungsleitungen kompensiert, es
gilt: $\omega_{Resonanz} L_S = 1/\omega_{Resonanz} C_R$ und damit

$$Z_{Resonanz} = R_S + R_R \quad (4.4).$$

Demzufolge ist es möglich, den Widerstand R_P der Parallelersatzschaltung aus der Resonanz-
impedanz $Z_{Resonanz}$ und den Ersatzelementen L_S und R_S zu bestimmen.

Aus den Gleichungen (4.1) und (4.4) folgt die Berechnungsgleichung für den Widerstand R_P :

$$R_P = \frac{(Z_{Resonanz} - R_S)^2 + (\omega_{Resonanz} \cdot L_S)^2}{Z_{Resonanz} - R_S} \quad (4.5).$$

Die Berechnung der Kapazität C_P ist nach

$$C_P = \frac{L_S}{(Z_{Resonanz} - R_S)^2 + (\omega_{Resonanz} \cdot L_S)^2} \quad (4.6)$$

möglich. Unter Beachtung der Gleichungen (2.20) und (2.21) kann der Verlustfaktor $\tan \delta$
nach Gleichung (4.7) berechnet werden.

$$\tan \delta = \frac{Z_{Resonanz} - R_S}{\omega L_S} \quad (4.7)$$

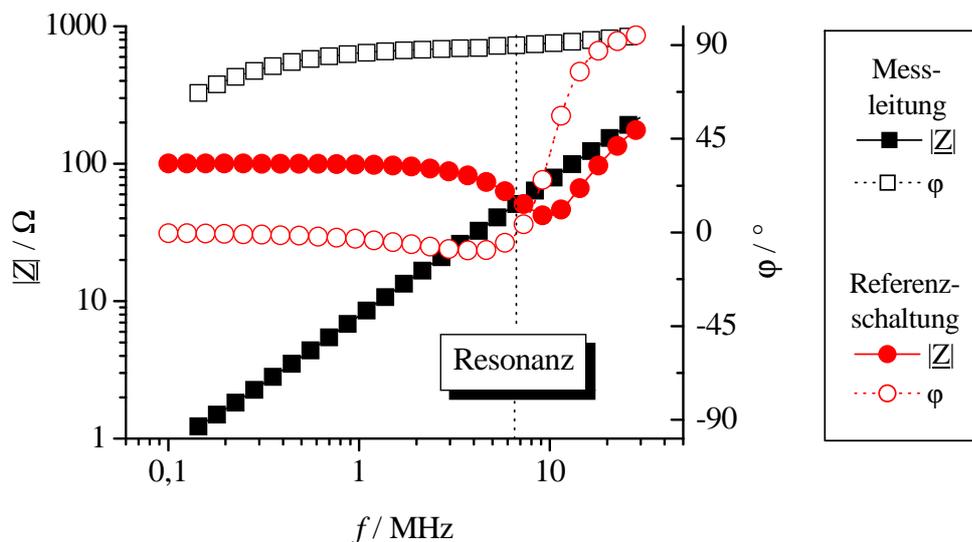


Abbildung 11: Überprüfung der Resonanzmethode anhand einer Parallelschaltung bestehend aus einem $100\ \Omega$ Referenzwiderstand und einem $200\ \text{pF}$ Vakuumkondensator.

Es ist dabei zu beachten, dass die berechneten Ersatzelemente R_P und C_P sowie der Verlustfaktor frequenzabhängig sind und damit nur für die Resonanzfrequenz gelten. Da die Resonanzfrequenzen der untersuchten Messanordnungen in der Regel im Frequenzbereich von $5\ \text{MHz}$ bis $20\ \text{MHz}$ lagen, können mit der Resonanzmethode zumindest die dielektrischen Eigenschaften der Proben abgeschätzt werden.

Die Resonanzmethode wurde anhand einer Parallelschaltung, bestehend aus einem $100\ \Omega$ Referenzwiderstand und einem $200\ \text{pF}$ Vakuumkondensator, überprüft. Das Impedanzspektrum dieser Referenzschaltung stellt Abbildung 11 dar. Aus dem Impedanzspektrum der kurzgeschlossenen Messleitungen wurde die Induktivität L_S mit $1,21\ \mu\text{H}$ und der Widerstand R_S mit $0,48\ \Omega$ bestimmt. Resonanz trat bei einer Frequenz von $6,661\ \text{MHz}$ auf, die Resonanzimpedanz betrug $55,92\ \Omega$. Aus diesen Werten wurde der Widerstand R_P mit $102\ \Omega$ und die Kapazität C_P mit $215\ \text{pF}$ berechnet. Demzufolge wird der für die dielektrische Erwärmung relevante Widerstand R_P nach Resonanzmethode mit sehr guter Genauigkeit bestimmt.

4.5 Durchführung der Experimente zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien

4.5.1 Radiowellenerwärmung von Aktivkohle

In Rahmen dieser Versuchsreihe wurde die Radiowellenerwärmung der Aktivkohle Supersorbon K40 mit der Widerstandserwärmung und der konventionellen Erwärmung verglichen. Zur Radiowellen- und Widerstandserwärmung der Aktivkohlenprobe ($177\ \text{g}$) wurde der Versuchsreaktor I mit einem Elektrodenabstand von ca. $160\ \text{mm}$ und einem Elektrodendurchmesser von $60\ \text{mm}$ verwendet. Vergleichende Versuche zur Radiowellenerwärmung elektrisch isolierter Aktivkohlenproben ($74\ \text{mg}$) wurden unter Verwendung des Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34) durchgeführt. Mit dem dazugehörigen Referenzversuch wurde die konventionelle Erwärmung dieser Aktivkohlenprobe untersucht. Alle Aktivkohleproben wurden vor den Experimenten im N_2 -Strom bei einer Temperatur von 280°C ausgeheizt.

Unabhängig von der Erwärmungsmethode und dem Versuchsreaktor wurden ähnliche, in Abbildung 12 dargestellte Versuchsaufbauten verwendet. Bei allen Experimenten wurde die Probe mit CO₂-freier Luft durchströmt, das Spülgas unmittelbar nach der Probe mit N₂ verdünnt und anschließend die CO₂- und CO-Konzentration bestimmt. Der eingestellte Gasvolumenstrom wurde mit einem Seifenfilmdurchflussmesser überprüft.

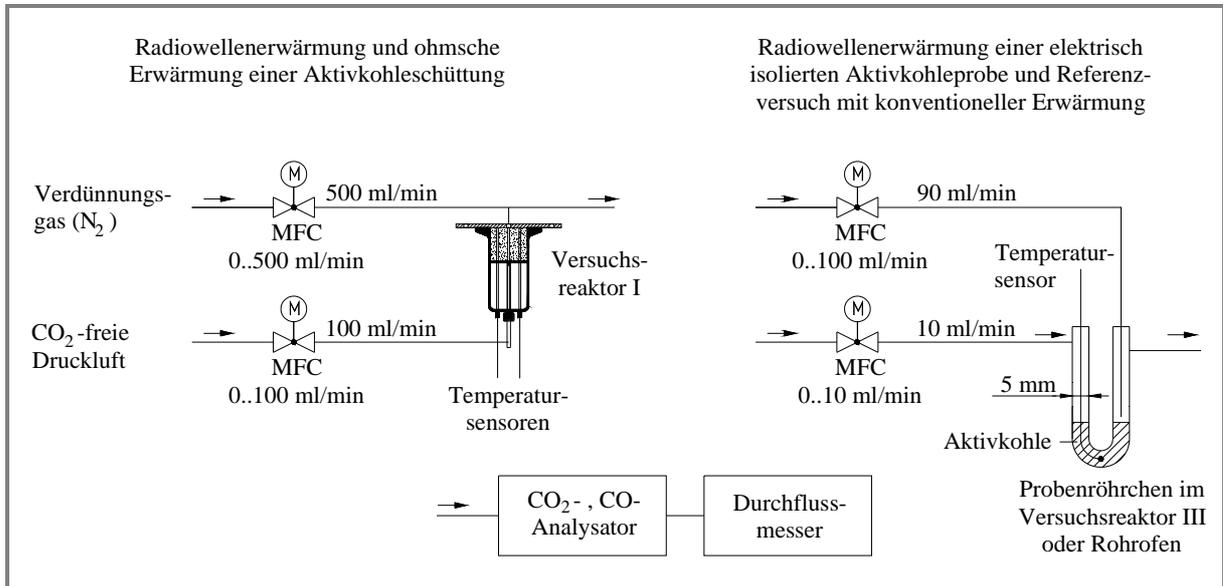


Abbildung 12: Versuchsaufbau für die Experimente zur Radiowellenerwärmung von Aktivkohlen.

Die Radiowellenerwärmung der Aktivkohleschüttung mit 13,56 MHz erfolgte in der im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Versuchsanlage nach einer linearen Leistungskennlinie ($dP/dt = 1,25 \text{ W/min}$). Für die Widerstandserwärmung nach gleicher Temperaturkennlinie wurde die Leistung eines regelbaren Gleichstromnetzteils aller 10 min um 10 W erhöht. Dass bei der ohmschen Erwärmung für die gleiche Temperaturkennlinie eine geringere Leistung erforderlich war, deutet auf Übertragungsverluste bei der Radiowellenerwärmung hin. Im Abschnitt 5.1 wird dies im Detail diskutiert. Bei beiden Experimenten wurden die Elektroden zur Minimierung des Übergangswiderstandes an die Aktivkohleschüttung angepresst und die Temperatur mit faseroptischen Temperatursensoren in der Aktivkohleschüttung in Betthöhen von 10 mm, 50 mm, 100 mm und 150 mm über der unteren Elektrode bestimmt.

Die in einem U-förmigen Probenröhrchen von den Plattenelektroden des Versuchsreaktor III elektrisch isolierte Aktivkohleprobe wurde sowohl in einer Quarzsandmatrix als auch in einer aus dem Zeolith 13X bestehenden Matrix erwärmt. Die Proben temperatur wurde mit einem faseroptischen Temperatursensor in der Probe bestimmt.

4.5.2 Radiowellenerwärmung von Zeolithen im kleintechnischen Maßstab

Im Technikumsreaktor (Abbildung 9, S. 36) wurden bis zu 30,7 kg der Zeolithe 13X, LiLSX und 5A mit Anregungsfrequenzen von 2 MHz und 13,56 MHz bei idealer Anpassung mit konstanter HF-Leistung dielektrisch erwärmt. Der Wassergehalt der Zeolithe wurde gravimetrisch bestimmt, wobei es aufgrund der Probenmengen jedoch nicht möglich war, den Wassergehalt der Zeolithe vor den Experimenten definiert einzustellen. Stattdessen wurden die in Fässern gelagerten Zeolithe ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Die von der Firma *Tricat Zeolites* bezogenen Zeolithe 13X und LiLSX wurden in dicht schließenden Fässern aufbewahrt und hatten deshalb noch nicht die Gleichgewichtsbeladung unter Umgebungsbedingungen erreicht. Diese Zeolithe nahmen daher selbst während der Radiowellenerwärmung Wasser aus der Umgebungsluft auf. Der Zeolith 5A hatte mit einem Wassergehalt von ca. 23 Ma.-% die Gleichgewichtsbeladung unter Umgebungsbedingungen erreicht. Zur Bestimmung der Luftfeuchte in den radiowellenerwärmten 13X- und 5A- Zeolithschüttungen wurde mit einer Schlauchpumpe eine geringe Luftmenge ($\dot{V} \leq 1 \text{ l/min}$) aus dem Zentrum der Zeolithschüttung abgesaugt und deren Feuchte außerhalb der elektromagnetischen Abschirmung mit einem Hygrometer bestimmt.

4.5.3 Einfluss der Zeolithstruktur auf die Radiowellenerwärmung

Neben den im kleintechnischen Maßstab verwendeten Zeolithen 13X, LiLSX und 5A wurden bei den Experimenten im Labormaßstab auch die Zeolithe Hisiv 1000 und 3A untersucht. Die Radiowellenerwärmung der Zeolithproben mit Probenmengen von ca. 48 g bis 58 g erfolgte im Versuchsreaktor III, der jedoch weder durchströmt noch gegenüber der Umgebung dicht abgeschlossen werden konnte. Die Zeolithproben wurden vor den Experimenten bei 450°C über mindestens 5 h getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Der Versuchsreaktor III wurde vollständig mit den vorbehandelten Zeolithproben gefüllt und dabei die Temperatursensoren mittig im Abstand von jeweils ca. 30 mm justiert (Abbildung 8, S. 34).

Unmittelbar danach wurden die Parameter des elektronischen Anpassungsnetzwerkes eingestellt und die Probe mit einer HF-Leistung von 100 W bei einer Arbeitsfrequenz von 13,56 MHz und idealer Anpassung über 60 min erwärmt. Die Induktivität der *LOAD*-Spule wurde für die Radiowellenerwärmung des Zeoliths Hisiv 1000 optimiert und für alle anderen Experimente beibehalten. Die HF-Spannung wurde am Spulenabgriff der *LOAD*-Spule (Abbildung 6, S. 15) gemessen. Während der Experimente wurden die Parameter C_{Tune} und C_{Load} des elektronischen Anpassungsnetzwerkes automatisch durch das Leitsystem an die sich ändernden dielektrischen Eigenschaften der Zeolithproben angeglichen. Der Wassergehalt der Proben wurde nach den Experimenten gravimetrisch bestimmt.

4.5.4 Radiowellenerwärmung wasserbeladener Zeolithe

Im Rahmen dieser Versuchsreihe sollte am Beispiel von Wasser untersucht werden, wie sich die Beladung der Zeolithe mit polaren Substanzen auf die Radiowellenerwärmung auswirkt und inwiefern diese selektiv erwärmt bzw. desorbiert werden können. Alle Experimente dieser Versuchsreihe wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt. Die Radiowellenerwärmung der Zeolithproben erfolgte mit idealer elektronischer Anpassung bei einer Frequenz von 13,56 MHz.

Zunächst wurde der Einfluss der Wasserbeladung auf das Erwärmungsverhalten des Zeoliths 3A experimentell untersucht. Dabei bildete der Zeolith das Dielektrikum des in Abbildung 54 (S. 119) dargestellten Versuchsreaktors II, wobei der Elektrodenabstand 7 mm betrug. Vor den Experimenten wurde die Zeolithprobe bei 450°C im N₂-Strom über ca. 5 h getrocknet und anschließend unter inerter Atmosphäre abgekühlt.

Es wurde jeweils ein Experiment mit einer unbeladenen Zeolithprobe ($X_{H_2O} < 0,5$ Ma.-%) und mit einer an Umgebungsluft bis zu einem Wassergehalt von 21 Ma.-% beladenen Zeolithprobe durchgeführt. Die Proben wurden temperaturgeregelt mit einer Aufheizrate von 5 K/min dielektrisch erwärmt. Die Regelung der HF-Leistung sowie die Anpassung der Parameter des elektronischen Anpassungsnetzwerks erfolgten ebenso durch das rechnergestützte Leitsystem wie die Aufzeichnung der an zwei Stellen gemessenen Proben temperatur. Aufgrund eines *Thermal Runaways*, der bei der Radiowellenerwärmung des mit Wasser beladenen Zeoliths 3A bei einer mittleren Proben temperatur von ca. 160°C auftrat, wurde mit einer zusätzlichen Versuchsreihe der Einfluss der Wasserbeladung auf das Erwärmungsverhalten von Zeolithen genauer untersucht.

Eigens nach der Resonanzmethode durchgeführte Impedanzuntersuchungen zum Einfluss der Wasserbeladung auf die dielektrischen Eigenschaften der Zeolithe NaY, NaX, LiLSX, NaA, CaA und KA ergaben für den Zeolith NaY den größten Anstieg der HF-Leitfähigkeit (bei 20°C) mit zunehmendem Wassergehalt [144,145], so dass dieser Zeolith für die im Folgenden beschriebenen Experimente verwendet wurde. Im Gegensatz zu den Experimenten mit dem Zeolith 3A wurde für die detailliertere Untersuchung des Einflusses der Wasserbeladung ein Versuchsaufbau gewählt, mit dem nicht nur der mittlere Wassergehalt der Zeolithprobe sondern auch die Homogenität der Wasserbeladung eingestellt werden konnte.

Die Experimente zum Einfluss der Wasserbeladung auf das Erwärmungsverhalten des Zeoliths NaY wurden unter Verwendung des Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34) und der in Abbildung 13 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt. Jeweils eines der beiden Probenröhrchen wurde mittig in einer als Dielektrikum wirkenden Quarzsandmatrix (280 g, $d_p = 0,43...0,63$ mm) im Versuchsreaktor III eingebettet. Die Massen der im ersten Probenröhrchen (Innendurchmesser $d_I \approx 3$ mm) erwärmten NaY-Proben variierten zwischen 49 mg und 108 mg, wobei die durchströmte Probenlänge maximal 20 mm betrug. Die Korngröße des Probenmaterials lag im Bereich von 250 bis 430 µm. Die Proben temperatur wurde mit einem faseroptischen Temperatursensor in der Mitte der Probe gemessen.

Mit dem zweiten Probenröhrchen ($d_I = 4$ mm) konnte das Strömungsverhalten dem eines idealen Strömungsrohres angenähert und damit der Einfluss einer inhomogenen Wasserbeladung auf die Radiowellenerwärmung des Zeoliths NaY näher untersucht werden. Die Probenmasse in diesem Probenröhrchen betrug 508 mg bei einer Bettlänge von ca. 50 mm. Die Temperatur wurde in der Probe nach einer durchströmten Probenlänge von ca. 10 mm und ca. 40 mm gemessen.

Vor jedem Experiment wurde die jeweilige Zeolithprobe bei 290°C über 60 min getrocknet und anschließend im wasserdampfgesättigten (bei 20°C) N₂-Strom beladen. Dabei konnten über die Probentemperatur und die Beladungsdauer der Wassergehalt und das Beladungsprofil der Probe eingestellt werden. Für die homogene Beladung wurden die Proben bis zum vollständigen Durchbruch mit dem Beladungsgas durchströmt, wobei die Beladung zur Einstellung mittlerer Wassergehalte (ca. 10 Ma.-%) bei erhöhter Probentemperatur (140°C) erfolgte. Die Beladung der Zeolithprobe mit der gleichen Wassermenge bei Raumtemperatur führte nicht zum Durchbruch, so dass in diesem Fall von einem Beladungsprofil mit den höchsten Wassergehalten am Anfang der durchströmten Probe auszugehen war. Die inhomogene Beladung der NaY-Zeolithprobe (508 mg) im zweiten Probenröhrchen wurde durch einmalige Zudosierung von ca. 5 µl Wasser in den Spülgasstrom (10 ml/min N₂) erreicht. Der auf die Probenmasse bezogene Wassergehalt betrug dann ca. 0,9 Ma.-%.

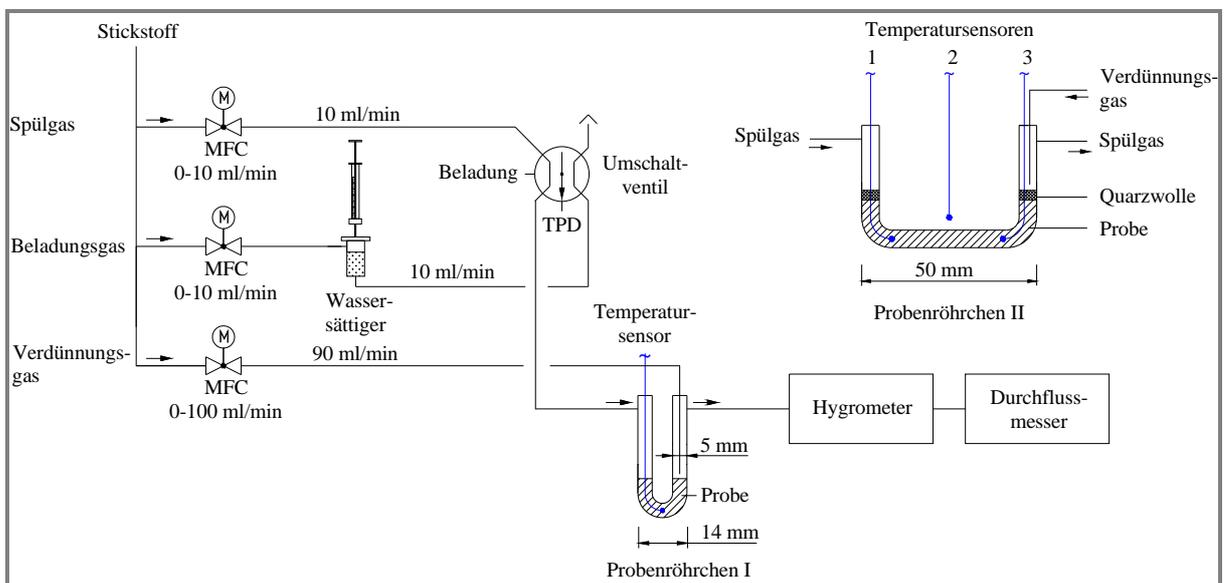


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Einflusses der Wasserbeladung auf die Radiowellenerwärmung von Zeolithen.

Unmittelbar nach der Beladung der Proben wurde auf das Spülgas (10 ml/min N₂) umgeschaltet und mit der TPD begonnen. Zur Vermeidung von Kondensation wurde das Spülgas direkt nach der Probe mit 90 ml/min N₂ verdünnt. Die Feuchte des verdünnten Spülgases wurde anschließend mit einem Hygrometer (Hygropalm 2, Fa. Rotronic) und dessen Volumenstrom mit einem Seifenfilmdurchflussmesser bestimmt. Die in dieser Arbeit angegebenen Spülgasfeuchten beziehen sich auf das verdünnte Spülgas. Die Radiowellenerwärmung erfolgte nach einer Leistungskennlinie mit konstantem Leistungsanstieg ($dP/dt = 2 \text{ W/min}$). Die Temperaturkennlinie für den Referenzversuch mit konventioneller Erwärmung wurde nach dem Verlauf der Probentemperatur der Radiowellenerperimente programmiert.

4.6 Durchführung der Experimente zur selektiven Erwärmung

4.6.1 Selektive Erwärmung von Katalysatoren im Hochvakuum

Für diese Untersuchungen wurde ein Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit einem Palladiumgehalt von 0,5 Ma.-% verwendet. Die Probenmenge betrug in der Regel ca. 100 mg, variierte aber in Ausnahmefällen zwischen 50 mg und 400 mg. Die Experimente wurden mit dem in Abbildung 55 (S. 120) dargestellten UHV-System durchgeführt. Die Untersuchung der selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern anhand chemischer Modellreaktionen war in dem UHV-System nicht möglich. Stattdessen wurden Experimente zur temperaturprogrammierten Thermodesorption (TPD) durchgeführt.

Vor den TPD-Experimenten mussten die Proben zur Einstellung gleicher Ausgangsbedingungen vorbehandelt, anschließend mit der selektiv von den Katalysatorclustern gebundenen Indikatorsubstanz beladen und danach bis zu einem definierten Enddruck evakuiert werden. Anhand von Vorversuchen zur Bestimmung eines geeigneten Modellsystems wurden verschiedene Vorbehandlungsarten (Trocknung, Reduktion mit H₂ oder D₂) getestet, die Eignung von CO, H₂ und D₂ als Indikatorsubstanzen zur Charakterisierung der Temperatur der Pd-Cluster ermittelt und der Einfluss der Evakuierungsdauer untersucht. Durch entsprechende Blind- und Wiederholungsversuche sowie durch Vergleichsexperimente an einem GC/MS-System (*Shimadzu GC-MS-2010*), das über einen evakuierbaren Probendirekteinlass verfügte, wurden diese Ergebnisse abgesichert.

Zur Aufklärung der von temperaturabhängig auftretenden Prozessen wurden die Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysatorproben während der Vorversuche konventionell bis auf Temperaturen von maximal 800°C erwärmt und dabei die Probentemperatur mit einem NiCr/Ni-Thermoelement bestimmt. Die auf Temperaturen von mehr als 450°C erwärmten Proben wurden aufgrund der dann einsetzenden Strukturveränderungen (z.B. Rekombination von assoziierten OH-Gruppen des γ -Al₂O₃) nach der einmaligen Durchführung eines TPD-Experiments verworfen. Bei der Beschränkung auf die durch die faseroptischen Temperatursensoren vorgegebene Maximaltemperatur von 300°C konnten die Experimente wiederholt mit derselben Probe durchgeführt werden.

Für die Versuche wurden die bei einer relativen Feuchte von 76% (20°C) gelagerten Katalysatorproben bei einer Temperatur von 450°C über mindestens 30 min, maximal jedoch über 300 min ausgeheizt und evakuiert. Die Variation der Evakuierungsdauer in diesem Bereich hatte keinen Einfluss auf die TPD der Indikatorsubstanzen. Nach der Evakuierung wurden die Proben mit H₂ oder D₂ bei 450°C reduziert.

Bei den Vorversuchen wurden die Reduktionszeit im Bereich von 30 min bis hin zu 240 min und der Gasdruck während der Reduktion im Bereich von 5 kPa bis zu 50 kPa variiert. Eine Erhöhung der Reduktionsdauer über 30 min hatte bei einer Reduktionstemperatur von 450°C und einem H₂- bzw. D₂-Gasdruck von mehr als 10 kPa keinen Einfluss auf die bis zu einer Temperatur von 300°C durchgeführten TPD-Experimente. Nach der Reduktion wurden die Proben nochmals bei 450°C evakuiert und danach abgekühlt. Nicht reduzierte Proben oder Proben, die nach der Reduktion auch nur kurzzeitigen Kontakt mit Umgebungsluft bzw. Sauerstoff hatten, konnten nicht für die TPD-Experimente verwendet werden.

Vor den TPD-Experimenten wurden die Proben mit den entsprechenden Indikatorsubstanzen beladen, was bei einer Temperatur von 30°C, einem Gasdruck zwischen 5 kPa und 25 kPa über eine Dauer von 5 min bis zu ca. 76 h erfolgte. Es wurden CO, CO₂, H₂ und D₂ sowie Gemische aus diesen Gasen zur Beladung der Proben verwendet. Die Dauer der Evakuierung nach der Beladung und vor den eigentlichen TPD-Experimenten wurde im Rahmen der Voruntersuchungen im Bereich von 5 min bis 180 min variiert. Die Probentemperatur betrug dabei 30°C. Durch die Evakuierung der Proben wurde jeweils ein Enddruck im Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻³ Pa erreicht.

Die wichtigsten Vorversuche werden im Abschnitt 5.3 näher diskutiert und ausgewertet. Auf deren Ergebnissen aufbauend wurden die Proben für die eigentlichen TPD-Experimente zur selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern wie im Folgenden beschrieben vorbereitet.

1. Ausheizen und Evakuieren der bei 76% relativer Feuchte (20°C) gelagerten Pd/γ-Al₂O₃-Katalysatorproben über 30 min bis zu einem Enddruck von ca. 10⁻³ Pa. Aufgrund der oberhalb der Maximaltemperatur (300°C) der faseroptischen Temperatursensoren liegenden Trocknungstemperatur von 450°C mussten die Proben zuvor in den hinteren Teil des Probenröhrchens umgeschüttet werden.
2. Reduktion der Probe mit ca. 10 kPa H₂ bei 450°C über 30 min mit anschließender Evakuierung bei 450°C über ca. 30 min bis zu einem Druck von weniger als 10⁻³ Pa. Abkühlung auf 30°C und Umschüttung der Probe in den U-Rohrabschnitt des Probenröhrchens.
3. Beladung der reduzierten Probe mit ca. 10 kPa der entsprechenden Indikatorsubstanz (in der Regel D₂) bei 30°C über 30 min und anschließende Evakuierung über mindestens 30 min.

Wie im Abschnitt 5.3.2 gezeigt wird, sind die mit derartig präparierten Proben durchgeführten TPD-Experimente bei der Beschränkung auf eine Maximaltemperatur von 300°C auch nach neunmaliger Wiederholung sehr gut reproduzierbar. Die zusammengehörigen TPD-Experimente, d.h. die Radiowellen- bzw. Mikrowellenerwärmung und der jeweilige Referenzversuch mit konventioneller Erwärmung, wurden stets mit ein und derselben Probe unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Radio- und Mikrowellenerwärmung erfolgten nach einer linearen Leistungskennlinie bis zu einer Probentemperatur von maximal 280°C. Mit den Referenzversuchen wurde der Verlauf der Probentemperatur der Radiowellen- bzw. Mikrowellenexperimente durch die konventionelle Erwärmung der Probe in Rohröfen nachvollzogen. Dazu standen temperaturprogrammierbare Rohröfen der Firma *Ströhlein Instruments GmbH, Viersen* zur Verfügung. Die mittlere Aufheizrate bei den Experimenten zur Radiowellenerwärmung betrug 3,5 K/min und bei den Experimenten zur Mikrowellenerwärmung 11,9 K/min.

Es ist zu beachten, dass die Radiowellenexperimente und die Mikrowellenexperimente nicht direkt quantitativ vergleichbar sind, da nicht nur die Aufheizraten variierten, sondern auch die Proben mit unterschiedlicher Intensität evakuiert wurden, was aus dem Austausch der ursprünglichen Turbomolekularpumpen (Turbovac 35, Fa. *Leybold*) nach deren Defekt durch leistungsstärkere Turbomolekularpumpen (Turbovac 50, Fa. *Leybold*) resultierte. Während der TPD stellte sich bei allen Experimenten ein Druck im Bereich von 10⁻⁴ Pa bis 10⁻² Pa ein.

4.6.2 Selektive Erwärmung von polaren Adsorbaten im Hochvakuum

Nach mehreren, in dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Vorversuchen wurden zur Untersuchung des Einflusses der dielektrischen Erwärmung auf die Desorption verschieden polarer Substanzen als typische polare Adsorptive Wasser und Ammoniak sowie Pentan als unpolares Adsorptiv ausgewählt. Als Adsorbens wurde Silikagel verwendet, das nach vorheriger Evakuierung (450°C, 60 min) mit einem aus den Indikatorsubstanzen bestehenden Gasgemisch beladen wurde.

Zur Herstellung des Beladungsgemisches wurden 150 mg NH_4Cl in eine Gasmaus eingewogen und nach deren Evakuierung 5 μl Pentan sowie 1 ml konzentrierte NaOH-Lösung über ein Septum eingespritzt. Die bei der Reaktion von NH_4Cl mit NaOH gebildeten Reaktionsprodukte Ammoniak und Wasser lagen aufgrund des Unterdrucks gasförmig vor. Der Druck stieg infolge der Injektion von Pentan und der Reaktion von NH_4Cl mit NaOH in der zuvor evakuierten Gasmaus von $\leq 0,1$ Pa auf ca. 2,4 kPa an, so dass die bei einem Druck von $p \leq 10^{-3}$ Pa evakuierte Silikagelprobe relativ einfach mit dem Gasgemisch beladen werden konnte.

Nach der Beladung der Silikagelprobe mit diesem Gasgemisch bei 30°C über 30 min wurde die Probe nochmals evakuiert und mit dem Erreichen eines Signalwertes von $2 \cdot 10^{-12}$ Amps der Massenspur 43, die Pentan zugeordnet werden kann, mit dem TPD-Experiment begonnen. Die dielektrische Erwärmung erfolgte durch Radiowellen und Mikrowellen nach Leistungskennlinien mit stetigem Leistungsanstieg. Zusätzlich wurde mit der gepulsten Radiowellenerwärmung der Einfluss hoher Leistungsdichten auf die TPD untersucht.

4.6.3 Selektive Erwärmung von Mischproben

Mit diesen Experimenten wurden der Einfluss des Gasdrucks auf die selektive Erwärmung einzelner Partikel und die Abhängigkeit der Überhitzung von der Partikelgröße bestimmt und damit die Versuchsreihe zur selektiven Erwärmung abgeschlossen. Die TPD-Experimente wurden im Hochvakuum sowie bei Umgebungsdruck mit den in Abbildung 55 (S. 120) bzw. Abbildung 14 dargestellten Versuchsaufbauten durchgeführt. Die Radiowellenerwärmung der Proben erfolgte im Versuchsreaktor III mit Quarzsand als umgebendes Dielektrikum.

Für die Experimente im Hochvakuum wurde der Zeolith 13X mit Korngrößen von ca. 1,5 mm, 250...500 μm und 63...90 μm mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 125 \mu\text{m} \dots 250 \mu\text{m}$) vermischt. Der Anteil des Zeoliths betrug in allen Fällen 1,4 Ma.-%. Zur Charakterisierung der Temperatur der Zeolithpartikel wurde für die im Hochvakuum durchgeführten Experimente CO_2 als Indikatorsubstanz verwendet. Die Bestimmung der über die quasiisotrope Probe gemittelten Temperatur erfolgte mit einem faseroptischen Temperatursensor.

Das vom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbierte CO_2 kann entsprechend eines Blindversuchs mit einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe gegenüber der durch den Zeolith 13X adsorbierten CO_2 -Menge vernachlässigt werden. Die Proben wurden über 15 min bei 5 kPa beladen und anschließend bis zum Erreichen eines CO_2 -Signalwertes von $\leq 1,0 \cdot 10^{-11}$ Amps bei 30°C über ca. 45 min evakuiert. Die Radiowellenerwärmung nach einer Leistungskennlinie mit einem Leistungsanstieg von 5 W/min führte zu einer Aufheizrate von ca. 3,8 K/min.

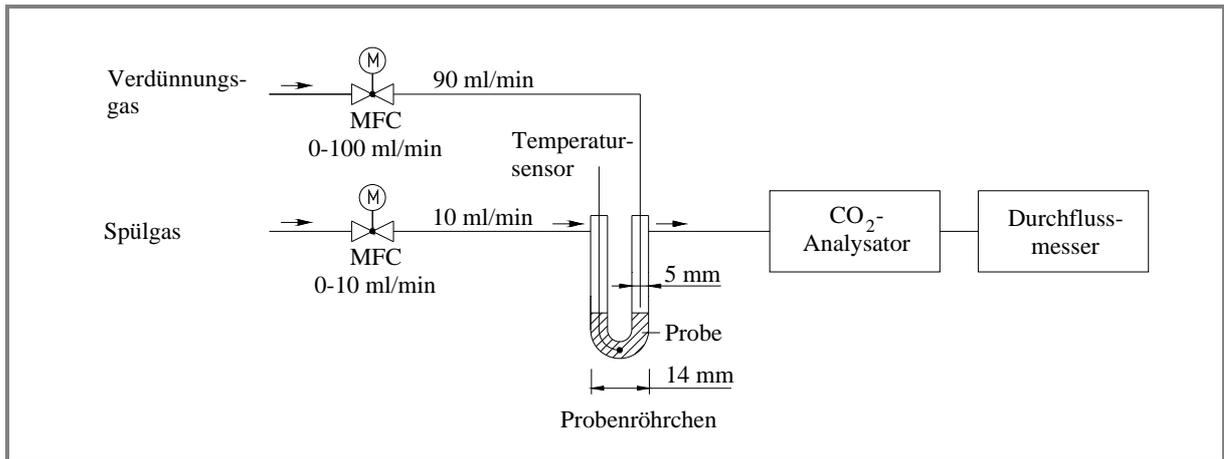


Abbildung 14: Versuchsaufbau zur Untersuchung der selektiven Erwärmung von Mischproben bei Umgebungsdruck. Als Spülgas und Verdünnungsgas wurde N_2 verwendet.

Für die Experimente, die bei Umgebungsdruck durchgeführt wurden, konnte zur CO_2 -Bestimmung nicht das bei den Vakuumexperimenten verwendete Massenspektrometer eingesetzt werden. Stattdessen standen jedoch nur CO_2 -Detektoren mit einer relativ geringen Empfindlichkeit zur Verfügung. Diese war für die Bestimmung des von den Zeolithpartikeln physisorbierten CO_2 nicht ausreichend. Daher konnte die Temperatur der Zeolithpartikel bei diesen Experimenten nicht anhand der Desorption des physisorbierten Kohlendioxides charakterisiert werden.

Alternativ wurde als Sonde für die Temperatur der Zeolithpartikel der Zersetzungspike von Ammoniumkarbonat verwendet. Dieses zersetzt sich bei einer Temperatur von ca. $59^\circ C$ in Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser. Zuvor mussten die Zeolithpartikel mit Ammoniumkarbonat in wässriger Lösung imprägniert und anschließend bei einer Temperatur von ca. $-20^\circ C$ und einem Druck von 5 kPa über mindesten 24 h gefriergetrocknet werden. Das bei der Zersetzung von Ammoniumkarbonat entstehende Kohlendioxid konnte direkt mit den vorhandenen CO_2 -Detektoren bestimmt werden. Von dieser abweichenden Prozedur abgesehen, wurden die Experimente bei Umgebungsdruck wie zuvor beschrieben durchgeführt.

Der Ammoniumkarbonatgehalt des Zeoliths betrug 3,9 Ma.-% und der Massenanteil des imprägnierten Zeoliths an der Mischprobe 10 Ma.-%. Die Radiowellenerwärmung erfolgte nach einer Leistungskennlinie mit einem Leistungsanstieg von 2 W/min, woraus eine mittlere Aufheizrate von 1,4 K/min resultierte.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Aktivkohlen

Zur Erwärmung von Aktivkohlen können neben den konventionellen Methoden auch dielektrische, induktive und ohmsche Erwärmungsverfahren verwendet werden. Bei allen Erwärmungsarten ist die Gefahr der Entzündung des Aktivkohlebettes von besonderer Bedeutung. Die Mikrowellenerwärmung von Aktivkohlen führt neben hohen Temperaturgradienten infolge zu geringer Eindringtiefen zur Bildung von Funkenentladungen und *Hot-Spots* und wird aufgrund dieser potentiellen Zündquellen vielfach abgelehnt (Abschnitt 3). Die bei der direkten ohmschen Erwärmung an den Kontaktstellen zwischen Aktivkohlebett und den zur Stromeinleitung verwendeten Elektroden auftretenden Überhitzungen [82,83] konnten durch die induktive, kontaktlose Erwärmung der elektrisch leitfähigen Aktivkohlen verhindert werden [85]. Jedoch setzt die induktive Erwärmung von Aktivkohlen eine besondere Bettgeometrie voraus und führt dennoch zu ausgeprägten Temperaturgradienten im Aktivkohlebett.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Eignung von Radiowellen zur Erwärmung von Aktivkohlen ermittelt werden. Dabei galt auch zu klären, in welchem Maß die Radiowellenerwärmung zur Bildung von *Hot-Spots* und Funkenentladungen führt. Durch derartige lokale Überhitzungen wird die Aktivkohle bei der Anwesenheit von Sauerstoff zumindest partiell oxidiert und damit CO und CO₂ gebildet. Darüber hinaus besteht prinzipiell die Gefahr der Entzündung des Aktivkohlebettes. Im technischen Prozess werden daher Aktivkohlen in der Regel unter inerter Gasatmosphäre regeneriert. Während der eigenen Experimente wurden die Aktivkohleproben mit Luft durchströmt um die Bildung von *Hot-Spots* und Funkenentladungen anhand der charakteristischen Kohlenoxidkonzentrationen zu bewerten.

Die Radiowellenerwärmung der Aktivkohlen erfolgte zwischen zwei runden Plattenelektroden mit einem Elektrodendurchmesser von 50 mm und einem Abstand von bis zu 160 mm, wobei durch Anpressen der Elektroden der elektrische Kontakt zum Aktivkohlebett hergestellt wurde. Alternativ wurden elektrisch isolierte Aktivkohleschüttungen durch Radiowellen erwärmt. Für die Radiowellenerwärmung mit gleicher HF-Leistung waren dann jedoch höhere Feldstärken erforderlich.

Ein typisches Experiment zur Radiowellenerwärmung einer elektrisch isolierten Aktivkohleprobe zeigt Abbildung 15. In diesem Experiment wurden 74 mg der Aktivkohle Supersorbon K40 unter Verwendung der in Abbildung 14 dargestellten Versuchsanordnung in dem Versuchsreaktor III (Abbildung 8, S. 34) durch Radiowellen mit einer Frequenz von 13,56 MHz aufgeheizt. Das mit einer Aktivkohleprobe gefüllte Probenröhrchen wurde in eine als Dielektrikum wirkende Quarzsandmatrix eingebettet und mit CO₂-freier Luft durchströmt. Die Radiowellenerwärmung der Aktivkohleprobe erfolgte nach einer linearen Leistungskennlinie mit einem Leistungsanstieg von 10 W/min bis zu einer mit einem faseroptischen Temperatursensor bestimmten Probertemperatur von 280°C. Während des Referenzversuches wurde die Aktivkohleprobe in einem Rohrofen nach dem Temperaturverlauf des Radiowellensexperiments erwärmt.

Die Bewertung der Übereinstimmung der Erwärmungsverläufe des Radiowellensexperiments und des Referenzversuchs erfolgte anhand des Bestimmtheitsmaßes r^2 , mit dem üblicherweise die Korrelation zwischen den Werten einer Messreihe und den Werten einer Regressionsfunktion beschrieben wird.

In dieser Arbeit wird mit dem Bestimmtheitsmaß, das für deckungsgleiche Funktionsverläufe den Wert 1 erreicht, auch die Übereinstimmung zwischen den Temperaturmesswerten des Experimentes mit dielektrischer Erwärmung und des Referenzversuches bewertet. Für die in Abbildung 15 dargestellten Temperaturverläufe wurde ein Bestimmtheitsmaß von 0,9986 berechnet. Die Temperaturverläufe der Referenzversuche aller im folgenden Teil dieser Arbeit ausgewerteten Experimente zur Ermittlung des spezifischen Einflusses der dielektrischen Erwärmung waren mit Bestimmtheitsmaßen $>0,9993$ praktisch deckungsgleich mit den Temperaturverläufen der dielektrisch erwärmten Proben. Die Temperaturverläufe dieser Experimente werden daher meist nicht mehr dargestellt.

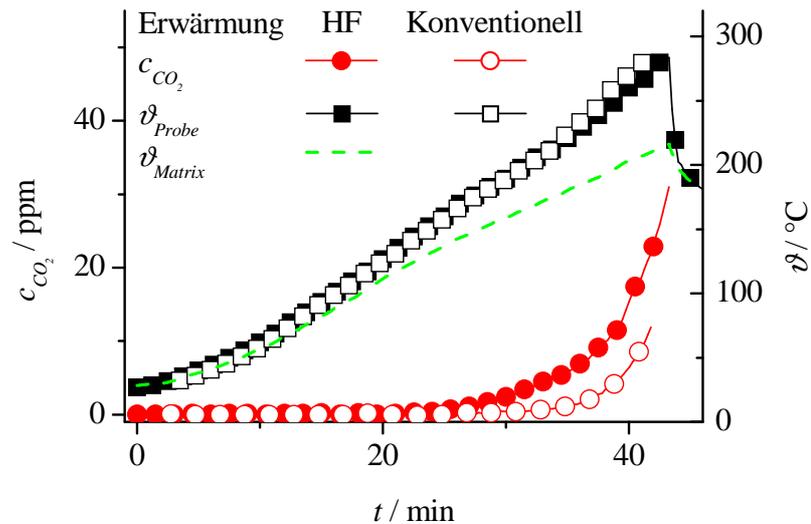


Abbildung 15: Kohlendioxidbildung während der Radiowellenerwärmung (HF) und der konventionellen Erwärmung einer Aktivkohleprobe (74 mg) im Luftstrom (10 ml/min). Die Experimente wurden mit dem in Abbildung 14 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt.

Wie in Abbildung 15 deutlich zu erkennen ist, setzte die Kohlendioxidbildung während der Radiowellenerwärmung der Aktivkohleprobe bei geringerer Probentemperatur ein, was darauf hindeutet, dass lokale Temperaturspitzen auftraten. Aufgrund der geringen Probenmenge und der homogenen äußeren Feldstärke können *Hot-Spots* mit typischen Größen von wenigen Millimetern praktisch ausgeschlossen werden. Stattdessen ist davon auszugehen, dass die verstärkte CO₂-Bildung bei der Radiowellenerwärmung aus mikroskopischen Temperaturspitzen infolge erhöhter interpartikulärer Kontaktwiderstände resultiert.

Darüber hinaus fällt auf, dass die Temperatur der Aktivkohleprobe während der Radiowellenerwärmung stärker anstieg als die der umgebenden Quarzsandmatrix. Somit wurde die Probe durch die Anwendung von Radiowellen gegenüber dem Quarzsand selektiv erwärmt. Aufgrund der Probenabmessungen im Bereich von Millimetern wird dies im Folgenden als *makroskopisch selektive Erwärmung* bezeichnet.

Die stärkere Erwärmung der Aktivkohleprobe war zu erwarten, da diese im Vergleich zu dem als Dielektrikum verwendeten Quarzsand wesentlich höhere dielektrische Verluste aufweist. Somit ist bei gleicher äußerer Feldstärke die spezifische Wärmeleistungsdichte der Aktivkohleprobe (Gleichung (2.28)) höher als die des umgebenden Quarzsandes. Im Abschnitt 5.4.3 wird näher auf die *makroskopisch selektive Erwärmung* eingegangen.

Als alternatives Erwärmungsverfahren bietet sich neben der Radiowellenerwärmung auch die direkte ohmsche Erwärmung elektrisch leitfähiger Aktivkohleschüttungen an, wobei dies oftmals mit erheblichen Kontaktierungsproblemen an den zur Stromeinleitung verwendeten Elektroden verbunden ist. Zum Vergleich dieser beiden elektrischen Erwärmungsverfahren wurde eine Aktivkohleprobe (177 g Supersorbon K40) mit einer Schütthöhe von 160 mm im Versuchsreaktor I (Abbildung 53, S. 119) durch Radiowellen bzw. durch niederfrequenten Wechselstrom erwärmt. Zur Verringerung des Übergangswiderstandes wurden die Elektroden an die Aktivkohleschüttung angepresst. Die beiden Experimente sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

Die Temperaturhomogenität für beide Erwärmungsverfahren ist vergleichbar. Bei einem Elektrodenabstand von 160 mm und einer mittleren Temperatur von 240°C betrug der maximale Temperaturunterschied innerhalb des Aktivkohlebettes ca. 45 K (rechtes Diagramm der Abbildung 16), wobei die höchsten Temperaturen bei beiden Erwärmungsverfahren in einer Betthöhe von ca. 50 mm auftraten.

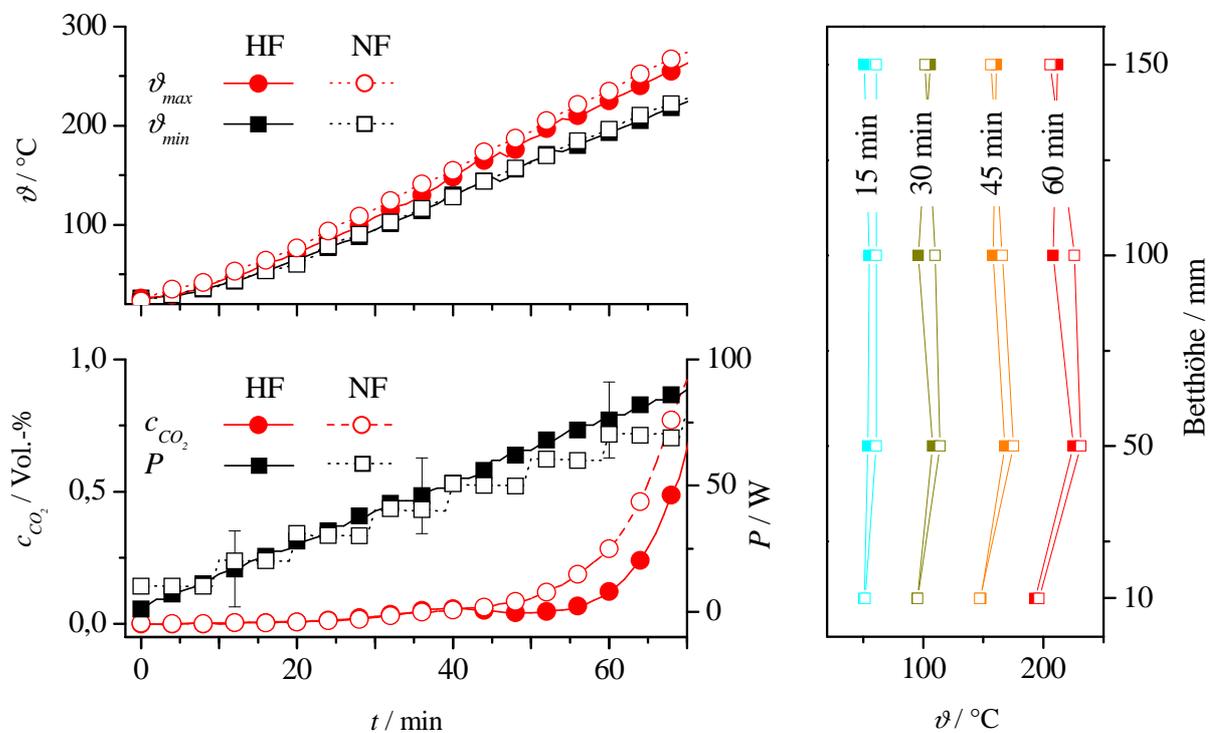


Abbildung 16 links: Vergleich der Radiowellenerwärmung (HF) und der ohmschen Erwärmung durch niederfrequenten Wechselstrom (NF) einer Aktivkohleschüttung (177 g) hinsichtlich der Temperaturhomogenität (oberes Diagramm) und der Kohlendioxidbildung sowie der erforderlichen Leistung P (unteres Diagramm).

rechts: Temperaturverteilung im Aktivkohlebett während der Radiowellenerwärmung (volle Symbole) und der ohmschen Erwärmung (leere Symbole) zu verschiedenen Versuchszeiten.

Für die Radiowellenerwärmung mit gleicher Aufheizrate war eine geringfügig höhere Wirkleistung erforderlich, was auf Verluste bei der Übertragung der HF-Leistung hindeutet. Die im Vergleich zur ohmschen Erwärmung erhöhte Wirkleistung lag jedoch im Bereich des Messfehlers von ± 20 W (bzw. 2% der HF-Nennleistung des 1 kW HF-Generators), so dass dieser Unterschied nicht als signifikant gewertet werden kann. Die Bestimmung des Übertragungswirkungsgrades erfolgte daher im kleintechnischen Maßstab und ist im Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Die Übertragungsverluste bei der ohmschen Erwärmung sind vernachlässigbar.

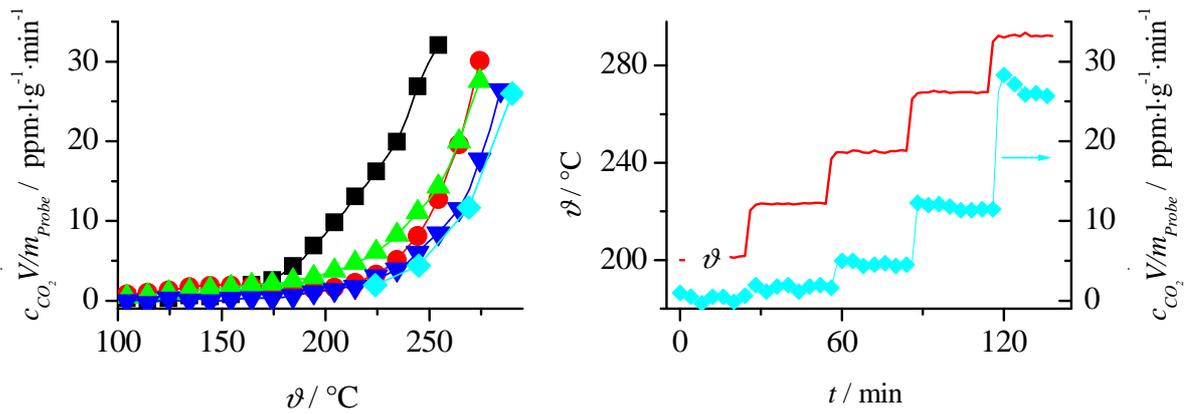
Für die Bewertung der energetischen Effizienz beider elektrischer Erwärmungsverfahren ist darüber hinaus auch der primärseitige Wirkungsgrad zu berücksichtigen, der die Verluste bei der Transformation der elektrischen Primärleistung beschreibt. Die Wandlung der elektrischen Primärleistung in HF-Leistung erfolgte mit einem Wirkungsgrad von ca. 53% (Abschnitt 5.2.3), die bei der ohmschen Erwärmung auftretenden Transformationsverluste können mit $< 5\%$ im Vergleich dazu vernachlässigt werden.

Auffällig ist die in beiden Experimenten bei einer Temperatur von weniger als 200°C einsetzende CO_2 -Bildung, die auch mit der Bildung von CO einhergeht. Die CO -Konzentrationen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die auf die Proben- und Spülgasmenge normierten CO_2 -Konzentrationen der zuvor diskutierten Experimente in Abbildung 17 (S. 53) zusammengefasst.

Zur Überprüfung, inwieweit die mit verschiedenen Aufheizraten durchgeführten Experimente vergleichbar sind, wurde mit dem im rechten Diagramm der Abbildung 17 dargestellten Experiment die CO_2 -Konzentration unter stationären isothermen Bedingungen bestimmt. Die Versuchsbedingungen entsprachen, bis auf die isotherme Erwärmung, denen des in Abbildung 15 dargestellten Referenzversuchs mit konventioneller Erwärmung. Mit der schrittweisen Erhöhung der Proben temperatur von 200°C bis auf 290°C nimmt die CO_2 -Konzentration im Spülgas zu und erreicht jeweils nach maximal 10 min einen konstanten Wert. Letzteres konnte man nicht grundsätzlich erwarten, da die Entstehung von CO_2 auf einer irreversiblen Zerstörung der Aktivkohlenstruktur basiert und somit die CO_2 -Konzentration bei konstanter Temperatur eher mit fortschreitender Oxidation abnehmen müsste.

Da die Oxidation der Aktivkohle aufgrund der relativ geringen Temperaturen sehr langsam verläuft, kann das Aktivkohlereservoir jedoch für die im Temperaturbereich von 20°C bis 290°C mit Aufheizraten von mehr als 4 K/min durchgeführten Experimente als konstant betrachtet werden. So wäre beispielsweise nach einer Zeit von 5 h erst weniger als 1% der Aktivkohlemenge bei einer Temperatur von 290°C und unter der Berücksichtigung der CO -Bildung oxidiert.

Wie man im linken Diagramm der Abbildung 17 erkennen kann, führen sowohl die stetige Erwärmung mit einer Aufheizrate von bis zu 8 K/min als auch die abgestufte Erwärmung der Aktivkohleprobe mit konstanten Temperaturen über mindestens 20 min zu einer vergleichbaren Abhängigkeit der CO_2 -Konzentration von der Temperatur. Es ist daher davon auszugehen, dass in dem betrachteten Temperatur- und Zeitbereich die Bildung, die Freisetzung und der Nachweis von CO_2 im Spülgasstrom nicht durch andere Faktoren (z.B. Transportvorgänge) limitiert werden. Somit können die Erwärmungsmethoden, wie im linken Diagramm der Abbildung 17 dargestellt, hinsichtlich der für lokale Überhitzungen charakteristischen CO_2 -Bildung verglichen werden.



- | | | |
|--|---|---|
| ■ Radiowellenerwärmung einer elektrisch isolierten Aktivkohleprobe | ● Radiowellenerwärmung und ohmsche Erwärmung einer Aktivkohleschüttung (siehe Abbildung 16) | ◆ Kontrollexperiment mit konventioneller Erwärmung einer Aktivkohleprobe unter temporär isothermen Bedingungen (rechtes Diagramm) |
| ▼ Referenzversuch mit konventioneller Erwärmung (siehe Abbildung 15) | | |

Abbildung 17 links: Einfluss des Erwärmungsverfahrens auf die für lokale Überhitzungen charakteristische CO₂-Bildung. Die CO₂-Konzentrationen wurden auf die Probenmenge m_{Probe} und den Trägergasfluss normiert und in Abhängigkeit von der größten in der Aktivkohleprobe gemessenen Temperatur dargestellt.

rechts: Kontrollexperiment zur Überprüfung auf eine kinetische Limitierung der CO₂-Freisetzung während der konventionellen Erwärmung einer Aktivkohleprobe im CO₂-freien Luftstrom.

Entsprechend dieser auf die Proben- und Spülgasmenge normierten Darstellung der CO₂-Konzentration wird deutlich, dass bei allen elektrischen Erwärmungsmethoden und insbesondere bei der Radiowellenerwärmung der elektrisch isolierten Aktivkohleprobe die Bildung von CO₂ im Vergleich zur konventionellen Erwärmung bei geringerer Temperatur einsetzt. Die für die Mikrowellenerwärmung charakteristische Funkenbildung konnte in allen Fällen ausgeschlossen werden, so dass die erhöhten CO₂-Konzentrationen vermutlich aus mikroskopischen Temperaturspitzen infolge erhöhter Kontaktwiderstände zwischen den Aktivkohlekörnern resultieren.

Dies könnte auch die deutlich stärkere CO₂-Bildung bei der Radiowellenerwärmung der elektrisch isolierten Aktivkohleprobe erklären. Während bei der ohmschen Erwärmung und der Radiowellenerwärmung der Aktivkohleschüttung mit direktem elektrischen Kontakt die Elektroden zur Verringerung des Übergangswiderstandes angepresst wurden, war dies bei der Radiowellenerwärmung der elektrisch isolierten Aktivkohleprobe nicht erforderlich und nicht möglich. Es ist plausibel, dass durch eine Anpressung der Elektroden gleichzeitig auch die Kontaktwiderstände zwischen den Aktivkohlekörnern und damit mikroskopische Überhitzungen an den Korngrenzen verringert werden und damit die CO₂-Bildung erst bei höherer Proben temperatur einsetzt.

Wie schon zuvor festgestellt wurde, ist die Radiowellenerwärmung der Aktivkohleschüttung mit der ohmschen Erwärmung hinsichtlich der Temperaturverteilung und der für lokale Überhitzungen charakteristischen CO₂-Bildung vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass beide Erwärmungsmethoden auf dem gleichen Verlustmechanismus, d.h. der Erwärmung infolge ohmscher Verluste, basieren. Aufgrund der höheren Wandlungsverluste ist jedoch die Radiowellenerwärmung selbst bei einem ähnlichen Übertragungswirkungsgrad gegenüber der ohmschen Erwärmung benachteiligt.

Daher wurde die Radiowellenerwärmung von Aktivkohlen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, auch wenn diese prinzipiell problemlos realisiert werden konnte. Die Radiowellenerwärmung ist dann eine sinnvolle Alternative, wenn bei der Verwendung von anderen Aktivkohlen mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit deren ohmsche Erwärmung nicht möglich ist.

5.2 Radiowellenerwärmung von Zeolithen

5.2.1 Allgemeines

Die Anwendung von Mikrowellen zur Erwärmung von Zeolithen mit hohen Kationengehalten, d.h. geringen Si/Al-Verhältnissen ist in der Literatur ausführlich beschrieben [25,108,146]. Ebenso bekannt ist die Mikrowellentransparenz dealuminiertes Zeolithe, die dazu führt, dass diese Molekularsiebe im unbeladenen Zustand praktisch nicht durch Mikrowellen erwärmt werden können [26,95,109]. Ferner deuteten die in [9,19,21,48,147-149] veröffentlichten impedanzspektroskopischen Untersuchungen von Zeolithen auf signifikante dielektrische Verluste im Radiowellenbereich hin. Zunächst war daher die prinzipielle Anwendbarkeit der Radiowellen zur Erwärmung von Zeolithen zu ermitteln. Die ersten Experimente wurden mit dem Zeolith 13X, der bekanntermaßen hohe dielektrische Verluste aufweist [7], sowie mit dem dealuminierten, praktisch mikrowellentransparenten Zeolith Hisiv 1000 durchgeführt.

Im Gegensatz zu der relativ problemlosen Erwärmung von Aktivkohlen konnte selbst der Zeolith 13X im Labormaßstab zunächst nur bedingt durch Radiowellen erwärmt werden. Auch nach der Verringerung der Probenmenge und damit des Elektrodenabstands wurde keine ideale elektronische Anpassung erreicht. Die ersten Experimente zur Radiowellenerwärmung von Zeolithen wurden daher mit Reflexionsgraden von bis zu 93% durchgeführt. Die aus der Temperaturerhöhung der Zeolithproben abgeschätzte Wärmeleistung entsprach aber auch dann nur einem Bruchteil der eingebrachten Leistung.

Im linken Diagramm der Abbildung 18 ist beispielhaft ein Experiment zur Radiowellenerwärmung des Zeoliths 13X dargestellt. Bei den Experimenten dieser Versuchsreihe wurde die an den Plattenelektroden anliegende HF-Spannung während der Erwärmung konstant gehalten. Die Probe wurde zuvor bei 450°C im N₂-Strom über Nacht ausgeheizt und ohne Kontakt zur Umgebungsluft in den Versuchsreaktor I umgeschüttet. Mit einer TGA-Analyse einer an Umgebungsluft gelagerten 13X-Zeolithprobe konnte nachgewiesen werden, dass bis zu dieser Temperatur physikalisch gebundenes Wasser vollständig desorbiert. Mit den größtmöglichen Kapazitätswerten ($C_{Tune} = C_{Load} = 550$ pF) und der größten Induktivität ($L_{Load} = 3,9$ µH) des elektronischen Anpassungsnetzwerkes wurde die bestmögliche, jedoch nicht ideale Anpassung erreicht. Diese Parameter wurden während der Radiowellenerwärmung nicht variiert.

Bei konstanter HF-Spannung nehmen mit steigender Temperatur die vom HF-Generator abgegebene HF-Leistung P_0 zu und gleichzeitig die reflektierte Leistung P_R ab. Die elektronische Anpassung verbessert sich mit der Temperatur und der Reflexionsgrad nimmt von anfänglich 67% bei 30°C auf 31% bei 210°C ab. Mit der Verringerung der Probentemperatur durch Erhöhung der Spülgasmenge im zweiten Versuchsabschnitt kehren sich diese Effekte um. Die aus der anfänglichen Aufheizrate (29 K/min) bestimmte Wärmeleistung beträgt ca. 8 W, dem gegenüber steht eine mittlere eingebrachte Leistung von 37 W.

Vergleichend stellt das rechte Diagramm der Abbildung 18 ein Experiment zur Radiowellenerwärmung des dealuminierten Zeoliths Hisiv 1000 dar. Die Zeolithprobe wurde zuvor im befeuchteten Spülgasstrom ($\varphi_{20^\circ\text{C}} = 80\%$) vollständig beladen, der Wassergehalt der Probe betrug zu Versuchsbeginn ca. 18 Ma.-%. Die bestmögliche elektronische Anpassung, mit einem Reflexionsgrad von 22%, wurde nur bei Verwendung des optionalen Kondensators $C_{II} = 100$ pF (Abbildung 6, S. 15) erreicht. Obwohl die Hisiv 1000-Probe im Vergleich zur 13X-Probe mit nahezu doppelter eingebrachter Leistung erwärmt wurde, führte dies nicht zu einem dementsprechenden Temperaturanstieg. So betrug beispielsweise die mittlere Temperatur der Hisiv 1000-Probe nach 3 min ca. 51°C , die der 13X-Probe hingegen ca. 120°C . Im Gegensatz zu den Experimenten mit der 13X-Probe verschlechterte sich bei der Radiowellenerwärmung der Hisiv 1000-Probe die elektronische Anpassung, so dass die eingebrachte Leistung P_{Ein} trotz konstanter vorlaufender Leistung P_0 abnahm.

Prinzipiell wäre die Optimierung der elektronischen Anpassung und damit der Leistungsübertragung durch die Erweiterung des elektronischen Anpassungsnetzwerks durch zusätzliche Spulen und Kondensatoren denkbar gewesen. Jedoch können diese Bauelemente, wie im Abschnitt 5.2.4 noch gezeigt wird, zu erheblichen Übertragungsverlusten führen. Da im kleintechnischen Maßstab die Radiowellenerwärmung der Zeolithe relativ einfach realisiert werden konnte, wurde der im folgenden Teil dieses Abschnitts beschriebene Weg zur Lösung dieses Problems eingeschlagen.

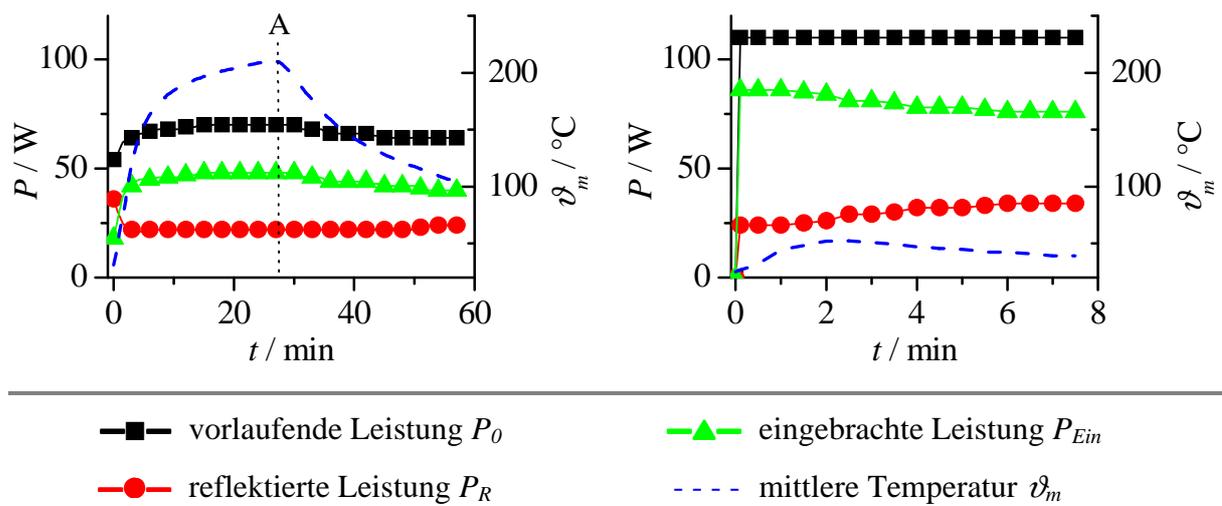
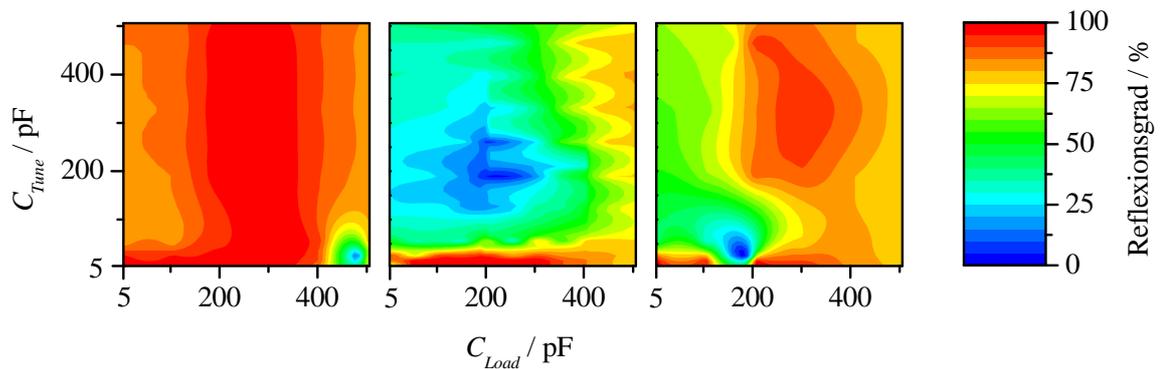


Abbildung 18 links: Radiowellenerwärmung einer wasserfreien 13X-Zeolithprobe (20 g) im Versuchsreaktor I mit 13 mm Elektrodenabstand bei konstanter HF-Spannung (600 V). Der Spülgasstrom wurde ab dem Zeitpunkt A gleichmäßig von 0,5 l/min auf 10 l/min erhöht und damit die Probe gekühlt.

rechts: Radiowellenerwärmung einer Hisiv 1000-Zeolithprobe (16 g) im Versuchsreaktor I mit 10 mm Elektrodenabstand mit einer HF-Spannung von ca. 1900 V.

Im kleintechnischen Maßstab wurde mit dem elektronischen Anpassungsnetzwerk auch ohne Verwendung des optionalen Kondensators C_{II} und ohne Optimierung der Induktivität der *LOAD*-Spule die ideale Anpassung erreicht. Die aus der Aufheizrate der Probe abgeschätzte Wärmeleistung entsprach im Wesentlichen der vom HF-Generator abgegebenen Leistung. Detailliert werden diese Experimente im Abschnitt 5.2.3 ausgewertet. Die HF-Spannungen waren im Vergleich zu den Experimenten im Labormaßstab trotz deutlich höherer HF-Leistung geringer (Abbildung 18 und 21).

Abbildung 19 vergleicht die Reflexionsgrade bei der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 13X in Abhängigkeit von den Anpassungsparametern C_{Tune} und C_{Load} für die im Labormaßstab und im kleintechnischen Maßstab durchgeführten Experimente. Bei der Verwendung des Versuchsreaktors I ist der Bereich mit idealer elektronischer Anpassung, d.h. bei einem Reflexionsgrad von 0%, praktisch auf einen einzigen Arbeitspunkt beschränkt. Dagegen konnte bei der Verwendung des Technikumsreaktors das HF-System in einem relativ großen Bereich ideal abgeglichen werden. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Plattenelektrodenanordnungen ist neben der größeren Probenmenge das charakteristische geometrische Verhältnis aus der Fläche der Plattenelektroden zu deren Abstand. Der Versuchsreaktor I ist durch ein geometrisches Verhältnis von ca. 47 cm gekennzeichnet, während das geometrische Verhältnis des Technikumsreaktors mit 408 cm deutlich höher ist.



	Versuchsreaktor I	Versuchsreaktor II	Technikumsreaktor
L_{Load}	2,8 μ H	3,3 μ H	1,2 μ H
C_{II}	200 pF	nicht verwendet	nicht verwendet
m_p	9,4 g	89 g	30,2 kg
$A_{Elektrode}$	28 cm ²	154 cm ²	4900 cm ²
$d_{Elektrode}$	0,6 cm	1,0 cm	12 cm
$\frac{A_{Elektrode}}{d_{Elektrode}}$	47 cm	154 cm	408 cm

Abbildung 19: Abhängigkeit des Reflexionsgrads von den Parametern C_{Tune} und C_{Load} des elektronischen Anpassungsnetzwerkes bei der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 13X in verschiedenen Versuchsanordnungen.

Entsprechend der im Abschnitt 2.1.3 hergeleiteten Ersatzschaltung des verlustbehafteten Kondensators kann dieser durch eine Parallelschaltung eines idealen Kondensators und eines ohmschen Widerstands beschrieben werden, wobei letzterer die dielektrischen Verluste repräsentiert und nach Gleichung (2.23) von dem charakteristischen geometrischen Verhältnis abhängt. Die Probenmenge hat hingegen keinen Einfluss auf den ohmschen Widerstand der Ersatzschaltung. In den Grenzen, die von den Kondensatoren und Spulen des Anpassungsnetzwerkes vorgegeben werden, konnte zunächst nicht jede Plattenelektrodenanordnung mit jedem Zeolith ideal abgeglichen werden. Jedoch sollte es allein durch die Optimierung des charakteristischen geometrischen Verhältnisses möglich sein, Proben mit geringer HF-Leitfähigkeit durch Radiowellen bei idealer, d.h. reflexionsfreier Leistungsübertragung zu erwärmen. Dazu ist lediglich die Erhöhung des Verhältnisses $A_{Elektrode}/d_{Elektrode}$ erforderlich.

Experimentell wurde dies mit den Versuchsreaktoren II (Abbildung 54, S. 119) und III (Abbildung 8, S. 34) realisiert. Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, wird durch die Verwendung des Versuchsreaktors II, mit einem charakteristischen geometrischen Verhältnis von 154 cm, die ideale Anpassung in einem weitaus größeren Bereich auch ohne Verwendung des optionalen Kondensators C_H möglich.

Mit diesen Versuchsreaktoren konnte auch der mikrowellentransparente Zeolith Hisiv 1000 durch Radiowellen erwärmt werden. Beispielhaft ist ein Experiment zur Radiowellenerwärmung dieses Zeoliths im Versuchsreaktor II in Abbildung 20 dargestellt. Die Radiowellenerwärmung erfolgte mit konstanter HF-Spannung (2000 V) und idealer Anpassung, die Temperatur der Probe wurde an drei verschiedenen Stellen gemessen. Während der Erwärmung der Probe wurde die temperaturabhängige Änderung der dielektrischen Eigenschaften durch die Anpassung der Parameter C_{Tune} und C_{Load} berücksichtigt, so dass der Reflexionsgrad während des gesamten Experimentes 0% betrug. Die Anpassung der Parameter C_{Tune} und C_{Load} erfolgte automatisch durch das rechnergestützte Leitsystem.

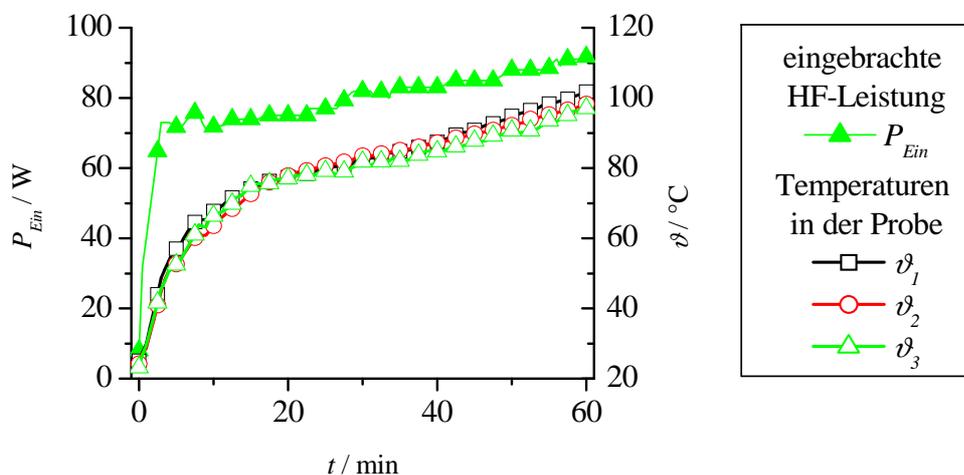


Abbildung 20: Radiowellenerwärmung des dealuminierten und bei 450°C im N₂-Strom über 60 min ausgeheizten Zeoliths Hisiv 1000 (58 g, $X_{H_2O} < 1$ Ma.-%) im Versuchsreaktor II mit 7 mm Elektrodenabstand und konstanter HF-Spannung (2000 V).

Wie auch bei der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 13X mit konstanter HF-Spannung (linkes Diagramm der Abbildung 18) nimmt auch bei diesem Versuch die eingebrachte Leistung mit steigender Temperatur zu. Dies ist, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, auf den Anstieg der HF-Leitfähigkeit mit der Temperatur zurückzuführen. Darüber hinaus fällt die sehr hohe Temperaturhomogenität in der Probe auf. Die im Abstand von mindestens 20 mm an verschiedenen Stellen gemessenen Temperaturen weichen zum Versuchsende um maximal 5 K voneinander ab. Die sehr hohe auf das Probengewicht bezogene HF-Leistung resultiert zum größten Teil aus den Wärmeverlusten und der zur Erwärmung des recht massiven Versuchsreaktors II erforderlichen Wärmeleistung. Auf eine Optimierung der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsreaktoren zur Minimierung dieser Wärmeverluste wurde verzichtet.

5.2.2 Radiowellenerwärmung im kleintechnischen Maßstab

Die Experimente im kleintechnischen Maßstab wurden unter Verwendung des Technikumsreaktors mit den Zeolithen 13X, LiLSX und 5A durchgeführt. Mit diesen Experimenten sollte die Realisierbarkeit der Radiowellenerwärmung im größeren Maßstab untersucht werden. Vordergründig waren daher die erreichbare Temperaturhomogenität und die energetische Effizienz der Radiowellenerwärmung zu ermitteln. Auf den zuletzt genannten Schwerpunkt wird im folgenden Abschnitt eingegangen. Die Radiowellenerwärmung in Abhängigkeit von der Zeolithstruktur wird im Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

Darüber hinaus konnte bei dieser Versuchsreihe die Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz untersucht werden. Neben dem 13,56 MHz-Generator der Laborversuchsanlage wurde ein 2 MHz-Generator mit 50 kW HF-Nennleistung verwendet. Alle Experimente im kleintechnischen Maßstab wurden mit konstanter HF-Leistung (ca. 1 kW) und idealer elektronischer Anpassung im Technikumsreaktor (Abbildung 9, S. 36) durchgeführt.

Aus der konstanten HF-Leistung und den Wärmeverlusten des nicht ideal wärmeisolierten Technikumsreaktors resultieren, wie in Abbildung 21 dargestellt, lokal unterschiedliche, asymptotische Temperaturverläufe, wobei die höchsten Temperaturen im Zentrum der Schüttung erreicht werden. Die Aufheizraten zu Versuchsbeginn sind zumindest näherungsweise an allen Punkten des Zeolithschüttung gleich. Mit abnehmendem Abstand zur äußeren Oberfläche nehmen die Aufheizraten mit der Zeit eher ab. Abbildung 22 veranschaulicht die lokalen Temperaturen und Aufheizraten in der mittleren Ebene für das in Abbildung 21 dargestellte Experiment. Diese Temperaturverteilungen sind charakteristisch für die volumetrische Erwärmung mit homogener Leistungsdichte und Wärmeverlusten über die äußere Oberfläche.

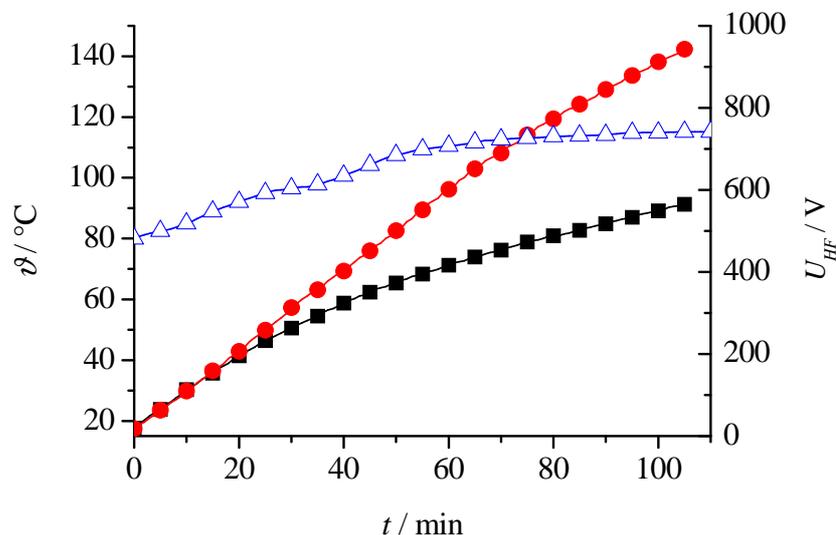


Abbildung 21: Proben- und HF-Spannung im Zentrum (● C5) und in der Randnähe (■ B0) sowie HF-Spannung (Δ) während der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 5A im Technikumsreaktor mit einer HF-Leistung von 1 kW und einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz. Die Lage der Temperatursensoren ist in Abbildung 22 dargestellt.

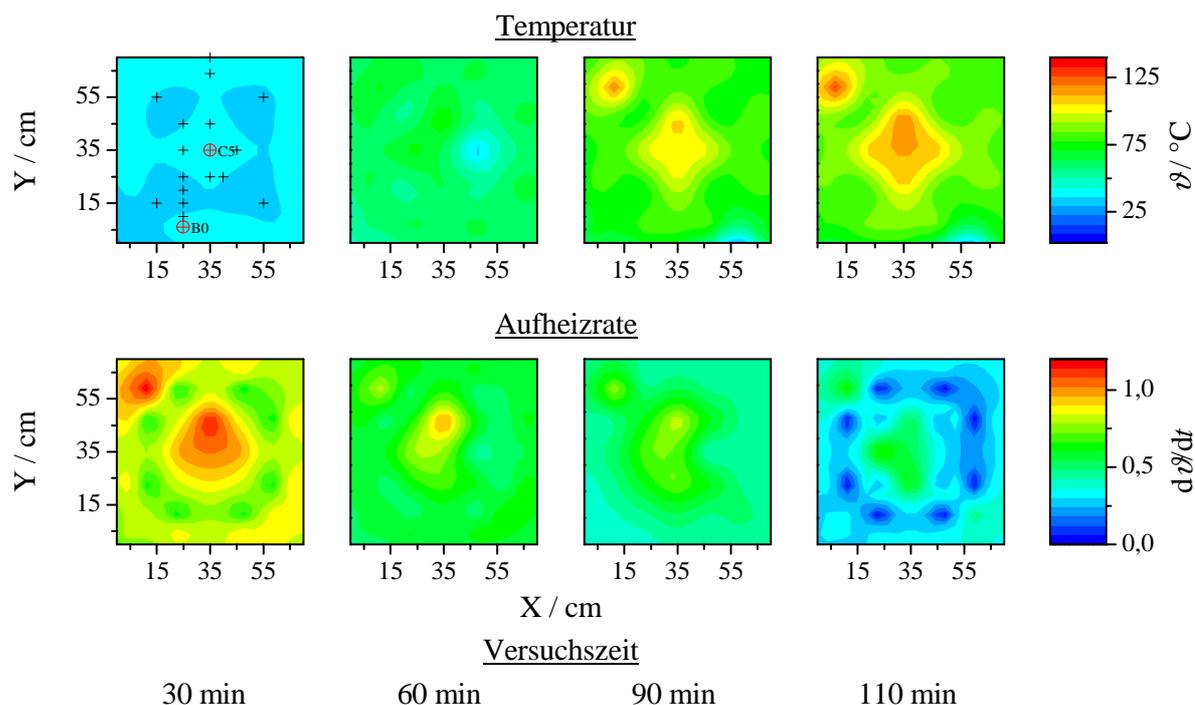


Abbildung 22: Lokale Temperaturen und Aufheizraten in der mittleren Ebene während der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 5A mit 13,56 MHz im Technikumsreaktor. Die Lage der Temperatursensoren (+, ⊕) ist im Diagramm zur Temperaturverteilung nach 30 min Versuchszeit angegeben.

Für eine konstante HF-Leistung war, unabhängig von der Anregungsfrequenz, bei allen Experimenten im kleintechnischen Maßstab eine mit der Temperatur zunehmende Feldstärke bzw. HF-Spannung erforderlich. Nach Gleichung (2.28) würde demnach die HF-Leitfähigkeit der Zeolithschüttung mit steigender Temperatur abnehmen. Dies widersprach scheinbar sowohl den Ergebnissen der Laborversuche (Abbildung 31, S. 67) als auch der theoretisch nach der Gleichung (2.32) zu erwartenden Temperaturabhängigkeit.

Entgegen den Versuchen im Labormaßstab konnte die Beladung der Zeolithe bei den Experimenten in dem offenen Technikumsreaktor nicht definiert eingestellt werden. Es war zu erwarten, dass der Wassergehalt der Zeolithe und damit deren HF-Leitfähigkeit während der Erwärmung abnehmen. Jedoch hatten die Zeolithe 13X und LiLSX die Gleichgewichtsbeladung unter Umgebungsbedingungen noch nicht erreicht, so dass diese Zeolithe selbst bei höheren Temperaturen Wasser aus der Umgebungsluft adsorbierten. In Abbildung 23 ist die relative Feuchte der über eine kleine Probenahmeleitung im Zentrum der Zeolithschüttungen abgesaugten Luft dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Luftfeuchte in der 13X-Zeolithschüttung selbst bei einer mittleren Temperatur von 160°C geringer ist als die relative Feuchte der Umgebungsluft. Dieser Zeolith nahm während des gesamten Experiments Wasser aus der Umgebungsluft auf. Im Gegensatz dazu wurde von dem wesentlich länger an Umgebungsluft gelagerten Zeolith 5A unmittelbar mit dem Beginn der Radiowellenerwärmung Wasser desorbiert. Die relative Feuchte der im Zentrum dieser Zeolithschüttung abgesaugten Luft stieg bis zum Taupunkt an, so dass die Probenahme aufgrund der Wasserkondensation in der unbeheizten Probenahmeleitung abgebrochen werden musste. Bei beiden Experimenten stieg die HF-Spannung mit der Temperatur an. Da ebenso die HF-Leitfähigkeit des Zeoliths 13X mit steigendem Wassergehalt zunimmt [47,144], kann die Temperaturabhängigkeit der HF-Spannung nicht auf die Änderung der Wasserbeladung der Zeolithe zurückgeführt werden.

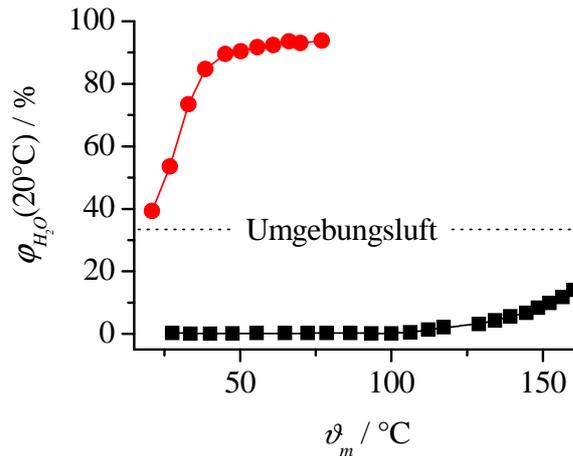


Abbildung 23: Relative Luftfeuchte in der Mitte der 13X-Zeolithschüttung (■) und der 5A-Zeolithschüttung (●) während der Radiowellenerwärmung mit 13,56 MHz im Technikumsreaktor.

Zur Klärung der widersprüchlichen Temperaturabhängigkeit der HF-Spannung wurde während der Abkühlung des Zeoliths 5A im Technikumsreaktor dessen Impedanz in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz bestimmt. Die Impedanzmessung erfolgte, wie in Abbildung 24 schematisch dargestellt, anstelle der HF-Spannungsmessung. Abbildung 25 zeigt die Impedanzspektren für einige ausgewählte mittlere Probertemperaturen. Vergleichend ist ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Impedanzspektrum des im Labormaßstab verwendeten HF-Systems dargestellt. Der Versuchsreaktor III (Abbildung 8, S. 34) war mit dem Zeolith Hisiv 1000 gefüllt. Die mit dieser Versuchsanlage durchgeführten Experimente werden im Abschnitt 5.2.4 beschrieben und diskutiert.

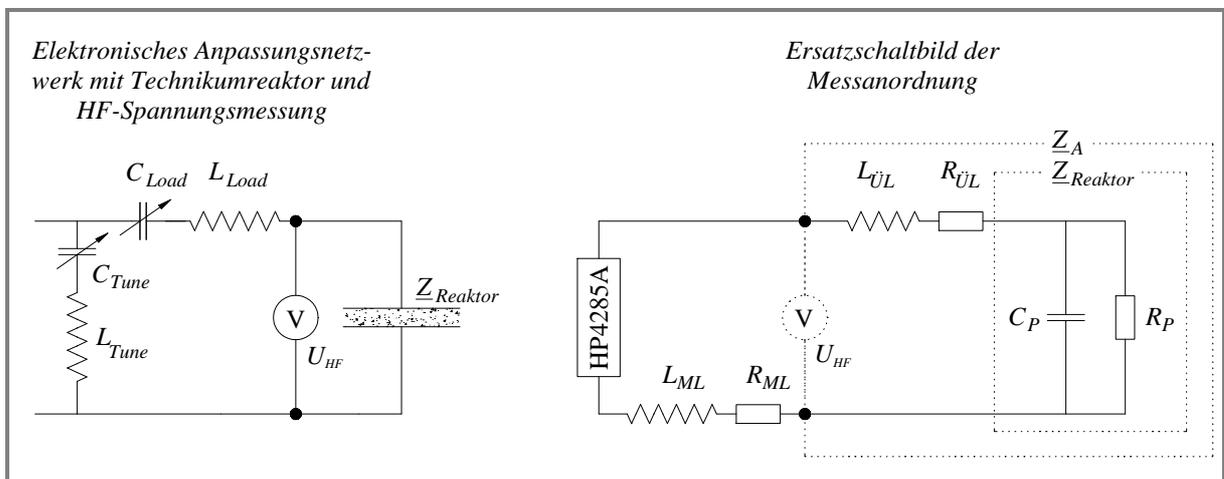


Abbildung 24: Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Messanordnung zur Bestimmung der Impedanz des Technikumsreaktors $Z_{Reaktor}$ und der Anschlussimpedanz Z_A mit dem Impedanzanalysator HP4285A. Es entsprechen R_P und C_P den Elementen der Parallelerschaltung des verlustbehafteten Kondensators, $L_{\dot{U}L}$ und $R_{\dot{U}L}$ der Induktivität bzw. dem Widerstand der HF-Übertragungsleitung sowie L_{ML} und R_{ML} der Induktivität bzw. dem Widerstand der Messleitung.

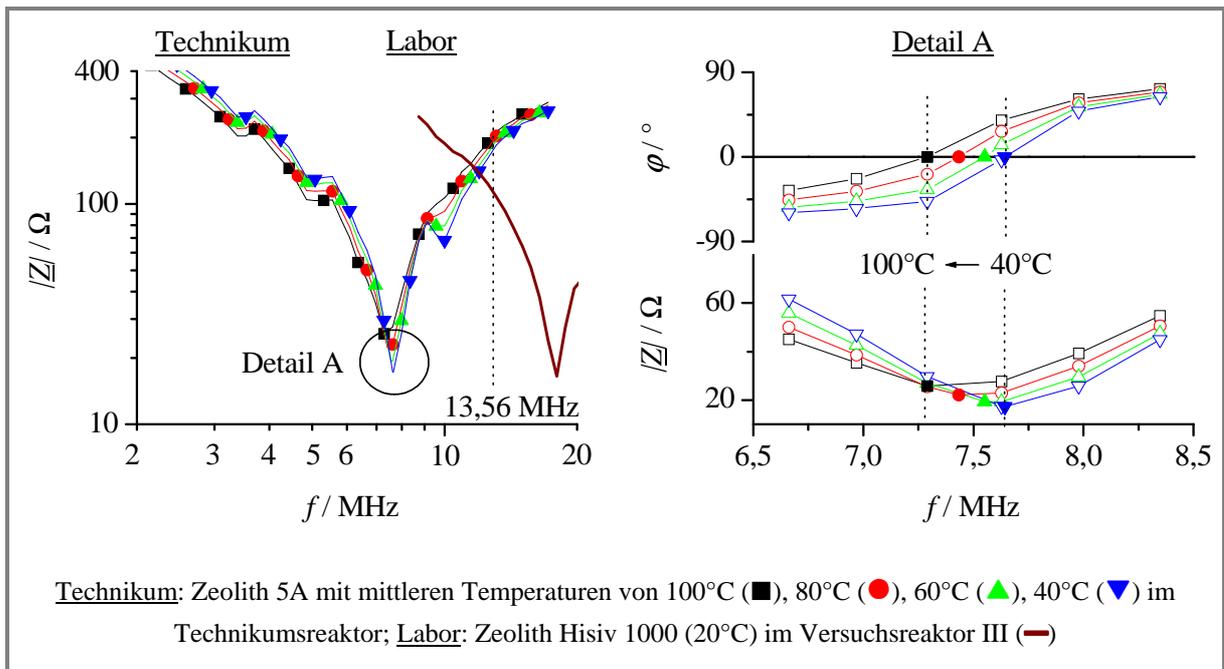


Abbildung 25: Impedanzspektren der im Technikum und im Labor verwendeten HF-Systeme. Es wurde nur jeder vierte Messpunkt dargestellt. Alle Messpunkte im Bereich der exakt bestimmten Resonanzfrequenz (volle Symbole) zeigt Detail A.

Aus Abbildung 25 geht auch die Ursache für die voneinander abweichenden Temperaturabhängigkeiten der HF-Spannung hervor. Während der Resonanzpunkt des kleintechnischen HF-Systems unterhalb der Anregungsfrequenz von 13,56 MHz liegt, ist die Resonanzfrequenz des im Labormaßstab verwendeten HF-Systems größer als die Anregungsfrequenz. Unabhängig vom HF-System bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Resonanzpunktes zu tieferen Frequenzen. Im Labormaßstab wird daher die Anschlussimpedanz mit steigender Temperatur kleiner. Damit nimmt die HF-Spannung ab. Aufgrund der im kleintechnischen HF-System mit der Temperatur ansteigenden Anschlussimpedanz nimmt die HF-Spannung bei gleicher Wirkleistung zu.

Die unterschiedliche Lage der Resonanzpunkte beider HF-Systeme ist in der Dimensionierung der Übertragungsleitungen und der Plattenelektrodensysteme begründet. Die in der Laborversuchsanlage verwendeten kürzeren Übertragungsleitungen sind durch eine geringere Induktivität und Querkapazität gekennzeichnet. Zusätzlich weist der Versuchsreaktor III eine im Vergleich zum Technikumsreaktors geringere elektrische Kapazität auf. Beides führt gegenüber dem kleintechnischen HF-System zu einer deutlich höheren Resonanzfrequenz.

Anhand der in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmten Resonanzpunkte des kleintechnischen HF-Systems konnten nach der im Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Resonanzmethode der Widerstand R_P und die Kapazität C_P der Parallelersatzschaltung des Technikumsreaktors bestimmt werden. Die darüber hinaus erforderlichen Parameter wurden durch die Kurzschlussmessung bzw. durch die Bestimmung der Impedanz des leeren Technikumsreaktors ermittelt und in Tabelle 10 (S. 121) zusammengefasst. Abbildung 26 stellt die für den Technikumsreaktor bestimmten Werte R_P und C_P der Parallelersatzschaltung sowie den daraus ermittelten Verlustfaktor $\tan\delta$ (Gleichung (2.24)) dar.

Der Widerstand R_p der Parallelersatzschaltung nimmt mit steigender Temperatur ab, während die Kapazität C_p und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Temperatur ansteigen. Die nach Gleichung (2.23) aus dem Widerstand R_p zu berechnende HF-Leitfähigkeit nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante, deren Realteil ϵ_r' durch die Kapazität C_p und deren Imaginärteil ϵ_r'' durch die HF-Leitfähigkeit repräsentiert werden, entspricht damit den Erwartungen.

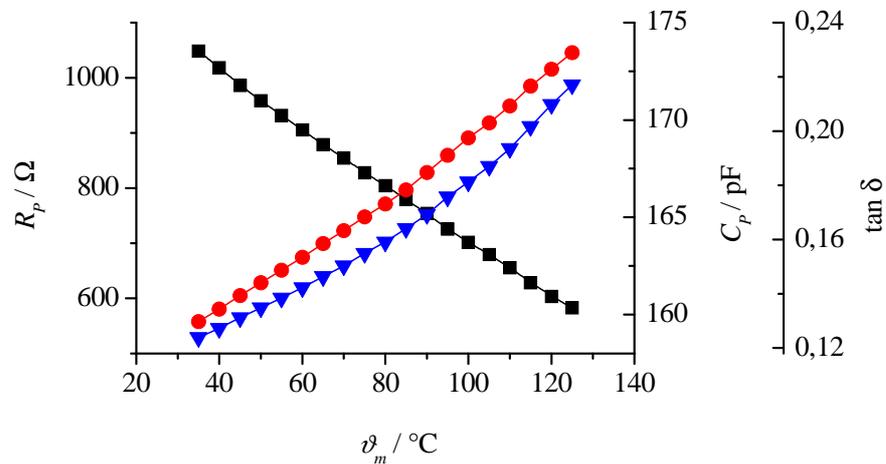


Abbildung 26: Widerstand R_p (■) und Kapazität C_p (●) der Parallelersatzschaltung des Technikumsreaktors sowie Verlustfaktor (▼) in Abhängigkeit von der mittleren Reaktortemperatur.

Im kleintechnischen Maßstab konnte darüber hinaus der Einfluss der Anregungsfrequenz auf die Radiowellenerwärmung von Zeolithen untersucht werden. Von besonderem Interesse waren dabei die energetische Effizienz und die Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz. In Abbildung 27 ist der axiale Temperaturverlauf in der mittleren Ebene des Technikumsreaktors für die Radiowellenerwärmung mit Anregungsfrequenzen von 13,56 MHz und von ca. 2 MHz dargestellt. Unabhängig von der Anregungsfrequenz sind die axialen Temperaturverläufe durch die geringsten Temperaturen am äußeren Rand und die höchsten Temperaturen im Zentrum der Schüttung gekennzeichnet.

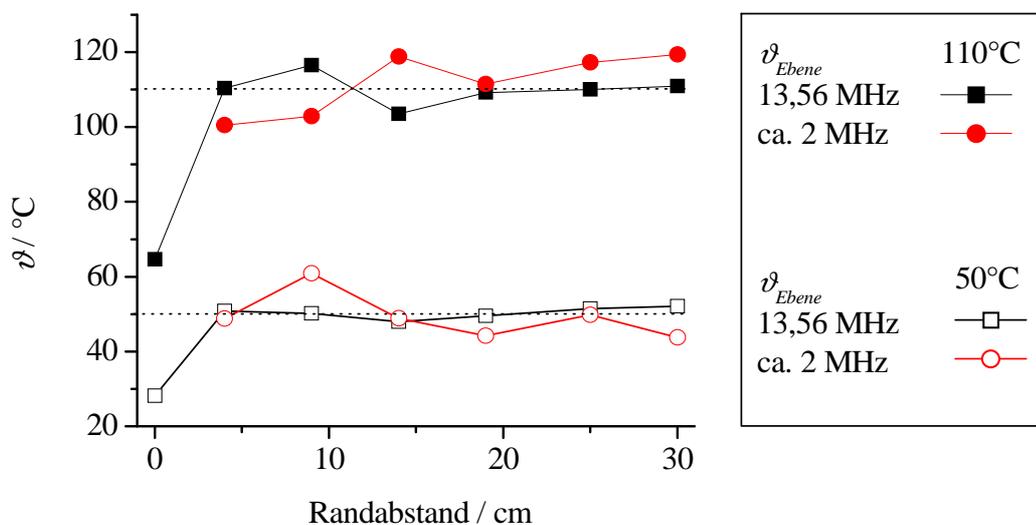


Abbildung 27: Axiale Temperaturprofile in der mittleren Ebene des Technikumsreaktors bei der Radiowellenerwärmung des Zeoliths LiLSX mit 13,56 MHz und mit 2 MHz bei mittleren Ebenentemperaturen ϑ_{Ebene} von 50°C und 110°C.

Charakteristische Temperaturmaxima, die auf eine inhomogene Feldstärkeverteilung hindeuten würden, sind nicht zu erkennen. Das bei der Radiowellenerwärmung mit 2 MHz scheinbar geringfügig inhomogenere Temperaturprofil ist eher auf experimentelle Unsicherheiten, insbesondere bei der Höhenpositionierung der Temperatursensoren, zurückzuführen.

Bei allen Experimenten im kleintechnischen Maßstab konnte kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz beobachtet werden. Stattdessen wurden bei allen Radiowellenerwärmungsexperimenten im Technikumsreaktor die gleichen, für die volumetrische Erwärmung charakteristischen Temperaturverteilungen festgestellt. Wie nach Gleichung (2.28) erwartet werden konnte, ist bei der Radiowellenerwärmung mit geringerer Anregungsfrequenz, aber vergleichbarer Wärmeleistung eine deutlich höhere Feldstärke notwendig. Von praktischer Bedeutung ist dies insofern, da bei höheren Feldstärken eher die Gefahr von Funkenentladungen und der Zündung eines Plasmas besteht.

5.2.3 Wirkungsgrad der Radiowellenerwärmung

Wie in Abbildung 28 schematisch dargestellt ist, sind sowohl die Wandlung der elektrischen Primärleistung in HF-Leistung als auch die Übertragung dieser HF-Leistung verlustbehaftet. Die Wärmeverluste des Reaktors sind nicht spezifisch für die dielektrische Erwärmung und werden daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Für die Bestimmung des Wandlungswirkungsgrades

$$\eta_W = P_0 / P_{Netz} \quad (5.1)$$

und des Übertragungswirkungsgrades

$$\eta_U = \dot{Q}_0 / P_0 \quad (5.2)$$

ist die Kenntnis der Gesamtwärmeleistung \dot{Q}_0 und der aufgenommenen elektrischen Primärleistung P_{Netz} Voraussetzung. Die HF-Leistung P_0 wurde vom HF-Generator als Messgröße ausgegeben und die vom HF-Generator aufgenommene Primärleistung wurde aus der primärseitig gemessenen Stromaufnahme berechnet.

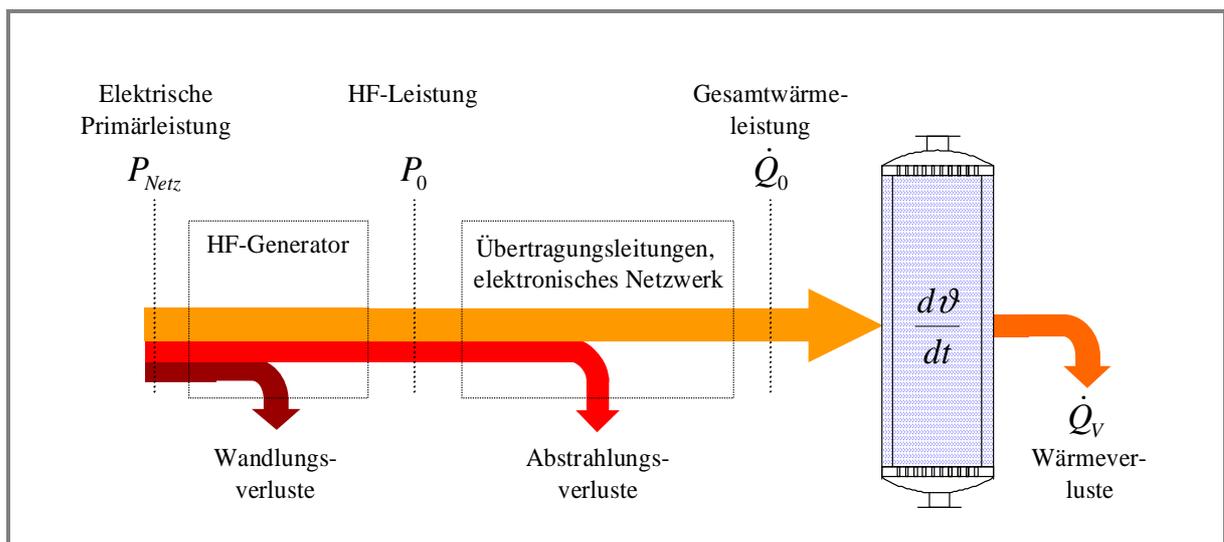


Abbildung 28: Verluste bei der Radiowellenerwärmung.

Die dielektrische Erwärmung eines homogenen Dielektrikums, in dem keine Wärmeverluste, chemische Reaktionen, Phasenübergänge sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse auftreten, führt bei homogener und konstanter Leistungsdichte zu ortsunabhängigen und konstanten Aufheizraten. Die Energiebilanz vereinfacht sich unter diesen Voraussetzungen zu

$$\dot{Q}_0 = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (5.3),$$

so dass die Gesamtwärmeleistung aus der Wärmekapazität des Dielektrikums und der experimentell bestimmten Aufheizrate berechnet werden kann. Die zuvor genannten Bedingungen wurden bei den Experimenten zur Bestimmung des Wirkungsgrades näherungsweise erfüllt.

Zu Versuchsbeginn hatten die Zeolithschüttung und die Umgebung die gleiche Temperatur, so dass aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten keine Wärmeverluste auftraten. Auch wurde die Zeolithschüttung während der Experimente nicht durchströmt und nur bis zu Temperaturen von maximal 30 K über der Umgebungstemperatur erwärmt. In diesem Bereich sind die Aufheizraten praktisch konstant (linkes Diagramm der Abbildung 29), so dass die Wärmeverluste vernachlässigt werden können. Eine Desorption von Wasser wurde nur bei dem Zeolith 5A beobachtet (Abbildung 23, S. 60). Die dafür erforderliche Desorptionswärmeleistung ist mit weniger als 10 W gegenüber der Gesamtwärmeleistung und der Messunsicherheit zu vernachlässigen. Darüber hinaus deuteten die im kleintechnischen Maßstab mit unterschiedlichen Anregungsfrequenzen durchgeführten Erwärmungsexperimente nicht auf eine inhomogene Feldverteilung hin.

Damit sind die für die Anwendung von Gleichung (5.3) genannten Voraussetzungen erfüllt. Durch eine Linearisierung der in Abbildung 29 dargestellten Temperaturverläufe wurden die lokalen Aufheizraten in drei verschiedenen Ebenen der Zeolithschüttung bestimmt. Die mittlere Aufheizrate in der mittleren Messebene beträgt für das dargestellte Experiment 1,1 K/min bei einer Standardabweichung von 0,12 K/min. Die während der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 13X und LiLSX erreichten mittleren Aufheizraten sind in Tabelle 9 (S. 120) zusammengefasst.

Mit DSC-Analysen wurden die für die Berechnung der Gesamtwärmeleistung erforderlichen spezifischen Wärmekapazitäten bestimmt. Für den Zeolith 13X wurde eine spezifische Wärmekapazität von $880 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ und für den Zeolith 5A von $712 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ermittelt. Die spezifische Wärmekapazität des Zeoliths LiLSX ist aufgrund der ähnlichen Struktur und Zusammensetzung mit der des Zeoliths 13X vergleichbar. Die experimentell bestimmten spezifischen Wärmekapazitäten liegen innerhalb des in der Literatur angegebenen Bereichs von 700 bis $923 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [138-140]. Für die Berechnung des relativen Fehlers der Gesamtwärmeleistung wurde ein Messfehler von $\pm 100 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ der spezifischen Wärmekapazität angenommen. Die Probenmenge konnte mit einem Messfehler von $\pm 0,1 \text{ kg}$ bestimmt werden, wobei der Wassergehalt der an Umgebungsluft gelagerten Zeolithe zu berücksichtigen war. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte gravimetrisch. Ebenso wurde bei der Berechnung der Gesamtwärmeleistung die Erwärmung der beiden Elektroden berücksichtigt. Die Gesamtwärmeleistung resultiert demnach aus

$$\dot{Q}_0 = \sum_i m_i c_{p,i} \left. \frac{dT}{dt} \right|_i \quad (5.4).$$

Die Bedeutung des Index i wird aus Tabelle 9 (S. 120) ersichtlich, in der alle Ausgangswerte, die berechneten Gesamtwärmeleistungen und die Wirkungsgrade zusammengefasst sind.

Für die Radiowellenerwärmung der Zeolithe 5A, LiLSX und 13X mit einer Frequenz von 13,56 MHz wurden Übertragungswirkungsgrade im Bereich von 83% bis 97% ermittelt. Auch wenn die relativen Fehler der berechneten Übertragungswirkungsgrade mit $\pm 12\%$ recht hoch sind, wird dennoch deutlich, dass bei der Übertragung und Einkopplung der HF-Leistung im größeren Maßstab nur geringe Verluste auftreten.

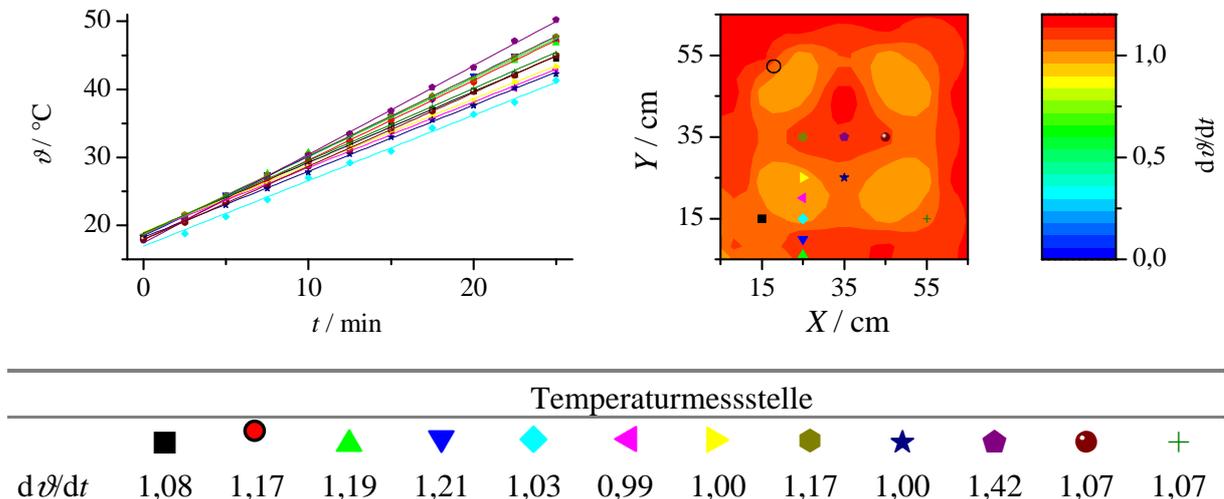


Abbildung 29 links: Linearisierter Verlauf der Proben-temperatur in der mittleren Ebene des kleintechnischen Versuchsreaktors während der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 5A. Die Temperatursensstellen in der mittleren Messebene sind im rechten Diagramm dargestellt.

rechts: Lokale Aufheizraten und Verteilung der Temperatursensoren in der mittleren Ebene des Technikumsreaktors. Die Temperaturen und Aufheizraten zu späteren Versuchszeiten stellt Abbildung 22 dar.

Ein signifikanter Einfluss der HF-Leitfähigkeit der Zeolithe auf den Übertragungswirkungsgrad wurde nicht festgestellt. Der Wandlungswirkungsgrad beträgt ca. 53%. Daraus resultiert ein Gesamtwirkungsgrad von 43% bis 51%. Dieser ist mit dem für die Mikrowellenerwärmung von Materialien mit hohen dielektrischen Verlusten angegebenen Systemwirkungsgraden von 50 bis 70% vergleichbar [95]. Die Mikrowellenerwärmung verlustarmer Materialien hat zum Teil wesentlich geringere Systemwirkungsgrade zur Folge. Beispielsweise führte die Mikrowellenerwärmung von wasserfreien dealuminierten Zeolithen lediglich zu einer Wärmeleistung, die 0,5% der Mikrowellenleistung entsprach [109].

5.2.4 Einfluss der Zeolithstruktur auf die Radiowellenerwärmung

Die im Wesentlichen auf die Bewegung der Kationen im elektrischen Feld zurückzuführende HF-Leitfähigkeit unbeladener Zeolithe hängt ganz entscheidend von der Zeolithstruktur ab, da sich die einzelnen Zeolithe nicht nur hinsichtlich der Art der Kationen und deren Konzentration, sondern auch in der für die Kationenbewegung zur Verfügung stehenden Porengröße unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit war jedoch nicht der Einfluss der Zeolithstruktur auf die HF-Leitfähigkeit zu untersuchen, sondern vielmehr zu klären, inwiefern Radiowellen zur Erwärmung von Zeolithen unterschiedlicher Struktur geeignet sind. Für solche Untersuchungen bieten sich impedanzspektroskopische Analysemethoden an, mit denen die dielektrischen Eigenschaften der Zeolithe in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz bestimmt werden können [19].

Im kleintechnischen Maßstab konnten, wie in den beiden vorhergehenden Abschnitten gezeigt, die Zeolithe 13X, LiLSX und 5A durch Radiowellen mit Frequenzen von 2 MHz und 13,56 MHz mit hoher Effizienz erwärmt werden. Für die Radiowellenerwärmung dieser Zeolithe mit 13,56 MHz und einer spezifischen HF-Leistungen von ca. 30 W/kg waren die in Abbildung 30 dargestellten HF-Spannungen erforderlich. Demnach weist der Zeolith 13X die höchste HF-Leitfähigkeit der untersuchten Zeolithe auf.

Abgesehen von der HF-Spannung und den Parametern des elektronischen Anpassungsnetzwerkes waren bei der Radiowellenerwärmung der verschiedenen Zeolithe im kleintechnischen Maßstab weder Unterschiede in den Temperaturverläufen noch in der energetischen Effizienz festzustellen.

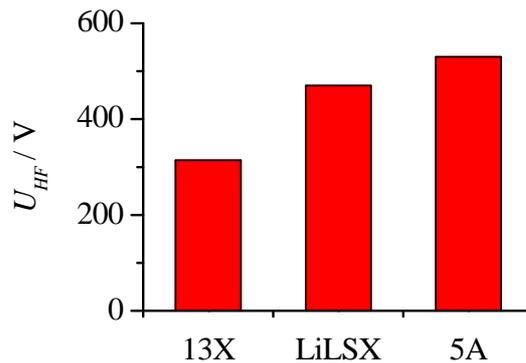


Abbildung 30: Erforderliche HF-Spannungen zu Beginn der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 13X, LiLSX und 5A mit einer spezifischen Leistung von ca. 30 W/kg und einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz im kleintechnischen Maßstab bei idealer Anpassung.

Im Labormaßstab wurde die Radiowellenerwärmung der Zeolithe 13X, LiLSX, 3A, 5A und Hisiv 1000 unter definierten Bedingungen (Tabelle 3) untersucht. Die zuvor bei 450°C über mindestens 5 h im N₂-Strom ausgeheizten Zeolithe wurden unter gleichen Versuchsbedingungen ($f = 13,56$ MHz, $P_{Ein} = 100$ W, $L_{Load} = 2,5$ µH, $R = 0\%$, $d_{Elektrode} = 6$ mm, $X_{H_2O} < 1$ Ma.%) für jeweils 60 min durch Radiowellen im Versuchsreaktor III erwärmt. Die Aufheizkurven und die für eine HF-Leistung von 100 W erforderlichen HF-Spannungen sind in Abbildung 31 zusammengefasst.

Die zur Radiowellenerwärmung mit einer HF-Leistung von 100 W erforderliche HF-Spannung nimmt für die im Labormaßstab untersuchten Zeolithe in der Reihenfolge

$$13X < LiLSX < 3A < 5A < Hisiv\ 1000$$

zu. In umgekehrter Reihenfolge nehmen die in Tabelle 3 zusammengefassten Aufheizraten zu Versuchsbeginn und die erreichten Endtemperaturen ab, obwohl die Zeolithe, bei ähnlichen Probenmengen und spezifischen Wärmekapazitäten, mit der gleichen HF-Leistung erwärmt wurden. Demzufolge werden auch die in der jeweiligen Zeolithprobe umgesetzte Wärmeleistung und damit die energetische Effizienz in umgekehrter Reihenfolge kleiner.

Eine derartige Abhängigkeit der energetischen Effizienz von der Zeolithstruktur wurde im kleintechnischen Maßstab nicht festgestellt. Stattdessen waren die Übertragungswirkungsgrade bei der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 5A und 13X im Technikumsreaktor vergleichbar. Da grundsätzlich die Radiowellenerwärmung mit idealer elektronischer Anpassung erfolgte, sollte aus der gleichen HF-Leistung eigentlich auch die gleiche Wärmeleistung resultieren.

Offenbar treten jedoch bei der Radiowellenerwärmung des dealuminierten Zeoliths Hisiv 1000 und des Zeoliths 5A im kleineren Maßstab signifikante Übertragungsverluste auf. Bevor dies näher diskutiert wird, sollen zunächst die für die Radiowellenerwärmung relevanten Zusammenhänge zwischen der Struktur der Zeolithe und deren HF-Leitfähigkeit kurz beschrieben werden.

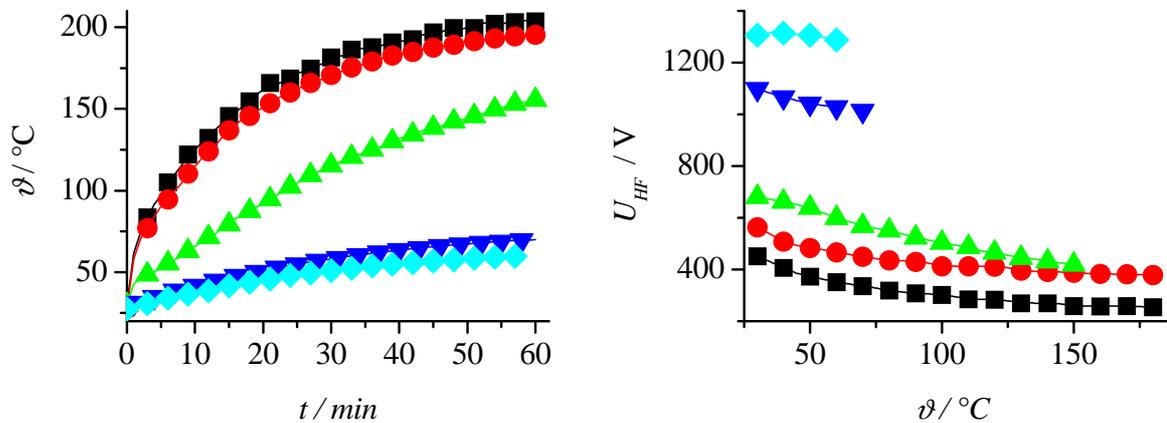


Abbildung 31 links: Temperaturverläufe während der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 13X (■), LiLSX (●), 3A (▲), 5A (▼) und Hisiv 1000 (◆) im Versuchsreaktor III mit 100 W HF-Leistung bei idealer Anpassung.

rechts: HF-Spannung in Abhängigkeit von der Probentemperatur.

Tabelle 3: Versuchsbedingungen

Zeolith	13X	LiLSX	3A	5A	Hisiv 1000
Zeolithtyp	NaX	LiX (Si/Al = 1)	KA	CaA	dealum. HY
	■	●	▲	▼	◆
m_p	64,4 g	62,0 g	72,0 g	55,1 g	48,8 g
X_{H_2O}	0,8 Ma.-%	0,8 Ma.-%	0,7 Ma.-%	0,9 Ma.-%	0,8 Ma.-%
Aufheizrate zu Versuchsbeginn	6,7 K/min	5,4 K/min	2,4 K/min	1,2 K/min	0,9 K/min
Endtemperatur nach 60 min	204°C	196°C	156°C	70°C	60°C

Der Zeolith 13X hat aufgrund seiner hohen Na^+ -Konzentration die höchste HF-Leitfähigkeit aller untersuchten Molekularsiebe [7]. Für die Radiowellenerwärmung dieses Zeoliths ist demzufolge bei gleicher spezifischer Leistung die geringste Feldstärke bzw. HF-Spannung erforderlich. Jedoch ist nicht nur die Konzentration der Kationen, sondern auch deren Größe von Bedeutung, wie dies am Beispiel des Zeoliths LiLSX deutlich wird. Obwohl der Zeolith LiLSX gegenüber dem Zeolith 13X eine höhere Kationenkonzentration aufweist, setzt dieser Zeolith für die gleiche spezifische Leistung eine höhere HF-Spannung voraus. Dies deutet auf eine geringere HF-Leitfähigkeit des Zeoliths LiLSX hin.

Nicht nur die Kationenkonzentration, sondern auch die Beweglichkeit der Kationen wirkt sich auf die HF-Leitfähigkeit von Zeolithen aus. Die Kationenmobilität kann durch die Porengröße, aber auch durch die coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den AlO_4 -Tetraedern der Zeolithstruktur eingeschränkt werden [7].

Mit abnehmender Kationengröße werden die coulombschen Wechselwirkungen stärker. Beispielsweise sind kleinere Li^+ -Ionen in den Poren der Faujasite weniger beweglich als die Na^+ -Ionen, woraus die geringere HF-Leitfähigkeit des Zeoliths LiLSX resultiert.

Mit zunehmender Größe der Kationen kann deren Bewegung in den Zeolithporen jedoch sterisch behindert werden. Die HF-Leitfähigkeit von Zeolithen kann daher mit steigender Kationengröße auch abnehmen, was am Beispiel der Molekularsiebe X [47,50] und A [150-152] nachgewiesen wurde. Die HF-Leitfähigkeit dieser Zeolithe nimmt in der Reihenfolge der Kationen Na^+ , K^+ und Rb^+ ab, obwohl die Kationen in dieser Reihenfolge größer werden.

Darüber hinaus hat die Konzentration der Kationen einen erheblichen Einfluss auf die HF-Leitfähigkeit der Zeolithe, wie dies am Beispiel des Zeoliths 5A deutlich wird. Im Gegensatz zu den Zeolithen 13X, LiLSX und 3A, mit den jeweiligen monovalenten Kationen Na^+ , Li^+ und K^+ , enthält der Zeolith 5A zum Großteil die zweiwertigen Kationen Ca^{2+} . Bei ähnlichen Si/Al-Verhältnissen (Abschnitt 4.2) ist damit die Kationenkonzentration des Zeoliths 5A im Vergleich zu den zuvor genannten Zeolithen insgesamt deutlich geringer [25]. Aufgrund der daraus resultierenden geringeren HF-Leitfähigkeit des Zeoliths 5A waren für dessen Radiowellenerwärmung sowohl im kleintechnischen Maßstab als auch im Versuchsreaktor III wesentlich höhere HF-Spannungen erforderlich. Ungeachtet dessen konnte dieser Zeolith mit Anregungsfrequenzen von 2 MHz und 13,56 MHz im kleintechnischen Maßstab mit hoher energetischer Effizienz dielektrisch erwärmt werden. Ebenso wurde die dielektrische Erwärmung des Zeoliths 5A mit der Radiowellenfrequenz von 27,12 MHz realisiert [111], jedoch nicht dessen Mikrowellenerwärmung mit einer Frequenz von 2,45 GHz [25].

Mit dem Zeolith Hisiv 1000 wurde (allerdings nur im Labormaßstab) ein typischer Vertreter der ebenfalls als mikrowellentransparent geltenden dealuminierten Zeolithe durch Radiowellen erwärmt. Hinsichtlich der in diesem Maßstab erreichten energetischen Effizienz und der zur Radiowellenerwärmung mit einer HF-Leistung von 100 W erforderlichen HF-Spannung sind die beiden Zeolithe 5A und Hisiv 1000 vergleichbar. Da im kleintechnischen Maßstab kein derartiger Unterschied in der energetischen Effizienz der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 5A, 13X und LiLSX festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass auch der dealuminierte Zeolith Hisiv 1000 im größeren Maßstab mit höherer Effizienz durch Radiowellen erwärmt werden kann. Aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Probenmenge konnte diese Annahme jedoch weder experimentell bestätigt noch widerlegt werden.

Der Zeolith Hisiv 1000 ist als dealuminiertes HY-Zeolith ebenso wie die Zeolithe 13X und LiLSX der Strukturklasse der Faujasite zuzuordnen, unterscheidet sich jedoch bezüglich der dielektrischen und der chemisch/physikalischen Eigenschaften erheblich von diesen Zeolithen. Während die negativen Ladungen der AlO_4 -Tetraheder der Zeolithe 13X und LiLSX durch Metallkationen (Na^+ bzw. Li^+) kompensiert werden, erfolgt dies beim HY-Zeolith durch die wesentlich stärker gebundenen Protonen. Allein deshalb weisen protonierte Zeolithe im Vergleich zu den Metallkationen enthaltenden Zeolithen eine um mehrere Größenordnungen geringere HF-Leitfähigkeit auf [7,19,20]. Gleichzeitig zeichnen sie sich durch eine höhere katalytische Aktivität und thermische Stabilität aus. Die hohe katalytische Aktivität der protonierten Zeolithe ist auf die Brønstedt-Acidität der Protonen zurückzuführen [17].

Die Dealuminierung von Zeolithen führt, unabhängig davon, ob Metallkationen oder Protonen die negativen Ladungen der AlO_4 -Tetradeder kompensieren, zu strukturellen Veränderungen, infolge derer die Anzahl negativer Ladungen und damit die Konzentration der Kationen bzw. Brønstedt-Zentren abnimmt [7,153].

Dennoch zeichnen sich die dealuminierten Zeolithe durch eine höhere katalytische Aktivität aus, was auf die Bildung von Brønstedt-Zentren höherer Acidität [17] oder auf die Bildung der für den diffusiven Stoffaustausch günstigeren Mesoporen [153,154] zurückgeführt wird. Durch eine Dealuminierung kann die HF-Leitfähigkeit sowohl der Metallkationen als auch der Protonen enthaltenden Zeolithe um mehrere Größenordnungen abnehmen [20]. Eine Protonierung in Kombination mit einer Dealuminierung von Zeolithen führt damit zu sehr geringen HF-Leitfähigkeiten.

Zur Radiowellenerwärmung sehr verlustarmer Zeolithe sind nach Gleichung (2.27) entsprechend hohe HF-Spannungen erforderlich, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen widerspiegelt (Abbildung 31). Darüber hinaus setzt die Radiowellenerwärmung der verlustarmen Zeolithe eine sorgfältige Optimierung der Parameter des elektronischen Anpassungsnetzwerks voraus. Dabei lässt sich anhand der Reihenersatzschaltung des verlustbehafteten Kondensators (Abbildung 4, S. 11) und dem in Abbildung 6 (S. 15) dargestellten elektronischen Netzwerk herleiten, dass die Kapazität C_{LOAD} umso höher gewählt werden muss, je geringer die HF-Leitfähigkeit der zu erwärmenden Zeolithe ist. So war beispielsweise bei der Radiowellenerwärmung des mikrowellentransparenten Zeoliths Hisiv 1000 ein Kapazitätswert von $C_{Load} \approx 280$ pF erforderlich, während ohne Veränderung der restlichen Parameter des elektronischen Anpassungsnetzwerkes die ideale Anpassung bei der Radiowellenerwärmung des Zeoliths 13X bereits bei einem Kapazitätswert von ca. 150 pF erreicht wurde. Die Übertragung der HF-Leistung erfolgte dann auch nahezu verlustfrei.

Offensichtlich treten bei diesen hohen Kapazitäten und HF-Spannungen deutliche Verluste in den Bauelementen des elektronischen Anpassungsnetzwerks auf. Bei der Radiowellenerwärmung geringer Mengen der als mikrowellentransparent geltenden Zeolithe sind diese Verluste nicht mehr zu vernachlässigen und führen zu einer nachweisbaren Erwärmung des zur Kühlung der Vakuumkondensatoren (C_{Load} , C_{Tune}) und der $LOAD$ -Spule verwendeten Kühlwassers. So entsprach beispielsweise bei der Radiowellenerwärmung des mikrowellentransparenten Zeoliths Hisiv 1000 die aus der Erwärmung des Kühlwasserstromes resultierende Wärmeleistung ca. 30% der HF-Leistung. Während der Radiowellenerwärmung des Zeolith 13X unter gleichen Bedingungen wurde keine Erwärmung des Kühlwassers festgestellt.

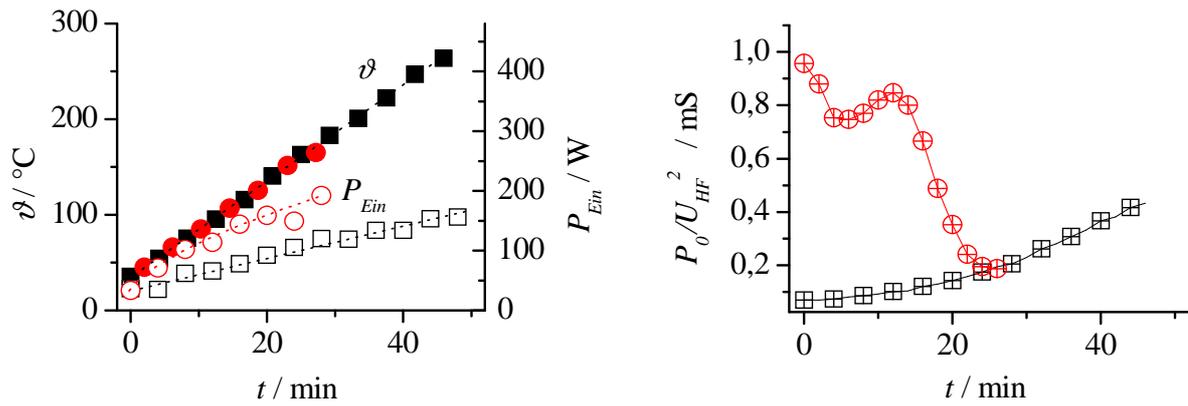
Diese Experimente zeigen, dass durch das elektronische Anpassungsnetzwerk prinzipiell auch die reflexionsfreie Radiowellenerwärmung sehr verlustarmer Zeolithe gewährleistet werden kann. Unabhängig davon sollte dennoch das Elektrodensystem so weit optimiert werden, dass selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, d.h. bei der niedrigsten HF-Leitfähigkeit des jeweiligen Zeoliths, eine effiziente Leistungsübertragung erreicht werden kann. Dazu ist, wie im Abschnitt 5.2.1 ausführlich diskutiert wurde, oftmals nur das charakteristische geometrische Verhältnis des Elektrodensystems zu erhöhen. Bei den verwendeten Plattenelektrodensystemen wäre die Elektrodenfläche zu erhöhen bzw. der Elektrodenabstand zu verringern. Jedoch kann bei sehr verlustarmen Zeolithen auch eine Erhöhung der Zeolithmenge erforderlich werden, wenn durch die Verringerung des Elektrodenabstands die Durchbruchfeldstärke überschritten wird.

5.2.5 Radiowellenerwärmung wasserbeladener Zeolithe

Aus der Literatur [25,26,109] ist bekannt, dass die Mikrowellenerwärmung von Zeolithen in starkem Maß durch deren Wasserbeladung beeinflusst wird. Die mit zunehmendem Wassergehalt einhergehende Erhöhung der dielektrischen Verluste im Mikrowellenbereich wird im Allgemeinen auf die Anregung der Wassermoleküle zurückgeführt [26]. Zusätzlich kann die HF-Leitfähigkeit von Zeolithen durch die Beeinflussung der Kationenbeweglichkeit infolge der Adsorption von Wasser um mehrere Größenordnungen zunehmen [21,46,47]. Wenn man bedenkt, dass darüber hinaus die Relaxationseigenschaften polarer Moleküle durch Adsorption verändert werden und zu dielektrischen Verlusten im Radiowellenbereich führen können [40,155,156], stellt sich die Frage, welcher dieser drei Prozesse letztendlich zur Erhöhung der effektiven HF-Leitfähigkeit im Radiowellenbereich führt. Die Beantwortung dieser Frage hilft auch, die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung polarer Moleküle durch Radiowellen besser zu beurteilen. Deren selektive Erwärmung erschiene nicht als sehr aussichtsreich, wenn die Erhöhung der HF-Leitfähigkeit der Zeolithe vorrangig auf eine erhöhte Kationenbeweglichkeit zurückzuführen wäre. Dann würden die Zeolithe selbst und nicht die adsorbierten Moleküle, wie z.B. das stark polare Wasser, verstärkt erwärmt. Mit den in diesem Abschnitt diskutierten Experimenten wurden daher der Einfluss von Wasser auf das Erwärmungsverhalten von Zeolithen und die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung und Desorption des adsorbierten Wassers untersucht.

Zunächst wurde mit dem in Abbildung 32 dargestellten Experiment der Einfluss der Wasserbeladung auf die temperaturprogrammierte Radiowellenerwärmung des Zeoliths 3A mit Anfangswassergehalten von $< 0,5$ Ma.-% und 21,0 Ma.-% untersucht. Die Radiowellenerwärmung erfolgte bei idealer Anpassung im nicht durchströmten Versuchsreaktor II (Abbildung 54, S. 119). Unabhängig vom Wassergehalt war es möglich, die Zeolithe nach einer Temperaturkennlinie mit einer Aufheizrate von 5 K/min zu erwärmen. Aufgrund der mit dem Wassergehalt von ca. 880 auf ca. 1450 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (21 Ma.-%) ansteigenden spezifischen Wärmekapazität des Zeoliths war für die Erwärmung der wasserbeladenen Probe eine um ca. 60 % höhere HF-Wirkleistung erforderlich.

Wie man im rechten Diagramm der Abbildung 32 erkennen kann, ist das zur HF-Leitfähigkeit proportionale Verhältnis P_0/U_{HF}^2 des wasserbeladenen Zeoliths im Vergleich zum unbeladenen Zeolith zu Versuchsbeginn um mehr als eine Größenordnung erhöht. Danach nimmt die HF-Leitfähigkeit mit der Erwärmung zunächst ab, erreicht dann ein lokales Maximum bei einer Temperatur von ca. 100°C und nähert sich bei einer Temperatur von ca. 165°C der HF-Leitfähigkeit des unbeladenen Zeoliths an. Bei dieser Temperatur musste die Radiowellenerwärmung des wasserbeladenen Zeoliths 3A aufgrund eines *Thermal Runaways* abgebrochen werden. Das Schmelzen eines sehr kleinen Teils der Probe in einem ca. 4...5 mm großen Bereich führte sehr wahrscheinlich zum Kurzschluss zwischen den Elektroden und damit zur Abschaltung des HF-Generators. Bei Wiederholungsversuchen traten bei ähnlichen mittleren Probertemperaturen vergleichbare *Thermal Runaways* auf. Die Radiowellenerwärmung der unbeladenen Zeolithprobe war über diese Temperatur hinaus ohne Probleme möglich und führte nach Abbildung 32 zu einem stetigen Anstieg der HF-Leitfähigkeit. Die mit der Temperatur zunehmende HF-Leitfähigkeit des unbeladenen Zeoliths kann somit den *Thermal Runaway* nicht erklären.



Zeolith 3A	ϑ	P_{Ein}	P_0/U_{HF}^2
$X_{H_2O} < 0,5 \text{ Ma.-%}$	■	□	⊞
$X_{H_2O} = 21,0 \text{ Ma.-%}$	●	○	⊕

Abbildung 32 links: Einfluss der Wasserbeladung des Zeoliths 3A auf die temperaturprogrammierte Radiowellenerwärmung mit einer Frequenz von 13,56 MHz und einer Aufheizrate von 5 K/min.

rechts: Zur HF-Leitfähigkeit proportionales Verhältnis P_0/U_{HF}^2 während der Radiowellenerwärmung des unbeladenen und des mit Wasser beladenen Zeoliths 3A.

Mit den daraufhin durchgeführten Experimenten sollte der Einfluss einer inhomogenen Wasserbeladung von Zeolithen auf deren Verhalten während der Radiowellenerwärmung näher untersucht werden. Zusätzlich wurde in diesem Rahmen die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung bzw. Desorption von Wasser untersucht. Für diese Experimente wurde der Zeolith NaY verwendet, da dessen HF-Leitfähigkeit im Vergleich zu den Zeolithen NaX, LiLSX, NaA, CaA und KA am stärksten mit der Erhöhung des Wassergehaltes anstieg [144,145]. Die Durchführung der im Folgenden diskutierten Radiowellensexperimente zur Bestimmung des Einflusses der Wasserbeladung des Zeoliths NaY wurde im Abschnitt 4.5.4 (S. 44) beschrieben. Die Zeolithproben wurden bei diesen Experiment grundsätzlich im Versuchsreaktor III (Abbildung 8, S. 34) innerhalb einer Quarzsandmatrix dielektrisch erwärmt, wobei die Probe längs durchströmt und damit das Strömungsverhalten dem eines Strömungsrohres angenähert werden konnte. Diese Vorgehensweise bot den Vorteil, dass die Proben im Versuchsreaktor sowohl homogen als auch inhomogen beladen werden konnten. Darüber hinaus konnte der Einfluss der Wasserbeladung auf die HF-Leitfähigkeit durch die Verwendung der Temperatur der Quarzsandmatrix als Bezugsgröße bestimmt werden.

Innerhalb dieses Abschnittes werden insgesamt 8 verschiedene Experimente (A-H) diskutiert. Mit den ersten beiden Experimenten (A, B) wurde die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung bzw. Desorption des adsorbierten Wassers untersucht. Dargestellt sind diese Experimente in Abbildung 33. Der Einfluss der Wasserbeladung auf die HF-Leitfähigkeit des Zeoliths NaY wurde mit den in Abbildung 34 gezeigten Experimenten bestimmt. Die Initiierung von *Thermal Runaways* durch eine inhomogene Wasserbeladung der Zeolithe konnte mit dem Experiment F (Abbildung 36, S. 77) nachgewiesen werden.

Während der Radiowellenexperimenten B-G wurden die zu Versuchsbeginn mit Wasser beladenen Zeolithproben desorbiert. Im Gegensatz dazu wurde bei dem ergänzenden Experiment H (Abbildung 37, S. 78) eine NaY-Zeolithprobe während der Radiowellenerwärmung mit Wasser beladen.

Die Radiowellenerwärmung während der Experimente B-G erfolgte nach einer Leistungskennlinie mit konstantem Leistungsanstieg von 2 W/min, woraus ein nahezu konstanter Anstieg der als Bezugsgröße verwendeten Temperatur der Quarzsandmatrix resultierte. Der Sollwert der Proben temperatur bei dem Experiment H betrug 140°C, die dafür erforderliche HF-Leistung wurde durch das Leitsystem geregelt. Je nach Wasserbeladung bzw. HF-Leitfähigkeit der Zeolithprobe erreichten die Proben Temperaturen, die gegenüber der Quarzsandmatrix um bis zu 68 K erhöht waren.

Abbildung 33 stellt die Verläufe der Temperatur und der Spülgasfeuchte während der Radiowellenerwärmung bzw. der konventionellen Erwärmung einer homogen mit Wasser beladenen Probe dar. In der ersten Phase des Radiowellenexperiments ist die Aufheizrate der wasserbeladenen Zeolithprobe mit 2,3 K/min mehr als doppelt so hoch wie die der Quarzsandmatrix (1,1 K/min). Infolge dieser erhöhten Aufheizgeschwindigkeit der Probe, die allein aus der höheren HF-Leitfähigkeit der wasserbeladenen Probe resultiert, hat diese mit Erreichen des Desorptionsmaximums eine Temperatur, die gegenüber der Quarzsandmatrix um ca. 68 K erhöht ist. Eine auf makroskopischer Größenskala selektive Erwärmung, d.h. die selektive Erwärmung von Proben im Größenbereich weniger Millimeter, ist demnach möglich.

Während des Referenzversuchs A wurde die in ähnlicher Weise beladene Zeolithprobe konventionell in einem Rohrofen nach dem Verlauf der Proben temperatur des Radiowellenexperiments (B) erwärmt. Dabei wurde das Desorptionsmaximum bei einer etwas geringeren Proben temperatur erreicht. Offenbar wurde das vom Zeolith NaY adsorbierte Wasser nicht selektiv durch Radiowellen erwärmt. Das adsorbierte Wasser erhöht aber die HF-Leitfähigkeit der Zeolithprobe und ermöglicht damit überhaupt erst deren makroskopisch selektive Erwärmung gegenüber der Quarzsandmatrix. Wie man in Abbildung 34 erkennen kann, ist die HF-Leitfähigkeit der unbeladenen Zeolithprobe bis zu einer Temperatur von ca. 100°C für die Ausbildung einer signifikanten Überhitzung gegenüber der Quarzsandmatrix zu gering.

Mit dem Erreichen des Desorptionsmaximums bleibt die Proben temperatur für kurze Zeit nahezu konstant und nimmt bei weiterer Fortsetzung der Radiowellenerwärmung und abnehmender Desorptionsintensität weiter zu. Bei dem in Abbildung 34 dargestellten Experiment C nahm die Proben temperatur mit Erreichen des Desorptionsmaximums sogar kurzzeitig wieder ab. Der davon unbeeinflusste Anstieg der Matrixtemperatur verdeutlicht, dass diese Stagnation bzw. kurzzeitige Abnahme der Proben temperatur nicht auf eine limitierte HF-Leistung zurückzuführen ist. Stattdessen ist davon auszugehen, dass infolge der Desorption die HF-Leitfähigkeit und damit die in der Probe umgesetzte Wärmeleistung abnimmt und zudem die aufzubringende Desorptionswärme den weiteren Anstieg der Proben temperatur vermindert. Zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix stellt sich bei weiter abnehmendem Wassergehalt ein konstanter Temperaturunterschied von ca. 34 K ein, der darauf schließen lässt, dass die HF-Leitfähigkeit der unbeladenen Zeolithprobe in diesem Temperaturbereich höher ist als die der Quarzsandmatrix.

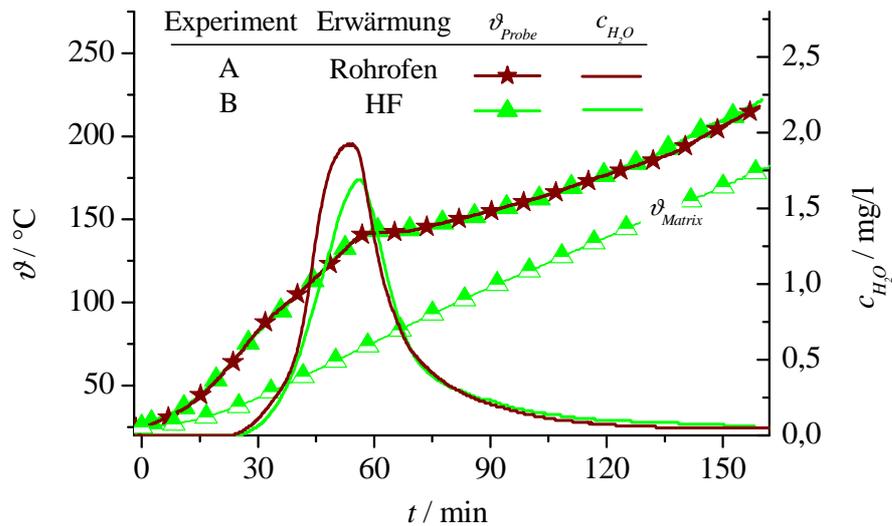


Abbildung 33: Einfluss des Erwärmungsverfahrens auf die Desorption des von einer NaY-Zeolithprobe adsorbierten Wassers bei Umgebungsdruck. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

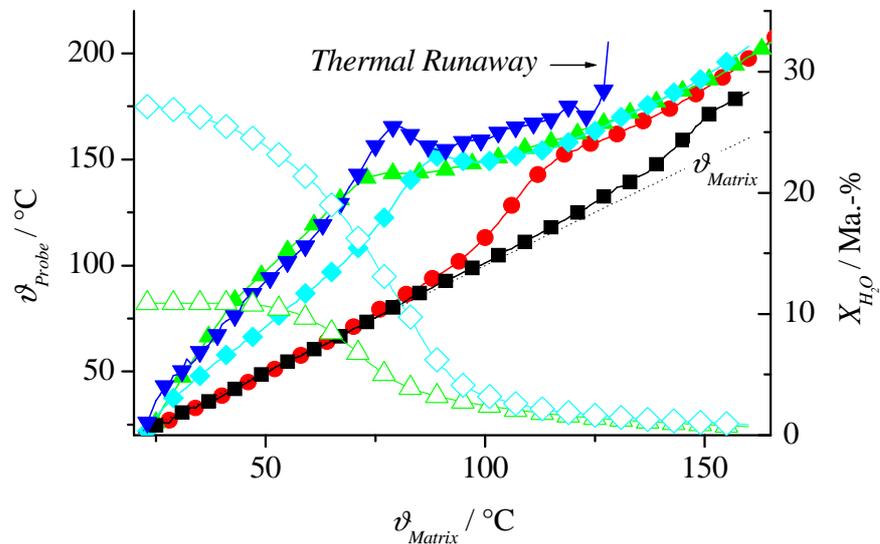


Abbildung 34: Einfluss der Wasserbeladung auf den Temperaturverlauf verschiedener NaY-Proben während der Radiowellenerwärmung mit 13,56 MHz und einer Leistungskennlinie mit $dP/dt = 2$ W/min. Die Bedeutung der Symbole geht aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4: Versuchsbedingungen

Experiment	A	B	C	D	E	F
Erwärmung	Rohröfen	HF	HF	HF	HF	HF
m_{Probe}	49 mg	49 mg	49 mg	49 mg	108 mg	108 mg
Beladung	140°C	140°C	20°C	280°C	ohne	20°C
Wassergehalt zu Versuchsbeginn	11,7 Ma.-%	10,9 Ma.-%	27,1 Ma.-%	0,8 Ma.-%	<0,1 Ma.-%	14,3 Ma.-%
Desorbat (bis 200°C)	5,5 mg	5,1 mg	12,7 mg	< 0,1 mg	n.b.	12,6 mg
ϑ_{Probe}	—★—	—▲—	—◆—	—●—	—■—	—▼—
X_{H_2O}		—△—	—◇—			

Bei Betrachtung der Abbildung 34 fällt weiterhin auf, dass die Proben mit mittleren Wassergehalten am stärksten selektiv erwärmt wurden. So beträgt die mittlere Aufheizrate im Temperaturbereich von 75°C bis 125°C bei der Radiowellenerwärmung der zu Versuchbeginn mit 10,9 Ma.-% Wasser beladenen Zeolithprobe 3,0 K/min (Experiment B), während die Temperatur der zu Versuchbeginn mit 27,1 Ma.-% Wasser beladenen Probe mit 1,9 K/min anstieg (Experiment C). Dabei ist zu berücksichtigen, dass zur Erwärmung der Zeolithprobe mit höherem Wassergehalt aufgrund der erhöhten Wärmekapazität und der höheren Desorptionswärmeleistung eine höhere Wärmeleistung erforderlich ist. Das im Bereich zwischen 10,9 Ma.-% und 27,1 Ma.-% adsorptiv nur schwach gebundene Wasser, trägt offenbar kaum zur dielektrischen Erwärmung durch Radiowellen bei, erhöht aber die Wärmekapazität der Probe. Wie eine einfache Abschätzung zeigt, stimmt das einer spezifischen Wärmeleistung entsprechende Produkt $c_p d\vartheta/dt$ für beide Proben mit

$$67 \text{ W/kg } (X_{H_2O} = 10,9 \text{ Ma.-%}) \text{ bzw. } 64 \text{ W/kg } (X_{H_2O} = 27,1 \text{ Ma.-%})$$

recht gut überein. Dies wäre nicht der Fall, wenn das schwach gebundene Wasser einen wesentlichen Beitrag zur dielektrischen Erwärmung der Probe liefern würde.

Bei genauerer Betrachtung setzt sich die in der Probe umgesetzte Wärmeleistung aus der zur Erhöhung der Probentemperatur führenden Wärmeleistung, der Desorptionswärmeleistung und den Wärmeverlusten an die umgebende Quarzsandmatrix zusammen. Die Berechnung der Wärmeverlustleistung ist anhand des Wärmedurchgangskoeffizienten möglich, dessen Bestimmung im Abschnitt 5.4.3 beschrieben ist. Der von der Probe an die Quarzsandmatrix abgebenen Wärmeleistung von weniger als 0,5 W steht eine HF-Leistung von mehr als 50 W gegenüber, so dass die Temperatur der Quarzsandmatrix praktisch nicht von der Probe beeinflusst wird. Aufgrund der moderaten Aufheizgeschwindigkeit, der geringen Wärmekapazität der Probe und des bei Umgebungsdruck sehr effektiven Wärmeaustauschs zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix ist davon auszugehen, dass die gemessene Probentemperatur zu jedem Zeitpunkt dem jeweiligen stationären Zustand entspricht. Anhand dieses Temperaturunterschieds, der Aufheizrate der Probe und der Desorptionswärmeleistung kann die in der Zeolithprobe umgesetzte Wärmeleistung nach

$$\dot{Q} = m_p \left(c_p^{NaY} + X_{H_2O} c_p^{H_2O} \right) \frac{d\vartheta_p}{dt} + m_p \Delta H_{ads} \frac{dX_{H_2O}}{dt} + kA_v \Delta T \quad (5.5).$$

berechnet werden. Die Bedeutung der Symbole wird aus

Tabelle 11 (S. 121) ersichtlich, in der auch die verwendeten Stoffwerte zusammengefasst sind.

Aus Gleichung (2.28) folgt für die HF-Leitfähigkeit:

$$\sigma_{HF} = \frac{\dot{Q}}{V_p E_0^2} = \frac{\dot{Q} d^2}{V_p U_{HF}^2} \quad (5.6).$$

Damit kann anhand der Temperatur- und Desorptionsverläufe die HF-Leitfähigkeit der Zeolithprobe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wasserbeladung abgeschätzt werden. Zur Überprüfung, inwieweit dieser Ansatz auch auf die Experimente mit stetiger Erwärmung der Proben angewendet werden kann, wurde das in Abbildung 37 (S. 78) dargestellte Kontrollexperiment G durchgeführt.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Experimenten, die durch eine stetige Erwärmung der Zeolithproben gekennzeichnet sind, wurde bei diesem Experiment der Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix bei konstanter Temperatur der Zeolithprobe (140°C) vor und nach deren Beladung mit Wasser bestimmt. Die nach Gleichung (5.6) anhand des stationären Temperaturunterschieds zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix berechneten HF-Leitfähigkeiten ordnen sich, wie in Abbildung 35 zu erkennen ist, sehr gut in die von der Temperatur und der Wasserbeladung abhängige HF-Leitfähigkeit ein, die anhand des Experiments B mit stetiger Erwärmung der Zeolithprobe berechnet wurde. Das Temperaturprogramm (stetig erwärmt oder isotherm) hat demnach keinen Einfluss auf die berechneten HF-Leitfähigkeiten, was für die Anwendbarkeit der Berechnungsgrundlagen spricht.

Für die zu Versuchsbeginn mit 0,8 Ma.-%, 10,9 Ma.-% und 27,1 Ma.-% Wasser beladenen Zeolithproben wurden die HF-Leitfähigkeiten anhand der in Abbildung 34 dargestellten Proben- und Matrixtemperaturen sowie der Restwassergehalte berechnet.

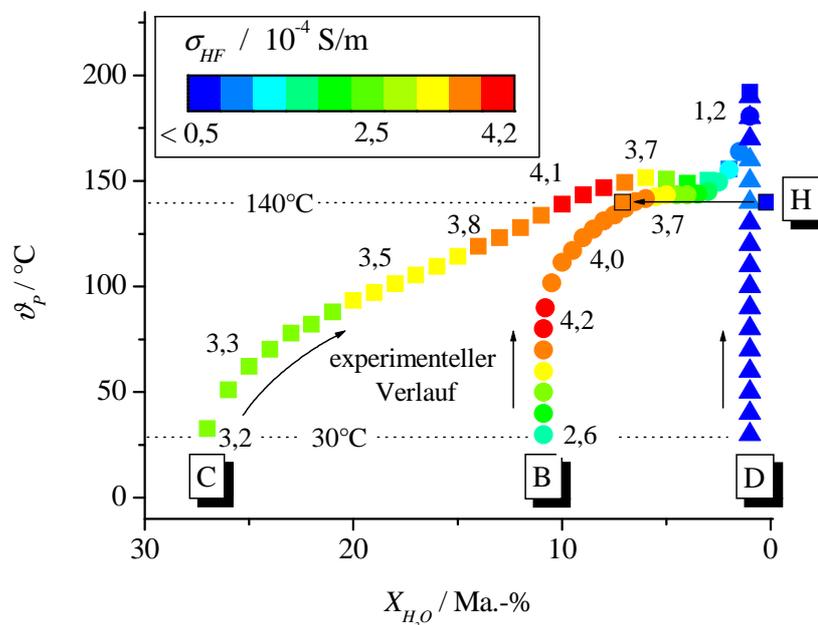


Abbildung 35: HF-Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Proben- und Matrixtemperatur während der Radiowellenerwärmung von NaY-Zeolithproben mit Anfangswassergehalten von 0,8 Ma.-% (Versuch D), 10,9 Ma.-% (Versuch B) und 27,1 Ma.-% (Versuch C). Die Experimente B, C und D sind in Abbildung 34 und das Experiment H ist in Abbildung 37 dargestellt.

Auch wenn einige der zur Berechnung der HF-Leitfähigkeit verwendeten Stoffgrößen wie zum Beispiel der Wärmedurchgangskoeffizient k , die Desorptionswärme ΔH_{ads} sowie die spezifische Wärmekapazität c_p des Zeoliths NaY mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet sind, lassen sich aus den für Temperaturdifferenzen $\Delta T \geq 5$ K ermittelten und in Abbildung 35 dargestellten HF-Leitfähigkeiten die folgenden Schlüsse ziehen.

1. Die HF-Leitfähigkeit nimmt offensichtlich vor allem bei geringen Wasserbeladungen (< 10 Ma.-%) sehr stark zu.
2. Die durch Wasser induzierte Leitfähigkeitserhöhung ist besonders bei höheren Temperaturen ausgeprägt (Vgl. $\sigma_{HF} = f(X_{H_2O}, 30^\circ\text{C})$ vs. $\sigma_{HF} = f(X_{H_2O}, 140^\circ\text{C})$).
3. Die HF-Leitfähigkeit wasserbeladener Zeolithproben kann aufgrund des Temperatureinflusses selbst dann ansteigen, wenn der Wassergehalt infolge der Wasserdesorption während der Radiowellenerwärmung abnimmt.

Wie man in Abbildung 34 und 35 erkennen kann, gleichen sich sowohl die Wassergehalte als auch die Temperaturen der Zeolithproben und damit die HF-Leitfähigkeiten mit fortschreitender Desorption an.

Eine Ausnahme bildet das Experiment mit einer bei Raumtemperatur nur zum Teil beladenen Zeolithprobe (Versuch F). Nach dem ausgeprägten Temperaturmaximum sind dem weiteren Temperaturanstieg zunächst leichte Schwingungen überlagert. Die Amplitude dieser Temperaturschwingungen nimmt mit fortlaufender Erwärmung zu und führt nach einem unkontrollierbaren plötzlichen Temperaturanstieg (*Thermal Runaway*) zum Schmelzen der Zeolithprobe und des Probenröhrchens. Aufgrund der thermischen Stabilität von NaY-Zeolithen ist davon auszugehen, dass innerhalb von Sekunden eine Temperatur von mehr als 850°C erreicht wurde [157]. Bei der Radiowellenerwärmung der mit ähnlichem Wassergehalt homogen beladenen Probe (Versuch B) wurde dieses kritische Verhalten nicht beobachtet.

Mit dem in Abbildung 36 dargestellten Experiment G wurde daher der Einfluss der inhomogenen Wasserbeladung näher untersucht. Die in einer Miniatursäule angeordnete NaY-Probe wurde nach unvollständiger Beladung mit Wasser nach der Leistungskennlinie der zuvor beschriebenen Experimente erwärmt. Der auf die Gesamtprobenmenge bezogene Wassergehalt betrug ca. 0,9 Ma.-%, wobei von einer Konzentration der Wasserbeladung am Säulenanfang auszugehen ist. Die Temperatur am Säulenanfang (Temperatursensor 1) zeigte den zuvor beschriebenen Verlauf mit einer deutlichen Temperaturerhöhung gegenüber der Quarzsandmatrix und einem ausgeprägten Temperaturmaximum. Danach nahm die Temperatur mit stärker werdenden Schwingungen zu. Währenddessen entsprach der Temperaturverlauf am Säulenende zunächst dem der unbeladenen Zeolithprobe, bis die Temperatur abrupt sehr stark anstieg. Diesem Temperaturpeak folgte mit geringer Verzögerung der erste Wasserdesorptionspeak, wobei die Verzögerung aus der Retardierung des Wassers in den nachfolgenden NaY-Schichten resultierte.

Ein *Thermal Runaway* konnte nur durch kurzzeitiges Abschalten der HF-Leistung verhindert werden. Bei weiterer Fortsetzung der Radiowellenerwärmung wiederholte sich dieser Effekt. Die sehr scharfen Temperaturpeaks am Säulenende kündigten sich dabei durch deutlich schwächere Temperaturmaxima am Säulenanfang an. Die zeitlichen Abstände zwischen den Temperaturmaxima $\vartheta_{1;1}$ bis $\vartheta_{1;4}$ am Säulenanfang und den Temperaturpeaks ($\vartheta_{3;1}$ bis $\vartheta_{3;4}$) am Säulenende nahmen von ca. 2,6 min auf ca. 1,6 min ab, wobei die pneumatische Verweilzeit weniger als 2 s betrug. Das Wasser wurde demzufolge stark retardiert und auch fokussiert. Dass nach dem dritten Temperaturmaximum ($\vartheta_{3;3}$) kein Wasser desorbiert wurde, resultierte aus der im Vergleich zum vorhergehenden Temperaturpeak geringeren maximalen Temperatur ($\vartheta_{3;3} < \vartheta_{3;2}$).

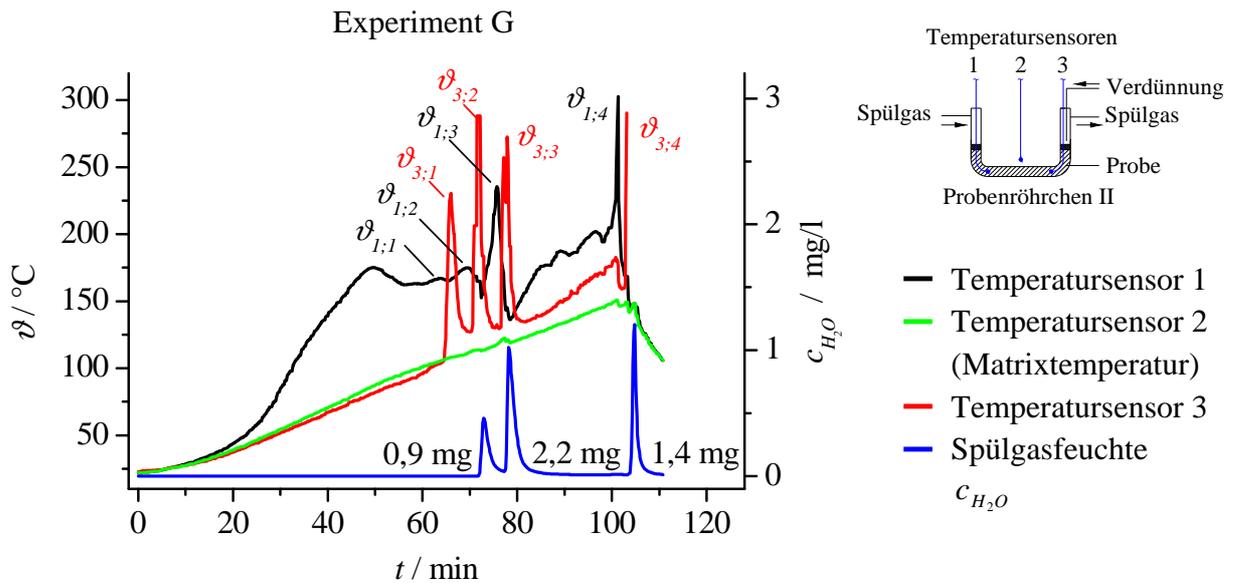


Abbildung 36: Radiowellenerwärmung einer inhomogen mit 5 μl Wasser beladenen NaY-Probe (507 mg). Der detaillierte Versuchsaufbau ist in Abbildung 13 (S. 44) dargestellt. Die Symbole bezeichnen die Temperaturmaxima, wobei der erste Index den Temperatursensor und der zweite Index die Nummer des Temperaturmaximums beschreibt.

Der letzte Temperaturpeak ($\vartheta_{3,4}$) führte zum Schmelzen eines Teils der Probe am Säulenende. Die Temperatur der Quarzsandmatrix blieb von den Temperaturfronten in der Probe während des gesamten Versuches praktisch unbeeinflusst. Lediglich die Unterbrechung der Leistungskennlinie führte zu einem schwachen temporären Absinken der Matrixtemperatur. Die bis zum Versuchsende desorbierte Wassermenge entsprach der Anfangsbeladung. Dieses Experiment verdeutlicht, dass eine inhomogene Wasserbeladung der Zeolithe einen *Thermal Run-away*-Effekt initiieren kann, der dann vermutlich mit zunehmender Säulenlänge verstärkt wird.

Zum Abschluss dieses Versuchskomplexes wurde untersucht, wie sich die Erhöhung des Wassergehalts durch die Zudosierung von Wasser über den Spülgasstrom während der Radiowellenerwärmung einer Zeolithprobe auswirkt. Die Radiowellenerwärmung erfolgte leistungsgeregelt mit einer Solltemperatur von 140°C , bei der entsprechend den in Abbildung 34 dargestellten Experimenten die größten Temperaturunterschiede zwischen den wasserbeladenen Zeolithproben und der Quarzsandmatrix auftraten. Demnach war bei dieser Temperatur der größte Effekt durch das Umschalten vom trockenen auf den bei 20°C wasserdampfgesättigten Spülgasstrom zu erwarten. Dieser sollte dadurch gekennzeichnet sein, dass infolge des Anstiegs der HF-Leitfähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt die Feldstärke bzw. die HF-Spannung zur Aufrechterhaltung der Solltemperatur (140°C) reduziert werden muss.

Vor diesem Experiment wurde die NaY-Zeolithprobe bei 280°C über 60 min im N_2 -Strom getrocknet, woraus ein Restwassergehalt von weniger als 0,8 Ma.-% resultierte. Die mit N_2 durchströmte und nahezu wasserfreie Probe wurde in der Quarzsandmatrix des Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34) eingebettet und anschließend durch Radiowellen auf die Solltemperatur von 140°C erwärmt.

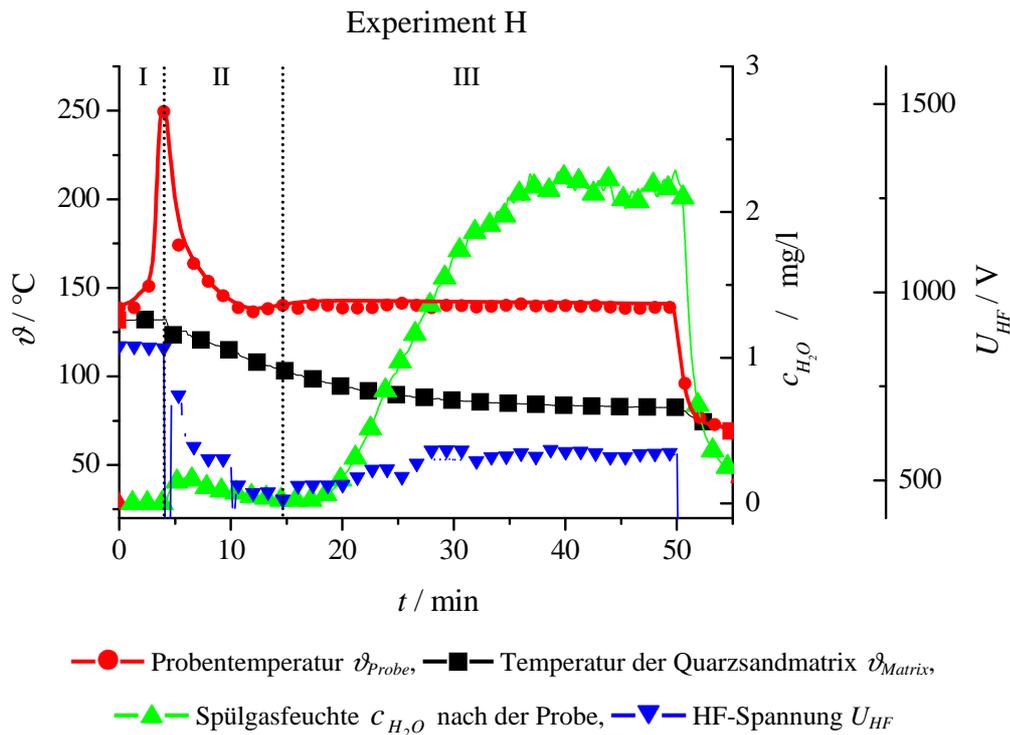


Abbildung 37: Beladung einer NaY-Probe (67 mg) mit einem Ausgangswassergehalt von $< 0,8$ Ma.-% im wasserdampfgesättigten N_2 -Strom (10 ml/min, 20°C) während der leistungsgeregelten Radiowellenerwärmung mit einer Solltemperatur von 140°C . Zu Beginn des Experiments wurde von trockenem N_2 als Spülgas auf wasserdampfgesättigten N_2 umgeschaltet.

Zur Erwärmung der unbeladenen Zeolithprobe auf die Solltemperatur von 140°C war eine HF-Spannung von 860 V erforderlich, was einer im Versuchsreaktor umgesetzten HF-Leistung von ca. 200 W entsprach. Damit erreichte die Quarzsandmatrix eine Temperatur von 133°C . Die relativ hohe HF-Leistung ist auf den hohen Wärmeverlust des nicht wärmeisolierten Versuchsreaktors zurückzuführen.

Nach der Umschaltung auf den befeuchteten Spülgasstrom blieb die Proben­temperatur für kurze Zeit konstant und stieg dann, bevor das rechnergestützte Leitsystem nach einer Totzeit von wenigen Sekunden die HF-Spannung kurzzeitig abschaltete, plötzlich sehr stark an (Versuchsabschnitt I). Die Zeolithprobe adsorbierte im ersten Versuchsabschnitt ca. 0,5 mg Wasser, wodurch die HF-Leitfähigkeit offensichtlich schon sehr stark anstieg. Im zweiten Versuchsabschnitt wurde aufgrund der im Vergleich zum Sollwert von 140°C erhöhten Temperatur der Zeolithprobe die HF-Spannung kontinuierlich verringert. Infolge dessen nahm auch die Temperatur der Quarzsandmatrix ab. Damit wurde die Temperaturdifferenz zwischen der Zeolithprobe und der Quarzsandmatrix kontinuierlich größer (Versuchsabschnitt III). Zur Aufrechterhaltung der Temperatur der Zeolithprobe von 140°C musste daher die HF-Spannung wieder geringfügig erhöht werden. Bis zur Einstellung des thermischen und adsorptiven Gleichgewichts, das nach einer Versuchszeit von ca. 43 min erreicht wurde, hatte die Zeolithprobe ca. 4,8 mg Wasser adsorbiert, woraus ein Wassergehalt von ca. 7,1 Ma.-% resultierte.

Für die HF-Erwärmung der in der Quarzsandmatrix eingebetteten beladenen Probe auf die Solltemperatur von 140°C war nur noch eine HF-Spannung von ca. 570 V ($P_{Ein} = 95$ W) erforderlich, der Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix betrug dann ca. 57 K. Die in der Zeolithprobe umgesetzte Wärmeleistung stieg, bei Verwendung des im Abschnitt 5.4.3 für diese Versuchsanordnung hergeleiteten Wärmedurchgangskoeffizienten und der Berücksichtigung der geringeren Feldstärke zum Versuchsende, von zunächst 49 mW auf 395 mW an. Für die unbeladene und die beladene Zeolithprobe berechnet man nach Gleichung (5.6) daraus HF-Leitfähigkeiten von ca. $2,2 \cdot 10^{-5}$ bzw. ca. $3,7 \cdot 10^{-4}$ S/m. Diese Werte ordnen sich sehr gut in die in Abbildung 35 dargestellte Abhängigkeit der HF-Leitfähigkeit von der Temperatur und der Wasserbeladung ein.

Die durchgeführten Experimente zeigen eindrucksvoll, dass die weit verbreitete und für Mikrowellen in vielen Fällen zutreffende Annahme, dass eine dielektrische Erwärmung von Zeolithen an eine Mindestfeuchte gebunden ist, für die Radiowellenerwärmung nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustes wurde quantitativ bei unterschiedlichen stationären und nicht-stationären Bedingungen untersucht und erwies sich als sehr komplex. Insbesondere spielt die Wechselwirkung des Wassers mit den Zeolithkationen eine entscheidende Rolle. Die Untersuchung der Feuchteabhängigkeit zeigte für den NaY-Zeolith, dass bei Wassergehalten über 50% der maximalen Wasserbeladung der konventionelle Mechanismus über die dielektrische Erwärmung freien Wassers offenbar von untergeordneter Bedeutung ist.

Ein besonders bemerkenswerter Befund ist, dass unter bestimmten Bedingungen das Vorhandensein geringer Feuchten bereits zu einem instabilen Verhalten, dem *Thermal Runaway*, führen kann, was möglicherweise mit dem Auftreten einer wasserdampfgesättigten Gasphase korreliert. Ursache dieses Phänomens könnte das Auftreten von Mikroentladungen durch die Herabsetzung der Durchbruchfeldstärke in feuchter Luft sein.

Am Beispiel einer in eine Quarzsandmatrix eingebetteten Zeolithprobe wurde die makroskopisch selektive Erwärmung unter Normaldruckbedingungen zweifelsfrei nachgewiesen. Im Falle des verwendeten NaY-Zeoliths konnte eine dauerhaft gegenüber der Matrix erhöhte Temperatur etabliert werden, wobei die Temperaturdifferenz neben den geometrischen, den Wärmeübergang bestimmenden Faktoren von der Feuchte des Zeoliths abhing.

Die genannten Effekte konnten durch die Modellexperimente erstmals separat untersucht und zugeordnet werden, ohne dass allerdings alle mechanistischen Fragestellungen geklärt werden konnten. Die bevorzugte Erwärmung der beladenen Bereiche eines Zeolithschüttbettes durch Radiowellen eröffnet neuartige verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Anwendung adsorptiver Trennverfahren. Die Umsetzung der Radiowellenerwärmung als praktikables Erwärmungsverfahren setzt ein detaillierteres Verständnis der zur Bildung von *Thermal Runaways* führenden Bedingungen und damit weitere Untersuchungen voraus.

5.3 Voruntersuchungen zur selektiven Erwärmung von Katalysatoren im Hochvakuum

5.3.1 Charakterisierung eines geeigneten Modellsystems

In der Literatur sind zahlreiche Modellreaktionen zur Untersuchung der selektiven Mikrowellenerwärmung von Katalysatoren bei Umgebungsdruck beschrieben. Einen Überblick über diese Arbeiten geben Will et al. [158] und Roussy et al. [159]. Diese meist unter stationären Bedingungen durchgeführten Durchflusseperimente konnten aus experimentellen Gründen nicht auf das für Batch-Experimente ausgelegte UHV-System übertragen werden. Es lag daher nahe, Thermodesorptionsexperimente durchzuführen und anhand der Desorption einer selektiv von den Katalysatorclustern gebundenen Substanz, die im Folgenden als Indikatorsubstanz bezeichnet wird, die Temperatur der metallischen Katalysatorcluster zu charakterisieren. Die Indikatorsubstanzen fungieren als „chemisches Thermometer“, wobei die Lage des Desorptionspeaks der Indikatorsubstanz die Temperatur der Katalysatorcluster anzeigt. Durch die stetige Erhöhung der HF-Leistung, die die Durchführung derartiger TPD-Experimente voraussetzt, konnte man darüber hinaus noch am ehesten einen selektiven Erwärmungseffekt erwarten. Dieser sollte dadurch gekennzeichnet sein, dass die Indikatorsubstanz bei der dielektrischen Erwärmung im Vergleich zur Erwärmung durch Wärmeleitung bei einer geringeren experimentell bestimmten Proben­temperatur desorbiert.

Da die späteren Experimente zur selektiven Erwärmung geträgerter Katalysatoren mit einem typischen kommerziellen geträgerten Palladiumkatalysator durchgeführt werden sollten, war im Rahmen der Voruntersuchungen zunächst eine geeignete Indikatorsubstanz zur Charakterisierung der Temperatur der Palladiumcluster zu bestimmen.

Die selektive Sorption von CO und H₂ (bzw. D₂) durch Palladium ist allgemein bekannt und in der Literatur umfassend beschrieben [3,160-162]. Mit einfachen TPD-Experimenten wurde daher die Eignung von CO, H₂ und D₂ als Indikatorsubstanz überprüft. Die Vorversuche wurden mit konventioneller Erwärmung durchgeführt und die Temperatur mit einem NiCr/Ni-Thermoelement im Rohofen bestimmt. Dabei war zu beachten, dass die späteren Experimente zur selektiven Erwärmung aufgrund der Temperaturmessung mit faseroptischen Sensoren auf den Temperaturbereich von 30°C bis 300°C beschränkt bleiben mussten.

In Abbildung 38 sind die Desorptionsverläufe während der temperaturprogrammierten Erwärmung der mit H₂ reduzierten und mit CO (A), H₂ (B) und D₂ (E, F) beladenen Pd/γ-Al₂O₃-Proben sowie ein Blindexperiment mit einer Pd-freien γ-Al₂O₃-Probe (C, D) dargestellt. Abbildung 39 zeigt noch einen Blindlauf einer mit H₂-reduzierten aber nicht beladenen Pd/γ-Al₂O₃-Probe (G) sowie ein TPD-Experiment mit einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe (H), die mit D₂ reduziert und beladen wurde. Die Versuchsbedingungen fasst Tabelle 13 (S. 122) zusammen.

Wie in Abbildung 38 (A) zu erkennen ist, wird CO ab einer Temperatur von ca. 70°C mit nahezu konstanter Intensität bis zu einer Temperatur von ca. 350°C desorbiert. Die Zuordnung eines Desorptionsmaximums ist kaum möglich. Die gleichzeitige Entstehung von CO₂ und H₂ bei höheren Temperaturen deutet auf eine Shiftreaktion des adsorbierten CO mit H₂O hin, wobei das Wasser entweder als Restfeuchte vorhanden ist oder entsprechend dem im Folgenden diskutierten Experiment vom γ-Al₂O₃ durch Rekombination von OH-Gruppen freigesetzt wird. Aufgrund des sehr breiten Desorptionspeaks erschien die Verwendung von CO als Indikatorsubstanz nicht als vorteilhaft.

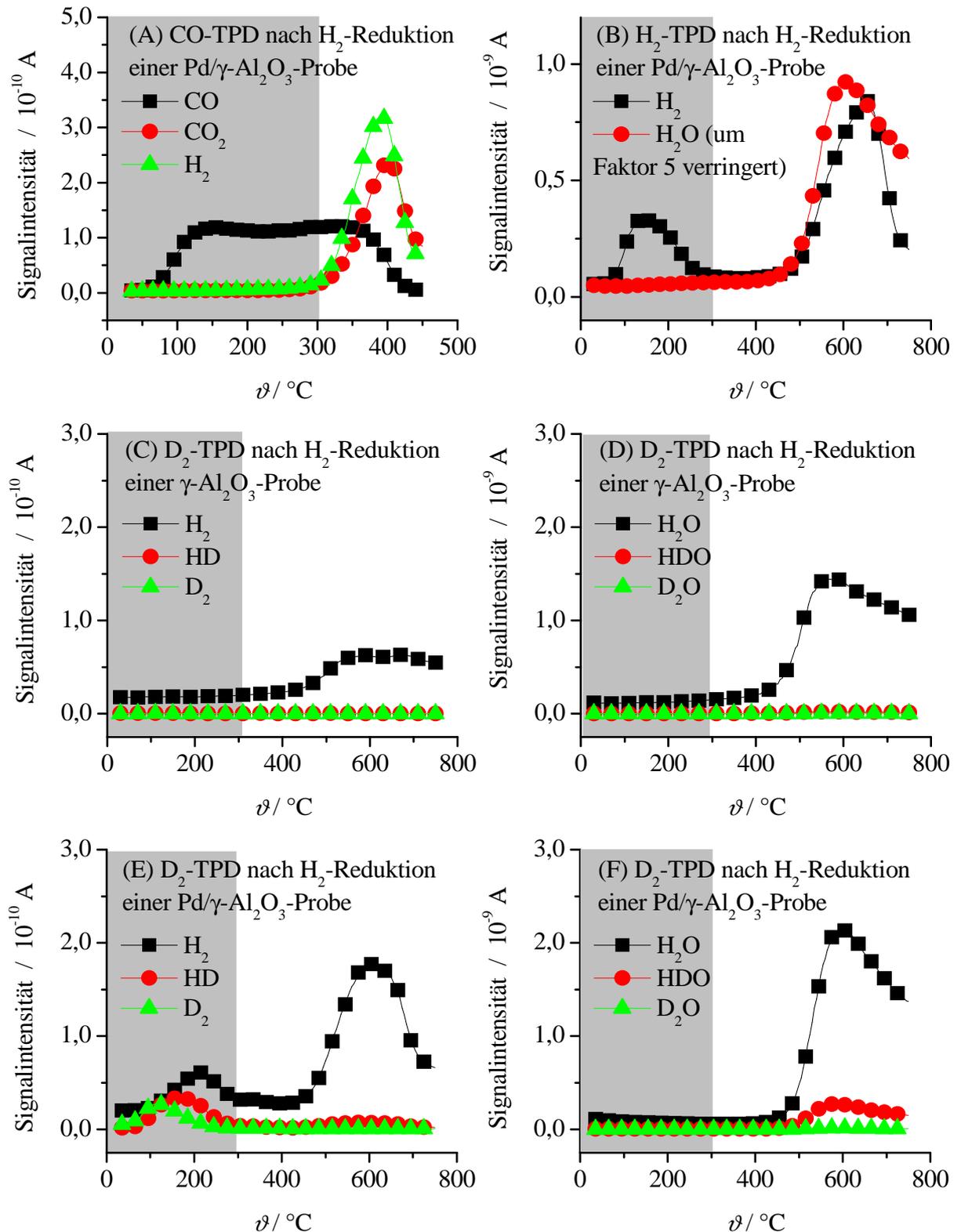


Abbildung 38: TPD-Experimente mit palladisiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A, B sowie E, F) und mit palladiumfreien $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C, D) zur Bestimmung einer geeigneten Indikatorsubstanz für die Charakterisierung der Temperatur der Palladiumcluster des Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators. Die Versuchsbedingungen fasst Tabelle 13 (S. 122) zusammen. Die Signalintensität entspricht dem Ionenstrom der jeweiligen Substanz im Detektor des Massenspektrometers und ist deren Partialdruck proportional.

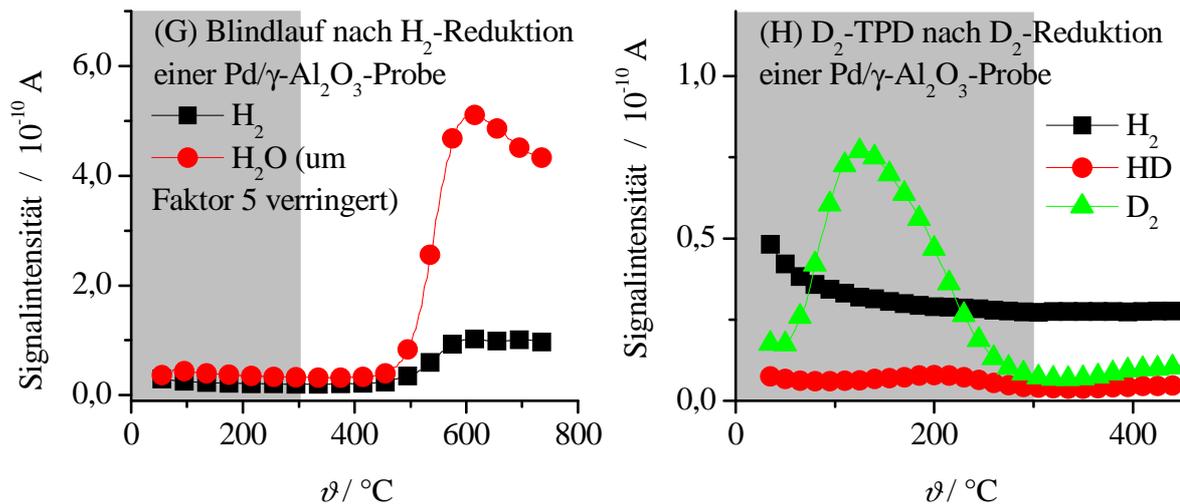


Abbildung 39: TPD-Experimente zur Bestimmung einer geeigneten Indikatorsubstanz zur Charakterisierung der Temperatur der Palladiumcluster des Pd/γ-Al₂O₃-Katalysators. Die Versuchsbedingungen fasst Tabelle 13 (S. 122) zusammen.

Nach der in Abbildung 38 (B) dargestellten TPD führt die Wasserstoffbeladung der Probe zu einem Desorptionspeak bei ca. 141°C und einem weiteren Desorptionspeak bei etwa 655°C. Außerdem wird um 605°C H₂O desorbiert. Nach [163,164] resultiert die Desorption von H₂O und H₂ bei Temperaturen >450°C aus der Abspaltung von OH-Gruppen des γ-Al₂O₃-Trägers, die mit der beginnenden thermischen Zersetzung und der Reoxidation reduzierter Zentren der γ-Al₂O₃-Struktur einhergeht. Der H₂-Peak im Niedertemperaturbereich folgt aus der Desorption des am Palladium gebundenen Wasserstoffs [165,166].

Diesen Befund bestätigen auch die in Abbildung 38 (C, D) und Abbildung 39 (G) dargestellten Blindexperimente. Eine reduktive Behandlung mit anschließender D₂-Beladung einer palladiumfreien γ-Al₂O₃-Probe (C, D) führt ausschließlich zu den für den γ-Al₂O₃-Träger typischen Desorptionspeaks von H₂ und H₂O im Hochtemperaturbereich. Während der Erwärmung einer mit H₂ reduzierten und bei 450°C evakuierten Pd/γ-Al₂O₃-Probe beobachtet man erwartungsgemäß bis zu einer Temperatur von 450° keine Desorption. Die Freisetzung von H₂ und H₂O im Hochtemperaturbereich kann, wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten, auf die thermisch aktivierte Abspaltung von Hydroxylgruppen des γ-Al₂O₃ Trägers zurückgeführt werden. Somit kann prinzipiell der im Niedertemperaturbereich (< 300°C) von der mit H₂ reduzierten und beladenen Pd/γ-Al₂O₃-Probe desorbierte Wasserstoff als Sonde für die Temperatur der Palladiumcluster verwendet werden.

Aus der Beladung mit D_2 einer mit H_2 reduzierten Probe resultieren die in Abbildung 38 (E, F) zusammengefassten Desorptionsverläufe. Erwartungsgemäß wird im Niedertemperaturbereich D_2 desorbiert. Dass darüber hinaus H_2 und HD freigesetzt werden, überrascht zunächst genauso wie die Desorption von HDO und HD im Hochtemperaturbereich. Nach der D_2 -Beladung hätte man eher eine Desorption von Deuterium im Niedertemperaturbereich sowie infolge der H_2 -Reduktion die Freisetzung von H_2O und H_2 im Hochtemperaturbereich erwartet. In die zur Bildung und Freisetzung von H_2 , HD sowie HDO führenden Prozesse ist, wie das mit der Pd-freien $\gamma-Al_2O_3$ -Probe durchgeführte Blindexperiment ((C, D) in Abbildung 38) verdeutlicht, offensichtlich das Palladium involviert. Für die Erklärung dieser Prozesse ist die nähere Betrachtung des in Abbildung 39 (H) dargestellten Experimentes hilfreich.

Während der Erwärmung einer mit Deuterium reduzierten und beladenen Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ -Probe wird bis zu einer Temperatur von $400^\circ C$ ausschließlich D_2 desorbiert (Abbildung 39 (H)). Im Gegensatz dazu wurde bei der TPD der mit D_2 beladenen aber mit H_2 reduzierten Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ -Probe (E, F in Abbildung 38) in diesem Temperaturbereich neben D_2 auch H_2 und HD freigesetzt. Beide Experimente unterscheiden sich lediglich im Reduktionsmittel (H_2 bzw. D_2).

Offenbar wurden die OH-Gruppen des $\gamma-Al_2O_3$ -Trägers während der Reduktion der Katalysatorprobe mit D_2 vollständig deuteriert. Ein derartiger H-D-Austausch ist in der Literatur beschrieben und erfolgt demnach bei reinem $\gamma-Al_2O_3$ ab einer Temperatur von ca. $150^\circ C$ [167] und bei palladiertem $\gamma-Al_2O_3$ schon ab Raumtemperatur [168,169] mit ausreichender Geschwindigkeit; die Halbwertszeiten liegen dann jeweils im Bereich von wenigen Minuten.

Wie das mit einer palladiumfreien $\gamma-Al_2O_3$ -Probe durchgeführte Blindexperiment ((C, D) in Abbildung 38) zeigt, erfolgt der H-D-Austausch unter den gewählten Versuchsbedingungen nur in Gegenwart von Palladium. Dies deutet auf einen *Spillover*-Prozess hin, der durch die dissoziative Adsorption des D_2 am Palladium und einen Übertritt auf den Träger mit nachfolgender Oberflächendiffusion atomarer D-Species gekennzeichnet ist. Die durch den H-D-Austausch freiwerdenden H-Species können am Palladium zu H_2 oder zusammen mit dem vom Palladium dissoziativ adsorbierten D_2 zu HD rekombinieren. Damit ist sowohl die Desorption von HD und H_2 im Niedertemperaturbereich als auch die Freisetzung von HDO und HD im Hochtemperaturbereich nach der D_2 -Beladung der mit Wasserstoff reduzierten Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ -Proben zu erklären. Ein derartiger H-D-Austausch durch Deuterium-*Spillover* bei niedrigen Temperaturen wurde bereits an verschiedenen oxidischen Materialien beobachtet [170-172].

Bei vergleichbaren TPD-Experimenten mit D_2 -beladenen Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ -Proben stellten Alexeev et al. [165] ähnliche Desorptionsverläufe fest und führten dies ebenfalls auf einen H-D-Austausch zurück. Neben der Desorption von D_2 ($124^\circ C$), HD ($169^\circ C$) und H_2 ($217^\circ C$) wurde im Hochtemperaturbereich die Desorption von H_2O , HDO, H_2 , HD (nach abnehmender Intensität geordnet) sowie von Spuren von D_2O beobachtet. Die relative Lage und Intensität der Desorptionsspeaks der TPD-Experimente von Alexeev et al. [165] stimmen sowohl im Niedertemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich mit dem in Abbildung 38 (C) und (D) dargestellten TPD-Experiment überein.

Der zeitliche Ablauf und die Geschwindigkeitsrelation von Diffusion und Austausch konnten anhand der eigenen und der von Alexeev et al. [165] beschriebenen TPD-Experimente nicht rekonstruiert werden. Entweder erfolgt die Deuterierung der OH-Gruppen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers schon während der D_2 -Beladung der mit H_2 reduzierten Proben oder erst bei höheren Temperaturen während der TPD. Ersteres setzt einen ausreichend schnellen *Spillover*-Prozess und H-D-Austausch voraus. Infolgedessen wären H-Species schon vor der TPD am Palladium gebunden. In diesem Fall würden die Desorptionspeaks von H_2 und HD die Temperatur der Pd-Cluster beschreiben. Hingegen ist der letztere Fall zu erwarten, wenn die Geschwindigkeit des H-D-Austauschs durch die am $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger ablaufenden Oberflächenreaktionen bestimmt wird. Unter diesen Bedingungen können H_2 und HD als Sonden für die Temperatur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers verwendet werden.

Zur Klärung dieser Problemstellung wurden die im Anhang (A5 Untersuchungen zum H-D-Austausch, S. 124) zusammengefassten IR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Damit konnte gezeigt werden, dass bei einer ausreichend langen Beladungsdauer (76 h) eine vollständige Deuterierung schon bei Raumtemperatur möglich ist. Nach der D_2 -Beladung einer mit Wasserstoff reduzierten Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe über 2 h konnten jedoch keine OD-Gruppen nachgewiesen werden. Dennoch beobachtet man selbst nach einer weitaus kürzeren Beladungszeit (30 min) die Desorption von H_2 und HD während der Erwärmung der mit Deuterium beladenen Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben (z.B. (E) in Abbildung 38). Offenbar erfolgt der H-D-Austausch erst bei höheren Temperaturen während der TPD-Experimente. Demnach sind die Oberflächenprozesse am $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger geschwindigkeitsbestimmend, so dass anhand der Wasserstoffisotope H_2 und HD die Temperatur des Katalysatorträgers charakterisiert werden kann.

Die Thermodesorption von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Deuterium von den entsprechend beladenen Palladiumclustern liefert Thermogramme, die den Verlauf der Temperatur der Palladiumcluster charakterisieren. Dargestellt werden die Thermogramme jedoch gegenüber der experimentell ermittelten Proben temperatur, die von der Temperatur selektiv durch Radio- oder Mikrowellen erwärmter Katalysatorcluster abweichen kann. Hingegen bilden die Thermogramme der Referenzversuche, bei denen beide Komponenten des Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators homogen erwärmt wurden, den Verlauf der Palladiumclustertemperatur ab. Stimmen die Desorptionsverläufe der Radio- bzw. Mikrowellenexperimente mit denen der Referenzversuche überein, kann sowohl die selektive Erwärmung der Katalysatorcluster als auch die Bildung von *Hot-Spots* weitestgehend ausgeschlossen werden.

Da aus der D_2 -Beladung der mit Wasserstoff reduzierten Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe drei relativ schmale und, wie im folgenden Abschnitt noch gezeigt wird, gut reproduzierbare Desorptionspeaks resultieren, wurde die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster durch Radio- und Mikrowellen anhand dieses Modellsystems untersucht. Damit war noch am ehesten zu erwarten, dass die dielektrische Erwärmung zu einem gegenüber der konventionellen Erwärmung abweichenden Desorptionsverlauf führt. Ergänzend wurde bei zwei Radiowellenexperimenten die Indikatorsubstanz Kohlenmonoxid zur Charakterisierung der Temperatur der Palladiumcluster verwendet.

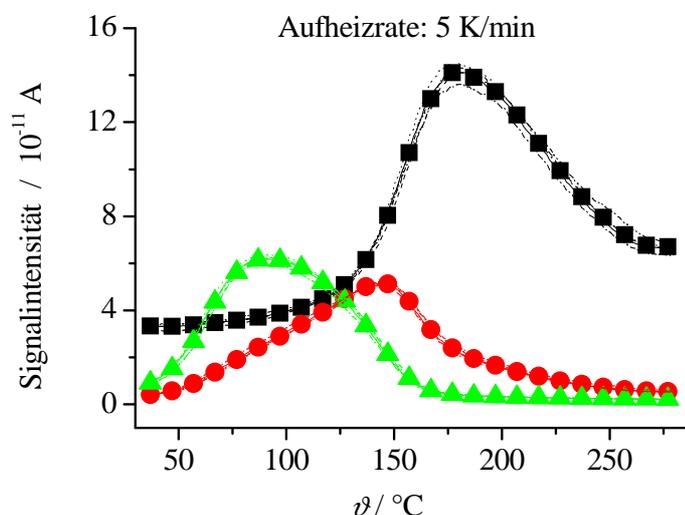
5.3.2 Reproduzierbarkeit der Thermodesorptionsexperimente

Aus der relativ kurzen Beladungszeit und dem dann nur begrenzt zur Verfügung stehendem D_2 folgt ein unvollständiger H-D-Austausch der OH-Gruppen des γ -Aluminiumoxids. Jedoch wird erst damit, wie in Abbildung 40 gezeigt, die wiederholte Durchführung der D_2 -TPD-Experimente mit ein und derselben Probe möglich. Auch nach neunmaliger Durchführung der TPD-Experimente sind diese reproduzierbar und führen bei einer Aufheizrate von 5 K/min zu Desorptionsmaxima bei 90°C (D_2), 144°C (HD) und 178°C (H_2). Entsprechend der in Tabelle 5 zusammengefassten TPD-Experimente werden mit der Erhöhung der Aufheizrate die Desorptionsmaxima in Übereinstimmung mit der Theorie [127] zu höheren Temperaturen verschoben, während die desorbierten Stoffmengen davon unbeeinflusst bleiben.

Tabelle 5: Einfluss der Aufheizrate auf die Desorptionstemperatur ϑ_M und die im Temperaturbereich von 30°C bis 280°C desorbierte Stoffmenge A ¹.

Aufheizrate		2 K/min	4 K/min	5 K/min	6 K/min	10 K/min
Versuch		F	G	E	H	I
H₂	ϑ_M	171°C	177°C	179°C	183°C	196°C
	A	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-9}$
HD	ϑ_M	136°C	139°C	144°C	150°C	158°C
	A	$7,19 \cdot 10^{-10}$	$7,50 \cdot 10^{-10}$	$8,21 \cdot 10^{-10}$	$7,66 \cdot 10^{-10}$	$7,83 \cdot 10^{-10}$
D₂	ϑ_M	80°C	85°C	88°C	98°C	110°C
	A	$8,20 \cdot 10^{-10}$	$7,93 \cdot 10^{-10}$	$8,03 \cdot 10^{-10}$	$8,64 \cdot 10^{-10}$	$9,08 \cdot 10^{-10}$

¹ Als Peakfläche in Amps·min angegeben.



Versuch	A	B	D	E	J	Mittelwert
H₂	— (177°C)	-- (179°C) (176°C)	-.- (179°C)	-.- (177°C)	■ (178 ± 1,2)°C
HD	— (143°C)	-- (144°C) (145°C)	-.- (144°C)	-.- (145°C)	● (144 ± 1,0)°C
D₂	— (88°C)	-- (90°C) (89°C)	-.- (88°C)	-.- (95°C)	▲ (90 ± 3,2)°C

Abbildung 40: Reproduzierbarkeit der TPD der mit D_2 beladenen Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysatorproben. Die Experimente wurden in der alphabetischen Reihenfolge durchgeführt, wobei die Experimente F-I in Tabelle 5 zusammengefasst sind. Die Temperaturen geben die Lage der Desorptionsmaxima an. Die Standardabweichung ist kleiner als die Symbolgröße.

5.4 *Ergebnisse der Experimente zur selektiven Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Systeme durch Radio- und Mikrowellen*

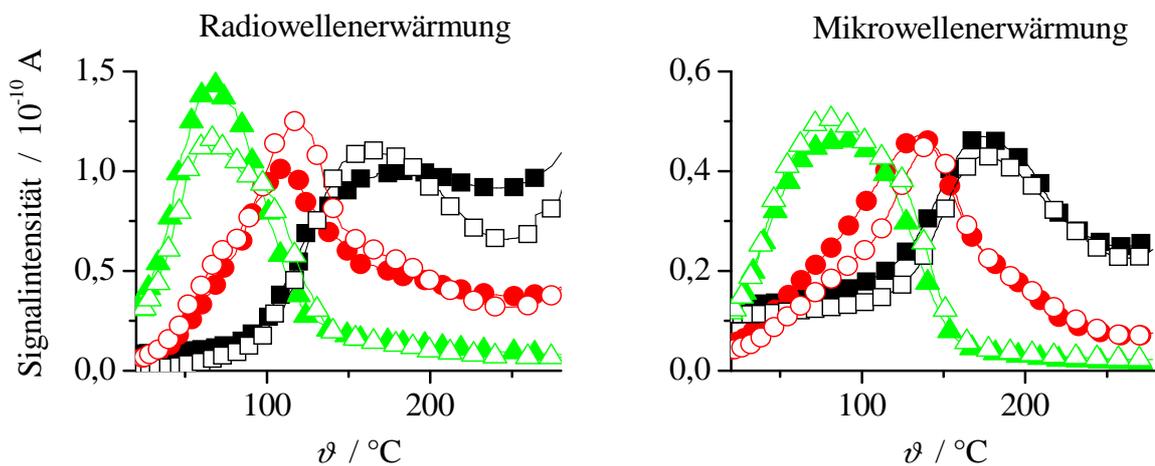
Alle im Rahmen dieses Untersuchungsschwerpunktes durchgeführten Experimente basieren auf dem im Abschnitt 4.1 dargestellten Versuchskonzept. Die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster geträgerter Katalysatoren durch Radio- und Mikrowellen wurde anhand der zuvor beschriebenen TPD-Experimente an einem kommerziellen Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator untersucht. Zur Untersuchung der selektiven Erwärmung polarer Moleküle wurde der Einfluss von Radio- und Mikrowellen auf die Desorption von Ammoniak, Wasser und Pentan von entsprechend beladenen Silikagelproben ermittelt. Im Abschnitt 5.4.3 wird die selektive Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Proben im makroskopischen Größenmaßstab beschrieben. Die Ergebnisse der Experimente zur selektiven Erwärmung durch Radio- und Mikrowellen werden in den folgenden Abschnitten kurz dargestellt und im Abschnitt 5.5 zusammenfassend diskutiert.

5.4.1 **Selektive Erwärmung geträgerter Katalysatoren im Hochvakuum**

Eine selektive Erwärmung katalytisch aktiver Zentren geträgerter Katalysatoren lässt wesentliche Vorteile gegenüber der homogenen Erwärmung durch Wärmeleitung und Konvektion erwarten. So könnten durch eine selektive Erwärmung der Katalysatorcluster die Katalysatorträgertemperatur gesenkt und damit unerwünschte Nebenreaktionen minimiert werden. Darüber hinaus würde eine Überhitzung der Katalysatorcluster die Beeinflussung der Selektivität bifunktionaler katalytischer Reaktionen und die Reduzierung der zur Erwärmung der geträgerten Katalysatoren erforderlichen Wärmeleistung ermöglichen. Ein für verfahrenstechnische Anwendungen relevanter selektiver Erwärmungseffekt sollte auch bei einem Gasdruck im Normal- bzw. Überdruckbereich zu signifikanten Überhitzungen von mehr als 10 K führen. Mit den im Hochvakuum durchgeführten Modellexperimenten sollten sich daher deutlich höhere Überhitzungen nachweisen lassen.

Mit dieser Versuchsreihe wurde die Möglichkeit der selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorcluster durch Radio- und Mikrowellen untersucht. Für diese Experimente wurde ein kommerzieller Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit einem Palladiumgehalt von 0,5 Ma.-% und einer experimentell mittels TEM-Analysen bestimmten Pd-Clustergröße von ca. 100 nm verwendet. Die Temperatur der Palladiumcluster wurde anhand der Desorption des selektiv vom Palladium gebundenen Deuteriums bzw. Kohlenmonoxids charakterisiert. Zur Unterbindung des Wärmeaustauschs über die Gasphase wurden die Experimente im Hochvakuum mit dem in Abbildung 55 (S. 120) dargestellten UHV-System durchgeführt. Mit einem faseroptischen Temperatursensor und einer speziellen Vakuumdurchführung konnte direkt die Temperatur der evakuierten Proben ($m_p = 50 \dots 200$ mg) bestimmt werden.

Abbildung 41 fasst die mit der Indikatorsubstanz Deuterium durchgeführten Radio- und Mikrowellenexperimente sowie die entsprechenden Referenzversuche zusammen. Wie zu erkennen ist, setzt die Desorption des von den Palladiumclustern gebundenen Deuteriums im Vergleich zu den Referenzversuchen weder bei der Erwärmung durch Radiowellen noch durch Mikrowellen bei einer geringeren Proben temperatur ein. Die in Tabelle 6 zusammengefassten Temperaturen der Desorptionsmaxima sind in Anbetracht einer experimentellen Unsicherheit von etwa ± 5 K vergleichbar. Demnach wurden die Palladiumcluster durch die Radiowellen- und die Mikrowellenerwärmung nicht überhitzt.



Erwärmung	D ₂	HD	H ₂
dielektrisch	▲	●	■
konventionell	△	○	□

Abbildung 41 Einfluss der dielektrischen Erwärmung durch Radiowellen (links) und durch Mikrowellen (rechts) auf die TPD einer mit H₂ reduzierten und mit D₂ beladenen Pd/γ-Al₂O₃-Probe. Die Signalintensitäten von H₂ wurden um den Faktor 3 verkleinert dargestellt.

Tabelle 6: Desorptionstemperaturen bei den D₂-TPD-Experimenten zur selektiven Erwärmung der Palladiumclustern eines Pd/γ-Al₂O₃-Katalysators im Hochvakuum.

	D ₂	HD	H ₂
Mikrowellenerwärmung	85°C	136°C	173°C
Referenzversuch ($r^2 = 0,9998$ ¹)	85°C	140°C	175°C
Radiowellenerwärmung	70°C	112°C	173°C
Referenzversuch ($r^2 = 0,9946$)	67°C	117°C	165°C

Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurde ergänzend der Einfluss der Radiowellenerwärmung auf die Desorption des von den Palladiumcluster gebundenen Kohlenmonoxids untersucht (Abbildung 42). Der nach dem gleichen Temperaturprogramm durchgeführte Referenzversuch bildet den für die Radiowellenerwärmung ermittelten Desorptionsverlauf des Kohlenmonoxids in der entscheidenden ersten Versuchsphase exakt ab. Demnach war die Temperatur der Palladiumcluster während der Radiowellenerwärmung nicht signifikant höher als die experimentell bestimmte Proben temperatur.

Wie die zuvor diskutierten Experimente zeigen, führt die Erwärmung mit kontinuierlichem Leistungseintrag sowohl durch Radiowellen als auch durch Mikrowellen nicht zu einer experimentell nachweisbaren Überhitzung der Palladiumcluster des untersuchten Pd/γ-Al₂O₃-Katalysators. Dem können zwei verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Zunächst ist in Betracht zu ziehen, dass die Palladiumcluster die Radio- bzw. Mikrowellen nicht stärker absorbieren als der γ-Al₂O₃-Träger. Dann können die Palladiumcluster grundsätzlich nicht durch Radio- oder Mikrowellen selektiv erwärmt werden.

¹ Mit dem Bestimmtheitsmaß r^2 wird die Übereinstimmung zwischen dem Temperaturverlauf des Experimentes mit dielektrischer Erwärmung und dem des jeweiligen Referenzversuches bewertet (siehe Abschnitt 5.1).

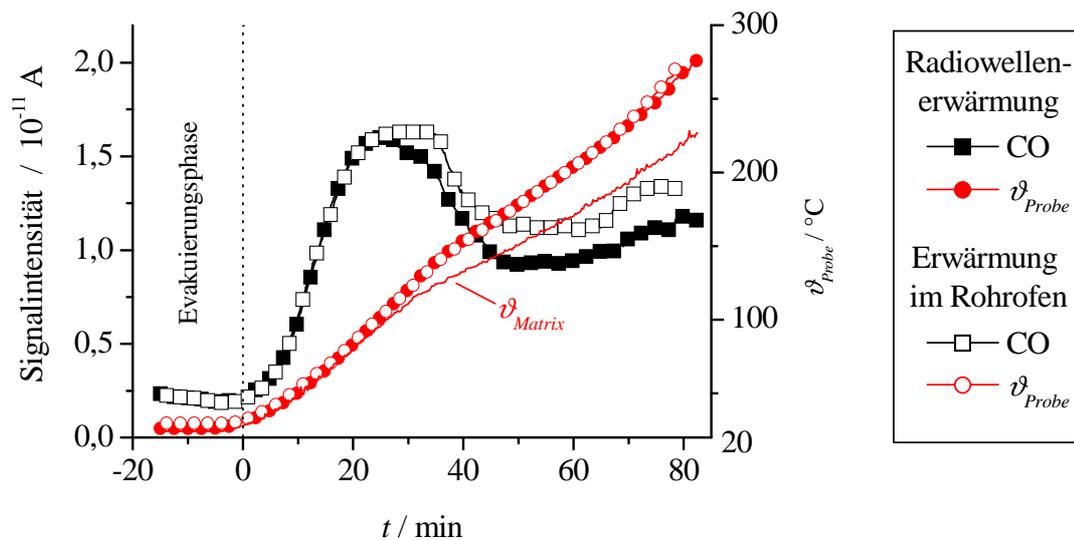


Abbildung 42: Einfluss der Radiowellenerwärmung auf die Desorption des selektiv an den Palladiumclustern eines Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysators gebundenen Kohlenmonoxids im Hochvakuum. ϑ_{Matrix} bezeichnet die Temperatur der Quarzsandmatrix des verwendeten Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34).

Darüber hinaus ist es möglich, dass zwar die HF-Leistung selektiv über die Palladiumcluster in die heterogene Probe eingebracht wird, sich aber infolge des Wärmeaustauschs zwischen beiden Komponenten kein signifikanter Temperaturunterschied ausbildet. In diesem Fall könnten durch die gepulste Radiowellenerwärmung kurzzeitig Temperaturgradienten zwischen den Katalysatorclustern und dem Katalysatorträger etabliert werden.

Anhand von zwei Desorptionsexperimenten wurde abschließend der Einfluss der gepulsten Radiowellenerwärmung auf die Desorption des vom Palladium gebundenen Kohlenmonoxids untersucht. Auf den entsprechenden Referenzversuch musste verzichtet werden, da der Verlauf der Proben temperatur des Pulsexperimentes nicht durch die Erwärmung der Katalysatorprobe im Rohrfen nachvollzogen werden konnte. Vergleichend wurde der Einfluss der gepulsten Radiowellenerwärmung auf die Desorption des vom γ -Al₂O₃-Träger adsorbierten Kohlendioxids ermittelt. Zur Radiowellenerwärmung wurde die HF-Leistung für jeweils 5 s auf 600 W erhöht. Während der 5 s dauernden Pulspausen betrug die HF-Leistung 20 W. Die Proben temperatur und die Massenspuren von CO ($m/z = 28$) und CO₂ ($m/z = 44$) wurden simultan im Sekundenintervall gemessen. Die Temperatur der Quarzsandmatrix wurde alle 10 s bestimmt.

Abbildung 43 fasst die beiden Pulsexperimente zusammen. Während die beiden oberen Diagramme einen Überblick über die beiden Experimente geben, stellen die beiden mittleren Diagramme den Verlauf der Proben temperatur und der jeweiligen Signalintensität für $m/z = 28$ (CO) bzw. 44 (CO₂) nach einem HF-Leistungspuls im Detail dar.

Wie in den beiden Detaildarstellungen zu erkennen ist, führen die HF-Leistungspulse zu einem unverzögerten Anstieg der Signalintensitäten der Indikatorsubstanzen CO und CO₂ sowie der in der Katalysatorprobe gemessenen Temperatur. Vor allem Letzteres deutet auf eine nicht zu vernachlässigende Eigenerwärmung des Katalysatorträgers oder auf einen sehr intensiven Wärmeaustausch zwischen den Palladiumclustern und dem Katalysatorträger hin.

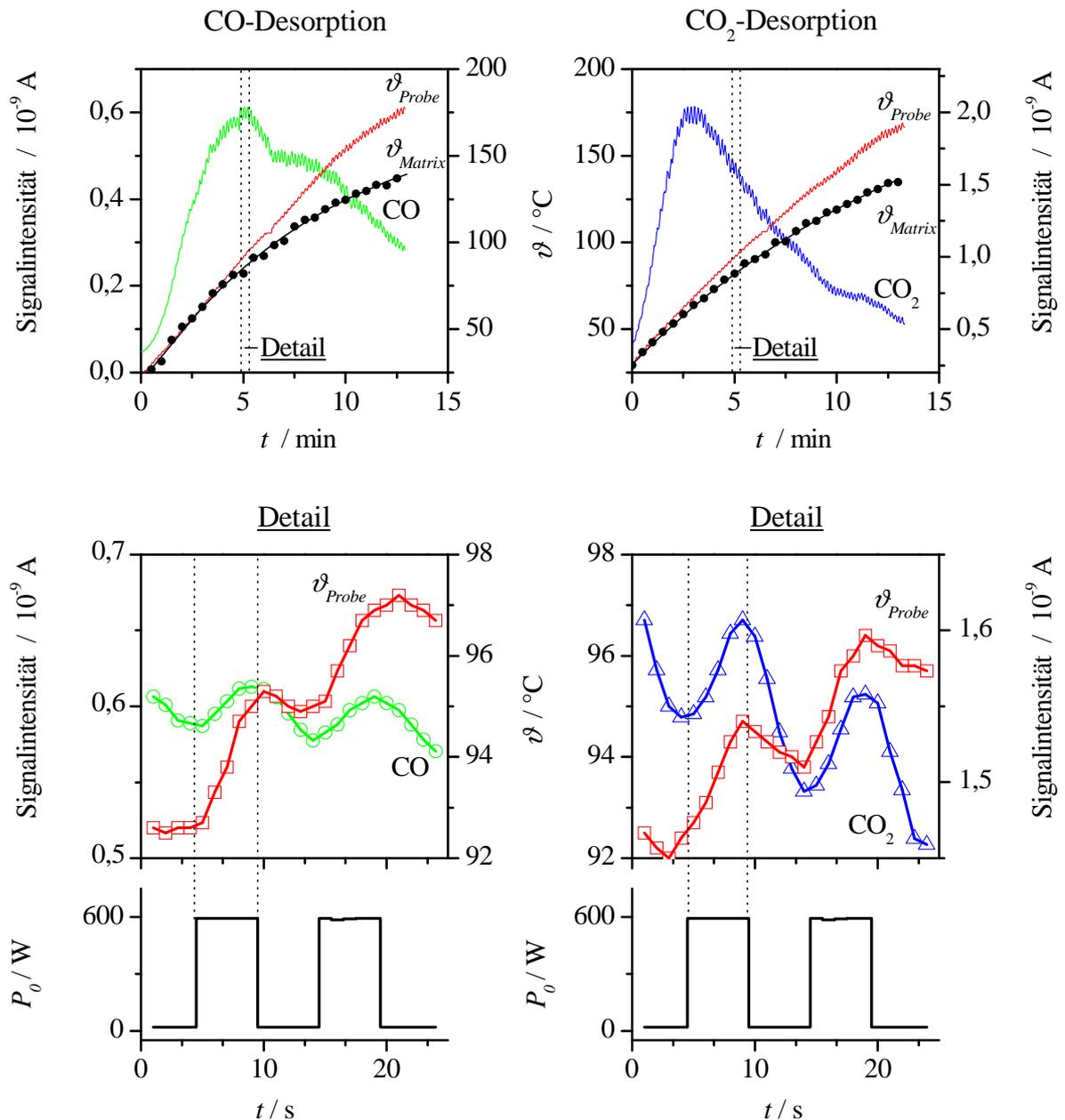


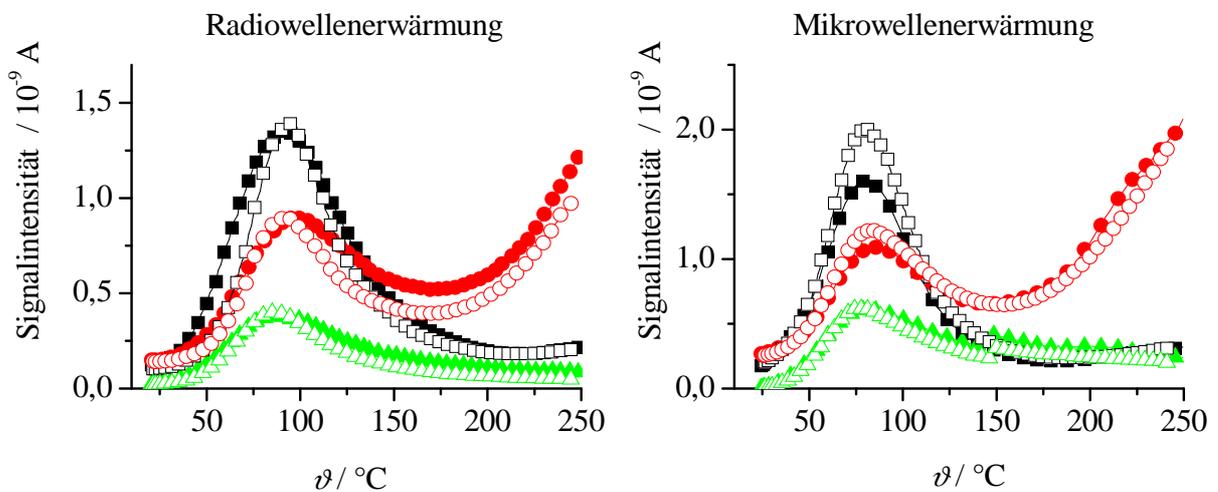
Abbildung 43: Desorption des vom Palladium gebundenen CO und des vom γ -Al₂O₃-Träger adsorbierten CO₂ während der gepulsten Radiowellenerwärmung entsprechend beladener Pd/ γ -Al₂O₃-Proben im Hochvakuum. (Probentemperatur: ϑ_{Probe} , Temperatur des Dielektrikums (Quarzsand) des Versuchsreaktors III: ϑ_{Quarz})

In Ermangelung von Referenzversuchen mit einer garantiert gleichmäßigen Erwärmung beider Probenkomponenten kann anhand dieser beiden Pulsexperimente eine schwache und kurzzeitige Überhitzung der Palladiumcluster nicht ausgeschlossen werden. Es ist jedoch anzuzweifeln, dass eine unter optimalen Bedingungen derart schwache Überhitzung der metallischen Katalysatorcluster einen Vorteil für verfahrenstechnische Anwendungen erbringt, der den technischen und wirtschaftlichen Aufwand der Radiowellenerwärmung rechtfertigt. Anhand von theoretischen Betrachtungen werden im Abschnitt 5.5 die zu diesen Resultaten führenden Ursachen im Zusammenhang mit den Ergebnissen der im Folgenden beschriebenen Experimente dargestellt und diskutiert.

5.4.2 Selektive Erwärmung von polaren Adsorbaten im Hochvakuum

Mit diesen Experimenten wurde der Einfluss der Radio- und Mikrowellenerwärmung auf die Thermodesorption der polaren Adsorbate Ammoniak und Wasser sowie des unpolaren Moleküls Pentan im Hochvakuum untersucht. Die TPD-Verläufe sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

Unabhängig von der Anregungsfrequenz ist bei allen Experimenten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten mit dielektrischer Erwärmung und den Referenzversuchen mit konventioneller Erwärmung festzustellen. Es deuten damit weder die Desorptionsverläufe noch die in Tabelle 7 zusammengefassten Desorptionstemperaturen darauf hin, dass die polaren Moleküle Ammoniak und Wasser gegenüber dem unpolaren Pentan durch Radio- und Mikrowellen selektiv erwärmt und damit selektiv desorbiert wurden.



Erwärmung	NH ₃	H ₂ O	C ₅ H ₁₂
dielektrisch	■	●	▲
konventionell	□	○	△

Abbildung 44: Einfluss der Radiowellen- und der Mikrowellenerwärmung auf die Thermodesorption der mit Ammoniak, Wasser und Pentan beladenen Silikagelproben. Die Signalwerte von H₂O und C₅H₁₂ wurden um den Faktor 2 bzw. 10 vergrößert dargestellt.

Tabelle 7: Desorptionstemperaturen von Ammoniak, Wasser und Pentan während der dielektrischen Erwärmung durch Radio- und Mikrowellen der entsprechend beladenen Silikagelproben sowie deren konventioneller Erwärmung (Referenzversuch) im Rohrofen.

	NH ₃	H ₂ O	C ₅ H ₁₂
Radiowellenerwärmung	91°C	97°C	89°C
Referenzversuch ($r^2 = 0,9998$)	93°C	97°C	84°C
Mikrowellenerwärmung	81°C	84°C	81°C
Referenzversuch ($r^2 = 0,9996$)	80°C	84°C	77°C

5.4.3 Makroskopisch selektive Erwärmung

Entsprechend den im Abschnitt 5.2.5 beschriebenen Experimenten können wasserbeladene Zeolithproben im Versuchsreaktor III (Abbildung 8, S. 34) Temperaturen erreichen, die gegenüber dem umgebenden Dielektrikum deutlich erhöht sind. Demnach können durch Radiowellen stationäre Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Probenbestandteilen etabliert werden, wenn deren Abmessungen im Größenbereich von mehreren Millimetern liegen. Im Gegensatz dazu konnte die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster mit Größen von deutlich weniger als 1 μm oder von polaren Adsorbaten selbst unter optimalen Bedingungen im Hochvakuum nicht nachgewiesen werden. Mit den in der ersten Hälfte dieses Abschnittes beschriebenen Experimenten wurde daher die selektive Erwärmung von Partikeln mit Größen im dazwischen liegenden Größenbereich untersucht.

Die Partikelgrößen wurden im Bereich von 63 μm bis 1300 μm variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss des Gasdrucks untersucht. Als selektiv zu erwärmende Komponente der Mischprobe wurde der Zeolith 13X verwendet, der von allen untersuchten Zeolithen die höchste HF-Leitfähigkeit aufweist. Die Partikel dieses Zeoliths wurden mit dem nahezu HF-transparenten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Massenverhältnis von 1:10 für die unter Atmosphärendruck durchgeführten Experimente und 1:70 für die Experimente im Hochvakuum vermischt. Die makroskopische Temperatur der Mischprobe wurde bei allen Experimenten mit einem faseroptischen Temperatursensor bestimmt. Für die Vakuumexperimente wurde CO_2 als Indikatorsubstanz zur Charakterisierung der Temperatur der Zeolithpartikel verwendet. Kohlendioxid wird entsprechend einem Blindversuch mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ praktisch ausschließlich durch den Zeolith 13X adsorbiert. Abbildung 45 fasst die TPD-Verläufe der im Hochvakuum durchgeführten Experimente zusammen.

Wie man Abbildung 45 entnehmen kann, wird das vom Zeolith 13X gebundene CO_2 während der Radiowellenerwärmung der Mischprobe im Hochvakuum im Vergleich zur konventionellen Erwärmung bei geringerer Proben temperatur mit höherer Intensität desorbiert. Gleichzeitig sind die desorbierten CO_2 -Mengen gegenüber den Referenzversuchen um bis zu 34% erhöht (Tabelle 8). Die beobachtete Verringerung der Desorptionstemperatur ist auf die selektive Erwärmung der Zeolithpartikel im Hochvakuum zurückzuführen, was im Folgenden näher erklärt werden soll.

Obwohl die CO_2 -Desorption von der Temperatur der Zeolithpartikel abhängt, wird der entsprechende Desorptionsverlauf gegenüber der experimentell bestimmten Proben temperatur aufgetragen. Diese ist geringer als die Temperatur der selektiv erwärmten Zeolithpartikel. Mit dem Referenzversuch (konventionelle Erwärmung) wird der Verlauf der Proben temperatur des Radiowellenexperimentes nachvollzogen und nicht der (unbekannte) Temperaturverlauf der selektiv erwärmten Zeolithpartikel. Infolge der konventionellen Erwärmung sollte zwischen den Zeolithpartikeln und den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln kein Temperaturgradient auftreten. Um die Temperatur der überhitzten Zeolithpartikel durch eine konventionelle Erwärmung zu erreichen, ist demzufolge eine insgesamt höhere Proben temperatur erforderlich. Daher bewirkt die selektive Erwärmung der mit CO_2 beladenen Zeolithpartikel im Vergleich zur konventionellen Erwärmung durch Wärmeleitung und Konvektion eine scheinbare Verringerung der Desorptionstemperatur des Kohlendioxids.

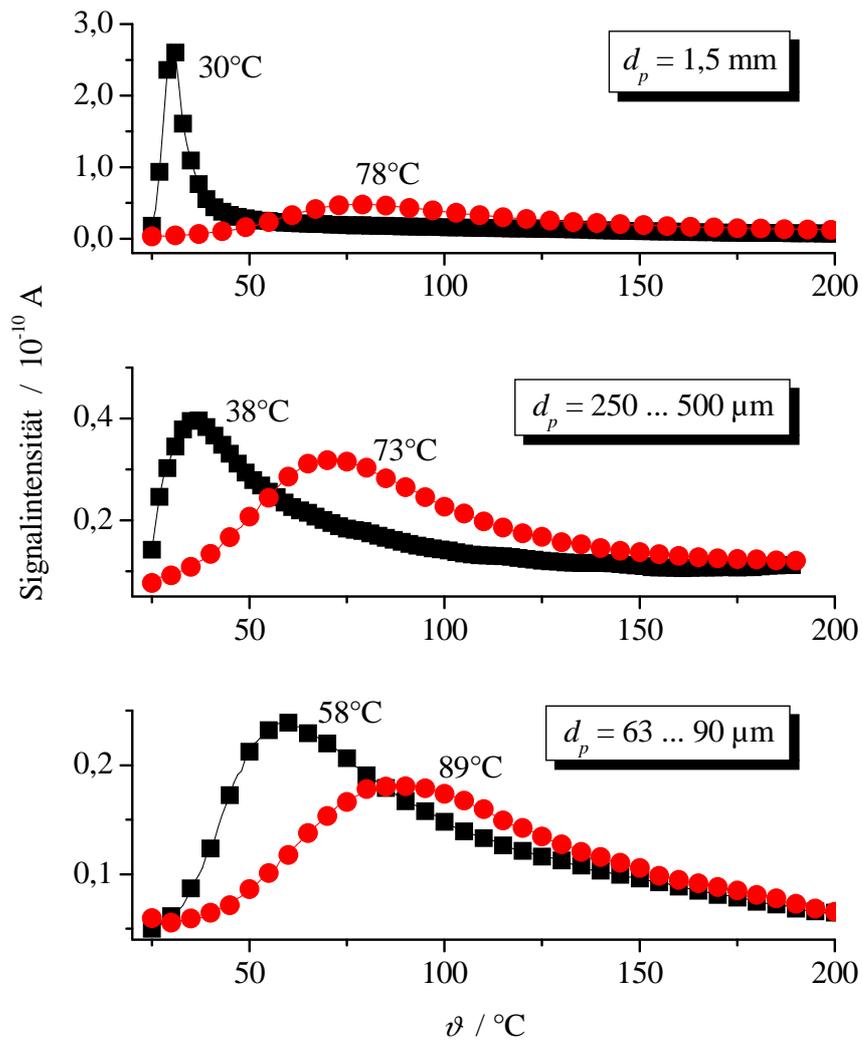


Abbildung 45: Desorption von CO_2 während der Radiowellenerwärmung (■) und der konventionellen Erwärmung (●) einer 13X/ α - Al_2O_3 -Mischprobe im Hochvakuum. Der Zeolith 13X der Mischprobe wurde zuvor selektiv mit CO_2 beladen.

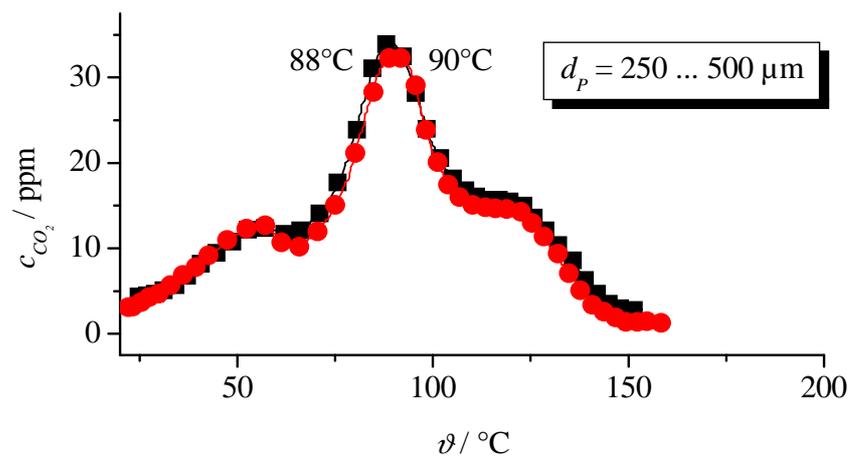


Abbildung 46: CO_2 -Konzentration im Spülgas während der Radiowellenerwärmung (■) und der konventionellen Erwärmung (●) einer 13X/ α - Al_2O_3 -Mischprobe bei Umgebungsdruck. Das CO_2 wurde bei der thermisch aktivierten Zersetzung von Ammoniumkarbonat, mit dem der Zeolith 13X der Mischprobe zuvor imprägniert wurde, freigesetzt.

Tabelle 8: Einfluss der Radiowellenerwärmung auf die Desorptionstemperatur sowie die Höhe S und die Fläche A des Desorptionspeaks von CO_2 .

Partikelgröße	1,3 mm	250 ... 500 μm	63 ... 90 μm
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{HF}} - \vartheta_{\text{Referenz}}$	48 K	35 K	31 K
$S_{\text{HF}}/S_{\text{Referenz}}$	5,7	1,26	1,32
$A_{\text{HF}}/A_{\text{Referenz}}$	1,34	1,28	1,22

Die bei der dielektrischen Erwärmung zu beobachtenden höheren Desorptionsintensitäten resultieren, wie im Abschnitt 4.1 anhand von theoretischen Betrachtungen gezeigt wurde, aus der selektiven Erwärmung der Zeolithpartikel mit einer höheren Aufheizrate. Zwischen den Zeolithpartikeln und den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln hatte sich offenbar noch kein stationärer Temperaturunterschied eingestellt.

Aufgrund der selektiven Erwärmung der Zeolithpartikel wurden diese bis zu höheren Temperaturen desorbiert, woraus im Vergleich zu den Referenzversuchen um bis zu 34% höhere Desorbatmengen resultieren. Der deutliche Unterschied lässt vermuten, dass der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen den selektiv erwärmten Zeolithpartikeln und den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln wesentlich höher war als der anhand der Desorptionstemperaturen bestimmte Temperaturunterschied.

Wie im Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, stimmt die Differenz der Desorptionstemperaturen mit dem tatsächlichen Temperaturunterschied zwischen den selektiv erwärmten Partikeln und der Probenmatrix überein, wenn die Überhitzung infolge des Wärmeaustausches zwischen beiden Komponenten limitiert wird. Der in Abbildung 47 (S. 95) dargestellte Temperaturverlauf einer unbeladenen 13X-Zeolithprobe ist ein Beispiel für die selektive Erwärmung mit konstantem Temperaturgradienten. Nimmt die Überhitzung stetig zu, ist der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix größer als die Differenz der Desorptionstemperaturen. Die Ursache ist darin zu sehen, dass mit zunehmender Aufheizrate die Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen verschoben werden, was eine immanente Eigenschaft der dynamischen temperaturprogrammierten Desorption ist [127]. Größere Temperaturunterschiede sind demzufolge dann zu erwarten, wenn die Aufheizrate der selektiv erwärmten Partikel die der umgebenden Matrix übersteigt. Dies führt darüber hinaus zu einer erhöhten Desorptionsintensität, während bei der selektiven Erwärmung mit konstanter Überhitzung der TPD-Verlauf praktisch nur zu geringeren Temperaturen verschoben wird. Deshalb ist auch in Anbetracht der deutlich erhöhten Desorptionsintensitäten, die bei der dielektrischen Erwärmung der mit CO_2 beladenen Zeolithpartikel erreicht wurden, davon auszugehen, dass die Temperaturgradienten zwischen den selektiv erwärmten Zeolithpartikeln und den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln wesentlich höher waren als die in Tabelle 8 zusammengefassten Temperaturdifferenzen. Demnach wurden vor allem die größeren Zeolithpartikel stärker überhitzt. Der Einfluss der Partikelgröße wird zusammen mit den Experimenten zur mikroskopisch selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern und polaren Adsorbaten im Abschnitt 5.5 im Detail diskutiert.

Mit dem in Abbildung 46 dargestellten Experiment wurde die Möglichkeit der selektiven Erwärmung der Zeolithpartikel bei Umgebungsdruck untersucht. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Experimenten, die im UHV-System (Abbildung 55, S. 120) durchgeführt wurden, konnte die Temperatur der Zeolithpartikel bei Umgebungsdruck aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden CO₂-Detektoren nicht anhand der Desorption des physisorbierten CO₂ charakterisiert werden. Stattdessen wurde der Zeolith vor den Experimenten mit Ammoniumkarbonat in wässriger Lösung imprägniert und anhand des bei der thermisch aktivierten Zersetzung nach



freigesetzten Kohlendioxids die dielektrische mit der konventionellen Erwärmung verglichen. Eine Überhitzung der Zeolithpartikel sollte dazu führen, dass die Zersetzung des Ammoniumkarbonats bei einer geringeren Proben temperatur einsetzt. Es sei darauf hingewiesen, dass das bei der Zersetzung von (NH₄)₂CO₃ gebildete CO₂ möglicherweise vom Zeolith 13X retardiert wird, was aber die Anwendbarkeit dieser Methode nicht einschränkt, da diese Adsorptions-/Desorptionsprozesse ebenfalls die Temperatur der Zeolithpartikel beschreiben.

Abbildung 46 (S. 92) zeigt die bei Umgebungsdruck durchgeführten Experimente zur selektiven Erwärmung von 13X-Zeolithpartikel in einer α-Al₂O₃-Matrix. Die sehr gut übereinstimmenden CO₂-Konzentrationsverläufe lassen keinen Hinweis auf eine Überhitzung der Zeolithpartikel durch Radiowellen erkennen. Offensichtlich führt der Wärmeaustausch über die Gasphase zum Temperatenausgleich zwischen den Zeolithpartikeln und der α-Al₂O₃-Matrix.

Während die selektive Erwärmung von Zeolithpartikeln in einer nahezu HF-transparenten α-Al₂O₃-Probenmatrix im Hochvakuum nachgewiesen werden konnte, gelang dies nicht bei Umgebungsdruck unter sonst ähnlichen Versuchsbedingungen. Demnach hat der Gasdruck einen entscheidenden Einfluss auf die selektive Erwärmung von Partikeln mit Größen von einigen Mikrometern.

Bei der Durchführung der Radiowellenexperimente mit den Mischproben (13X/α-Al₂O₃) und Zeolithen stellte sich heraus, dass selbst die makroskopisch selektive Erwärmung der Proben gegenüber der Quarzsandmatrix des Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34) ganz entscheidend vom Gasdruck innerhalb des Probenröhrchens beeinflusst wird. Dies ist umso beachtlicher, da durch das Probenröhrchen eine Vermischung der inneren Gasphase im Probenröhrchen mit der äußeren Gasphase in der Quarzsandmatrix verhindert wird. Der Wärmeaustausch zwischen den beiden nicht durchströmten Partikelschüttungen, d.h. der Probe und der Quarzsandmatrix, erfolgt somit über die Grenzflächen des Probenröhrchens. Unter diesen Bedingungen sollte eigentlich kein intensiver Wärmeaustausch zwischen beiden Komponenten möglich sein. Dennoch wurde beispielsweise eine Mischprobe, die im evakuierten Zustand eine Überhitzung von bis zu 60 K gegenüber der Quarzsandmatrix aufwies, allein durch die Belüftung innerhalb von Sekunden auf das Temperaturniveau des umgebenden Dielektrikums abgekühlt (Experiment A in Abbildung 47). Wie der weitere Verlauf der Proben temperatur dieses Experimentes zeigt, wurde der stationäre Zustand zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix sehr schnell wieder erreicht. Die Abkühlung der Mischprobe kann somit nicht auf die Wärmekapazität der Gasphase zurückgeführt werden. Stattdessen ist allein der intensivere Wärmeaustausch dafür verantwortlich, dass sich bei Umgebungsdruck zwischen der Mischprobe und der Quarzsandmatrix kein technisch relevanter Temperaturunterschied einstellt.

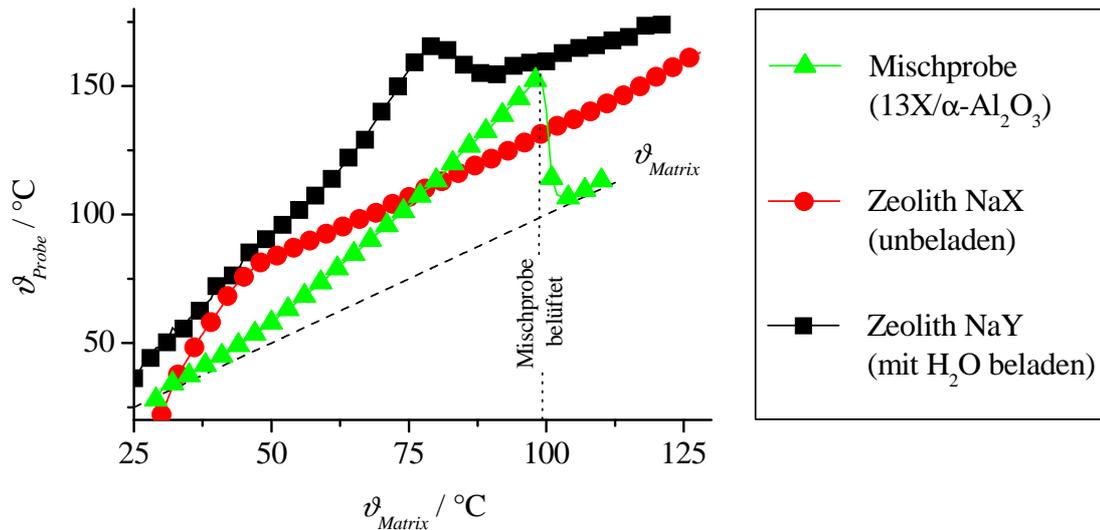


Abbildung 47: Temperatur einer evakuierten 13X/ α - Al_2O_3 -Mischprobe (\blacktriangle), einer unbeladenen 13X-Probe (\bullet) sowie einer wasserbeladenen NaY-Probe (\blacksquare) gegenüber der Temperatur der als Dielektrikum wirkenden Quarzsandmatrix (---) während der Radiowellenerwärmung im Versuchsreaktor III.

Darüber hinaus zeigt Abbildung 47 zwei weitere Temperaturverläufe, die verdeutlichen, dass auch bei Umgebungsdruck ein relevanter Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix etabliert werden kann. Alle Proben der in Abbildung 47 dargestellten Experimente wurden durch Radiowellen im Versuchsreaktor III (Abbildung 8, S. 34) nach einer linearen Leistungskennlinie erwärmt.

Die Temperatur der unbeladene 13X-Zeolithprobe nimmt während der Radiowellenerwärmung zunächst mit einer erhöhten Geschwindigkeit zu. Infolge des Wärmeaustauschs zwischen der 13X-Probe und der Quarzsandmatrix stellt sich schließlich ein nahezu konstanter Temperaturunterschied zwischen beiden Komponenten ein. Aufgrund der HF-Leitfähigkeit von Quarzsand, die im dargestellten Temperaturbereich praktisch konstant ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die HF-Leitfähigkeit der unbeladenen Zeolithprobe in diesem Temperaturbereich ebenfalls nur minimal ändert.

Beispielhaft verdeutlicht das mit einer wasserbeladenen NaY-Probe durchgeführte Radiowellenerwärmungsexperiment einen Temperaturverlauf, der aus einer starken Änderung der HF-Leitfähigkeit resultieren kann. Je nach HF-Leitfähigkeit der Probe stellt sich ein neuer Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Quarzsandmatrix ein.

Abschließend wurde anhand eines einfachen Experimentes untersucht, welchen Einfluss der Gasdruck auf die Intensität des Wärmeaustauschs zwischen der Probe und dem umgebenden Dielektrikum ausübt. Die experimentelle Herangehensweise an diese Problematik, die eigentlich *Stand des Wissens* ist (z.B. [173]), bot den Vorteil, dass der für die gewählte Versuchsanordnung charakteristische Wärmedurchgangskoeffizient k empirisch bestimmt werden konnte. Mit dessen Hilfe wurde u.a., wie im Abschnitt 5.2.5 beschrieben, der von der Probe an das Dielektrikum abgegebene Wärmestrom berechnet. Dieses Experiment schließt auch den Untersuchungsschwerpunkt der selektiven Erwärmung von Katalysatoren, Adsorbaten und Partikeln ab.

Für die Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten k in Abhängigkeit vom Druck wurde eine Probe des Zeoliths 13X in einer Quarzsandmatrix im Versuchsreaktor III dielektrisch bei verschiedenen Gasdrücken im Probenröhrchen erwärmt. Aufgrund der deutlich höheren HF-Leitfähigkeit des Zeoliths 13X erreichte die Probe eine Temperatur von bis zu 120°C, während die Temperatur der Quarzsandmatrix nur minimal anstieg. Nach Beendigung der Radiowellenerwärmung glich sich Probentemperatur, je nach Gasdruck, innerhalb von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten an die Temperatur der Quarzsandmatrix an. In Abbildung 48 sind exemplarisch die Abkühlkurven für die evakuierte und die belüftete Probe dargestellt.

Zur Einstellung der Gasdrücke wurden Argon verwendet und damit die Bildung eines Plasmas sowie eine thermisch relevante Adsorption weitestgehend vermieden. Jedoch wurde im Druckbereich von 0,2 bis 10 kPa selbst Argon ionisiert, so dass dieser Druckbereich nicht untersucht werden konnte.

Unter den experimentellen Bedingungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Temperatur der Probe ϑ weder durch Stoffaustausch noch durch chemische Reaktionen oder Sorptionsprozesse beeinflusst wird, lässt sich der Wärmeaustausch zwischen der Probe und dem umgebenden Dielektrikum durch

$$mc_p \frac{d\Delta\vartheta}{dt} = -kA\Delta\vartheta \quad (5.7)$$

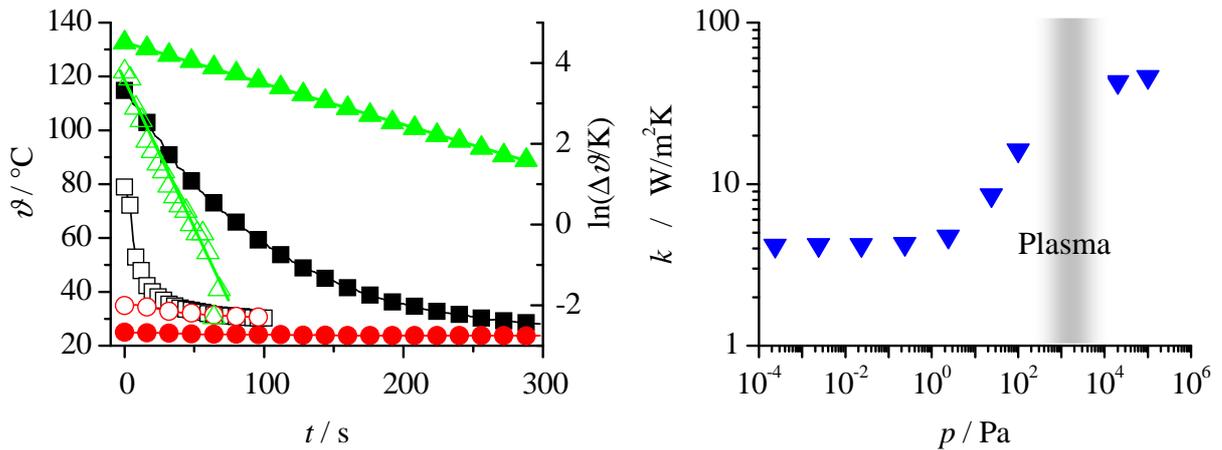
bilanzieren, wobei $\Delta\vartheta$ der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Dielektrikum entspricht.

Die Abkühlung der Probe mit der Masse m und der spezifischen Wärmekapazität c_p mit der Abkühlgeschwindigkeit $d\Delta\vartheta/dt$ resultiert aus dem Wärmeverluststrom durch die äußere Probengrenzfläche A . In Tabelle 12 (S. 121) sind die Stoffwerte und Versuchsparameter zusammengefasst. Neben einer homogenen Probentemperatur setzt die Anwendung von Gleichung (5.7) auch voraus, dass die Temperatur des Dielektrikums nicht durch die Probe beeinflusst wird. Letzteres konnte, wie im Abschnitt 5.2.5 gezeigt, experimentell bestätigt werden. Die Wärmeverlustleistung der Probe ist mit weniger als 0,5 W im Vergleich zu der in der Quarzsandmatrix eingebrachten HF-Leistung (20...100 W) vernachlässigbar. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass die sehr kompakte Probe (die maximale Entfernung von der äußeren Probengrenzfläche betrug 1,5 mm) aufgrund der homogenen Feldstärke auch gleichmäßig erwärmt wird.

Die Integration der Gleichung (5.7) führt zu

$$\ln(\Delta\vartheta) = -\frac{kA}{mc_p} \cdot t + C \quad (5.8).$$

Demnach sollte die Darstellung der logarithmierten Temperaturdifferenz gegenüber der Versuchszeit einer linearen Funktion entsprechen, aus deren Anstieg der Wärmedurchgangskoeffizient k bestimmt werden kann. Entsprechend Abbildung 48 ist diese Bedingung erfüllt. Die anhand der Linearisierung bestimmten Wärmedurchgangskoeffizienten fassen den Wärmeaustausch infolge von Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion zusammen und sind im rechten Diagramm der Abbildung 48 dargestellt.



Druck	Probentemperatur	Temperatur der Quarzsandmatrix	$\ln(\Delta\vartheta/K)$
$p < 10^{-3}$ Pa	■	●	▲
$p = 100$ kPa	□	○	△

Abbildung 48 links: Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck anhand der Abkühlverläufe einer selektiv erwärmten 13X-Zeolithprobe.
 rechts: Wärmedurchgangskoeffizient (▼) für den Wärmeaustausch zwischen der Probe und dem Dielektrikum in Abhängigkeit vom Druck im Probenröhrchen. In dem mit Plasma gekennzeichneten Druckbereich konnte die Probe aufgrund der Ionisierung des Gases nicht mit Radiowellen erwärmt werden.

Demnach ist der Wärmedurchgangskoeffizient im Druckbereich von $2,4 \cdot 10^{-4}$ bis 2,4 Pa praktisch konstant. Bei einem Druck von weniger als 2,4 Pa erfolgt der Wärmeaustausch zwischen der Zeolithprobe und dem Probenröhrchen praktisch ausschließlich durch Festkörperwärmeleitung. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Intensivierung des Wärmeaustauschs durch den Wärmetransport über die Gasphase. Der Wärmedurchgangskoeffizient steigt im Druckbereich von 2,4 Pa 20 kPa sehr stark und oberhalb dieses Druckbereichs nur noch minimal an. Dann sind die mittleren freien Weglängen der Gasmoleküle deutlich kleiner als die Hohlraum- und Spaltabmessungen der Schüttung. Die Moleküldichte steigt zwar mit dem Druck an, in gleichem Maß nimmt aber die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ab, was auch die Druckunabhängigkeit der stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeit von Gasen begründet [3]. Dieser Befund wird auch durch die Ergebnisse anderer Arbeiten bestätigt. So steigt nach Griesinger et al. [174] die effektive Wärmeleitfähigkeit von Zeolithschüttungen (NaA) mit der Erhöhung des Gasdrucks (N_2) von 100 Pa auf 0,1 MPa um den Faktor 13 an und erreicht erst oberhalb eines Drucks von 1 MPa einen konstanten Wert.

5.5 *Diskussion der Experimente zur selektiven Erwärmung*

Mit den in den Abschnitten 5.4.1 und 5.4.2 beschriebenen Experimenten wurde die selektive Erwärmung metallischer Katalysatorcluster und polarer Adsorbate sowohl durch Radiowellen (13,56 MHz) als auch durch Mikrowellen (2,45 GHz) untersucht. Diese Experimente wurden zur Unterbindung des Wärmeaustauschs über die Gasphase im Hochvakuum mit dem in Abbildung 55 (S. 120) dargestellten Vakuumsystem durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Gasdrucks auf die radiowellengestützte selektive Erwärmung einzelner Partikel von Mischproben bestimmt (Abschnitt 5.4.3).

Allen diesen Experimenten ist das in Abbildung 7 (S. 29) dargestellte Versuchskonzept gemeinsam. Dessen wesentliches Merkmal ist der Vergleich der dielektrischen Erwärmung mit der konventionellen Erwärmung durch Konvektion und Wärmeleitung anhand der temperaturprogrammierten Desorption ausgewählter Indikatorsubstanzen. Die selektive Erwärmung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Desorption der Indikatorsubstanzen gegenüber der konventionell erwärmten Probe bei geringerer Temperatur erfolgt. Übereinstimmende TPD-Verläufe werden beobachtet, wenn die selektiv zu erwärmende Komponente die elektromagnetische Strahlung nicht in höherem Maße absorbiert als die Probenmatrix oder wenn ein intensiver Wärmeaustausch zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix zu einem hinreichend schnellen Temperatúrausgleich zwischen beiden Komponenten führt.

Eine selektive Erwärmung von Partikeln, Clustern oder polaren Adsorbaten ist vor allem dann zu erwarten, wenn die Probenmatrix im Gegensatz zur selektiv zu erwärmenden Komponente weitestgehend gegenüber Mikro- und Radiowellen transparent ist. Dann führen nur die Wärmeverluste der selektiv erwärmten Komponente zur Erwärmung der Probenmatrix. Die Größe des sich im stationären Zustand zwischen beiden Komponenten einstellenden Temperaturunterschiedes hängt vom Wärmetransportwiderstand ab. Je günstiger die Bedingungen für eine selektive Erwärmung sind, desto schlechter wird sich jedoch die Probenmatrix erwärmen. Um dennoch die nach dem Versuchskonzept geplanten TPD-Experimente durchführen zu können, wurden die Proben dem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt und parallel dazu die Temperatur der Probenumgebung erhöht. Dies wurde bei den Radiowellenexperimenten durch die Einbettung der Proben in das Dielektrikum des Versuchsreaktors III (Abbildung 8, S. 34) erreicht. Proben mit zu geringer HF-Leitfähigkeit wurden durch das Dielektrikum des Versuchsreaktors III erwärmt und dabei dem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt.

Eine im Vergleich zum Dielektrikum höhere HF-Leitfähigkeit der Probe führte zu deren makroskopisch selektiver Erwärmung. Die Proben erreichten dabei Temperaturen, die um bis zu 68 K gegenüber der Quarzsandmatrix erhöht waren. Jedoch wurde selbst die Überhitzung der Proben, deren Abmessungen im Bereich von mehreren Millimeter lagen, ganz entscheidend vom Gasdruck im Probenröhrchen beeinflusst. Neben den zuvor genannten Experimenten wurde daher der Einfluss des Gasdrucks auf die makroskopisch selektive Erwärmung der Probe in der Quarzsandmatrix untersucht und der Wärmeaustausch zwischen beiden quantifiziert (Abschnitt 5.4.3). Während der Wärmeaustausch zwischen den evakuierten Proben und der Quarzsandmatrix durch die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit der Zeolithe bestimmt wird, dominiert bei Umgebungsdruck der Wärmetransport über die Gasphase. Der Wärmeaustausch ist unter Atmosphärendruckbedingungen mindestens um den Faktor 12 effektiver als im Hochvakuum.

Mit den im Abschnitt 5.4.3 dargestellten Experimenten wurde die Möglichkeit der selektiven Erwärmung von Partikeln des Zeoliths 13X gegenüber HF-transparenterem α -Aluminiumoxid untersucht. Im Hochvakuum konnten die Zeolithpartikel mit Größen im Bereich von einigen Mikrometern selektiv erwärmt werden. Mit den bei Umgebungsdruck durchgeführten Experimenten konnte kein selektiver Erwärmungseffekt nachgewiesen werden. Die Radiowellenerwärmung im Hochvakuum führte im Vergleich zu den Referenzversuchen zu um so geringeren Desorptionstemperaturen sowie um so höheren Desorptionsintensitäten und Desorbatmengen, desto größer die Zeolithpartikel waren (Tabelle 8, S. 93).

Anhand des Unterschiedes zwischen den Desorptionstemperaturen des Radiowellenexperimentes und des jeweiligen Referenzversuches lässt sich nur die Mindesthöhe der Überhitzung der selektiv erwärmten Partikel abschätzen. Der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen den Radiowellen absorbierenden Partikeln und der Matrix stimmt nur dann mit der Differenz zwischen den Desorptionstemperaturen überein, wenn die Überhitzung infolge des Wärmeaustausches zwischen beiden Komponenten konstant bleibt. Der in Abbildung 47 (S. 95) dargestellte Temperaturverlauf einer unbeladenen NaX-Zeolithprobe ist ein Beispiel für die selektive Erwärmung mit einem konstanten Temperaturgradienten.

Nimmt die Überhitzung stetig zu, so ist der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen der selektiv erwärmten Komponente und der Probenmatrix größer als die Differenz zwischen der Desorptionstemperatur des Referenzversuchs und des Radiowellenexperimentes. Dies resultiert aus der Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Aufheizrate [127]. Gleichzeitig führt die schnellere Erwärmung der Radiowellen absorbierenden Partikel zu einem höheren Desorptionsmaximum. Es ist daher davon auszugehen, dass die Temperaturgradienten zwischen den selektiv erwärmten 13X-Zeolithpartikeln und α -Al₂O₃ höher waren als die in Abbildung 49 dargestellten Temperaturdifferenzen. Dass dies vor allem für die großen Zeolithpartikel von Bedeutung ist, erscheint auch unter Beachtung der dann deutlich erhöhten Desorptionsintensität (Tabelle 8, S. 93) plausibel.

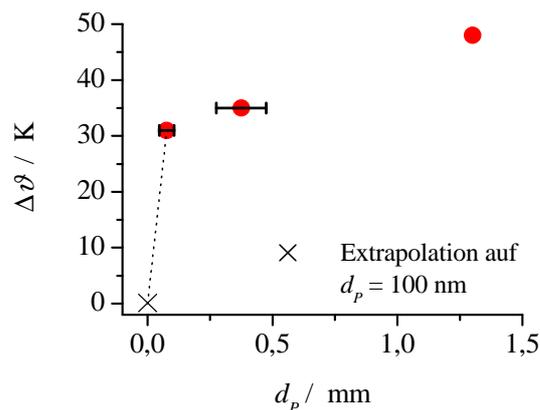


Abbildung 49: Verringerung der experimentell bestimmten Desorptionstemperatur um die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ in Abhängigkeit von der Größe der selektiv in α -Al₂O₃ erwärmten 13X-Zeolithpartikel. Die einzelnen Experimente sind in Abbildung 45 (S. 92) dargestellt.

Prinzipiell sollte bei konstanter HF-Leitfähigkeit eine mit der Partikelgröße proportional ansteigende Überhitzung $\Delta\vartheta$ zu erwarten sein. Dies resultiert daraus, dass die absorbierte HF-Leistung linear mit dem Partikelvolumen V_p , der Wärmeverlust aber nur proportional zur äußeren Partikeloberfläche A_p zunimmt.

Diese Abhängigkeit ermöglicht die Abschätzung der für Katalysatorcluster zu erwartenden Überhitzung. Durch Extrapolation des Temperaturunterschiedes, der für die Zeolithpartikel mit einer Größe von 63 bis 90 μm ermittelt wurde, auf eine typische Katalysatorclustergröße von 100 nm bestimmt man eine Überhitzung von weniger als 0,1 K (siehe Abbildung 49). Für technische Prozesse ist dieser geringere Temperaturunterschied nicht von Bedeutung, zumal er nur bei reduziertem Gasdruck realisiert werden kann.

Abschließend soll an Hand einer einfachen Abschätzung untersucht werden, unter welchen Bedingungen eine selektive Erwärmung einzelner Partikel, die in einer Matrix mit vernachlässigbarer HF-Leitfähigkeit eingebettet sind, zu erwarten ist. Es wird vereinfachend vorausgesetzt, dass der Wärmeaustausch zwischen den Radiowellen absorbierenden Partikeln und der Radiowellen-transparenten Matrix ausschließlich durch Konvektion und Wärmeleitung über die äußere Partikeloberfläche erfolgt. Außerhalb dieser Grenzfläche sollen keine Temperaturgradienten auftreten. Die Betrachtungen beziehen sich nur auf runde Partikel. Damit kann die Beeinflussung des Verlaufs der elektromagnetischen Felder durch die im Matrixmaterial eingebetteten Partikel nach Wagner [27] beschrieben werden. Die maximale Partikelgröße wurde für den betrachteten HF-Leitfähigkeitsbereich auf weniger als ein Drittel der nach Gleichung (2.39) zu berechnenden Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung beschränkt. Somit kann eine homogene Feldstärke in den Partikeln angenommen und der Skin-effekt vernachlässigt werden.

Die von einem Partikel absorbierte Radiowellenleistung P_P hängt vom Partikelvolumen V_P , der Partikelleitfähigkeit σ_P und von der im Partikel wirkenden Feldstärke E_P ab (vgl. Gl. (2.28)). Letztere wird von den dielektrischen Eigenschaften des Matrix- und des Partikelmaterials bestimmt. Aufbauend auf den Überlegungen von Maxwell [28] und Wagner [27] kann die in den Partikeln wirkende Feldstärke E_P aus der äußeren Feldstärke E_0 und den komplexen Dielektrizitätskonstanten $\underline{\epsilon}_M$ (Gl. (2.14)) und $\underline{\epsilon}_P$ (Gl. (2.15)) des Matrix- bzw. des Partikelmaterials berechnet werden:

$$E_P = \frac{3\underline{\epsilon}_M}{2\underline{\epsilon}_M + \underline{\epsilon}_P} E_0 \quad (5.9).$$

Ein kugelförmiger Partikel mit dem Partikeldurchmesser d_P absorbiert somit eine Radiowellenleistung von

$$P_P = V_P \sigma_P |E_P|^2 = \frac{\pi}{6} d_P^3 \sigma_P \left| \frac{3(\epsilon_M' - j\sigma_M/\omega\epsilon_0)}{2(\epsilon_M' - j\sigma_M/\omega\epsilon_0) + (\epsilon_P' - j\sigma_P/\omega\epsilon_0)} E_0 \right|^2 \quad (5.10).$$

Für ein Matrixmaterial mit vernachlässigbarer HF-Leitfähigkeit ($\sigma_M \approx 0$) lässt sich Gl. (5.10) zu

$$P_P = \frac{\pi}{6} d_P^3 \frac{(3\epsilon_M')^2 \sigma_P}{(2\epsilon_M' + \epsilon_P')^2 + (\sigma_P/\omega\epsilon_0)^2} |E_0|^2 \quad (5.11)$$

vereinfachen.

Die über die Radiowellen absorbierenden Partikel in das Gesamtsystem eingebrachte Wärmeleistung führt durch Konvektion und Wärmeleitung zur Erwärmung der Matrix. Durch Wärmeverluste über die Reaktoroberfläche oder durch ein kühlendes Spülgas wird sich schließlich

eine stationäre Matrixtemperatur einstellen. Diese ist umso höher, je höher die eingebrachte Wärmeleistung und je geringer die Wärmeverluste des Reaktors sind. Um die erforderliche Prozesstemperatur nicht zu überschreiten, kann u. U. eine gezielte Kühlung des Reaktors oder die Absenkung der eingebrachten Wärmeleistung notwendig werden. Die Anzahl N_P der Radiowellen absorbierenden Partikel im Reaktorvolumen V bestimmt die eingebrachte Wärmeleistung. Für die auf das Reaktorvolumen bezogene Leistungsdichte p_{HF} gilt somit:

$$p_{HF} = \frac{N_P \cdot P_P}{V} = q \cdot \frac{P_P}{V_P} = q \cdot \frac{(3\varepsilon_M')^2 \sigma_P}{(2\varepsilon_M' + \varepsilon_P')^2 + (\sigma_P / \omega \varepsilon_0)^2} |E_0|^2 \quad (5.12),$$

wobei q dem Volumenanteil der Radiowellen absorbierenden Partikel am Gesamtsystem entspricht. Die Leistungsdichte p_{HF} hängt vom Volumenanteil der Radiowellen absorbierenden Komponente, von den dielektrischen Eigenschaften beider Komponenten sowie von der äußeren Feldstärke ab. Die Partikelgröße hat hingegen keinen Einfluss auf die Leistungsdichte, wohl aber auf die Wärmeverlustleistung eines Partikels und damit auf dessen Überhitzung. Die Wärmeverlustleistung eines Partikels wird nach

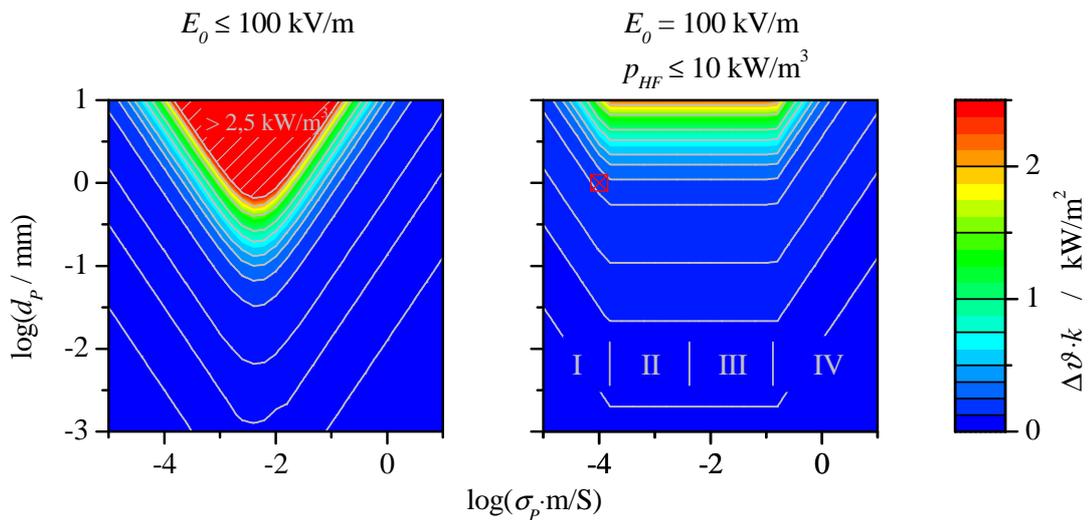
$$P_V = A_P k \Delta \vartheta = \pi d_p^2 k \Delta \vartheta \quad (5.13)$$

bestimmt, wobei $\Delta \vartheta$ dem Temperaturunterschied zwischen den selektiv erwärmten Partikeln und der Matrix sowie A_P der äußeren Partikeloberfläche entspricht. Die Wärmeverlustleistung P_V eines Partikels wird von der Gasart und dem Gasdruck sowie der Wärmeleitfähigkeit, Größe, Form und Oberflächenrauigkeit der Partikel bestimmt und spiegelt sich in dem empirischen Wärmeübergangskoeffizienten k wider. Für den Wärmetransport im Vakuum sind k -Werte im Bereich von 1 bis $10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ sowie für Atmosphärendruckbedingungen zwischen 10 und $100 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ typisch [176]. Im stationären Fall ist die Wärmeverlustleistung P_V der absorbierten HF-Leistung P_P gleichzusetzen, woraus folgt:

$$\Delta \vartheta \cdot k = \frac{d_p}{6} \frac{(3\varepsilon_M')^2 \sigma_P}{(2\varepsilon_M' + \varepsilon_P')^2 + (\sigma_P / \omega \varepsilon_0)^2} |E_0|^2 \quad (5.14).$$

Die Größe $\Delta \vartheta \cdot k$ entspricht dem spezifischen Wärmestrom zwischen den Partikeln und der Matrix. Anhand dieser Größe kann der stationäre Temperaturunterschied für einen gegebenen Wärmeübergangskoeffizienten k berechnet werden. Da die k -Werte von zahlreichen Einflussfaktoren abhängen, wurde eine allgemeinere Betrachtungsweise bevorzugt und der spezifische Wärmestrom in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Partikelleitfähigkeit σ_P bestimmt.

Die dielektrischen Eigenschaften der Probenmatrix wurden durch $\underline{\varepsilon}_M = 2 - 0j$, die der Radiowellen absorbierenden Komponente durch $\underline{\varepsilon}_P = 2 - j\sigma_P / (\omega \varepsilon_0)$ beschrieben. Die Berechnungen erfolgten für eine Radiowellenfrequenz von 13,56 MHz. Für die äußere Feldstärke E_0 wurde ein maximaler Wert von 100 kV/m vorgegeben, der sich an der Durchbruchfeldstärke für trockene Luft bei Umgebungsdruck orientiert. Den für diese Vorgaben berechneten spezifischen Wärmestrom stellt das linke Diagramm der Abbildung 50 dar. Die in das Gesamtsystem eingebrachte Leistungsdichte p_{HF} kann dem rechten Diagramm der Abbildung 51 entnommen werden. Die Feldstärke in den Radiowellen absorbierenden Partikeln, die aus den dielektrischen Eigenschaften der Partikel und der Matrix nach Gleichung (5.9) berechnet wurde, ist im linken Diagramm der Abbildung 51 dargestellt.



Beispiel \boxtimes : $d_p = 1 \text{ mm}$, $\sigma_p = 10^{-4} \text{ S/m}$, $\Delta\vartheta \cdot k \approx 188 \text{ W/m}^2$ für $k = 5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ folgt $\Delta\vartheta \approx 38 \text{ K}$.

Abbildung 50: Spezifischer Wärmestrom in Abhängigkeit von der Größe und der HF-Leitfähigkeit selektiv erwärmter Partikel. Die entsprechenden Leistungsdichten p_{HF} sind in Abbildung 51 dargestellt.

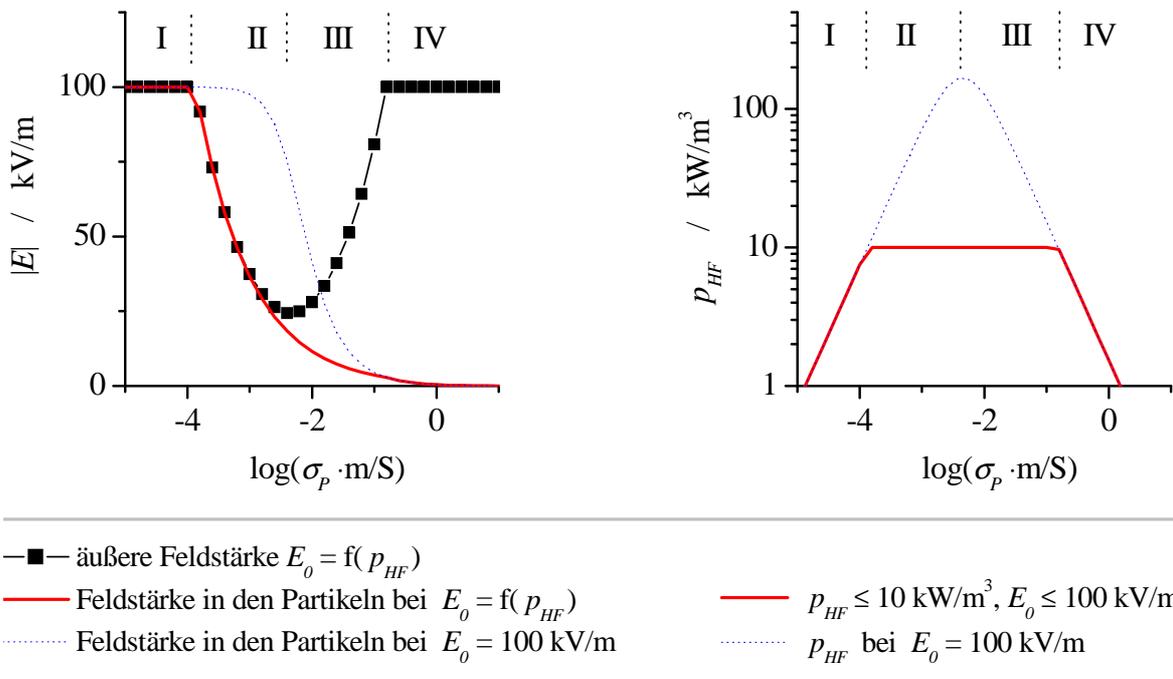


Abbildung 51: Feldstärke (links) und Leistungsdichte p_{HF} (rechts) in Abhängigkeit von der HF-Leitfähigkeit der Radiowellen absorbierenden Komponente für die Darstellung in Abbildung 50. Anregungsfrequenz: 13,56 MHz.

Zunächst soll der Einfluss der Partikelleitfähigkeit σ_p diskutiert werden. Wie im linken Diagramm der Abbildung 51 zu erkennen ist, entspricht die Feldstärke in den Partikeln E_p bei einer sehr geringen Partikelleitfähigkeit σ_p der äußeren Feldstärke $E_0 = 100 \text{ kV/m}$ (Bereich I). Infolge der geringen HF-Leitfähigkeit absorbieren die Partikel kaum Radiowellen, so dass bei Umgebungsdruck erst ab einer Partikelgröße von mehr als 1 mm eine signifikante Überhitzung ($>10 \text{ K}$) zu erwarten ist (siehe Abbildung 50).

Mit zunehmender Leitfähigkeit σ_p errechnet man nach Gl. (5.9) abnehmende Partikelfeldstärken. Dennoch steigen die Leistungsdichte p_{HF} und damit der spezifische Wärmestrom zunächst stetig an (Bereich II im rechten Diagramm der Abbildung 51). Bei der Partikelfeldstärke $E_p = 1/2 \cdot E_0$ erreicht die Leistungsdichte p_{HF} den Maximalwert von ca. 250 kW/m^3 . Dieser wird maßgeblich auch von den dielektrischen Eigenschaften des Matrixmaterials beeinflusst. Eine Matrix mit nicht zu vernachlässigender HF-Leitfähigkeit bewirkt beispielsweise, dass bei einer vorgegebenen äußeren Feldstärke von 100 kV/m eine noch höhere Leistungsdichte in das Zweikomponentensystem eingebracht werden könnte.

Unter den für eine selektive Erwärmung optimalen Randbedingungen (Radiowellen-transparente Matrix, maximale Leistungsdichte) könnten die Radiowellen absorbierenden Partikel schon ab einer Größe von weniger als $0,1 \text{ mm}$ bei Umgebungsdruck überhitzt werden. Jedoch sind diese Bedingungen nicht als realistisch einzuschätzen, da die Reaktortemperatur im stationären Betrieb aus der eingebrachten Leistungsdichte p_{HF} und der durch Wärmeverluste oder Stoffströme abgeführten Wärme resultiert. Bei sehr hohen Leistungsdichten wäre der Reaktor entsprechend stark zu kühlen. Zudem ist vor allem aus wirtschaftlichen Gründen die Realisierbarkeit derart hoher Leistungsdichten in Frage zu stellen. Für die weiteren Betrachtungen wurde daher eine auf maximal 10 kW/m^3 begrenzte Leistungsdichte angenommen. Das rechte Diagramm der Abbildung 50 zeigt die für diese Rahmenbedingungen ($E_0 \leq 100 \text{ kV/m}$, $p_{HF} \leq 10 \text{ kW/m}^3$) berechneten spezifischen Wärmeströme. Aus Abbildung 51 gehen die für die Berechnung verwendeten Feldstärken und die daraus resultierenden Leistungsdichten p_{HF} hervor.

Die spezifischen Wärmeströme $\Delta\vartheta \cdot k$ bzw. die bei einem bestimmten k -Wert zu erzielende Überhitzungen $\Delta\vartheta$ stimmen in den gekennzeichneten HF-Leitfähigkeitsbereichen I und IV, mit den Werten überein, die für $E_0 = 100 \text{ kV/m}$ berechnet wurden. In beiden Bereichen kann die vorgegebene Leistungsdichte $p_{HF} = 10 \text{ kW/m}^3$ mit der auf 100 kV/m begrenzten Feldstärke nicht erreicht werden. Im Bereich I ist die HF-Leitfähigkeit der Radiowellen absorbierenden Partikel zu gering, im Bereich IV zu hoch. Hingegen ist in den Bereichen II und III eine Feldstärke von weniger 100 kV/m ausreichend, um eine Leistungsdichte p_{HF} von 10 kW/m^3 zu realisieren (rechtes Diagramm der Abbildung 51). Der spezifische Wärmestrom bzw. die Überhitzung für einen bestimmten k -Wert ist dann von der HF-Leitfähigkeit unabhängig. Eine signifikante Überhitzung ($>10 \text{ K}$) ist bei einem für Umgebungsdruck typischen k -Wert von ca. $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ erst ab einer Partikelgröße von mehr als 2 mm und einer HF-Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} S/m zu erwarten. Grundsätzlich ist jedoch zu erkennen, dass zwischen Partikeln mit Größen von weniger als $1 \mu\text{m}$ und einer HF-transparenten Matrix unter stationären Bedingungen kein signifikanter Temperaturunterschied durch Radiowellen mit einer Frequenz von $13,56 \text{ MHz}$ etabliert werden kann.

Ähnliche Ergebnisse erhält man für metallische Partikel bzw. Cluster, auf die abschließend eingegangen werden soll. Die dielektrischen Eigenschaften metallischer Partikel bzw. Cluster werden bis in den Mikrowellenbereich hinein durch die ohmschen Verluste der frei beweglichen Ladungsträger bestimmt, die den äußeren elektromagnetischen Feldern praktisch unverzögert folgen können [34].

Die elektrische Leitfähigkeit der metallischen Partikel entspricht daher auch im Frequenzbereich der Radio- und Mikrowellen der Gleichstromleitfähigkeit der *Bulk*-Phase, sofern die Partikelgröße den μm -Bereich nicht deutlich unterschreitet. Der Realteil der Dielektrizitätskonstante metallischer Partikel ist gleich Null, so dass die dielektrische Funktion der in dem Matrixmaterial elektrisch isolierten Metallpartikel durch $\underline{\epsilon}_P = 0 - j\sigma_P/(\omega\epsilon_0)$ beschreiben werden kann. Metallische Partikel, mit Größen im μm -Bereich, weisen gegenüber den zuvor betrachteten Zeolithpartikeln eine um Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit auf. Mit abnehmender Clustergröße werden jedoch die metallischen Eigenschaften schwächer; die elektrische Leitfähigkeit nimmt drastisch ab. Dieser Metall-Isolator-Übergang ist vor allem für Clustergrößen im unteren nm-Bereich relevant [34]. Die verminderten elektrischen Leitfähigkeiten könnten sich jedoch für die selektive Erwärmung als günstiger erweisen, indem sie zu erhöhten Verlusten führen. Wie in Abbildung 52 zu erkennen ist, werden jedoch metallische Partikel bzw. Cluster mit einer Größe von weniger als $10\ \mu\text{m}$ selbst bei günstigerer, d.h. geringerer elektrischer Leitfähigkeit nicht signifikant durch Radiowellen überhitzt. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit den eigenen experimentellen Ergebnissen.

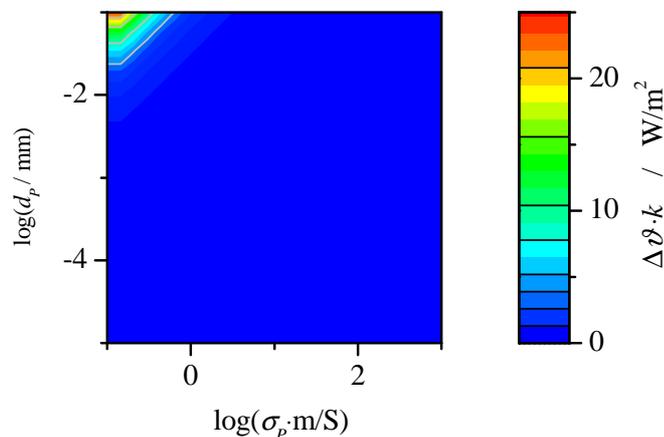


Abbildung 52: Spezifischer Wärmestrom zwischen metallischen Partikeln bzw. Clustern und einer Radiowellen-transparenten Matrix in Abhängigkeit von der Größe und der elektrischen Leitfähigkeit der metallischen Partikel. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 5.14 mit den Parametern $\underline{\epsilon}_P = 0 - j\sigma_P/(\omega\epsilon_0)$ und $\underline{\epsilon}_M = 2 - 0j$ für eine äußere Feldstärke E_0 von $100\ \text{kV/m}$.

Zur Untersuchung der selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorcluster wurde ein kommerzieller Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verwendet. Durch *TEM*-Analysen wurden Palladiumcluster mit einer Größe von ca. $100\ \text{nm}$ nachgewiesen. Deren Temperatur wurde anhand der Desorption des selektiv vom Palladium gebundenen Deuteriums bzw. Kohlenmonoxids charakterisiert. Zur Unterbindung des konvektiven Wärmeaustauschs über die Gasphase wurden die Experimente im Hochvakuum durchgeführt. Selbst unter diesen optimalen Bedingungen konnten bei der Erwärmung der Katalysatorproben durch Radio- und Mikrowellen keine von der konventionellen Erwärmung der Proben im Rohrofen abweichenden Desorptionsverläufe der Indikatorsubstanzen D_2 und CO festgestellt werden. Weder die Radio- noch die Mikrowellenerwärmung führten zu Temperaturunterschieden zwischen den Pd-Clustern und dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, die über die Messunsicherheit von $\pm 5\ \text{K}$ hinausgingen. Selbst bei der gepulsten Radiowellenerwärmung wurde kein Hinweis auf eine selektive Erwärmung der Palladiumcluster verzeichnet. Daher stellt sich vor allem die Frage, ob die Katalysatorcluster überhaupt Radio- und Mikrowellen stärker absorbieren als der Katalysatorträger.

Wie Perry et al. [123] und Thomas [124] anhand ähnlicher Modelle zeigten, kann diese Schlussfolgerung auch auf die Mikrowellenerwärmung übertragen werden. Für die Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz und für Clustergrößen von 10 bis 100 nm wurden von diesen Autoren stationäre Temperaturgradienten von weniger als 0,1 K bestimmt. Nach Berechnungen von Thomas [124] sind signifikante Überhitzungen metallischer Katalysatorcluster nur bei deutlich höheren Anregungsfrequenzen (> 4 GHz) und reduziertem Gasdruck (≤ 10 kPa) zu erwarten.

Die bisher diskutierten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen zeigen, dass einzelne Komponenten heterogener Systeme elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen im Radio- und Mikrowellenbereich selektiv absorbieren können. Es konnte experimentell und theoretisch dargelegt werden, dass aus dem selektiven Leistungseintrag nur unter bestimmten Bedingungen tatsächlich auch eine signifikante stationäre Überhitzung der Radio- bzw. Mikrowellen absorbierenden Partikel resultiert.

Bei reduziertem Gasdruck kann eine Überhitzung von mehr als 10 K schon ab einer Partikelgröße von mehreren Mikrometern erreicht werden, während dies bei Atmosphärendruck erst im Millimeterbereich möglich ist. Bei Partikelgrößen im Nanometer-Bereich sind vergleichbare Temperaturunterschiede selbst unter optimalen Bedingungen, d.h. bei reduziertem Gasdruck und maximaler Leistungsdichte, nicht zu erreichen.

Ebenso deuten die in den Abschnitten 5.2.5 und 5.4.2 diskutierten TPD-Experimente in keiner Weise darauf hin, dass die im Gemisch mit unpolaren Molekülen (z.B. Pentan) adsorbierten polaren Moleküle, wie z.B. Wasser und Ammoniak, selektiv durch Radio- und Mikrowellen angeregt und damit selektiv desorbiert werden. Polare Moleküle können eine Erhöhung der effektiven dielektrischen Verluste der Adsorbentien bewirken und damit deren makroskopisch selektive Erwärmung ermöglichen. Ein Einfluss der hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelder, der über diese lokalen Überhitzungen hinausgeht, wurde nicht festgestellt.

Die Experimente und theoretischen Betrachtungen zeigen, dass die selektive Erwärmung in der mikroskopischen und molekularen Größenskala kaum relevant ist. Stattdessen bieten die mit der dielektrischen Erwärmung durch Radio- und Mikrowellen einhergehenden inversen Temperaturprofile, die selektive Erwärmung im makroskopischen Größenbereich, die Bildung von *Thermal Runaways* sowie Plasmaentladungen und Funkenüberschläge vielfältige Möglichkeiten zur Fehlinterpretation experimenteller Daten. Diese Effekte können nur durch den konsequenten Vergleich der dielektrischen Erwärmung mit der konventionellen Erwärmung ausgeschlossen bzw. erkannt werden. Die Diskussion selektiver Erwärmungseffekte ohne derartige Referenzversuche ist sehr zu hinterfragen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war

- die Eignung von Radiowellen für die Erwärmung von Adsorbentien und geträgerten Katalysatoren zu ermitteln und die für eine Verfahrensentwicklung erforderlichen Grundlagen zu schaffen sowie
- klare Befunde über die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung einzelner Komponenten geträgerter Katalysatoren und beladener Adsorbentien durch Radio- und Mikrowellen zu geben bzw. die dafür erforderlichen Bedingungen zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich heterogene Stoffsysteme untersucht, in denen die Stoffströme in der gasförmigen Phase und die zu erwärmenden Adsorbentien bzw. Katalysatoren in der festen Phase vorlagen.

Der erste Teil der Arbeit umfasst Untersuchungen zur Radiowellenerwärmung verschiedener Aktivkohlen und Zeolithe. Diese repräsentieren gleichzeitig zwei für die dielektrische Erwärmung relevante Grenzfälle. So kann die dielektrische Erwärmung von Aktivkohleschüttbetten durch Mikrowellen aufgrund deren unzureichenden Eindringtiefe nicht im technischen Maßstab realisiert werden. Hingegen weisen Zeolithe für die Mikrowellenerwärmung oftmals zu geringe dielektrische Verluste auf. Die Experimente wurden im Labormaßstab und im kleintechnischen Maßstab mit Probenvolumenina von ca. 40 l durchgeführt. Es wurde die Radiowellenerwärmung mit Anregungsfrequenzen von 13,56 MHz und 2 MHz untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die selektive Erwärmung von Katalysatorclustern und von adsorbierten polaren Substanzen mit Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) untersucht. Die Proben wurden entweder durch Radiowellen (13,56 MHz) oder durch Mikrowellen (2,45 GHz) erwärmt. Referenzversuche mit konventioneller Probenerwärmung im Rohrofen wurden den Radio- bzw. Mikrowellenexperimenten gegenübergestellt. Zur Unterbindung des Wärmeaustauschs über die Gasphase wurden die TPD-Experimente größtenteils bei reduziertem Druck durchgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse beider Untersuchungsschwerpunkte sind:

1. Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

Durch die Verwendung von Plattenelektroden zur Radiowellenerwärmung kann eine homogene Feldstärke- und Temperaturverteilung in den Adsorbens- und Katalysatorschüttbetten gewährleistet werden. Die für die Mikrowellenerwärmung typischen Temperaturinhomogenitäten infolge von Interferenzen und unzureichender Eindringtiefen treten nicht auf. Ein Einfluss der Radiofrequenz (2 MHz oder 13,56 MHz) auf die Temperaturverteilung in den Proben wurde selbst im kleintechnischen Maßstab nicht festgestellt.

Eine *reflexionsfreie* Übertragung der Radiowellenerleistung kann durch das elektronische Anpassungsnetzwerk, das aus verlustarmen Kondensatoren und Spulen besteht, selbst bei der Erwärmung der als mikrowellentransparent geltenden dealuminierten Zeolithe gewährleistet werden.

Im kleintechnischen Maßstab wurde die Radiowellenleistung nahezu *verlustfrei* übertragen. Im Labormaßstab traten hingegen signifikante Verluste bei der Übertragung der Radiowellenleistung zwischen dem Radiofrequenzgenerator und dem Elektrodensystem auf, sobald geringe Mengen von Adsorbentien und Katalysatoren mit geringen dielektrischen Verlusten in einer dafür nicht optimalen Elektrodenanordnung erwärmt werden sollten. Dann musste das Elektrodensystem optimiert werden. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Plattenelektrodensysteme mit einem hohen Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrodenabstand erwiesen. Unter Berücksichtigung der Wandlungsverluste der verwendeten kommerziellen Radiofrequenzgeneratoren wurde ein Systemwirkungsgrad von ca. 50% erreicht.

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass Radiowellen sowohl zur Erwärmung von *Aktivkohlen* als auch von *Zeolithen* geeignet sind. Die für die Mikrowellenerwärmung von *Aktivkohlen* typischen Funkenentladungen und Hot-Spots sowie Temperaturinhomogenitäten infolge zu geringer Eindringtiefen und Interferenzen treten nicht auf. Wie ergänzende Experimente zur direkten ohmschen Erwärmung der elektrisch leitfähigen Aktivkohlen zeigten, führen die Radiowellenerwärmung und die Widerstandserwärmung durch Wechselstrom zu vergleichbaren Temperaturprofilen. Gegenüber der konventionellen Erwärmung der Aktivkohlen im Luftstrom setzt jedoch die CO₂-Bildung bei beiden elektrischen Erwärmungsverfahren bei einer etwas geringeren Temperatur ein. Offenbar treten sowohl bei der Radiowellenerwärmung als auch bei der direkten ohmschen Erwärmung lokale Überhitzungen infolge erhöhter interpartikulärer Kontaktwiderstände auf.

Hinsichtlich der Temperaturhomogenität und der Entzündungsgefahr durch lokale Überhitzungen erbrachte die Radiowellenerwärmung der untersuchten Aktivkohlen im Vergleich zu deren alternativen Widerstandserwärmung keine weiteren Vorteile. Aufgrund der Verluste, die bei der Frequenzwandlung der elektrischen Primärleistung in die Radiowellenleistung auftreten, ist das Radiowellenerwärmungsverfahren aber durch einen deutlichen geringeren Systemwirkungsgrad gekennzeichnet. Die Radiowellenerwärmung stellt dann eine sinnvolle Alternative zur konventionellen Erwärmung dar, wenn Aktivkohlen mit einer für die direkte ohmsche Erwärmung nicht ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit thermisch regeneriert werden sollen.

Zeolithe vom Typ 13X, LiLSX, 3A, 5A sowie ein dealuminiertes HY-Zeolith konnten selbst mit Wassergehalten von weniger als 1 Ma.-% durch Radiowellen mit einer Frequenz von 13,56 MHz erwärmt werden. Die dielektrischen Verluste der Zeolithe resultieren aus der durch Radiowellen angeregten Bewegung der Zeolithkationen. In der oben genannten Reihenfolge nehmen die dielektrischen Verluste der untersuchten Zeolithe ab, was auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen ist. Die letzten beiden der genannten Zeolithe gelten als mikrowellentransparent.

Die dielektrischen Verluste der unbeladenen Zeolithe nehmen mit steigender Temperatur zu. Damit besteht prinzipiell die Gefahr eines *Thermal Runaways*, der bis zur thermischen Zersetzung der Zeolithe führen kann. *Thermal Runaways* können sowohl durch lokal erhöhte dielektrische Verluste als auch durch lokale Feldstärkemaxima initiiert werden. Durch die Verwendung von Plattenelektrodensystemen können lokale Feldstärkemaxima sicher ausgeschlossen werden. Bei der Radiowellenerwärmung homogener Zeolithschüttungen traten daher keine *Thermal Runaways* auf.

Durch eine Beladung der Zeolithe mit Wasser nehmen deren dielektrische Verluste zu. Im Frequenzbereich der Radiowellen ist dies jedoch weniger auf die dielektrischen Verluste des adsorbierten Wassers selbst, sondern vielmehr auf die Erhöhung der Beweglichkeit der Zeolithkationen zurückzuführen. Bei der radiowellengestützten thermischen Desorption des Wassers aus den Zeolithen resultiert aus der Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Wassergehalt und der Temperatur ein sehr komplexes Erwärmungsverhalten. So nimmt beispielsweise im Bereich der maximalen Desorptionsgeschwindigkeit der effektive dielektrische Verlust beladener Zeolithe mit der Temperatur sehr stark zu. Hingegen ist oberhalb des Desorptionsmaximums bei einer weitaus stärkeren Temperaturerhöhung und einer deutlich geringeren Desorptionsrate ein geringerer Anstieg des effektiven dielektrischen Verlustes zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass die Beweglichkeit der Zeolithkationen bei höheren Temperaturen durch eine hohe Wasserdampfkonzentration in der Gasphase zunimmt. Dieses Phänomen kann aber auch mit dem Auftreten von Mikroentladungen durch das Herabsetzen der Durchbruchfeldstärke in feuchter Luft zusammenhängen. Mit der gewählten experimentellen Anordnung konnten diese komplexen Zusammenhänge im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Die Kenntnis dieser Wechselbeziehungen würde jedoch auch zum Verständnis der zur Bildung von *Thermal Runaways* führenden Mechanismen beitragen. Während bei der Radiowellenerwärmung homogener Zeolithschüttungen keine *Thermal Runaways* auftraten, konnte dieses äußerst kritische Erwärmungsverhalten sehr leicht durch eine inhomogene Wasserbeladung der Zeolithe initiiert werden. Die *Thermal Runaways* führten dabei bis zur partiellen thermischen Zerstörung der Probe.

Die Radiowellenerwärmung inhomogen mit Wasser beladener Zeolithproben ist ein Beispiel für einen selektiven Energieeintrag im makroskopischen Größenmaßstab. Bei gleicher äußerer Feldstärke werden die mit Wasser beladenen Probenbereiche stärker erwärmt. Experimentell konnten Überhitzungen von mehr als 90 K gegenüber den unbeladenen Probenbereichen nachgewiesen werden. Die selektiv erwärmten Probenabschnitte hatten dabei Größen im Bereich von mehreren Millimetern, wobei die obere Grenze durch den Versuchsaufbau vorgegeben war. Bei der selektiven Erwärmung größerer Partikel bzw. Bereiche sind eher noch stärkere Überhitzungen zu erwarten. Ein Einfluss der Radiowellenerwärmung auf die Desorption des adsorbierten Wassers, der über das Maß der lokalen Temperaturerhöhung hinausgeht, wurde jedoch nicht festgestellt. Im Mittelpunkt der weiteren Untersuchungen stand daher die Frage, ob durch die Radiowellenerwärmung signifikante Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Komponenten heterogener Systeme im mikroskopischen und molekularen Größenbereich etabliert werden können.

2. Selektive Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Systeme

Es konnte gezeigt werden, dass die in der eigens entwickelten Versuchsanlage durchgeführten Experimente zur temperaturprogrammierten Desorption ausgewählter Indikatorsubstanzen geeignet sind, eine selektive Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Proben nachzuweisen. Für dieses Modellexperiment wurde eine Mischprobe, bestehend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Partikeln des mit CO_2 beladenen Zeoliths 13X, sowohl dielektrisch durch Radiowellen als auch konventionell durch Wärmeleitung erwärmt. Durch die Radiowellenerwärmung der Mischprobe im Hochvakuum wurde eine Überhitzung der Zeolithpartikel ($d_p = 63 - 93 \mu\text{m}$) gegenüber der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix von mindestens 31 K erreicht. Die Radiowellenerwärmung größerer Partikel des Zeoliths 13X in der gleichen Matrix führte erwartungsgemäß zu einer Verstärkung des selektiven Erwärmungseffektes.

Hingegen wurden bei der Erwärmung der Mischproben bei Umgebungsdruck übereinstimmende Desorptionsverläufe für die Radiowellenerwärmung und die konventionelle Erwärmung erhalten. Offensichtlich führt der Wärmeaustausch zwischen den Zeolithpartikeln und der α - Al_2O_3 -Matrix zu einem hinreichend schnellen Temperatúrausgleich zwischen beiden Komponenten.

Die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorcluster geträgerter Katalysatoren durch Radio- und Mikrowellen wurde anhand eines kommerziellen Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysators untersucht. Selbst unter den optimalen Bedingungen im Hochvakuum wurde kein signifikanter Einfluss des Erwärmungsverfahrens (dielektrisch vs. konventionell) auf die Desorption der von den Palladiumclustern gebundenen Substanzen (CO , D_2) festgestellt. Stattdessen führten die Desorptionsexperimente zu reproduzierbaren und vom Erwärmungsverfahren unabhängigen Desorptionsverläufen der Indikatorsubstanzen CO und D_2 . Auch die Ergebnisse der Experimente zur gepulsten Radiowellenerwärmung der Katalysatorproben im Hochvakuum deuten nicht auf eine Überhitzung der Palladiumcluster hin.

Neben den Experimenten zur selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern geträgerter Katalysatoren wurde der Einfluss der Radio- und Mikrowellenerwärmung auf die Desorption polarer Moleküle untersucht. Polare Adsorbate bewirken zumeist eine Erhöhung der effektiven dielektrischen Verluste der Adsorbentien, wodurch deren dielektrische Erwärmung mitunter erst möglich wird. Damit kann ein stationärer Temperaturunterschied zwischen beladenen und unbeladenen Bereichen der Adsorbentien auch bei Umgebungsdruck etabliert werden. Durch die Radio- und Mikrowellenerwärmung wurde jedoch selbst im Hochvakuum keine selektive Desorption polarer Adsorbate (Ammoniak, Wasser) gegenüber unpolaren Adsorbaten (z.B. Pentan) erreicht.

Selbst unter den optimalen Bedingungen im Hochvakuum konnte in der mikroskopischen und molekularen Größenskala weder durch Radiowellen noch durch Mikrowellen ein für technische Verfahren relevanter Temperaturunterschied zwischen einzelnen Komponenten heterogener Systeme etabliert werden. Anhand dieser experimentellen Ergebnisse ist nicht grundsätzlich auszuschließen, dass die Radio- bzw. Mikrowellenerwärmung anderer heterogener Systeme zur Überhitzung einzelner Komponenten führt. Theoretische Betrachtungen zeigen jedoch, dass dies unter den für die chemisch-physikalische Verfahrenstechnik relevanten Druckbedingungen und für übliche Clustergrößen im Bereich von mehreren Nanometern nicht zu erwarten ist. Im Größenbereich von mehreren Millimetern können hingegen gezielt Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Komponenten und Probenabschnitten eingestellt werden. Die bevorzugte Erwärmung der beladenen Bereiche eines Zeolithschüttbettes durch Radiowellen eröffnet dabei neuartige verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Anwendung adsorptiver Trennverfahren. Jedoch setzt die Umsetzung der Radiowellenerwärmung als praktikables Erwärmungsverfahren ein detaillierteres Verständnis der zur Bildung von *Thermal Runaways* führenden Bedingungen und damit weitere Untersuchungen voraus.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Münch, W., *Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie*, B.G.Teubner, 1987.
- [2] Metaxas, A. C., Meredith, R. J., *Industrial microwave heating*, Peter Peregrinus, London, 1983.
- [3] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1996.
- [4] Debye, P., *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, 1929, 94.
- [5] Hippel, A. R., *Dielectric Materials and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [6] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Saunders College, Fort Worth, 1976.
- [7] Kalogeras, I. M., Vassilikou-Dova, A., *Defect and Diffusion Forum/Journal*, 1998, **164**, 1-36.
- [8] Jonscher, A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [9] Abdoulaye, A., Soulayman, S. Sh., Chabanis, G., Giuntini, J. C., Zanchetta, J. V., *Microporous Materials*, 1997, **8** (1-2), 63-68.
- [10] Ross Macdonald, J., *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems, Part I*, Wiley, New York, 1987.
- [11] Kienle, H. v., Bäder, E., *Aktivkohlen und ihre Anwendung*, Enke Verlag, Stuttgart, 1980.
- [12] Atwater, J. E., Wheeler, R. R., *Carbon*, 2003, **41** (9), 1801-1807.
- [13] Challa, S., Little, W. E., Cha, C. Y., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, **29** (3), 131-137.
- [14] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [15] Puppe, L., *Chemie in unserer Zeit*, 1986, **20** (4), 117-127.
- [16] Nakano, T., Ikemoto, Y., Nozue, Y., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **226-230** (Part 1), 238-240.
- [17] Weitkamp, J., *Solid State Ionics*, 2000, **131** (1-2), 175-188.
- [18] Mortier, W. J., Bosmans, H. J., Uytterhoeven, J. B., *Journal of Physical Chemistry*, 1972, **76** (5), 650-656.
- [19] Simon, U., Franke, M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41** (1-3), 1-36.
- [20] Nischwitz, P., Amels, P., Fetting, F., *Solid State Ionics*, 1994, **73** (1-2), 105-118.
- [21] Freemann, D. C., Stamires, D. N., *The Journal of Chemical Physics*, 1961, **35** (3), 799-806.
- [22] Maurin, G., Bell, R. G., Devautour, S., Henn, F., Giuntini, J. C., *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108** (12), 3739-3745.
- [23] Chabanis, G., Abdoulaye, A., Giuntini, J. C., Zanchetta, J. V., DiRenzo, F., Vanderschueren, J., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1997, **93** (22), 4085-4090.
- [24] Ohgushi, T., Ishimaru, K., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3** (15), 3229-3234.
- [25] Ohgushi, T., Komarneni, S., Bhalla, A. S., *Journal of Porous Materials*, 2001, **8** (1), 23-35.

- [26] Hamer, A., *Untersuchungen zur Regeneration von Adsorbentien durch Mikrowellenenergie*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.
- [27] Wagner, K. W., *Archiv für Elektrotechnik*, 1914, **2**, 371-387.
- [28] Maxwell, J. C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Dover Publications, Dover, 1954.
- [29] Van Beek, L. K. H., *Progress in Dielectrics*, 1967, **7**, 69-114.
- [30] Steeman, P. A. M., *Interfacial Phenomena in Polymer systems*, Dissertation, Delft University, 1992.
- [31] Sillars, R. W., *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 1937, **80**, 378-394.
- [32] Hanai, T., *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, 1961 (39), 341-367.
- [33] Banhegyi, G., *Colloid and polymer science*, 1986, **264**, 1030-1050.
- [34] Nimtz, G., Marquardt, P., Gleiter, H., *Journal of Crystal Growth*, 1990, **86** (1-4), 66-71.
- [35] Schwenn, H. J., Wark, M., SchulzEkloff, G., Wiggers, H., Simon, U., *Colloid and polymer science*, 1997, **275** (1), 91-95.
- [36] Marquardt, P., Borngen, L., Nimtz, G., Sonnberger, R., Gleiter, H., Zhu, J., *Physics Letters A*, 1986, **114** (1), 39-42.
- [37] Xue, Q., *European Polymer Journal*, 2004, **40** (2), 323-327.
- [38] Pelster, R., Simon, U., *Colloid and polymer science*, 1999, **277** (1), 2-14.
- [39] Buchner, R., Barthel, J., Stauber, J., *Chemical Physics Letters*, 1999, **306** (1-2), 57-63.
- [40] Ishida, T., Makino, T., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **212** (1), 144-151.
- [41] Hamon, B. V., *Australian journal of physics*, 1953, **6**, 304-315.
- [42] Thostenson, E. T., Chou, T. W., *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 1999, **30** (9), 1055-1071.
- [43] Sato, T., Chiba, A., Nozaki, R., *Journal of Molecular Liquids*, 2002, **101** (1-3), 99-111.
- [44] Rana, V. A., Vyas, A. D., Mehrotra, S. C., *Journal of Molecular Liquids*, 2003, **102** (1-3), 379-391.
- [45] Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B. S. J., Mingos, D. M. P., *Chemical Society Reviews*, 1998, **27** (3), 213-223.
- [46] Abdoulaye, A., Zanchetta, J. V., Di Renzo, F., Giuntini, J. C., Vanderschueren, J., Chabanis, G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **34** (3), 317-325.
- [47] Vucelic, D., Juranic, N., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, **38** (11), 2091-2095.
- [48] Franke, M. E., Simon, U., *Solid State Ionics*, 1999, **118** (3-4), 311-316.
- [49] Vigil, O., Fundora, J., Leccabue, F., Watts, B. E., *Physica Status Solidi A*, 1994, **141**, K37.
- [50] Mortier, W. J., Schoonheydt, R. A., *Progress in Solid State Chemistry*, 1985, **16** (1-2), 1-125.
- [51] Coleman, C. J., *Journal of the Australian Mathematical Society Series B-Applied Mathematics*, 1991, **33** (1), 1-8.
- [52] Smyth, N. F., *Journal of the Australian Mathematical Society Series B-Applied Mathematics*, 1992, **33** (4), 403-413.

- [53] Will, H., Ondruschka, B., Scholz, P., *Chemie Ingenieur Technik*, 2004, **76** (3), 272-275.
- [54] Kohlrausch, F., *Praktische Physik, Band 2*, B.G.Teubner, Stuttgart, 1968.
- [55] Hill, J. M., Marchant, T. R., *Applied Mathematical Modelling*, 1996, **20** (1), 3-15.
- [56] Stuerger, D., Gaillard, P., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1996, **31** (2), 87-100.
- [57] Stuerger, D., Gaillard, P., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1996, **31** (2), 101-113.
- [58] Zhang, X. L., Hayward, D. O., Mingos, D. M. P., *Chemical Communications*, 1999 (11), 975-976.
- [59] Zhang, X. L., Hayward, D. O., Mingos, D. M. P., *Catalysis Letters*, 2003, **88** (1-2), 33-38.
- [60] Liu, B., Marchant, T. R., *Mathematical and Computer Modelling*, 2002, **35** (9-10), 1095-1118.
- [61] Vriezinger, C. A., Sanchez-Pedreno, S., Grasman, J., *Applied Mathematical Modelling*, 2002, **26** (11), 1029-1038.
- [62] Roland, U., Kopinke, F.-D., Holzer, F., Blechschmidt, R., Harting, P., *Thermal enhancement of soil remediation by radio-wave application - results of field tests with bioremediation and soil vapour extraction*
- [63] Price, S. L., Kasevich, R. S., Johnson, M., Marley, M. C., *Radio frequency heating for soil remediation, Air & Waste Associations's 90th Annual Meeting, Toronto (Ontario), Canada*
- [64] Perner, M., *Der Funkamateuer*, 1997, **4**, 444.
- [65] Ayappa, K. G., Davis, H. T., Crapiste, G., Davis, E. A., Gordon, J., *Chemical Engineering Science*, 1991, **46** (4), 1005-1016.
- [66] Daneke, N., Schilm, J., Krause, H., Walter, G., *Innovative Energieträger in der Verfahrenstechnik*, Bathen, D., Schmidt-Traub, H. eds., Shaker-Verlag, Aachen, 2000.
- [67] Herrmann, R., Scharf, O., Schwieger, W., *Microwave Zeolite Syntheses: Acceleration by Overheating*, 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa
- [68] Pert, E., Carmel, Y., Birnboim, A., Olorunyolemi, T., Gershon, D., Calame, J., Lloyd, I. K., Wilson, O. C., *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84** (9), 1981-1986.
- [69] Roland, U., Renschen, C. P., Stallmach, D., Holzer, F., *Sensor Letters*, 2003, **1**, 93-98.
- [70] Haque, K. E., *International Journal of Mineral Processing*, 1999, **57** (1), 1-24.
- [71] Liu, Y., Lu, Y., Liu, P., Gao, R., Yin, Y., *Applied Catalysis A: General*, 1998, **170** (2), 207-214.
- [72] Liu, Y., Lu, Y., Liu, S., Yin, Y., *Catalysis Today*, 1999, **51** (1), 147-151.
- [73] Perry, W. L., Katz, J. D., Rees, D., Paffet, M. T., Datye, A. K., *Journal of Catalysis*, 1997, **171** (2), 431-438.
- [74] Schiessle, E., *Sensortechnik und Messwertaufnahme*, Vogel, Würzburg, 1 ed., 1992.
- [75] *Robust fibre optic winding temperature sensing system*, www.luxtron.com, 2003
- [76] Russell, P. C., Haber, R., Jones, G. R., McGrory, W., *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999, **76** (1-3), 231-240.
- [77] Schittkowski, T., Bruggemann, D., *Chemie Ingenieur Technik*, 2002, **74** (7), 1012-1016.

- [78] Dakin, J. P., Pratt, D. J., Bibbey, G. W., Ross, J. N., *Electronics Letters*, 1985, **21**, 569.
- [79] Choquet, P., Juneau, F., Bessette, J., *New generation of Fabry-Perot fiber optic sensors for monitoring of structures*, Proceedings of SPIE's 7th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials, Newport Beach, CA.
- [80] Belleville, C., Duplain, G., *Optics Letters*, 1993, **18** (1), 78-80.
- [81] *Optical pyrometry for high temperature measurement*, www.luxtron.com, 2004
- [82] R.Wnuk, *Integration der Gas-/Dampfpermeation in die Heißgasregenerierung von Festbettadsorbern*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [83] R.Moog, *Untersuchung der direkten Beheizung von Adsorben zur Abreinigung gering beladener Abluftströme insbesondere zur Behandlung von Geruchsemissionen*, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1997.
- [84] Mocho, P., Bourhis, J. C., LeCloirec, P., *Carbon*, 1996, **34** (7), 851-856.
- [85] Hauck, W., Grevillot, G., Lamine, A. S., *Chemie Ingenieur Technik*, 1997, **69** (8), 1138-1142.
- [86] Price, D. W., Schmidt, P. S., *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, **48** (12), 1146-1155.
- [87] Bathen, D., *Separation and Purification Technology*, 2003, **33** (2), 163-177.
- [88] Menendez, J. A., Menendez, E. M., Garcia, A., Parra, J. B., Pis, J. J., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1999, **34** (3), 137-143.
- [89] Kong, Y., Cha, C. Y., *Carbon*, 1996, **34** (8), 1035-1040.
- [90] Tai, H. S., Jou, C. J. G., *Chemosphere*, 1999, **38** (11), 2667-2680.
- [91] Jou, G. C. J., *Carbon*, 1998, **36** (11), 1643-1648.
- [92] Mroczek, U., Kruger, K., *Chemie Ingenieur Technik*, 2003, **75** (7), 955-958.
- [93] Fang, C. S., Lai, P. M. C., *Chemical Engineering Communications*, 1996, **147**, 17-27.
- [94] Carrott, P. J. M., Nabais, J. M. V., Carrott, M. M. L. R., Menendez, J. A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47** (2-3), 243-252.
- [95] Bathen, D., *Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen*, Dissertation, Universität Dortmund, 1998.
- [96] Coss, P. M., Cha, C. Y., *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, **50** (4), 529-535.
- [97] Cha, C. Y., Kim, D. S., *Carbon*, 2001, **39** (8), 1159-1166.
- [98] Kong, Y., Cha, C. Y., *Carbon*, 1996, **34** (8), 1027-1033.
- [99] Romero, M. D., Gomez, J. M., Ovejero, G., Rodriguez, A., *Materials Research Bulletin*, 2004, **39** (3), 389-400.
- [100] Somani, O. G., Choudhari, A. L., Rao, B. S., Mirajkar, S. P., *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82** (3), 538-545.
- [101] Cundy, C. S., Forrest, J. O., Plaisted, R. J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **66** (2-3), 143-156.
- [102] Kim, D. S., Chang, J. S., Hwang, J. S., Park, S. E., Kim, J. M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **68** (1-3), 77-82.
- [103] Katsuki, H., Furuta, S., Komarneni, S., *Journal of Porous Materials*, 2001, **8** (1), 5-12.
- [104] Zhao, J. P., Cundy, C., Dwyer, J., *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Pts A-C*, 1997, **105**, 181-187.
- [105] Cheng, Z. L., Chao, Z. S., Wan, H. L., *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, **19** (6), 487-491.

- [106] Bonaccorsi, L., Proverbio, E., *Journal of Crystal Growth*, 2003, **247** (3-4), 555-562.
- [107] Cheng, Z. L., Chao, Z. S., Wan, H. L., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, **18** (5), 528-532.
- [108] Cundy, C. S., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1998, **63** (11), 1699-1723.
- [109] Hempel, O., *Untersuchungen zur adsorptiven Feinreinigung gering beladener Biofilterabluft und Regeneration der Adsorbentien durch Mikrowellenenergie*, Dissertation, Universität Leipzig, 2003.
- [110] Richrath, M., Borren, T., Bathen, D., Schmidt-Traub, H., *Chemie Ingenieur Technik*, 2003, **75** (1-2), 86-90.
- [111] Al Mayman, S. I., Al Zahrani, S. M., *Fuel Processing Technology*, 2003, **80** (2), 169-182.
- [112] Al Mayman, S. I., Al Zahrani, S. M., *Catalysis Letters*, 2002, **78** (1-4), 331-337.
- [113] Turner, M. D., Laurence, R. L., Conner, W. C., Yngvesson, K. S., *Aiche Journal*, 2000, **46** (4), 758-768.
- [114] Reuss, J., Bathen, D., Schmidt-Traub, H., *Chemical Engineering & Technology*, 2002, **25** (4), 381-384.
- [115] Alonso Lopez, E., Diamy, A., Legrand, J., Fraissard, J., *Sorption of volatile organic compounds on zeolites with microwave irradiation*
- [116] Benchanaa, M., Lallemand, M., Simonot-Grange, M. H., Bertrand, G., *Thermochimica Acta*, 1989, **152** (1), 43-51.
- [117] Mingos, D. M. P., Baghurst, D. R., *Chemical Society Reviews*, 1991, **20**, 1-47.
- [118] Chemat, F., Esveld, D. C., Poux, M., Di Martino, J. L., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1998, **33** (2), 88-94.
- [119] Chemat, F., Poux, M., diMartino, J. L., Berlan, J., *Chemical Engineering & Technology*, 1996, **19** (5), 420-424.
- [120] Hajek, M., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1997, **62** (2), 347-354.
- [121] Zhang, X. L., Hayward, D. O., Lee, C., Mingos, D. M. P., *Applied Catalysis B-Environmental*, 2001, **33** (2), 137-148.
- [122] Zhang, X. L., Hayward, D. O., Mingos, D. M. P., *Catalysis Letters*, 2002, **84** (3-4), 225-233.
- [123] Perry, W. L., Cooke, D. W., Katz, J. D., Datye, A. K., *Catalysis Letters*, 1997, **47** (1), 1-4.
- [124] Thomas, J. R., *Catalysis Letters*, 1997, **49** (3-4), 137-141.
- [125] Shin, G. I., Yeo, Y. K., Jo, B. Y., Kim, H. Y., Levdansky, V. V., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, **34** (12), 1567-1574.
- [126] Stuerger, D., Gaillard, P., *Tetrahedron*, 1996, **52** (15), 5505-5510.
- [127] Payne, S. H., Kreuzer, H. J., *Surface Science*, 1989, **222**, 404-429.
- [128] Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York, 1984.
- [129] Lippert, R., *Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von Lösemitteln in Abluftströmen*, Dissertation, Universität Leipzig, 1997.
- [130] Harding, R. H., Peters, A. W., Nee, J. R. D., *Applied Catalysis A-General*, 2001, **221** (1-2), 389-396.

- [131] Ghobarkar, H., Schaf, O., Guth, U., *Progress in Solid State Chemistry*, 1999, **27** (2-4), 29-73.
- [132] *Produktinformation ZeoSorb 13X*, Tricat Zeolites GmbH, Bitterfeld, 2002
- [133] Gaffney, T. R., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, **1** (1), 69-75.
- [134] Rege, S. U., Yang, R. T., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36** (12), 5358-5365.
- [135] Otten, W., Gail, E., Frey, T., *Chemie Ingenieur Technik*, 1992, **64** (10), 915-925.
- [136] Ohgushi, T., Numata, T., *Journal of Porous Materials*, 2003, **10** (4), 207-211.
- [137] Trommler, U., *Adsorptive Reinigung von Abgasen aus der Bioabfallkompostierung und anschließender mikrowellengestützter Desorption*, Universität Leipzig, 2002.
- [138] Hahne, E., Spindler, K., and Griesinger, A., *Heat and mass transfer in zeolite powders as hydrogen storage materials*, Abschlussbericht SFB 270 B4, http://www.uni-stuttgart.de/sfb270/Instituts_E.htm, 1996
- [139] Ahn, H., Lee, C. H. C., *Chemical Engineering Science*, 2004, **59** (13), 2727-2743.
- [140] Crittenden, B. D., Guan, J., Ng, W. N., Thomas, W. J., *Chemical Engineering Science*, 1995, **50** (9), 1417-1428.
- [141] Prabhakaran, S., Sullivan, C. R., *Impedance-Analyzer Measurements of High-Frequency Power Passives: Techniques for High Power and Low Impedance*
- [142] *HP 4285A Precision LCR Meter, Operation Manual*, Hewlett Packard Japan LTD., 3 ed., 1996.
- [143] Haruta, H., *Impedance Measurement Handbook*, Agilent Technologies Co. Ltd, 2 ed., 2000.
- [144] Buchenhorst, D., Roland, U., Kopinke, F.-D., *Dielectric Heating of Zeolites using Radio Waves - Parameters and Technical Realisation*, Recent Research Reports of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town (SA), 2004
- [145] Buchenhorst, D., Roland, U., and Kopinke, F.-D., Dielectric Heating of Zeolites using Radio Waves - Parameters and Technical Realisation, *Studies in surface science and catalysis*, in Press
- [146] Komarneni, S., Roy, R., *Materials Letters*, 1986, **4** (2), 107-110.
- [147] Rodriguez, C., PerezMaldonado, M. T., delaCruz, J., Fuentes, M. E., *Solid State Ionics*, 1997, **95** (3-4), 231-239.
- [148] Simon, U., Flesch, U., *Journal of Porous Materials*, 1999, **6** (1), 33-40.
- [149] Vucelic, D., Juranic, N., Macura, S., Susic, M., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1975, **37** (5), 1277-1281.
- [150] Kelemen, G., Lortz, W., Schön, G., *Journal of Materials Science*, 1989, **24**, 333.
- [151] Kelemen, G., Schön, G., *Journal of Materials Science*, 1992, **27**, 6036.
- [152] Cvjeticanin, N., Mentus, S., Petranovic, N., *Solid State Ionics*, 1991, **47** (1-2), 111-115.
- [153] Kuehne, M. A., Babitz, S. M., Kung, H. H., Miller, J. T., *Applied Catalysis A: General*, 1998, **166** (2), 293-299.
- [154] Williams, B. A., Babitz, S. M., Miller, J. T., Snurr, R. Q., Kung, H. H., *Applied Catalysis A: General*, 1999, **177** (2), 161-175.
- [155] Gutina, A., Antropova, T., Rysiakiewicz-Pasek, E., Virnik, K., Feldman, Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **58** (3), 237-254.

- [156] Frunza, L., Kosslick, H., Frunza, S., Schonhals, A., *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106** (36), 9191-9194.
- [157] Trigueiro, F. E., Monteiro, D. F. J., Zotin, F. M. Z., Falabella Sousa-Aguiar, E., *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **344** (1-2), 337-341.
- [158] Will, H., Scholz, P., Ondruschka, B., *Chemie Ingenieur Technik*, 2002, **74** (8), 1057-1067.
- [159] Roussy, G., Pearce, J. A., *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields*, Roussy, G., Pearce, J. A. eds., Wiley, Chichester, 1995, Chapter 12.
- [160] Cordatos, H., Gorte, R. J., *Journal of Catalysis*, 1996, **159** (1), 112-118.
- [161] Noronha, F. B., Baldanza, M. A. S., Schmal, M., *Journal of Catalysis*, 1999, **188** (2), 270-280.
- [162] Berndt, H., Dembowski, J., Flick, K., *Chemische Technik*, 1997, **49** (1), 12-17.
- [163] Ehwald, H., Leibnitz, U., *Catalysis Letters*, 1996, **38** (3-4), 149-155.
- [164] Ciuparu, D., Pfefferle, L., *Applied Catalysis A: General*, 2001, **209** (1-2), 415-428.
- [165] Alexeev, O., Kim, D. W., Graham, G. W., Shelef, M., Gates, B. C., *Journal of Catalysis*, 1999, **185** (1), 170-181.
- [166] Sandoval, V. H., Gigola, C. E., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **148** (1), 81-96.
- [167] Knözinger, H., Rantasamy, P., *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1978, **17**, 31.
- [168] Dmitriev, R. V., Detjuk, A. N., Minachev, Ch. M., Steinberg, K.-H., *Spillover of Adsorbed Species*, Pajonk, G. M., Teichner, S. J., Germain, J. E. eds., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1983.
- [169] Cavanagh, R. R., Yates, J., *Journal of Catalysis*, 1981, **68** (1), 22-26.
- [170] Roland, U., Salzer, R., Stolle, S., *Studies in surface science and catalysis*, 1994, **84B**, 1231-1238.
- [171] Roland, U., *Experimentelle Untersuchungen und Modellvorstellungen zum Wasserstoff-Spillover*, Dissertation, Universität Leipzig, Fachbereich Physik, 1994.
- [172] Roland, U., Salzer, R., Summchen, L., *Deuteration of zeolitic hydroxyl groups in the presence of platinum - Evidence for a spillover reaction pathway*, 1995, 459.
- [173] *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 9 ed., 2002.
- [174] Griesinger, A., Spindler, K., Hahne, E., *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, **42** (23), 4363-4374.
- [175] Roussy, G., Pierce, J. A., *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields*, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [176] *Fundamentals of heat and mass transfer*, John Wiley & Sons, New York, second ed., 1981.
- [177] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, 76 ed., 1996.
- [178] Falk, D., Krause, P., Landsknecht, U., Tiedt, G., *Metalltechnik Tabellen*, Westermann Verlag, Braunschweig, 1992.
- [179] Hunger, B., Matysik, S., Heuchel, M., Geidel, E., Toufar, H., *Journal of Thermal Analysis*, 1997, **49** (1), 553-565.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Indizes und Symbole

Abkürzungen

DF	dielektrische Funktion
DSC	Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
FCC	<i>fluid catalytic cracking</i>
GC	Gaschromatograph
HF	Hochfrequenz
MFC	Massenflussregler (<i>mass flow controller</i>)
MS	Massenspektrometer
MZ	Massenzahl
n.b.	nicht bestimmt
NF	Niederfrequenz
rF.	relative Feuchte
TCE	Trichlorethylen
TGA	thermogravimetrische Analyse
TP	Turbomolekularpumpe
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
wf.	wasserfrei, d.h. ohne physikalisch gebundenes Wasser

Häufig verwendete Indizes

<i>0</i>	Ausgangswert
<i>Elektrode</i>	der Plattenelektroden des Versuchsreaktors
<i>HF</i>	Hochfrequenz
<i>LOAD</i>	des <i>LOAD</i> -Zweigs des elektronischen Anpassungsnetzwerks
<i>M</i>	Matrix
<i>ML</i>	der Messleitung
<i>P</i>	der Parallelersatzschaltung oder der Probe
<i>R</i>	der Reihenersatzschaltung
<i>Reaktor</i>	des Reaktors
<i>Referenz</i>	des Referenzexperiments
<i>Resonanz</i>	am Resonanzpunkt
<i>TUNE</i>	des <i>TUNE</i> -Zweigs des elektronischen Anpassungsnetzwerks
<i>ÜL</i>	der Übertragungsleitung
<i>V</i>	Verlust

Symbole

A	Fläche
C	Kapazität
$c, \Delta c$	Konzentration, Messfehler der Konzentration
c_P	spezifische Wärmekapazität
d	charakteristische Abmessung, d.h. Durchmesser oder Abstand
E	Feldstärke
E_A	Aktivierungsenergie
f	Frequenz
k	spezifischer Wärmedurchgangskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Induktivität
m	Probengewicht
P_{Netz}, P_0	elektrische Primärleistung, vom HF-Generator abgegebene HF-Leistung
P_R, P_{Ein}	reflektierte Leistung, eingebrachte Leistung
P_P	von einem Partikel absorbierte Radiowellenleistung
P_V	Wärmeverlustleistung eines Partikels
p_{HF}	auf das Reaktorvolumen bezogene Leistungsdichte
\dot{Q}	Wärmeleistung
q	Volumenanteil der Partikel
R	Widerstand oder molare Gaskonstante
S	Signalintensität
t	Versuchszeit
$T, \vartheta, \Delta T$	Temperatur in K, Temperatur in °C, Temperaturdifferenz
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustfaktor
U	Spannung
V	Volumen
Z	Impedanz
X_{H_2O}	Wassergehalt, auf Trockengewicht bezogen
ω	Kreisfrequenz
φ_{H_2O}	relative Luftfeuchte
σ_{HF}	HF-Leitfähigkeit
η_1, η_2	Wandlungswirkungsgrad, Übertragungswirkungsgrad
ΔA	Fehler des präexponentiellen Faktors
$\varepsilon_r, \varepsilon_r'$	Dielektrische Funktion (DF), Realteil der DF,
$\varepsilon_r'', \Delta \varepsilon$	Imaginärteil der DF, Relaxationsstärke

A Anhang

A1 Versuchsreaktoren zur Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

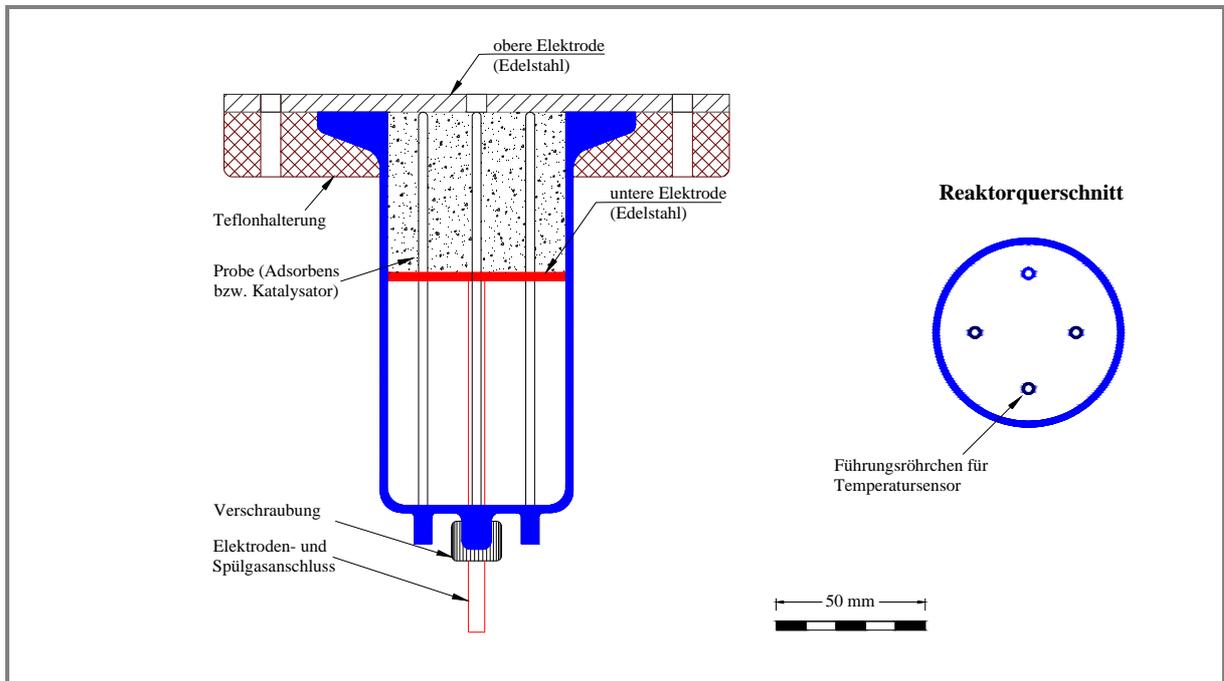
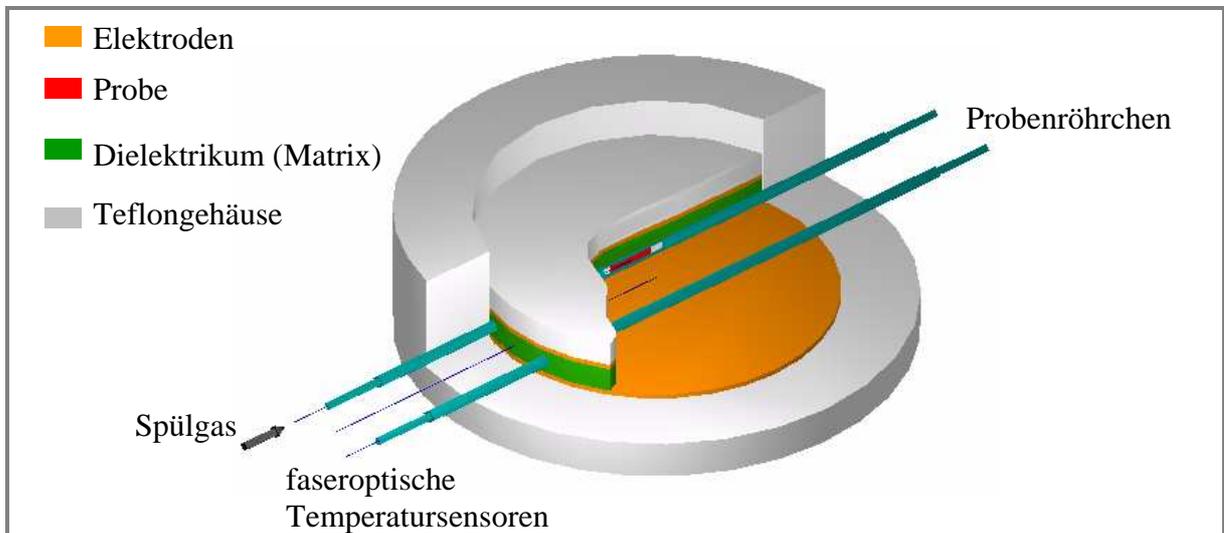


Abbildung 53: Versuchsreaktor I



Charakteristische Abmessungen

Elektroden	140 mm Durchmesser, Stärke 2 mm, Messing
Probenröhrchen	$d_I = 2$ mm, $d_A = 3,8$ mm, Quarzglas
Schüttthöhe	ca. 7 mm
Durchmesser Temperatursensor	ca. 1,5 mm

Abbildung 54: Versuchsreaktor II.

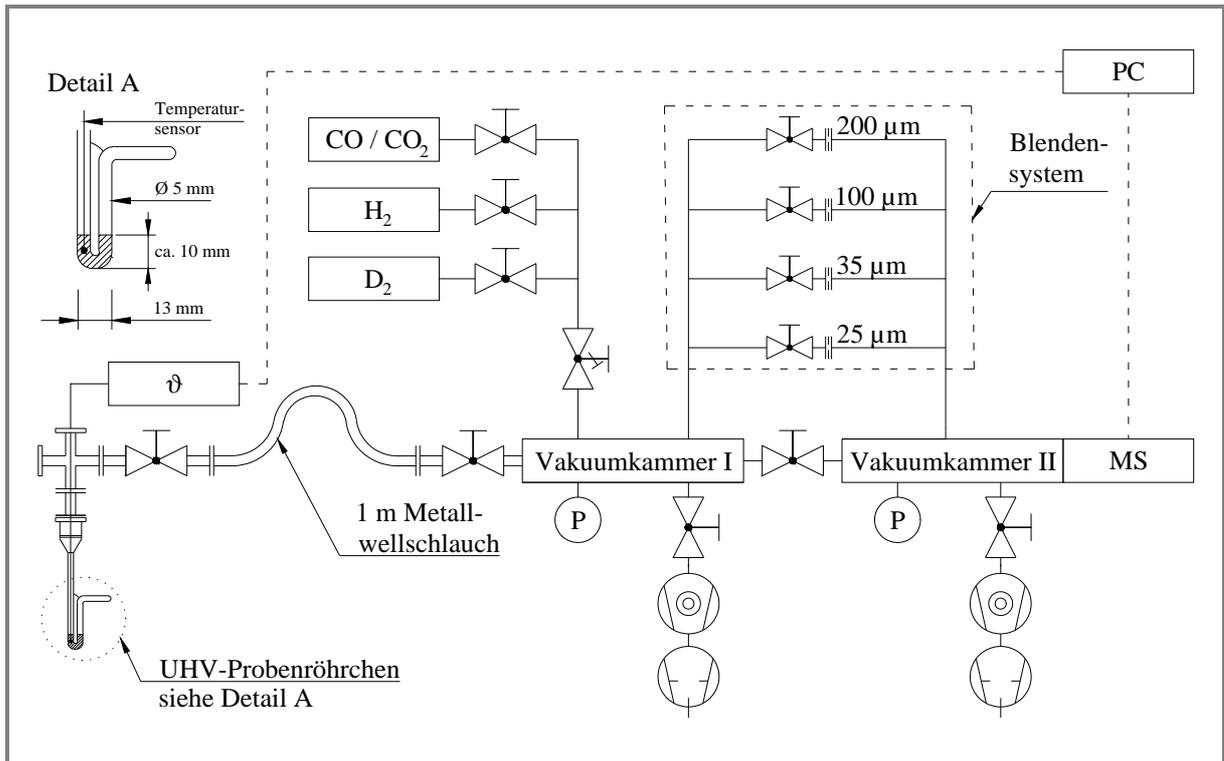


Abbildung 55: Aufbau des UHV-Systems.

A2 Wirkungsgrad der Radiowellenerwärmung

Tabelle 9: Wirkungsgrade bei der Radiowellenerwärmung der Zeolithe 13X, LiLSX und 5A mit 13,56 MHz im Technikumsreaktor.

Zeolith		13X	LiLSX	5A
Probenmenge	m_p	30,1 kg	30,4 kg	27,4 kg
Wassergehalt der Probe	X_{H_2O}	3,0 Ma.-%	4,1 Ma.-%	23,0 Ma.-%
wf. Zeolith	m_1	29,2 kg	29,2 kg	22,3 kg
adsorbiertes Wasser	m_2	0,9 kg	1,2 kg	5,1 kg
Elektrode (Edelstahl)	m_3, m_4	3,7 kg		
spezifische Wärmekapazität				
wf. Zeolith	$c_{P,1}$	880 Jkg ⁻¹ K ⁻¹	880 Jkg ⁻¹ K ⁻¹	712 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
Wasser	$c_{P,2}$	4180 Jkg ⁻¹ K ⁻¹ [177]		
Edelstahl	$c_{P,3}, c_{P,4}$	500 Jkg ⁻¹ K ⁻¹ [178]		
mittlere Aufheizraten				
mittlere Ebene	$d\vartheta/dt_1$ $d\vartheta/dt_2$	1,72 K/min	1,60 K/min	1,12 K/min
untere Elektrode	$d\vartheta/dt_3$	1,22 K/min	1,01 K/min	1,52 K/min
obere Elektrode	$d\vartheta/dt_4$	1,23 K/min	1,50 K/min	1,20 K/min
Leistung				
Wärmeleistung	\dot{Q}_0	918 W ± 86 W	896 W ± 88 W	779 W ± 94 W
Primärleistung	\bar{P}_{Netz}	1793 W	1796 W	1834 W
mittlere HF-Leistung	\bar{P}_0	947 W	941 W	942 W
Übertragungswirkungsgrad		97%	95%	83%
Wandlungswirkungsgrad		53%	52%	51%

A3 Berechnungsparameter

Tabelle 10: Parameter des elektronischen Netzwerkes des HF-Systems zur Radiowellenerwärmung im kleintechnischen Maßstab für die Berechnung des Widerstands R_P und der Kapazität C_P der Parallelersatzschaltung des Technikumsreaktors nach der Resonanzmethode.

Kurzschluss der Plattenelektroden		
Gesamtinduktivität $L_S = L_{\dot{U}L} + L_{ML}$	L_S	2,65 μH
Gesamtwiderstand $R_S = R_{\dot{U}L} + R_{ML}$	R_S	5,84 Ω
leerer Technikumsreaktor		
Leerkapazität	C_0	98 pF
Kurzschluss der Messleitungen		
Induktivität	L_{ML}	0,98 μH
Widerstand	R_{ML}	0,78 Ω

Tabelle 11: Parameter zur Berechnung der HF-Leitfähigkeit wasserbeladener Zeolithproben

Probenmenge	m_P	49 mg
spezifische Wärmekapazität des Zeoliths NaY (siehe Abschnitt 4.4.1)	c_p^{NaY}	0,88 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
spezifische Wärmekapazität von Wasser	$c_p^{H_2O}$	4,18 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [177]
Schüttdichte NaY	ρ_P	$\approx 660 \text{ g/l}$ [132]
Probenabmessungen		
Plattenelektrodenabstand	d	6 mm
Innendurchmesser Probenröhrchen	d_I	3 mm
Schütthöhe der Probe	h	11 mm
Wärmeaustauschfläche	$A_V = \pi dh$	123 mm^2
Probenvolumen	$V_P = m_P / \rho_P$	74 μl
Adsorptionsenthalpie für $\text{H}_2\text{O}/\text{NaY}$	ΔH_{ads}	$\approx 48 \text{ kJ/mol}$ [179]
Probentemperatur	ϑ_P	
Temperatur der Quarzsandmatrix	ϑ_{Matrix}	
Temperaturdifferenz zwischen Probe und Quarzsandmatrix	$\Delta\vartheta = \vartheta_P - \vartheta_{Matrix}$	
Wärmedurchgangskoeffizient für Umgebungsluft bei 100 kPa (siehe Abschnitt 5.4.3)	k	49 $\text{W/m}^2\text{K}$
Wassergehalt der Zeolithprobe	X_{H_2O}	
HF-Spannung	U_{HF}	

Tabelle 12: Parameter zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten für den Wärmeaustausch zwischen der Probe und dem Dielektrikum des Versuchsreaktors III

Probenmenge	m_P	100 mg
spezifische Wärmekapazität des Zeoliths 13X	c_P	880 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Abmessungen des Probenröhrchens		
Innendurchmesser	d	3 mm
Schütthöhe	h	18 mm
Wärmeaustauschfläche	$A = \pi dh$	170 mm^2
Wärmeleitfähigkeit von Glas	λ	1 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [177]
Wanddicke des Probenröhrchens	d_{Glas}	ca. 1,5 mm
Wärmeleitwiderstands des Probenröhrchens	d_{Glas} / λ	ca. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$

A4 Zusammenfassung der Versuchsbedingungen

Tabelle 13: Versuchsbedingungen der Experimente zur selektiven Erwärmung von Katalysatoren

<p>zu Abbildung 38 (A): H₂-Reduktion, CO-Beladung einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe</p> <p><u>Vorbehandlung und Reduktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 56 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ - Evakuierung und Erwärmung mit 35°C, 10 K/min, 450°C, 60 min - Reduktion mit 10 kPa H₂ bei 450°C über 120 min. - Evakuierung bei 450°C über 60 min anschließend Abkühlung. <hr/> <p><u>Beladung, Evakuierung und TPD:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Beladung mit 10 kPa CO über 30 min bei 35°C - Evakuierung bei 35°C über 30 min mit TPI.1 - TPD (35°C, 10 K/min, 450°C, konventionell erwärmt), Evakuierung mit TPII.1. - Temperaturmessung im Rohrofen.
<p>zu Abbildung 38 (B): H₂-Reduktion, H₂-Beladung einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe</p> <p><u>Vorbehandlung und Reduktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 52 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ - Evakuierung (mit TPI.2) und Erwärmung mit 30°C, 10 K/min, 450°C, 2 h - Reduktion mit 9 kPa H₂ bei 450°C über 1 h. - Evakuierung (mit TPI.2) bei 450°C über 1 h anschließend Abkühlung. <hr/> <p><u>Beladung, Evakuierung und TPD:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Beladung mit 5 kPa H₂ über 30 min bei 30°C - Evakuierung bei 30°C über 45 min mit TP II.2 - TPD (30°C, 10 K/min, 750°C, konventionell erwärmt), dabei Evakuierung mit TP II.2. - Temperaturmessung im Rohrofen.
<p>zu Abbildung 38 (C, D): H₂-Reduktion, D₂-Beladung einer Pd-freien γ-Al₂O₃-Probe</p> <p><u>Vorbehandlung und Reduktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 49 mg γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ - Erwärmung mit 30°C, 10 K/min, 450°C, 60 min und Evakuierung mit TPI.2 - Reduktion mit 10 kPa H₂ bei 450°C über 30 min - Evakuierung bei 450°C über 30 min und anschließend Abkühlung auf 30°C. <hr/> <p><u>Beladung, Evakuierung und TPD:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Beladung mit 5 kPa D₂ über 30 min bei 30°C - Evakuierung bei 30°C über 45 min mit TP I.2 und TPII.2. - TPD (30°C, 10 K/min, 750°C, konventionell erwärmt), Evakuierung mit TP I.2 und TPII.2. Temperaturmessung im Rohrofen.
<p>zu Abbildung 38 (E, F): H₂-Reduktion, D₂-Beladung einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe</p> <p><u>Vorbehandlung und Reduktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 56 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ - Evakuierung und Erwärmung mit 30°C, 10 K/min, 450°C, 60 min - Reduktion mit 10 kPa H₂ bei 450°C über 2 h. - Evakuierung bei 450°C über 60 min, anschließend Abkühlung auf 30°C. <hr/> <p><u>Beladung, Evakuierung und TPD:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Beladung mit 150 Pa D₂ über 30 min bei 35°C - Evakuierung bei 35°C über 10 min mit TP II.2 - TPD (35°C, 10 K/min, 750°C, Erwärmung im Rohrofen), dabei Evakuierung mit TP II.2.
<p>zu Abbildung 39 (G): Blindlauf nach der H₂-Reduktion einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe</p> <p><u>Vorbehandlung und Reduktion:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - 50 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ - Erwärmung mit 30°C, 10 K/min, 450°C, 30 min und Evakuierung mit TPI.2 - Reduktion mit 9 kPa H₂ bei 450°C über 30 min - Evakuierung bei 450°C über 60 min und anschließend Abkühlung auf 30°C - Erwärmung mit 55°C, 10 K/min, 750°C, dabei Evakuierung mit TP II.1 und TP II.2. - Temperaturmessung im Rohrofen.

zu Abbildung 39 (H): D₂-Reduktion, D₂-Beladung einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe

Vorbehandlung und Reduktion:

- 56 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$
- Evakuierung und Erwärmung mit 35°C, 10 K/min, 450°C, 60 min
- Reduktion mit 10 kPa D₂ bei 450°C über 14 h
- Evakuierung bei 450°C über 60 min, anschließend Abkühlung auf 30°C

Beladung, Evakuierung und TPD:

- Beladung mit 10 kPa D₂ über 30 min bei 30°C
- Evakuierung bei 35°C über 30 min mit TP II.2
- TPD (30°C, 10 K/min, 750°C, konventionell erwärmt), dabei Evakuierung mit TP II.2. Temperaturmessung im Rohrofen.

zu Abbildung 43: Selektive Erwärmung der Palladiumcluster einer Pd/γ-Al₂O₃-Probe durch gepulsten Leistungseintrag

Vorbehandlung und Reduktion:

- 103 mg Pd/γ-Al₂O₃, $d_p = 125...250 \mu\text{m}$
- Evakuierung und Erwärmung mit 20°C, 10 K/min, 450°C, 60 min
- Reduktion mit 10 kPa H₂ bei 450°C über 30 min
- Evakuierung bei 450°C über 60 min, anschließend Abkühlung auf 30°C

Beladung, Evakuierung:

- Beladung mit 5 kPa CO bzw. CO₂ über 5 min bei ca. 25°C
- Evakuierung bei ca. 25°C über 5 min mit TP I.2

Pulseexperimente:

- Evakuierung mit TP II.2 (CO-Desorption) bzw. TPI.2 und TPII.2 (CO₂-Desorption)
- Gepulste Radiowellenerwärmung (600 W über 5s; 20 W über 5 s) der Probe im Versuchsreaktor III mit einem Dielektrikum aus Quarzsand
- Bestimmung der Probentemperatur und der Massenspuren $m/z = 28$ bzw. 44 im Messintervall von 1 s, Bestimmung der Temperatur der Quarzsandmatrix aller 10 s

A5 Untersuchungen zum H-D-Austausch am Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator

Probenvorbereitung:

- ca. 400 mg Pd/ γ -Al₂O₃ (0,5 Ma.-% Pd), $d_p = 125...250 \mu\text{m}$
- Evakuierung der Proben bei 450°C über 30 min bis $p < 10^{-4}$ Pa
- Reduktion mit 10 kPa H₂ (Proben A, C, D) bei 450°C über 30 min mit anschließender Evakuierung (450°C, ≥ 30 min, $p < 10^{-4}$ Pa)
- Probe B: 2 x D₂O-Austausch in ca. 20 ml D₂O (Deuterierungsgrad $\geq 99,8\%$) bei 80°C über 480 min mit anschließendem Ausheizen im N₂-Strom bei 450°C über 240 min
- Proben C, D: D₂-Beladung (10 kPa D₂, 30°C, 2 h bzw. 76 h) mit anschließender Evakuierung (30°C, ≥ 5 h, $p < 10^{-5}$ Pa)
- Abschmelzen der evakuierten Proben, Lagerung der abgeschmolzenen Proben bei Raumtemperatur über ca. 120 d

DRIFT-Untersuchung

- Untersuchung des H-D-Austausches der Hydroxylgruppen des γ -Al₂O₃-Trägers mittels diffuser Reflexion (*DRIFT = diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) im Nahinfrarot-Bereich (5000...8000 cm⁻¹) an einem FTIR-Mikroskop (FTS 6000, UMA 500, Fa. Bio-Rad) an der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig

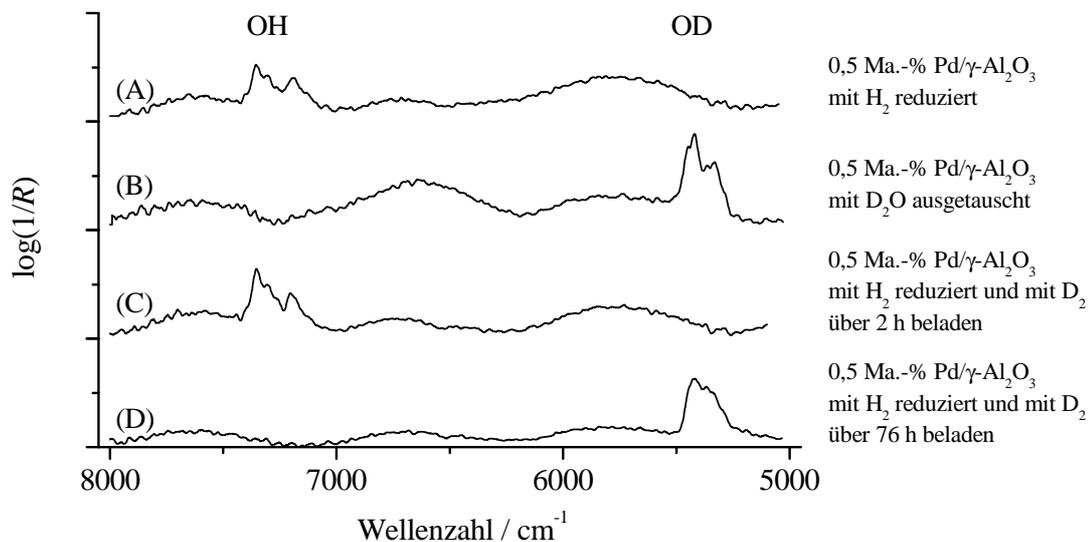


Abbildung 56: DRIFT - Spektren unterschiedlich vorbehandelter Pd/ γ -Al₂O₃-Proben zur Untersuchung des H-D-Austauschs.

Ergebnisse

- Die für die OH- und die OD-Gruppen ermittelten Wellenzahlen (7350 und 7200 cm⁻¹ bzw. 5330 und 5430 cm⁻¹) stimmen mit Resultaten aus der Literatur gut überein [171].
- Die Beladung mit D₂ bei einer Temperatur von 30°C über 76 h (Probe D) führt ebenso wie der H-D-Austausch mit D₂O (Probe B) zur vollständigen Deuterierung. Nach einer Beladungsdauer von 2 h (Probe C) lassen sich noch keine OD-Gruppen detektieren.

- ⇒ Bei ausreichender Beladungszeit ist offenbar schon bei Raumtemperatur eine vollständige Deuterierung der OH-Gruppen möglich. Die durch D_2 induzierte Deuterierung setzt die Aktivierung von D-Species am Pd und deren Diffusion auf den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger voraus. Die durch den H-D-Austausch freiwerdenden H-Species können am Palladium zu H_2 oder zusammen mit dem vom Pd dissoziativ adsorbierten D_2 zu HD rekombinieren.
- ⇒ Eine Beladungsdauer von weniger als 2 h ist für einen signifikanten H-D-Austausch bei einer Temperatur von 30°C nicht ausreichend. Dennoch wird bei der Erwärmung der mit H_2 reduzierten und mit D_2 bei 30°C über 30 min beladenen Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Proben die Desorption von H_2 und HD beobachtet. Offensichtlich erfolgt der H-D-Austausch erst bei höheren Temperaturen während der TPD-Experimente. Als zuverlässige und vom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger unabhängige Sonde für die Temperatur der Pd-Cluster kann daher nur D_2 verwendet werden. Die Desorption von H_2 bzw. HD wird maßgeblich durch die Temperatur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers beeinflusst.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

- Dr. U. Roland für die vielen Anregungen, die intensiven Diskussionen und die Durchsicht dieser Arbeit,
- Dr. R. Köhler, Kerstin Lehmann und Silke Woszdlo für die Hilfestellungen in praktischen Belangen und die unzähligen Leihgaben
- Prof. Dr.-Ing. W. Popp (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die offene und anregende Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussionen,
- Prof. Dr. W.-D. Einicke und Ingo Hartmann (beide Universität Leipzig) für die Unterstützung bei der Durchführung der Mikrowellenexperimente an der Universität Leipzig
- den Mitarbeitern der Werkstätten des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle für die schnelle und kreative Lösung aller apparativen Probleme sowie
- der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Gewährung des Promotionsstipendiums.

Lebenslauf

Name: Daniel Buchenhorst
Geburtsdatum: 21.10.1974
Geburtsort: Leipzig
Familienstand: ledig

Schulbildung

1981 – 1990: 35. Polytechnische Oberschule, Leipzig
1990 – 1991: Erweiterte Oberschule Nord, Leipzig
1991 – 1994: Berufliches Gymnasium – Technische Richtung –
allgemeine Hochschulreife

Studium

10/1995 – 10/1999: Studium der Energietechnik mit der Spezialisierungsrichtung
Umwelttechnik an der Hochschule für Technik, Wirtschaft und
Kultur Leipzig (FH)
Diplomarbeit zur „Optimierung der Ad- und Desorptionsstufe im
Verfahren der Reinigung von Abgasen der Bioabfallkompos-
tierung“ an der Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und
Mineralogie, Technische Chemie
10/2001 – 07/2003: Aufbaustudiengang „Analytik und Spektroskopie“ an der Fakultät
für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig. Abschluss mit
dem „Fachingenieur für Analytik und Spektroskopie“

Wissenschaftliche Tätigkeiten

12/1999 – 12/2000: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Industrieforschungsprojekt
„Hochtemperaturvergasung Althölzer Espenhain“ an der
Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH)
08/2001 – 10/2004: Anfertigung der vorliegenden Dissertation

Leipzig, 10. Januar 2005

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter der Verwendung der aufgeführten Quellen erstellt habe.

Weiterhin erkläre ich, dass bisher weder diese Arbeit von mir als Dissertation eingereicht wurde, noch dass ich mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um eine Promotion bemüht habe.

Leipzig, 10. Januar 2005

Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

Kurzreferat

zur Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Fachbereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von
Herrn Dipl.-Ing. (FH) Daniel Buchenhorst
geb. am 21.10.1974 in Leipzig

Halle (Saale), 3. August 2005

Problemstellung

In der chemisch-physikalischen Verfahrenstechnik und der Umwelttechnik sind katalytische und adsorptive Verfahren zur Herstellung und Rückgewinnung von Produkten und Wertstoffen sowie zum Rückhalt und Abbau von Schadstoffen weit verbreitet. Die Temperatur stellt bei diesen Prozessen eine wesentliche Steuergröße dar, da sie sowohl die Reaktions- und Transportgeschwindigkeiten als auch die Lage von Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichten bestimmt. Zur thermischen Desorption bzw. Regeneration beladener Adsorbentien ist ebenso eine Erwärmung erforderlich wie zur Einstellung der Arbeitstemperatur geträgerter Katalysatoren.

Im Gegensatz zu konventionellen Erwärmungsverfahren sollten Radio- und Mikrowellen eine direkte, *gleichmäßige* und deutlich schnellere Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren bewirken können. Darüber hinaus würde die dielektrische Erwärmung eine von äußeren Stoffströmen bzw. Energieträgern unabhängige Beeinflussung des Temperaturregimes ermöglichen. Für die Anwendung dieser Erwärmungsverfahren sind besonders die im technischen Maßstab erreichbaren Temperaturhomogenitäten von Bedeutung. Vor allem unter diesem Gesichtspunkt würde die dielektrische Erwärmung durch Radiowellen gegenüber der durch Mikrowellen deutliche Vorteile bieten. Obwohl beide dielektrischen Erwärmungsverfahren auf den gleichen physikalischen Prinzipien basieren, unterscheiden sie sich wesentlich in der technischen Ausführung und der Erwärmungscharakteristik. Typisch für die Radiowellenerwärmung ist eine bessere Temperaturhomogenität, die aus den zumeist höheren Eindringtiefen der elektromagnetischen Strahlung im Radiowellenbereich resultiert. Darüber hinaus sollte durch die Verwendung von Elektrodensystemen die Feldstärkeverteilung und damit Temperaturverteilung direkt beeinflusst werden können. Durch ein spezielles elektronisches Anpassungsnetzwerk sollte außerdem eine optimale Übertragung der Radiowellenerleistung in das zu erwärmende Medium gewährleistet werden können.

Durch den stoffselektiven Energieeintrag von Radio- und Mikrowellen sollte es prinzipiell aber auch möglich sein, einzelne Komponenten heterogener Stoffsysteme *individuell* stärker zu erwärmen. Insbesondere die selektive Erwärmung der Katalysatorcluster geträgerter Katalysatoren würde ein erhebliches Optimierungspotenzial erschließen, da nicht nur die Temperaturen der Katalysatorträger verringert und damit unerwünschte Nebenreaktionen minimiert, sondern auch maßgeblich die Selektivitäten der auf bifunktionellen Katalysatoren basierenden chemischen Reaktionen beeinflusst werden könnten. Fernerhin könnte durch eine Überhitzung der Katalysatorcluster auch die zur Erwärmung des Katalysatorbettes erforderliche Wärmeleistung gesenkt werden.

Stand der Technik und Ziel der Untersuchungen

Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Arbeiten zur Mikrowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren ergaben sich zwei Untersuchungsschwerpunkte:

- I. Infolge von Interferenzen und beschränkten Eindringtiefen führt die Mikrowellenerwärmung von Adsorbens- und Katalysatorfestbetten oftmals zu starken Temperaturinhomogenitäten. Die Anwendung von Mikrowellen zur Erwärmung von Adsorbens- und Katalysatorfestbetten ist daher kaum im technischen Maßstab möglich. Gerade in diesem Maßstab bietet jedoch die Radiowellenerwärmung klare Vorteile. Diese resultieren aus der höheren Eindringtiefe der Radiowellen und einer von den Mikrowellenverfahren abweichenden technischen Realisierung. *Ziel dieses Untersuchungsschwerpunktes war es, die für die Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung etablierter kommerzieller Adsorbentien und Katalysatoren erforderlichen Grundlagen zu schaffen.*

- II. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zur selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern und polaren Adsorbaten durch Mikrowellen sind nicht konsistent. Ergebnisse experimenteller Arbeiten deuten an, dass Katalysatorcluster und polare Adsorbate sowohl durch Mikrowellen als auch durch Radiowellen selbst bei Umgebungsdruck selektiv erwärmt werden können. Mit Modellrechnungen wurde jedoch auch gezeigt, dass infolge des Wärmeaustausches bei Umgebungsdruck zwischen den einzelnen Komponenten heterogener Systeme kein signifikanter Temperaturunterschied durch Mikrowellen etabliert werden kann. *Mit den Untersuchungen zu diesem Untersuchungsschwerpunkt sollten klare Befunde über die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung von Katalysatorclustern und polaren Adsorbaten durch Radiowellen gegeben bzw. die dafür notwendigen Bedingungen bestimmt werden.*

Untersuchte Stoffsysteme und Lösungsmethodik

Es wurden ausschließlich heterogene Stoffsysteme untersucht, in denen die Stoffströme in der gasförmigen Phase und die zu erwärmenden Adsorbentien bzw. Katalysatoren in der festen Phase vorlagen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden als typische Adsorbentien und Katalysatoren verschiedene Aktivkohlen und Zeolithe verwendet. Diese repräsentieren gleichzeitig zwei für die dielektrische Erwärmung relevante Grenzfälle. So kann die dielektrische Erwärmung von Aktivkohleschüttbetten durch Mikrowellen aufgrund deren unzureichenden Eindringtiefen nicht im technischen Maßstab realisiert werden. Zeolithe wiederum weisen oftmals keine ausreichenden dielektrischen Verluste für die Erwärmung durch Mikrowellen auf.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die selektive Erwärmung von Katalysatorclustern geträgerter Katalysatoren und von adsorbierten polaren Substanzen mit Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) untersucht. Die Proben wurden entweder durch Radiowellen (13,56 MHz) oder durch Mikrowellen (2,45 GHz) erwärmt. Darüber hinaus wurden Referenzversuche durchgeführt, bei denen die Proben im Rohrofen nach dem Temperaturprogramm des Radio- bzw. Mikrowellenexperiments erwärmt wurden. Zur Unterbindung des Wärmeaustauschs über die Gasphase wurden die TPD-Experimente größtenteils bei reduziertem Druck durchgeführt.

Zusammenfassung

I. Radiowellenerwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren

Durch die Verwendung von Plattenelektroden zur Radiowellenerwärmung mit Frequenzen von 13,56 MHz und 2 MHz kann eine sehr homogene Feldstärkeverteilung und damit Temperaturverteilung in den Adsorbent- und Katalysatorfestbetten gewährleistet werden. Messbare Temperaturinhomogenitäten infolge von Interferenzen und Feldstärkemaxima treten nicht auf.

Die Radiowellenleistung wurde im kleintechnischen Maßstab nahezu verlustfrei übertragen. Unter Berücksichtigung der Wandlungsverluste der verwendeten Radiofrequenzgeneratoren resultiert daraus ein Systemwirkungsgrad von ca. 50%. Durch ein elektronische Anpassungsnetzwerk kann selbst bei der Radiowellenerwärmung der als mikrowellentransparent geltenden dealuminierten Zeolithe eine reflexionsfreie Übertragung der Radiowellenleistung gewährleistet werden. Dies setzt jedoch die Verwendung optimal dimensionierter Elektroden-systeme voraus. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Plattenelektroden mit einem hohen Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrodenabstand erwiesen.

Die Radiowellenerwärmung von Aktivkohlen mit einer Frequenz von 13,56 MHz ist problemlos möglich. Die für die Mikrowellenerwärmung von Aktivkohlen typischen *Hot-Spots* und Funkenüberschläge treten dabei nicht auf. Jedoch erbrachte die Radiowellenerwärmung der untersuchten Aktivkohlen im Vergleich zu deren alternativen direkten ohmschen Erwärmung hinsichtlich der Temperaturhomogenität und der Entzündungsgefahr durch lokale Überhitzungen keine weiteren Vorteile. Das Verfahren der Radiowellenerwärmung stellt dann eine sinnvolle Alternative dar, wenn Aktivkohlen mit einer für die direkte ohmsche Erwärmung nicht ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit thermisch regeneriert werden sollen.

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass Radiowellen zur Erwärmung von Zeolithen unterschiedlicher Struktur geeignet sind. So können die Zeolithe 13X, LiLSX, 3A und 5A sowie ein dealuminierter HY-Zeolith selbst mit Wassergehalten von weniger als 1 Ma.-% durch Radiowellen mit Frequenzen von 13,56 MHz erwärmt werden. Die dielektrischen Verluste der Zeolithe resultieren aus der durch Radiowellen angeregten Bewegung der Zeolithkationen. In der oben genannten Reihenfolge nehmen die dielektrischen Verluste der untersuchten Zeolithe ab, was auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen ist. Die letzten beiden der genannten Zeolithe gelten als mikrowellentransparent.

Die dielektrischen Verluste unbeladener Zeolithe nehmen mit steigender Temperatur zu. Damit besteht prinzipiell die Gefahr eines *Thermal Runaways*, der bis zur thermischen Zersetzung der Zeolithe führen kann. *Thermal Runaways* können sowohl durch lokal erhöhte dielektrische Verluste als auch durch lokale Feldstärkemaxima initiiert werden. Durch die Verwendung von Plattenelektrodensystemen können lokale Feldstärkemaxima sicher ausgeschlossen werden. Bei den Experimenten zur Radiowellenerwärmung homogener Zeolithschüttungen traten daher keine *Thermal Runaways* auf.

Eine Beladung der Zeolithe mit Wasser bewirkt eine Erhöhung deren dielektrischer Verluste. Im Frequenzbereich der Radiowellen ist dies jedoch weniger auf die dielektrischen Verluste des adsorbierten Wassers selbst, sondern vielmehr auf die Erhöhung der Beweglichkeit der Zeolithkationen zurückzuführen. Bei der radiowellengestützten thermischen Desorption des Wassers aus den Zeolithen resultiert aus der Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Wassergehalt und der Temperatur ein sehr komplexes Erwärmungsverhalten. So nimmt beispielsweise im Bereich der maximalen Desorptionsgeschwindigkeit der effektive dielektrische Verlust beladener Zeolithe mit der Temperatur sehr stark zu. Hingegen ist oberhalb des Desorptionsmaximums bei einer weitaus stärkeren Temperaturerhöhung und einer deutlich geringeren Desorptionsrate ein geringerer Anstieg des effektiven dielektrischen Verlustes zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass die Beweglichkeit der Zeolithkationen bei höheren Temperaturen durch eine hohe Wasserdampfkonzentration in der Gasphase zunimmt. Dieses Phänomen könnte aber auch mit dem Auftreten von Mikroentladungen durch das Herabsetzen der Durchbruchfeldstärke in feuchter Luft zusammenhängen. Mit der gewählten experimentellen Anordnung konnten diese komplexen Zusammenhänge im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Die Kenntnis dieser Wechselbeziehungen würde jedoch auch zum Verständnis der zur Bildung von *Thermal Runaways* führenden Mechanismen beitragen. Während bei der Radiowellenerwärmung homogener Zeolithschüttungen keine *Thermal Runaways* auftraten, konnte dieses äußerst kritische Erwärmungsverhalten sehr leicht durch eine inhomogene Wasserbeladung der Zeolithe initiiert werden. Die *Thermal Runaways* führten dabei bis zur partiellen thermischen Zerstörung der Probe.

Gleichzeitig ist die Radiowellenerwärmung inhomogen mit Wasser beladener Zeolithproben ein Beispiel für einen selektiven Energieeintrag im makroskopischen Größenmaßstab. Bei gleicher äußerer Feldstärke werden infolge der erhöhten dielektrischen Verluste die mit Was-

ser beladenen Abschnitten der Zeolithprobe stärker erwärmt als die unbeladenen Probenbereiche. Experimentell wurden Temperaturunterschiede von mehr als 90 K zwischen den beladenen den unbeladenen Probenabschnitten nachgewiesen. Ein Einfluss der Radiowellenerwärmung auf die Desorption des adsorbierten Wassers, der über das Maß der lokalen Temperaturerhöhung hinausgeht, wurde jedoch nicht festgestellt.

II. *Selektive Erwärmung von Katalysatoren und Adsorbaten*

Es konnte gezeigt werden, dass die in der eigens entwickelten Versuchsanlage durchgeführten Experimente zur temperaturprogrammierten Desorption ausgewählter Indikatorsubstanzen geeignet sind, eine selektive Erwärmung einzelner Komponenten heterogener Proben nachzuweisen. Für diese Modellexperimente wurden Mischproben, bestehend aus α -Al₂O₃ und Partikeln des mit CO₂ beladenen Zeoliths 13X, sowohl dielektrisch durch Radiowellen als auch konventionell durch Wärmeleitung erwärmt. Durch die Radiowellenerwärmung der Mischprobe im Hochvakuum wurde eine Überhitzung der Zeolithpartikel ($d_p = 63 - 93 \mu\text{m}$) gegenüber der α -Al₂O₃-Matrix von mindestens 31 K erreicht. Die Radiowellenerwärmung größerer Partikel des Zeoliths 13X in der gleichen Matrix führte erwartungsgemäß zu einer Verstärkung des selektiven Erwärmungseffektes. Hingegen wurden bei der Erwärmung der Mischproben bei Umgebungsdruck übereinstimmende Desorptionsverläufe für die Radiowellenerwärmung und die konventionelle Erwärmung erhalten. Offensichtlich führt der Wärmeaustausch zwischen den Zeolithpartikeln und der α -Al₂O₃-Matrix zu einem hinreichend schnellen Temperatúrausgleich zwischen beiden Komponenten.

Die Möglichkeit zur selektiven Erwärmung metallischer Katalysatorcluster geträgerter Katalysatoren durch Radio- und Mikrowellen wurde anhand eines kommerziellen Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysators untersucht. Selbst unter den optimalen Bedingungen im Hochvakuum wurde kein signifikanter Einfluss des Erwärmungsverfahrens auf die Desorption der von den Palladiumclustern gebundenen Substanzen (CO, D₂) festgestellt. Stattdessen führten die Desorptionsexperimente zu reproduzierbaren und vom Erwärmungsverfahren unabhängigen Desorptionsverläufen der Indikatorsubstanzen CO und D₂. Auch die Ergebnisse der Experimente zur gepulsten Radiowellenerwärmung der Katalysatorproben im Hochvakuum deuten nicht auf eine Überhitzung der Palladiumcluster hin. Es kann demnach weder durch die Radio- bzw. Mikrowellenerwärmung mit kontinuierlichem Leistungseintrag noch durch die gepulste Radiowellenerwärmung ein für technische Verfahren relevanter Temperaturunterschied zwischen den Palladiumclustern und dem Katalysatorträger selbst unter den optimalen Bedingungen im Hochvakuum etabliert werden. Anhand dieser experimentellen Ergebnisse ist nicht grundsätzlich auszuschließen, dass die Radio- bzw. Mikrowellenerwärmung anderer heterogener Systeme zur Überhitzung einzelner Komponenten führt. Theoretische Betrachtungen zeigen jedoch, dass dies unter den für die chemisch-physikalische Verfahrenstechnik relevanten Druckbedingungen und für übliche Clustergrößen im Bereich von mehreren Nanometern nicht zu erwarten ist.

Neben den Experimenten zur selektiven Erwärmung einzelner Komponenten geträgerter Katalysatoren wurde der Einfluss der Radio- und Mikrowellenerwärmung auf die Desorption polarer Moleküle untersucht. Polare Adsorbate bewirken zumeist eine Erhöhung der effektiven dielektrischen Verluste der Adsorbentien, wodurch deren dielektrische Erwärmung mitunter erst möglich wird. Damit kann ein stationärer Temperaturunterschied zwischen beladenen und unbeladenen Bereichen der Adsorbentien auch bei Umgebungsdruck etabliert werden. Durch die Radio- und Mikrowellenerwärmung wurde jedoch selbst im Hochvakuum keine selektive Desorption polarer Adsorbate (Ammoniak, Wasser) gegenüber unpolaren Adsorbaten (z.B. Pentan) erreicht.

Fazit

Radio- und Mikrowellen führen in der mikroskopischen und molekularen Größenskala in dem für die Verfahrenstechnik üblichen Druckbereich zu keinem technisch relevanten Temperaturunterschied zwischen einzelnen Komponenten heterogener Systeme. Jedoch bieten die mit der dielektrischen Erwärmung durch Radio- und Mikrowellen einhergehenden inversen Temperaturprofile, die selektive Erwärmung im makroskopischen Größensbereich, die Bildung von *Thermal Runaways* sowie Plasmaentladungen und Funkenüberschläge vielfältige Möglichkeiten zur Fehlinterpretation experimenteller Daten. Diese Effekte können nur durch den konsequenten Vergleich der dielektrischen Erwärmung mit der konventionellen Erwärmung ausgeschlossen bzw. erkannt werden.

Die Anwendung von Radiowellen ermöglicht eine von äußeren Stoffströmen unabhängige, sehr schnelle und homogene Erwärmung von Adsorbens- und Katalysatorfestbetten. Durch Radiowellen können sowohl die durch hohe dielektrische Verluste gekennzeichneten Aktivkohlen als auch Zeolithe mit sehr geringen dielektrischen Verlusten erwärmt werden.

Das oft propagierte Argument der *effizienteren Erwärmung* durch Radio- und insbesondere durch Mikrowellen ist jedoch zu hinterfragen. Bei beiden dielektrischen Erwärmungsverfahren werden aufgrund der Verluste, die bei der Frequenzwandlung der elektrischen Primärleistung in die Hochfrequenzleistung auftreten, nur Systemwirkungsgrade um die 50% erreicht. Während bei der Radiowellenerwärmung immerhin eine reflexionsfreie Übertragung und Einkopplung der Hochfrequenzleistung gewährleistet werden kann, ist dies bei der Mikrowellenerwärmung oftmals nicht der Fall. Bei einem Vergleich mit einem rein thermischen Erwärmungsverfahren, das nicht auf elektrischer Primärenergie basiert, stellen sich die Verhältnisse aus energetischer Sicht für beide dielektrischen Erwärmungsverfahren noch ungünstiger dar. Dann ist neben dem Systemwirkungsgrad der dielektrischen Erwärmungsverfahren noch der Wirkungsgrad für die Bereitstellung der elektrischen Primärenergie zu berücksichtigen, der bestenfalls im Bereich von 40% bis 50% liegt.

Das Anwendungspotenzial der Radiowellenerwärmungsverfahren ist zweifelsfrei in Bereichen zu sehen, in denen konventionelle, d.h. auf Wärmeleitung und Konvektion basierende Erwärmungsverfahren versagen. Hier bietet die Radiowellenerwärmung auch im großtechnischen Maßstab eine sinnvolle Alternative. Zu nennen sind beispielsweise Prozesse, in denen hochgradig korrosive oder zur Verblockung bzw. zum *Fouling* neigende Produkte erwärmt werden sollen. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung von Radiowellen auch im Vakuum eine homogene und sehr schnelle Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren. Auch kann die durch Radiowellen thermisch unterstützte *in-situ*-Sanierung kontaminierter Böden in besonderen Fällen eine Alternative zu herkömmlichen Sanierungsverfahren darstellen.

Ausblick

Die bevorzugte Erwärmung der beladenen Bereiche eines Zeolithschüttbettes durch Radiowellen eröffnet neuartige verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Anwendung adsorptiver Trennverfahren. Jedoch setzt die Umsetzung der Radiowellenerwärmung als praktikables Erwärmungsverfahren ein detaillierteres Verständnis der zur Bildung von *Thermal Runaways* führenden Bedingungen und damit weitere Untersuchungen voraus. Unter diesem Aspekt sollte auch überprüft werden, ob die Selektivität der adsorptiven Stofftrennung durch die dielektrische Erwärmung beeinflusst wird.