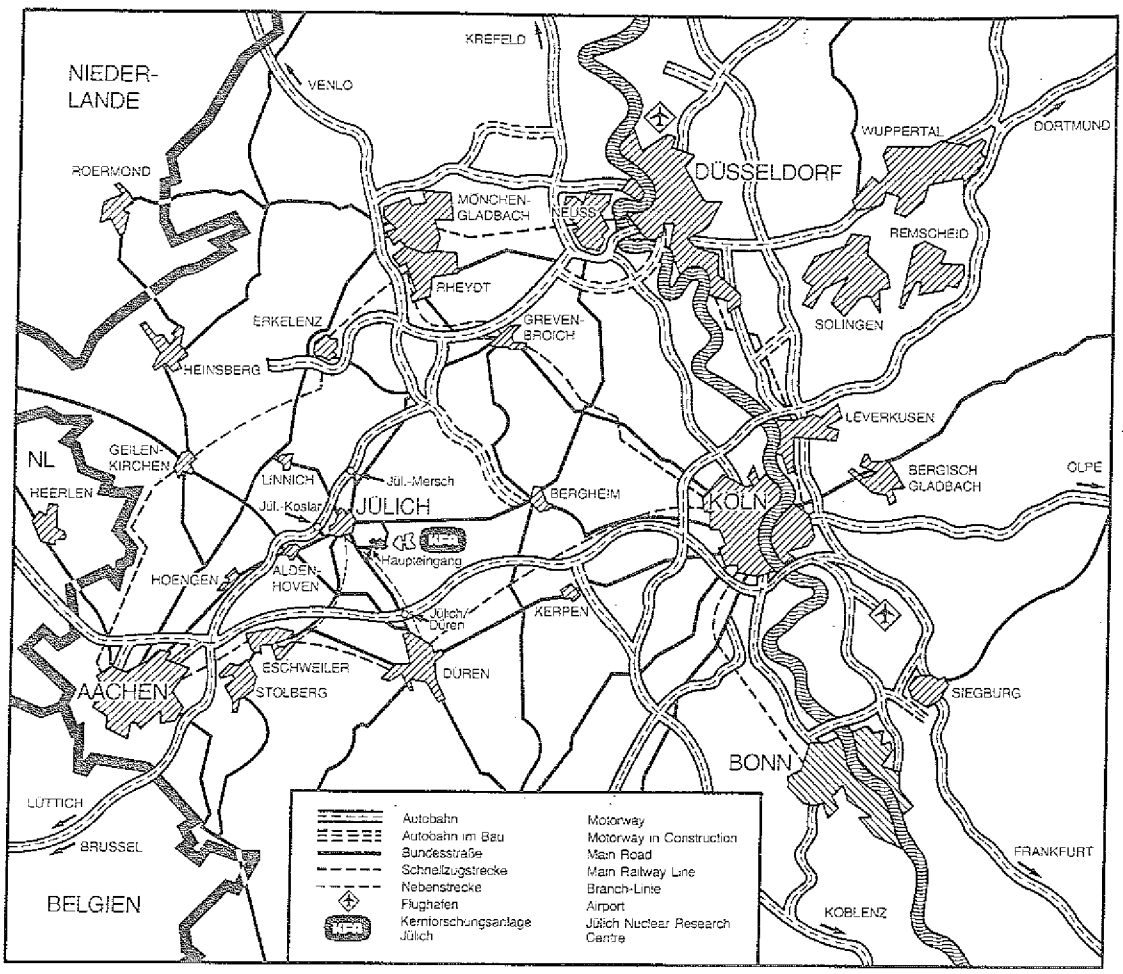
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Reaktorbauelemente

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysatorpellets mit einem Wärmeflußkalorimeter

von

H. Dötsch

Jül - 1989
April 1985
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1989

Institut für Reaktorbauelemente Jül - 1989

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysatorpellets mit einem Wärmeflußkalorimeter

von

H. Dötsch

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

DETERMINATION OF REACTION RATES ON CATALYST PELLETS WITH A HEAT FLUX DSC

by

HERBERT DÖTSCH

Abstract:

The aim of this work is the description of a time-saving and economical way to determine the rate of a heterogeneously catalyzed chemical reaction with a conventional heat flux DSC (Du Pont). Known calibration procedures for DSC-apparatus turn out to be insufficient when working with relatively large sample masses (catalyst pellets) and continuously changing gas concentrations. There is thus a requirement for detailed information about the heat transfer in the DSC cell in order to progress from the single calibration experiment to a continuous calculation of the calibration factor in definite parameter intervals.

While the problems of conventional calibration are shown by the derivation of the calibration factor and by a survey of the literature, the main part of this work describes a new way of signal interpretation. Starting with theoretical studies, e.g. the steady state temperature profile of the constantan disc and the cylindrical sample with variable boundary conditions, a large number of different calibration runs lead to an easily applicable signal interpretation. The calibration factor was determined experimentally by the known melting heat of pure substances and by Evolved Gas Analysis with a gaschromatograph and mass spectrometer.

Using this tool, experiments were carried out studying CO methanation on Ni/Al_2O_3 catalysts. An equation to desbribe the reaction rate was derived and compared with rates available in the literature. The wide range of DSC-applicability is a consequence of the comparison of data determined by other types of reactors for the same catalyst. The subsequent outlook shows more possibilities of DSC application in the field of catalyst research.

Kernforschungs-anlage Jülich GmbH IRB

JÜL-1989

Dissertation

April 1985

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysatorpellets mit einem Wärmeflusskalorimeter

von

Herbert Dötsch

Kurzfassung:

Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung einer zeitsparenden und kostengünstigen Methode, die Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion mit einem konventionellen Wärmeflußkalorimeter (Du Pont DSC) zu messen. Herkömmliche Kalibrierverfahren für ein DSC erweisen sich als unzureichend beim Arbeiten mit relativ großen Probenmassen (Katalysatorpellets) und ständig wechselnden Gaskonzentrationen. Es stellt sich daher die Forderung nach einer detaillierten Aufschlüsselung des Wärmetransportes in der Meßzelle mit dem Ziel, vom diskreten Kalibrierexperiment zur kontinuierlichen Berechnung des Kalibrierfaktors in bestimmten Parameterbereichen zu gelangen.

Während die Probleme konventioneller Eichung in der Herleitung der Kalibriergröße und einer Literaturstudie (2.) aufgezeigt werden, beschreibt der Hauptteil dieser Arbeit einen neuen Weg der Signaldeutung. Ausgehend von theoretischen Betrachtungen, beispielsweise zum stationären Temperaturprofil der Meßplatte und der zylindrischen Probe bei variablen Randbedingungen, führt eine Vielzahl verschiedener Eichversuche (3.) zu einer handhabbaren Signalinterpretation (4.). Der Kalibrierfaktor im Experiment wurde zum einen über die bekannte Schmelzwärme reiner Substanzen, zum anderen über Parallelversuche mit einem Gaschromatographen und einem Massenspektrometer errechnet.

Mit diesem Rüstzeug werden Versuche zur CO-Methanisierung an Ni-Al_2O_3-Katalysatoren durchgeführt. Es wird ein Geschwindigkeitsansatz erstellt und mit in der Literatur verfügbaren Ansätzen verglichen (5.). Die Anwendungsbreite der DSC folgt aus einem Vergleich der Datem mit den in anderen Reaktortypen für den gleichen Katalysator ermittelten Werten. Der sich anschließende Ausblick zeigt weitere Einsatzmöglichkeiten des Gerätes auf dem Gebiet der Katalysatorforschung.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde angefertigt am Institut für Reaktorbauelemente der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. rer. nat. C.B. von der Decken, für die wertvollen Anregungen und wohlwollende Förderung der Arbeit.

Für die Übernahme der Korreferate danke ich Herrn Prof. Dr. ir. L.L. van Reijen, der in vielen fruchtbaren Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen hat, und Herrn Prof. Dr. Ing. K.F. Knoche, der mein Interesse an diesem Fachgebiet weckte und wichtige Anregungen gab.

Herrn Dr. B. Höhlein und Herrn R. Menzer gilt mein herzlicher Dank für die Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen zur Klärung theoretischer und experimenteller Detailfragen, die meine Arbeit beeinflußt haben.

Für die konstruktiven Gespräche danke ich Herrn Dr. G. Hakvoort und Herrn Prof. J.R.H. Ross Ph.D., der Katalysatorproben zur Verfügung stellte, Herrn H. Kraut für die praktische Durchführung der Metha- und Berty-Experimente, Herrn M. Harrison für seine Unterstützung bei der Versuchsauswertung und Frau F. Lacker für die Erstellung des maschinengeschriebenen Textes.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung

Die Entwicklung des Hochtemperaturreaktors in der Kernforschungsanlage Jülich zeigt, neben der Stromerzeugung bei relativ hohen Wirkungsgraden, interessante Nutzungsmöglichkeiten der Kernenergie auf dem Wärmemarkt. Besonderes Augenmerk verdient hier zum einen die hohe thermodynamische Effizienz der Wärme-Kraft-Kopplung mit dem HTR, zum anderen die Möglichkeit einer Substitution oder Veredelung fossiler Brennstoffe im Sinne einer Schadstoffminimierung an der Emissionsquelle.

Der Transport von Fernenergie in der Form chemisch gebundener Wärme ist die Grundidee zweier Pilotanlagen, die am Institut für Reaktorbauelemente im Rahmen des NFE-Projektes (Nukleare Fernenergie) erfolgreich betrieben werden. Nähere Angaben zum Anlagenprinzip sind den Arbeiten von C.B. von der Decken et al. /2, 3/, zur praktischen Durchführung der Arbeit von B. Höhlein et al. /1/ zu entnehmen.

Über die endotherme Reaktion der Methan-Dampfreformierung wird Wärme aus dem Primärsystem ausgekoppelt und kann beim Verbraucher exotherm abgegriffen werden durch die Umkehrung der Reaktionsrichtung, die Methanisierung:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + \text{Wärme}$$

Erfahrungen zur Reformierung wurden in der Einzelrohrversuchsanlage (EVA), zur Methanisierung in den Anlagen ADAM (Anlage zur dreistufigen adiabaten Methanisierung), die von Fedders /4/ und Harms /5/ beschrieben wird, und IRMA (Innengekühlter Reaktor einer Methanisierungsanlage), deren Prinzip von C.B. von der Decken et al. /6/ erläutert wird, gesammelt.

Der "kalte" Wärmetransport in Form eines kohlenmonoxid- und wasserstoffreichen Gases wird ermöglicht durch die bei Umgebungstemperatur sehr langsame und daher vernachlässigbare homogene Gasreaktion der beiden Reaktanten. Dieser Tatbestand sowie das Festlegen einer maximalen Arbeitstemperatur zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen erklären die Notwendigkeit des Vorhandenseins reaktionsbeschleunigender Katalysatoren in den genannten Anlagen. Die Eigenschaften solcher Katalysatoren sind maßgebend für die Auslegung chemischer Reaktoren; von besonderem Interesse sind Aussagen

über deren Aktivität, Selektivität und Stabilität. Katalysatoruntersuchungen in Laborreaktoren kleineren Maßstabs bei möglichst prozeßnahen Bedingungen sind erforderlich und liefern heute, bei nicht geringem Zeit- und Kostenaufwand, Aufschluß über die genannten Punkte.

Hier stellt sich die Frage nach einem Katalysatortestverfahren mit geringem Meßaufwand. Dieses sollte den Hersteller in die Lage versetzen, möglichst schnell die Einflüsse verschiedener Herstellungsarten auf die Aktivität zu untersuchen und dem Anwender als Entscheidungshilfe bei der Auswahl verschiedener Katalysatortypen dienen. Aktivitätsuntersuchungen mit dem Ziel, den Geschwindigkeitsansatz einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion zu erstellen, sind für beide Gruppen von Interesse. Ziel dieser Arbeit ist es, solche Versuche mit einem Hochdruck-DSC (Differential Scanning Calorimeter) durchzuführen. Diese Experimente sollen mit Katalysatorpellets einer vorgegebenen Größe - maximal 4 mm in Höhe und Durchmesser - unter Einbeziehung des diffusionslimitierten Reaktionsgebietes, bei Gesamtdrücken bis 32 bar erfolgen. Schwerpunkte liegen in der Optimierung des Meßsystems und der Lösung der besonderen Probleme der Signalinterpretation. Die Zuverlässigkeit des Verfahrens und die Übertragbarkeit der Ergebnisse soll anhand von Literaturdaten und im Vergleich mit anderen Laborversuchen am Beispiel der CO-Methanisierung diskutiert werden.

Das Meßprinzip der Wärmefluß-DSC beruht auf dem Schluß von einer Temperaturdifferenz auf den Wärmestrom, der einem exo- bzw. endothermen Ereignis zugeordnet werden kann. Dieser Zusammenhang wurde seit der Arbeit von Le Chatelier im Jahre 1887 /7/ bei einer Vielzahl von thermischen Umwandlungsprozessen versuchstechnisch genutzt. In der Reaktionskinetik wurde das Meßprinzip von Borchard und Daniels /8/ 1957 eingesetzt, die auf diese Weise die Geschwindigkeit einer in gerührter Lösung stattfindenden chemischen Reaktion bestimmten.

Die Erweiterung des Anwendungsgebietes auf heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen mit dem Ziel, Geschwindigkeitsansätze zu erstellen, ist Gegenstand jüngerer Publikationen; hier sind die Arbeiten von Ross, Beecroft und Miller /9/, sowie von van Reijen und Hakvoort zu nennen /10, 11/, die die CO-Methanisierung an Nickel-Katalysatoren bei einem Systemdruck von 1 bar untersuchten. Messungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei

höheren Drücken an Katalysatorpellets vorgegebener Größe - im Gegensatz zu der sonst üblichen Katalysatorschüttung bei sehr kleinen Probenmassen - waren der mir verfügbaren Literatur nicht zu entnehmen.

2. Vorstellung des Meßverfahrens

Bei dem bereits erwähnten Kalorimeter handelt es sich um das Hochdruck-Wärmefluß-DSC 910 der Firma Du Pont. Es arbeitet im Druckbereich $1 \leq p \leq 70$ bar und im Temperaturintervall $20 \leq \vartheta \leq 600$ °C; in der dynamischen Fahrweise wird die Meßzelle mit einem Gasstrom beaufschlagt, der einen von Du Pont /12/ empfohlenen Wert von 200 ml/min nicht überschreiten sollte. Durch ein externes Leitungssystem können Gase beliebiger Zusammensetzung dem Gerät zugeführt werden.

Gesteuert wird die Meßeinheit über einen Thermoanalysator (TA 990).

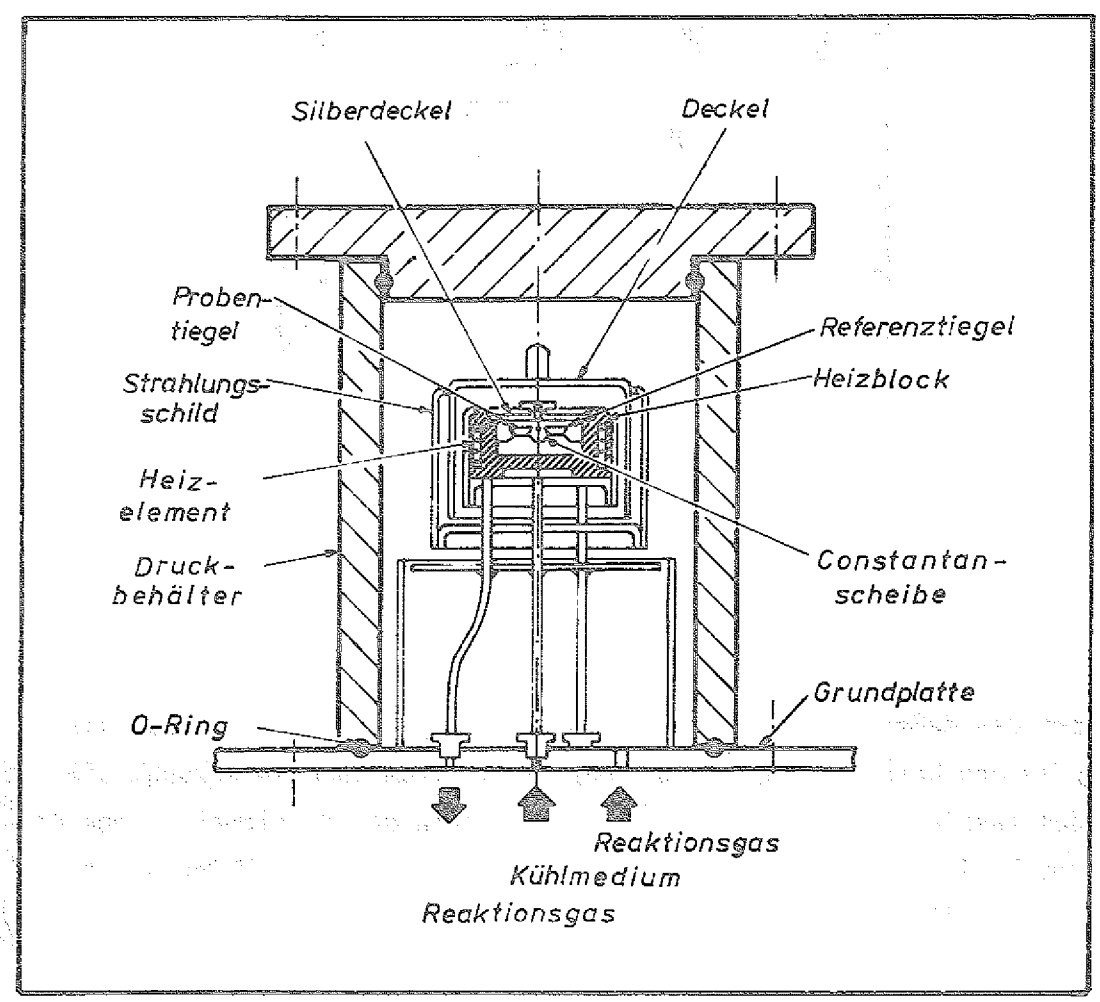


Bild 2.1: Schnittbild der Meßzelle nach Du Pont /12/

Einflußnahme auf den Meßvorgang ist dem Benutzer gegeben durch die Wahl von Start- und Endtemperatur und der erforderlichen linearen Heizrate im Intervall $0 \leq \frac{dT_B}{dt} \leq 100$ K/min. Weiterhin erlaubt die Steuereinheit eine Einwirkung auf die Form der Meßwertdarstellung.

Die eigentliche Meßzelle ist umgeben von einem temperaturgeregelten Silberblock und dem mit einer Öffnung versehenen Silberdeckel. Die Heizwendel und ein Platinel-Kontrollthermoelement am Block ermöglichen eine zeitlich lineare Erhöhung der Blocktemperatur T_B sowie eine isotherme Fahrweise. Bei dem Hochdruck-DSC der vorliegenden Bauart strömt Gas durch eine Öffnung im Deckel in die Meßzelle und verläßt sie wieder durch eine Mantelbohrung.

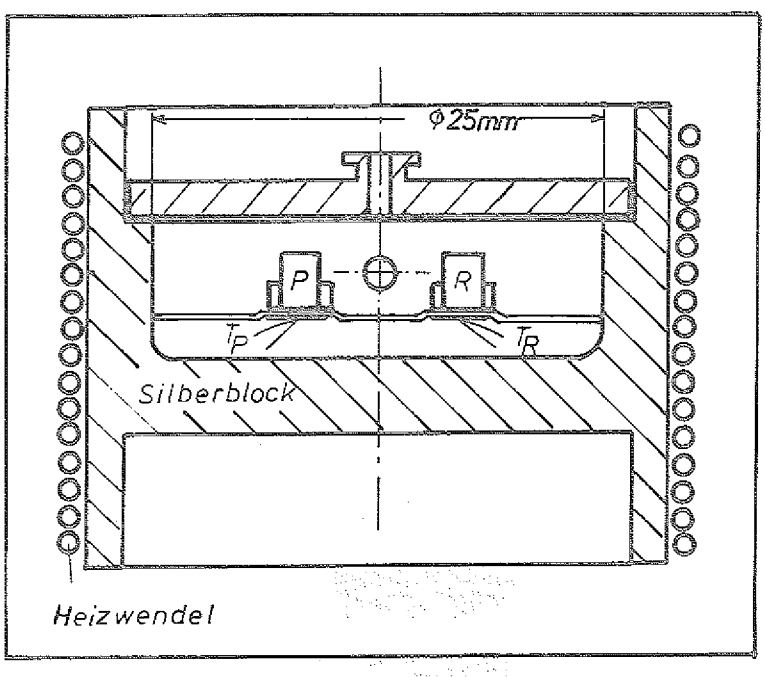


Bild 2.2: Prinzipbild der Meßzelle
(P: Probe; R: Referenz)

Das Herz des Meßsystems ist eine Constantanscheibe, die zum einen als Hauptpfad des Wärmetransportes anzusehen ist, zum anderen erzeugt sie als Teil des Thermoelementpaares Chromel-Constantan das Meßsignal. Probe und Referenz befinden sich in Tiegeln aus gut wärmeleitendem Material (z.B. Au, Ag, Cu, Al), die auf leicht abgesetzten kreisförmigen Erhebungen in der Scheibe anzuordnen sind.

Meßsignale sind die Probentemperatur T_P (Chromel-Alumel) und die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzplateau ΔT (Chromel-Constantan).

Diese Differenz ist ein Maß für die Stärke eines exothermen ($\Delta T > 0$) beziehungsweise endothermen ($\Delta T < 0$) Vorganges auf der Probenseite. Sie kann wahlweise aufgetragen werden über der Probentemperatur oder über der Zeit. Das beschriebene Meßverfahren konkurriert mit dem "power compensation"-DSC, bei der ΔT als Regelgröße konstant gehalten und die dazu erforderliche Heizleistung gemessen wird. Das zuletzt genannte DSC arbeitet mit zwei voneinander getrennten Kammern für Probe und Referenz, die individuell beheizt werden.

In beiden Verfahren entstehen Probleme bei der Signalinterpretation, wenn sich die Wärmeübergangsbedingungen im Laufe einer Versuchsreihe oder gar während eines einzelnen Versuches ändern. Die individuellen Lösungen dieser und anderer Interpretationsprobleme in der einschlägigen Literatur sind in Kapitel 2.1 zusammengefaßt; für unseren Anwendungsfall wird der konventionelle Weg zur Signalinterpretation und die damit verbundenen Schwierigkeiten in Abschnitt 2.2 vorgestellt.

2.1 Literaturstudie (DTA, DSC)

Seit der Veröffentlichung von Le Chatelier 1887 "Über die Einwirkung von Wärme auf Ton" /7/ ist die Thermoanalyse Gegenstand ungezählter Arbeiten zur Klassifizierung von endothermen und exothermen Zustandsänderungen. Le Chatelier versah eine feuchte Tonprobe mit einem Thermoelement, die er in einem Ofen mit konstanter Heizgeschwindigkeit positionierte. Beim Einsetzen des Dehydratationsvorganges blieb die Probentemperatur hinter der Ofentemperatur zurück, und es ergab sich die Möglichkeit, Tone mit unterschiedlichem Wassergehalt zu klassifizieren.

Bereits zwölf Jahre später wurde dieses Verfahren verfeinert. Roberts-Austen nahm eine inerte Referenzprobe, die er probengleichen Bedingungen unterwarf /17/, und erhielt durch deren Vergleich eine wesentlich empfindlichere Meßmethode. Diese Methode findet auch heute noch Anwendung als klassische DTA.

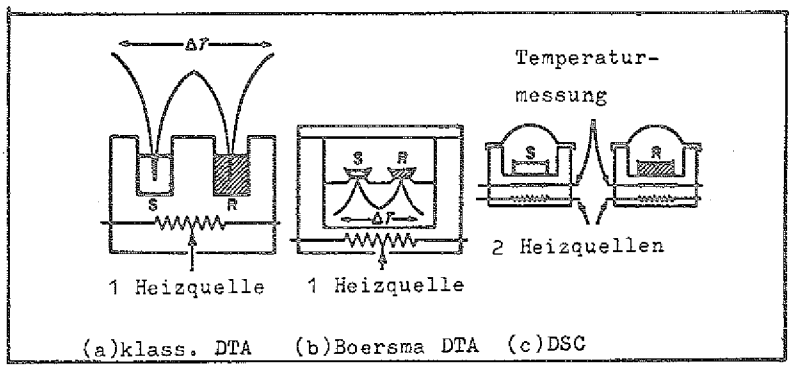


Bild 2.3: Skizze der drei wichtigsten Thermoanalysentechniken /18/

Ihr Nachteil ist die Positionierung der Thermoelemente in den Proben. Die Meßergebnisse sind stark abhängig von den wärmetechnischen Eigenschaften des Probenmaterials. Boersma gelang es 1955 /19/, diesen Einfluß zu minimieren durch externe Anbringung der Temperaturmeßfühler.

Diese Variante (b) in Bild 2.3 ist Grundlage des heutigen Wärmefluß-DSC (heat flux-DSC). Parallel dazu wurde das Kompensations-DSC (power compensation-DSC) entwickelt ((c) in Bild 2.3). Während bei der letzten die Temperaturdifferenz auf Null geregelt und die dazu erforderliche Heizleistung gemessen wird, ist bei der anderen die Temperaturdifferenz die Meßgröße und die Heizleistung Regelgröße.

Aufbauend auf diese drei Grundprinzipien wurden zahlreiche Geräte entwickelt, die sich lediglich in ihrer Betriebsart (statisch, durchströmt) und in Konstruktionsmerkmalen (Abgrenzung von Probe und Referenz etc.) unterscheiden.

Das Anwendungsfeld der Thermoanalyse ist weit gefächert. Es umfaßt

- Untersuchung von Phasenübergängen
- Untersuchung von Strukturumwandlungen
- Aufstellung von Phasendiagrammen
- Bestimmung von Reinheitsgraden (Schmelzpunktverschiebung)
- Untersuchung thermischer Zersetzungsphänomena
- Aufklärung von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen

- Untersuchung von Alterungs- und Korrosionsphänomena
- Kinetische Studien etc.

Da das Meßsignal nur mittelbar mit dem zu untersuchenden Vorgang zusammenhängt, ist eine geeignete Kalibrierung erforderlich, deren Aufwand für die jeweiligen Anwendungsbereiche unterschiedlich groß ist.

2.1.1 Kalibrierung

Die Anforderungen hinsichtlich des Kalibrieraufwandes werden durch das jeweilige Versuchsvorhaben gestellt. Neben der eigentlichen Information, der Wärmetönung des zu untersuchenden Ereignisses, beinhaltet das Meßsignal eine Vielzahl von "Zusatzinformationen". Das Herausfiltern dieser im allgemeinen signaldämpfenden Effekte ist die Aufgabe der Kalibrierung.

Solche Einflüsse lassen sich in geräte-, proben- und versuchsbedingte Größen unterteilen. Geräteeigenschaften sind

- das verwendete Meßprinzip (klassische DTA, DTA, DSC),
- die konstruktive Auslegung, insbesondere die Anordnung der Probenhalter,
- die Probentiegel (Materialeigenschaften, Geometrie)
- sowie die Thermoelemente und deren Empfindlichkeit.

Kalibrierprobleme, die in diesem Umfeld entstehen, sind von untergeordneter Bedeutung, da diese Einflußgrößen für das jeweilige Gerät reproduzierbar sind. Bei bekannter Thermoelementempfindlichkeit und Wiederverwendung derselben Probentiegel bleibt lediglich die Frage des Zeitverhaltens zu klären. Die Arbeiten von Höhne, Breuer und Eysel /13, 20, 23/, die Versuche mit der in dieser Arbeit verwendeten DU PONT 910 Wärmefluß DSC und einem Kompensationskalorimeter (Perkin Elmer - DSC-2) durchführten, zeigen, daß für beide Meßprinzipien unterschiedliche Basislinienkorrekturen erforderlich sind. Die max. Abweichung in den von beiden Geräten gemessenen Enthalpiewerten betrug 1,2%. Zu den probenbedingten Einflüssen zählen:

- die Probenmasse,
- die Probenform (Geometrie, Porosität),
- die Atmosphäre bei porösen Proben,
- die wärmetechnischen Eigenschaften wie Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Emissionskoeffizient
- sowie die Probenfunktion (inert/aktiv).

Es ist evident, daß diese Parameter gerade in der klassischen DTA eine große Rolle bei der Kalibrierung spielen. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Problemkreis wurden von Melling et al. /38/, Berg et al. /34, 35/ und Pacor /31/ veröffentlicht. Ergebnis dieser Arbeiten ist ein Maß zur Wahl geeigneter Parameterbereiche der Probenmasse, der Probenform, der Lage der Thermoelemente etc., damit ein bekannter Fehler bei der Messung nicht überschritten wird. Dieser Fehler wird von Pacor bei Probenleitfähigkeiten $\lambda_{eff} < 0{,}5$ W/mK mit 6% angegeben. Bei der Wärmefluß-DSC, die eine Weiterentwicklung der Boersma DTA-Variante ist, dient die Auflagefläche von Proben- und Referenztiegel als Hauptpfad des Wärmetransportes.

R.A. Baxter /15/ kommt zu dem Ergebnis, daß beim Schmelzpunkt von Indium (156 ^{o}C) knapp 90% der Schmelzwärme über die Constantanscheibe der Du Pont DSC gefördert werden. Dies gilt für Versuche in Stickstoff-Atmosphäre. Der Probeneinfluß wird somit gering bei Geräten dieses Typs; zur Erzielung hoher Genauigkeiten ist eine Reduzierung der Probenmasse jedoch sinnvoll, wenn das Versuchsprogramm dies zuläßt.

Von entscheidender Bedeutung ist die dritte Kategorie der Einflußgrößen, die Versuchsbedingungen. Dazu zählen

- die Temperatur,
- die Zeit (Heizrate),
- der Druck im Probenraum,
- die Beschaffenheit der Atmosphäre (Gaszusammensetzung)
- und der Gasdurchsatz.

Diese Größen sind Problemquellen für die Kalibrierung aller oben beschriebenen DSC/DTA-Varianten. Am häufigsten diskutiert wird die Temperaturabhängigkeit des Kalibrierfaktors, die sich aus der Veränderung der Wärmetransportvorgänge in der Meßzelle ergibt. Im allgemeinen steigt der Kali-

Autoren	Lit.	Gerätebezeichnung	Versuchsgegenstand Versuchsbedingungen	Kalibrierung	Bemerkungen
Baxter	/15/	DuPont DSC	Schmelzversuche (In, Pb, Zn) Wärmekapazitätsmessung von Al	Bestimmung der Widerstände: Probe - Tiegel Block - Tiegel über Schmelzvers. $\bar{K} = \bar{K}$ (Temp., Gaszusammensetzung, Probenkontakt)	Präzision bei der Schmelzwärmebestimmung (In): ± 1% Probenmassen- und Heizrateneinfluß (In) : ±1% lt. Baxter wird bei 150°C in N_2 90% der Wärme über die Constantanplatte gefördert
Breuer Eysel	/13/	DuPont DSC	Phasenumwandlung bei 24 versch. Substanzen Argon, 0-670°C, 2 - 10°C/min, Proben von 10-20mg	Schmelzversuche $\bar{K} = \bar{K}$ (Temp.)	Calibrated Mode Probenmasseneinfluß auf das Meßsignal kleiner als 1% Standardabweichung bis 4.2%
Höhne Breuer Eysel	/20/	DuPont DSC	Vergleich mit power comp. DSC Schmelzwärmebest. (127°C < T < 627°C) 1.25-5°C/min	Schmelzwärme (In) c_p (Saphir)	Calibrated Mode Basislinienkorrektur bei der DuPont DSC Abweichungen bis 3.2% abs.
Levy Nieuweboer Semanski	/21/	DuPont DSC	Druckeinfluß auf versch. Umwandlungsvorgänge	Schmelzwärme im interessierenden Bereich $\bar{K} = \bar{K}$ (Temp., Druck)	Calibrated Mode Probleme bei Drücken unter 1 Torr, 10 % Abweichung über ges. Druck- und Temperaturber.
Reichelt Hemminger	/22/	DuPont DSC Mettler TA Heraeus TA Perkin Elmer DSC - 4	Kalibrierprobleme Versuche mit Luft	In - Schmelzwärme Al_2O_3 (c_p) $\bar{K} = \bar{K}$ (Temp., Heizrate, Tiegelanordnung)	unterschiedl. Ergebnisse bei der Kalibrierung mit In und Al_2O_3 Verweis auf Probleme bei Kinetikversuchen
Höhne	/23/	heat flux DSC (allgem.)	theoret. Abhandlung zur Kalibrierproblematik elektrische Analogie	$\bar{K} = \bar{K}$ (Temp., Heizrate, Masse und Leitfähigkeit der Probe)	probenbedingte Signalabweichung bis etwa 5% Einfluß von Konvektion und Strahlung auf die Signaldeutung angesprochen
Seybold Meisel Cserfalvi	/24/	heat flux DSC (allgem.)	Kalibrierprobleme elektrische Analogie	$\bar{K} = \bar{K}$ (insge. 13 Wärmewiderständen)	Vernachlässigung von Konvektion uni Strahlung Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung von Probe und Referenz
Claudy Commercon Letoffé	/25, 26, 27/	Mettler TA 2000	Schmelzversuche (In) elektrische Analogie Gaseinfluß auf das Signal 100 ml/min Ar	Schmelzwärme (In) $\bar{K} = \bar{K}$ (Gaszusammensetzung, insges. 5 Wärmewiderstände bei symmetr. Anordnung v. Probe und Referenz)	zur Gasseite nur Wärmeleitung
van Dooren	/28/	Mettler TA 2000	Schmelzvorgänge und Strukturumwandlung im Bereich 100°C < T < 200°C Variation von Probenmasse, Heizrate, Gaszusammensetzung)	Schmelzwärme (In) $\bar{K} = \bar{K}$ (Probenmasse, Gaszusammensetzung)	40% Abweichung im Kalibrierfaktor für Helium gegenüber N_2 Vorschlag: Kalibrierung für den jeweiligen Einzelfall

Tabelle 2.1: Literaturübersicht zur Kalibrierung von Wärmeflußkalorimetern

brierfaktor progressiv mit der Temperatur bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, was von Faktor und Hanks /32/ durch zunehmenden Strahlungsaustausch bei hoher Temperatur erklärt wird.

Abweichungen im Meßsignal, die durch die Variation der Heizrate verursacht werden, liegen nach Baxter /15/ bei der Du Pont 910 bei der Bestimmung der In-Schmelzwärme in der Größenordnung von 1%.

Für das gleiche Gerät wurde der Einfluß des Gases angesprochen von Baxter /15/, Reichelt und Hemminger /22/ und Höhne /23/. Quantitative Ergebnisse liegen vor für das Gerät (Mettler TA 2000). Hier sind zu nennen die Arbeiten von van Dooren /28/ sowie Claudy et al /25, 26, 27/. Van Dooren fand Abweichungen von 40% in He-Atmosphäre gegenüber N_2-Atmosphäre. Claudy, Commercon und Letoffé zeigten einen linearen Zusammenhang auf zwischen Kalibrierfaktor und der Wärmeleitfähigkeit des Gases (Ar, N_2, O_2, He, H_2).

Levy et al. /21/ fanden, daß der Druckeinfluß auf das Meßsignal beim Du Pont-Gerät zu Abweichungen von 10% führen kann. Dieser Zahlenwert schließt den Problembereich sehr kleiner Drücke im Bereich von 1 Torr ein, wo der Kontakt Probe/Tiegel und Tiegel/Meßplatte eine große Rolle spielt.

Die Quintessenz der in der Literatur vorgeschlagenen Lösungswege zur Gerätekalibrierung ist das Arbeiten mit einem temperaturabhängigen Kalibrierfaktor bei sonst konstanten Versuchsbedingungen. In diesem Fall muß für jede Parametervariation ein charakteristischer Kalibrierversuch (Schmelzwärme und/oder Wärmekapazität) gefahren werden.

Einen guten Überblick zu den Kalibrierproblemen bieten die Arbeiten von Oswald, Wiedemann /29/ und Sestak, Satava, Wendlandt /16/. Letztere erwähnen über 20 Parameter, die das Meßergebnis "verfälschen" können.

2.1.2 Kinetikexperimente

Die grundlegende Arbeit zur Anwendung der differentiellen Thermoanalyse bei der Bestimmung kinetischer Daten wurde 1957 von Borchardt und Daniels /8/ publiziert. Sie untersuchten die thermische Zersetzung einer in Lösung vorliegenden Probe. Zwei mit Rührer versehene Behälter, die mit Proben- und

Autoren	Lit.	Gerätebezeichnung	Gegenstand der Untersuchung	Kalibrierung	Bemerkungen
Oswald Wiedemann	/29/	DSC/DTA (allgemein)	Beeinflussung von Meßergebnissen (allgem.)	$\bar{K} = \bar{K}$ (Probeneigenschaften, Geräteeigenschaften, Versuchsbedingungen)	Übersicht zur Kalibrierproblematik
Sestak Satava Wendlandt	/16/		Überblick zur DTA/DSC - Problematik	Schmelzwärme, def. Wärmequelle, Ausgleichsvorgänge $\bar{K} = \bar{K}$ ("Über 20 Parametern, Probe und Gerät betreffend)	
Nevriva Holba Sestak	/30/	Netzsch DTA	Überprüfung von Kalibrierstandards bis 1172°C	Schmelzwärme, def. elektrische Quelle $\bar{K} = \bar{K}$ (Wärmeübergangsbedingungen, Temp.)	merklicher Strahlungseinfluß ab etwa 450°C
Pacor	/31/	DuPont 900 DTA	Quantitative Analysen unter Anwendung der instationären Wärmeleitungsgleichung	Schmelzwärme $\bar{K} = \bar{K}$ (wärmetechn. Eigenschaften von Probe u. Referenz)	
Faktor Hanks	/32/	Netzsch DDC	Vorstellung des Meßsystems, Genauigkeitsüberprüfung)	Schmelzwärme $\bar{K} = \bar{K}$ (Wärmeübergangsbedingungen)	Reproduzierbarkeit bei $\pm$ 1.5%
Artus	/33/	M-4H Setaram DTA	Aspekte der Kalibrierung (T<925°C)	Umwandlungswärme verschiedener Substanzen $\bar{K} = \bar{K}$ (Probengröße, Kontakt Probe/Tiegel, Wärmeleitfähigkeit des Gases)	
Berg Egunov Kiyaev	/34/	DTA	Gaseinfluß auf das Meßsignal Versuche in Luft, He N_2, O_2, H_2, CO_2	$\bar{K} = \bar{K}$ (Wärmeleitfähigkeit d. Gases in den Probenporen)	Vergleich mehrerer Ansätze zur Berechnung der effektiven Probenleitfähigkeit
Berg Egunov	/35/	DTA	Einfluß experimenteller Faktoren auf Ergebnisse der quantitativen DTA	$\bar{K} = \bar{K}$ (Probenmasse, - schüttdichte, - stoffwerte, Lage der Thermoelemente)	Wahl geeigneter Parameterbereiche für Versuche
Takamizawa	/36/	Hochdruck DTA	Kalibrierversuche (25 - 300°C, <50 bar)	Schmelzwärme $\bar{K} = \bar{K}$ (Druck, Temp.)	Druckabhängigkeit des Kalibrierfaktors verursacht durch Wärmeleiteffekt des Gases
David	/37/	Stone DTA	Gaseinfluß bei der Messung	Schmelzwärme $\bar{K} = \bar{K}$ (Druck, Temp., Tiegel-, Blockgeometrie, Leitfähigkeit des Gases)	
Melling Wilburn McIntosh	/38/	DTA	Probeneinfluß auf die Meßkurve	$\bar{K} = \bar{K}$ (Probengeometrie, Stoffeigenschaften)	

Tabelle 2.2: Literaturübersicht zur Kalibrierung von DSC/DTA (allgemein)

Referenzlösung auf gleiche Höhe gefüllt waren, wurden in ein temperaturgeregeltes Flüssigkeitsbad getaucht. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß über die Rührer Temperaturgradienten in der Lösung ausgeglichen werden können. Ein entscheidender Unterschied zu unserer Aufgabenstellung ist die Tatsache, daß in der genannten Arbeit ein zeitlich begrenztes thermisches Ereignis untersucht wurde.Bei vollständiger Zersetzung legt sich das Meßsignal wieder an die Basislinie an, so daß die Peakfläche der Wärmemenge ΔH_t, die für einen kompletten Umsatz erforderlich ist, zugeordnet werden kann.

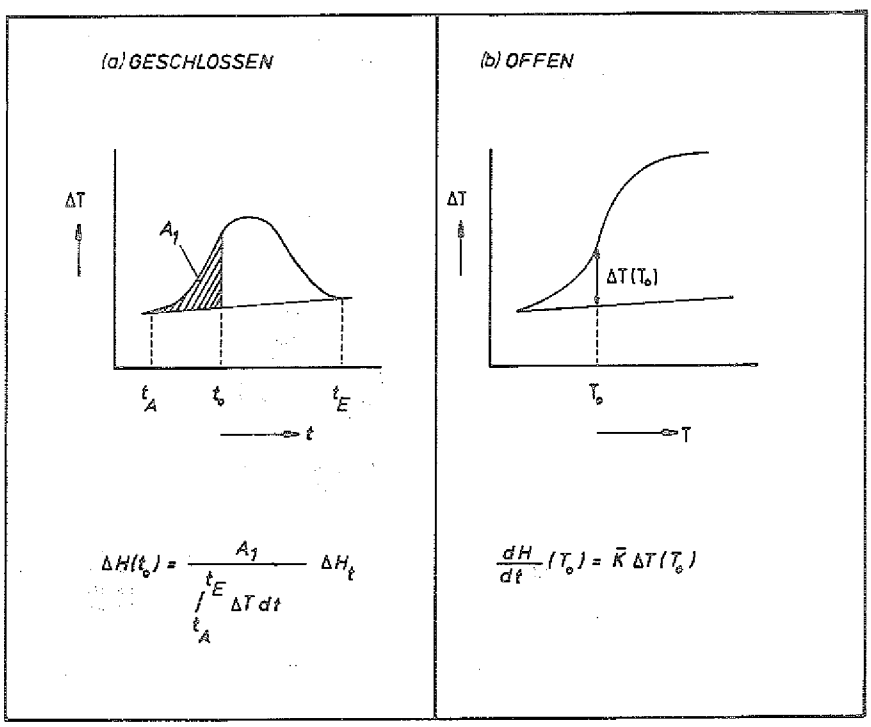


Bild 2.4: Auswertung eines zeitlich begrenzten (a) und offenen (b) Ereignisses (C_p d $\Delta T/dt \ll \bar{K}\ \Delta T$)

Der für den Kalibriervorgang unbestrittene Vorteil, daß sich solche zeitlich begrenzten Ereignisse zumeist in kleinen Temperaturintervallen abspielen, erweist sich als Nachteil beim Untersuchen heterogen katalysierter Reaktionen über ein möglichst großes Temperaturspektrum.

Es ist daher notwendig, eine prinzipielle Unterscheidung zu treffen hinsichtlich der Probenfunktion, die maßgebend ist für die Wahl des Auswertemodus. Im Reaktionssystem Gas-Probe kann die Probe selbst eine Umwandlung erfahren oder aber eine Gasreaktion beeinflussen, ohne sich im idealen Fall

selbst zu verändern (Katalysator). Während sich bei der Umwandlung der Probe die "geschlossene" Auswertmethode anbietet, eröffnet die "offene" größere Vorteile für die Umwandlung des Gases an der Probe.

Mit thermischen Zersetzungsreaktionen beschäftigten sich neben Borchardt und Daniels Guarini et al. /40/, Filliatre et al. /41/ und Brennan et al. /42/. Speziellen Kalibrieranforderungen wird entsprochen durch die Festlegung maximaler Heizraten /41/, die Wahl geringer Probenmengen und das Einhalten reproduzierbarer Versuchsbedingungen.

Die Veränderung der wärmetechnischen Parameter stellt das eigentliche Problem dar beim Arbeiten in großen Temperaturbereichen. Wenn diese Größen vom zu untersuchenden Ereignis noch beeinflußt werden, muß dies bei der Signalinterpretation berücksichtigt werden. In der Arbeit von Jones et al. /46/ wird diesem Umstand dadurch begegnet, daß ein Reaktant bzw. Inertgas in großem Überschuß vorliegt. Richardson et al. /48/ berücksichtigten bei der Kalibrierung die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgases, das die Katalysatorschüttung passiert.

Aus dieser Problematik läßt es sich erklären, daß Arbeiten im offenen System mit zusätzlicher Gasanalyse durchgeführt wurden /43, 48/ oder aber sich qualitative Aussagen zum Ziel gesetzt hatten. Der Vergleich verschiedener Katalysatoren ist Gegenstand der Veröffentlichungen von Collins /44/ sowie Barcicki und Wojnowski /45/. In der letzten ist die DTA-Untersuchung gedacht als erster Überblick für weitergehende Untersuchungen, im wesentlichen zum Abstecken der für den jeweiligen Katalysator interessanten Parameterbereiche.

Wedding und Farrauto /47/ untersuchten Oxidationskatalysatoren für den Einsatz in Kraftfahrzeugen mit dem Du Pont DSC. Die Gasanalyse vor und hinter der Meßzelle mit einem Massenspektrometer zeigte Interpretationsfehler bis zu 5% für das DSC-Signal. Dies gilt für eine Katalysatorschüttung und eine Zellatmosphäre mit etwa 90 Vol% N_2. Interpretationsprobleme, verursacht durch Veränderung des Wärmeübergangsmechanismus, werden angesprochen.

Autoren Lit.	Verwendetes Gerät	Art der Versuche	Lösung des Kalibrierproblems	Bemerkungen
Borchardt / 8/ Daniels	2 Behälter in einem Flüssigkeitsbad	Zersetzung einer in Lösung vorliegenden Probe	- Auswertung der Peakflächen - Temperaturen nicht ortsabhängig - c_p, $\bar{K}$ sind konstant im betrachteten Temp.intervall - Wärmetransport ausschließl. durch Leitung - Kalibrierung über bekannte Lösungswärme von H_2SO_4 in Wasser	Vorteile einer zeitsparenden Kinetikuntersuchung werden aufgezeigt
A.S.T.M. /39/	DTA/DSC allg.	Bestimmung kinetischer Parameter exothermer Reaktionen	kleine Probenmassen, konst. Gaszusammensetzung, guter Kontakt Probe/Tiegel - Kalibrierung über Schmelzvorgänge	allgem. Anleitung zur Ermittlung von Arrheniusverläufen
Guarini /40/ Spinicci Carlini Donati	DSC	Thermische Zersetzung von Festkörpern	kleine Probenmassen	
Filliatre /41/ Maillard Villenave	Heat Flux DSC (Thermanalyse)	Thermische Zersetzung in einer Lösung	Auswertung der Peakflächen, kleine Probenmengen, verdünnte Lösung, Heizraten kleiner als 1 K/min, - Kalibrierung mit def. elektr. Quelle	Verweis auf die Theorie von /8/
Brennan /42/ Miller Whitwell	DSC	Thermische Zersetzungsreaktion	Auswertung der Peakflächen, Einfluß der therm. Widerstände auf die Basislinie diskutiert	Darstellung der Fehlerquellen (systembedingt)
Papadatos /43/ Skelstad	Stone DTA + Gaschromatograph	Oxidationsreaktion an Co-Metalloxid-Katalysatoren	kleine Probenmengen, enges Temperaturintervall(K=const)	Probe u. Referenz getrennt, Gasstrom nur auf Probenseite; Zielsetzung: Vgl. versch. Katalysatoren
Collins /44/	DuPont Hochdruck DSC	Reduktion aromat. Stoffe an metall. Katalysatoren	- Kalibrierung über In - Schmelze in H_2 und He, Temperaturen um 100°C, Peakflächenauswertung.	Zielsetzung: Aktivitätsvergleich versch. Katalysatoren
Barcicki /45/ Wojnowski	modifizierte DTA	Katalysatorvergleich	rein qualitative Auswertung	gedacht als erster Überblick für weitergehende Untersuchungen
Jones A. /46/ Firth Jones T.A.	modifizierte DTA	Heterogen katalysierte exotherme Reaktion	- ein Reaktand oder Verdünnung im Überschuß vorhanden - über große Temperaturbereiche (>10 k) nachkalibrieren	
Wedding /47/ Farrauto	DuPont DSC	Katalysatoren zur CO-Oxidation	Überprüfung der Ergebnisse mit Massenspektrometer, max. Probenmasse: 15 mg, konst. Gasdurchsatz	Abweichungen bis 5%, Schwefelvergiftung wurde untersucht
Richardson /48/ Friedrich McGill	modifizierte DTA + Gaschromatograph	Katalysatoruntersuchungen	Durchsatz konstant, homogene Quellverteilung, Wärmeleitung dominant, nur Probenzelle sieht Reaktionsgas (Katalysator als Referenz)	Gleichzeitige Auswertung des thermischen Effektes und der Produktkonzentration
Rose / 9/ Beecroft Miller	Perkin Elmer DSC 1b	CO Methanisierung an Ni/Al_2O_3 Kat.	Vergleichende Auswertung, konst. Gesamtdruck	vergleichende Darstellung bei Variation einzelner Parameter
Gelsthorpe /49/	DuPont DSC	CO Methanisierung an Ni - Kat.	kleine Probenmengen, konst. Gasstrom, Kalibrierung für jedes neue Gemisch, Temp. unter 300°C	

Tabelle 2.3: Literaturübersicht zu DSC/DTA-Kinetikexperimenten

Autoren Lit.	Verwendetes Gerät	Art der Versuche	Lösung des Kalibrierproblems	Bemerkungen
Hakvoort /10/ van Reijen	DuPont DSC	CO Methanisierung an Ni Katalysatoren (Schüttung)	Konst. Gesamtdruck (1 bar), konst. Gasstrom (39 ml/min), CO Anteil kleiner als 1 Vol%, kleine Probenmengen (< 1 mg) - max. Umsatz als Kalibriermaß	
van Reijen /11/ Hakvoort van der Klugt	DuPont DSC	CO Methanisierung an Ni Kat. (Schüttung u. Pellets)	konst. Durchsatz, konst. Gesamtdruck (1 bar), CO Anteil kleiner als 2 Vol%,	Beschreibung des Transportvorganges in der Meßzelle, quantitative Erfassung des max. Umsatzes

Tabelle 2.3 ff: Literaturübersicht zu DSC/DTA-Kinetikexperimenten

Quantitative Arbeiten im offenen System sind jüngeren Datums. Hier sind besonders die Veröffentlichungen von J.R.H. Ross et al. /9/, L.L. van Reijen et al. /11/, G. Hakvoort /10/ und M. Gelsthorpe /49/ erwähnenswert, die sich allesamt mit der CO-Methanisierung an Nickel-Katalysatoren beschäftigen. Bei den drei letztgenannten wurde mit der Normaldruck-DSC von Du Pont gearbeitet, deren Arbeitsprinzip sich lediglich in der umgekehrten Strömungsrichtung von der in dieser Arbeit verwendeten Hochdruck-DSC unterscheidet. Mit einer Ausnahme wurden Katalysatorschüttungen mit Probenmengen unter 1 mg untersucht. Eine Veränderung wärmetechnischer Parameter wurde minimiert durch Konstanthalten des Gasstromes, des Druckes (1 atm) sowie das Arbeiten mit hohem Wasserstoffüberschuß (≥ 98 Vol%). Versuche mit hohem CO-Anteil - bis 25 Vol%-bedingten eine Kalibrierung für jedes neue Gemisch /49/.

Über Experimente mit Katalysatorpellets und die Beschreibung der Transportvorgänge in der Meßzelle berichteten L.L. van Reijen, G. Hakvoort und W. v.d. Klugt /11/ in einer Veröffentlichung anläßlich des Katalyse-Symposiums in Lissabon 1984.

2.2 Konventionelle Signaldeutung

Die gesuchte Größe bei DSC-Versuchen ist die Wärmemenge ΔH, die bei der Umwandlung einer Probe freigesetzt oder verbraucht wird oder der Wärme-

strom $\dot{H}$ bei Versuchen zur Reaktionskinetik im durchströmten Meßsystem. Der Vorgang des Kalibrierens beinhaltet das Herausfinden des funktionalen Zusammenhanges zwischen gesuchter Größe und dem Meßsignal.

(2.1) $\dot{H} = \bar{K} \ \Delta T$ $\qquad$ $\Delta H = \int \bar{K} \ \Delta T \ dt$ (2.2)

Das Du Pont Wärmefluß DSC bietet zwei Betriebsarten an, die eine unterschiedliche Kalibrierung erfordern. Der "CALIBRATED MODE" berücksichtigt die Einwirkung der Temperatur auf die Kalibriergröße $\bar{K}$ und regelt die ΔT-Verstärkung so, daß für diesen Einfluß nach Breuer und Eysel /13/ ein linearer Zusammenhang zwischen gesuchter Größe und Temperaturdifferenz gewährleistet werden kann. Die Anzeige ist dann proportional einem Wärmestrom. Variable Versuchsparameter, wie Gaszusammensetzung, Durchsatz, Druck, Proben- und Referenzeigenschaften,können bei der elektronischen Kalibrierung nicht berücksichtigt werden.

Da gerade diese Größen bei Kinetikuntersuchungen an einer heterogen katalysierten Reaktion häufig verändert werden, werden die folgenden Arbeiten im "NORMAL MODE" durchgeführt. Bei dieser Betriebsart wird die Differenzspannung zwischen Proben- und Referenzmeßstelle direkt angezeigt. Die Temperaturdifferenz kann nun mit Hilfe der Tabelle des Natl. Bur. of Standards /14/ ermittelt werden.

Die Schwierigkeiten, die das Beschreiben des funktionalen Zusammenhangs zwischen Meßgröße ΔT und gesuchter Größe $\dot{H}$ verursacht, begründen die Notwendigkeit einer genauen Studie des Kalibrierfaktors, wie sie in dieser Arbeit unternommen werden soll.

Die in der Literaturstudie (2.1) zitierten Arbeiten haben einen gemeinsamen Ausgangspunkt. Die Beziehung zwischen Meßsignal und gewünschter Information wird hergeleitet aus den Energiebilanzen für Probe und Referenz. Um zu einer handhabbaren Formel für die Auswertung zu gelangen, sind eine Reihe von Vereinfachungen in der Rechnung erforderlich, die wiederum eine gezielte sorgfältige Versuchsvorbereitung verlangen. Daß daraus eine Einschränkung des Anwendungsbereiches resultiert, ist offensichtlich.

Für die Erstellung der Bilanzen ist die Kenntnis des Wärmetransportes in der Meßzelle eine notwendige Bedingung. Alle möglichen unmittelbaren Austauschvorgänge sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

	Probe	Referenz	Proben-tiegel	Referenz-tiegel	Gas	Block	Constantan-scheibe
Probe		Strahlung	Leitung Strahlung	Strahlung	Leitung Konvektion Strahlung	Strahlung	Strahlung
Referenz			Strahlung	Leitung Strahlung	Leitung Konvektion Strahlung	Strahlung	Strahlung
Proben-tiegel				Strahlung	Leitung Konvektion Strahlung	Strahlung	Leitung Strahlung
Referenz-tiegel					Leitung Konvektion Strahlung	Strahlung	Leitung Strahlung
Gas						Leitung Konvektion Strahlung	Leitung Konvektion Strahlung
Block							Leitung Strahlung

Tabelle 2.4: Wärmetransportvorgänge in der Meßzelle

Es bleibt anzumerken, daß der Begriff Konvektion zwei auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien beruhende Vorgänge beschreibt. Das ist zum einen die natürliche Konvektion, verursacht durch Dichtegradienten im Gas, zum anderen die vom Gasstrom erzwungene Konvektion bei dynamischem DSC-Betrieb.

Auf dem Weg zu einer einfachen "DSC-Formel" stellt sich dem Benutzer die Aufgabe, die einzelnen Austauschvorgänge für seinen Anwendungsbereich gegeneinander zu wichten.

Die nachfolgende Rechnung zeigt die Schritte von der allgemeingültigen Bilanzierung zur literaturüblichen Auswerteformel für das Meßsignal. Vereinfachende Annahmen sind durchnumeriert (A1 - A10); auf sie wird in Kapitel 3 Bezug genommen, wenn es darum geht, spezielle Kalibrierprobleme für unseren Anwendungsbereich zu erörtern.

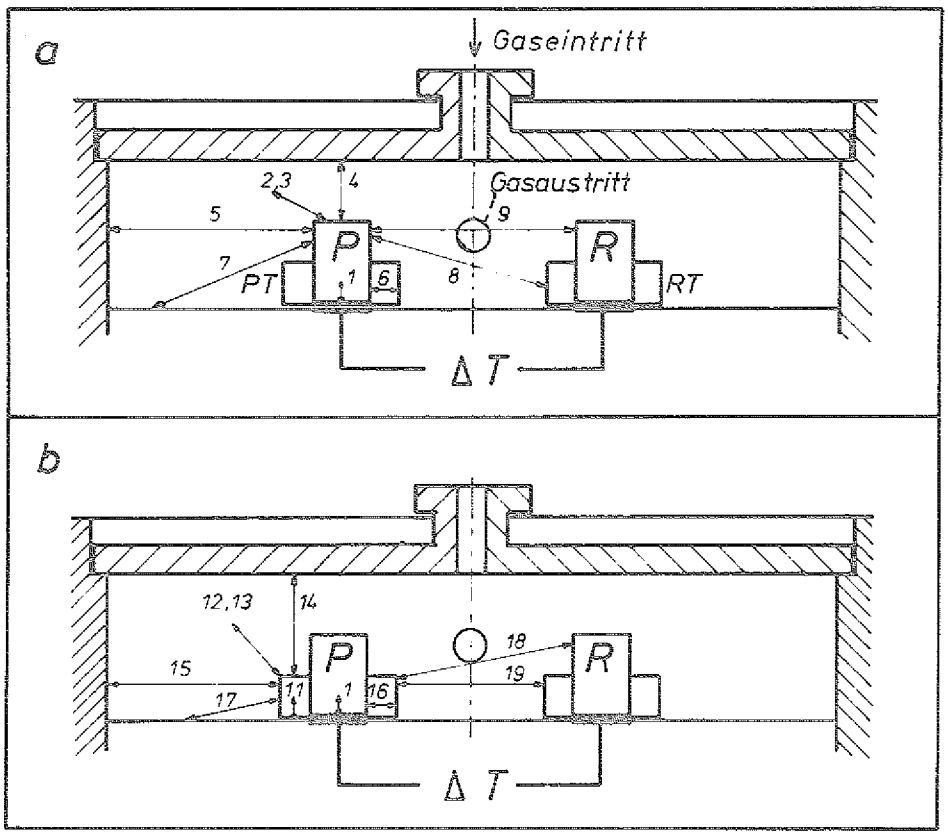


Bild 2.5: Prinzipskizze zur Proben- (a) und Tiegelbilanz (b)

Die exakte mathematische Formulierung des Problems leistet die Fouriergleichung für ein Volumenelement der Probe.

$$\frac{d}{dt}(g\ c_p\ T)\ dV = \nabla(\lambda_{eff}\ \nabla T)\ dV + d\dot{H} \qquad (2.3)$$

$d\dot{H}$ ist die im Volumenelement dV erzeugte Reaktionswärme. Die an der Oberfläche eintretenden bzw. austretenden Wärmeströme (1-9 in Bild 2.5) liefern zusammen mit einem Startwert der Temperatur die Randbedingungen zur Lösung der Differentialgleichung.

A1: Zur Vereinfachung geht man davon aus, daß die Temperaturgradienten in den einzelnen Wärmeaustauschpartnern (Deckel, Block, Gas, Proben, Tiegel, etc.) vernachlässigbar klein sind und deren Temperaturen T_i somit nicht ortsabhängig sind.

A2: Ebenso sei die Quellstärke $\dot{H}$ keine Funktion des Ortes, die Quellverteilung homogen.

A3: Die Wärmeübergangskoeffizienten k_i sind als über den Austauschflächen gemittelte Werte anzusehen.

Unter diesen Annahmen erhält man ein Gleichungssystem der Energiebilanzen von Probe (P), Referenz (R), Probentiegel (PT) und Referenztiegel (RT).

$$P: \quad \frac{d}{dt}(m\, c_p\, T)_P = \sum_{i=1}^{9} \dot{Q}_i + \dot{H} \tag{2.4}$$

$$R: \quad \frac{d}{dt}(m\, c_p\, T)_R = \sum_{i=1}^{9} \dot{Q}_i^* \tag{2.5}$$

$$PT: \quad \frac{d}{dt}(m\, c_p\, T)_{PT} = \sum_{i=11}^{19} \dot{Q}_i - \dot{Q}_1 \tag{2.6}$$

$$RT: \quad \frac{d}{dt}(m\, c_p\, T)_{RT} = \sum_{i=11}^{19} \dot{Q}_i^* - \dot{Q}_1^* \tag{2.7}$$

Die Indizierung der einzelnen Wärmeströme entspricht der aus Bild 2.5. Man erkennt, daß weitere Vereinfachungen erforderlich sind, um den Zusammenhang $\dot{H}$ (ΔT) auf eine Arbeitsformel mit bekannten Größen zu reduzieren.

A4: So kann die gegenseitige Beeinflussung durch Strahlungsaustausch minimiert werden durch kleinere Proben und Referenzen (k_7, k_8, k_9, $k_{18} = 0$) sowie durch die Wahl des Tiegelmaterials über den Emissionskoeffizienten k_6, k_{16}, k_{17}, $k_{19} = 0$).

i	$\dot{Q}_i =$	$\dot{Q}_i^* =$	i	$\dot{Q}_i =$	$\dot{Q}_i^* =$
1	$k_1\ (T_{PT}-T_P)$	$k_1^*\ (T_{RT}-T_R)$	11	$k_{11}(T_C-T_{PT})$	$k_{11}^*(T_C-T_{RT})$
2	$k_2\ (T_G-T_P)$	$k_2^*\ (T_G-T_R)$	12	$k_{12}(T_G-T_{PT})$	$k_{12}^*(T_G-T_{RT})$
3	$k_3\ (T_G^4-T_P^4)$	$k_3^*\ (T_G^4-T_R^4)$	13	$k_{13}(T_G^4-T_{PT}^4)$	$k_{13}^*(T_G^4-T_{RT}^4)$
4	$k_4\ (T_D^4-T_P^4)$	$k_4^*\ (T_D^4-T_R^4)$	14	$k_{14}(T_D^4-T_{PT}^4)$	$k_{14}^*(T_D^4-T_{RT}^4)$
5	$k_5\ (T_B^4-T_P^4)$	$k_5^*\ (T_B^4-T_R^4)$	15	$k_{15}(T_B^4-T_{PT}^4)$	$k_{15}^*(T_B^4-T_{RT}^4)$
6	$k_6\ (T_{PT}^4-T_P^4)$	$k_6^*\ (T_{RT}^4-T_R^4)$	16	$k_{16}(T_P^4-T_{PT}^4)$	$k_{16}^*(T_R^4-T_{RT}^4)$
7	$k_7\ (T_C^4-T_P^4)$	$k_7^*\ (T_C^4-T_R^4)$	17	$k_{17}(T_C^4-T_{PT}^4)$	$k_{17}^*(T_C^4-T_{RT}^4)$
8	$k_8\ (T_{RT}^4-T_P^4)$	$k_8^*\ (T_{PT}^4-T_R^4)$	18	$k_{18}(T_R^4-T_{PT}^4)$	$k_{18}^*(T_P^4-T_{RT}^4)$
9	$k_9\ (T_R^4-T_P^4)$	$k_9^*\ (T_P^4-T_R^4)$	19	$k_{19}(T_{RT}^4-T_{PT}^4)$	$k_{19}^*(T_{PT}^4-T_{RT}^4)$

(B: Block, C: Constantanscheibe, D: Deckel, G: Gas)

Wärmeströme 1, 11 : Wärmeleitung
Wärmeströme 2, 12 : Wärmeleitung oder Konvektion
alle übrigen Wärmeströme : Strahlung

Tabelle 2.5: Aufschlüsselung der Wärmeströme in der Meßzelle

A5: Aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit werden die Temperaturen von Block und Deckel gleichgesetzt der Programmtemperatur T_B; das Gas strömt, auf T_B vorgeheizt, in die Meßzelle.

A6: Der Wärmeübergang erfolgt symmetrisch auf Proben- und Referenzseite, d.h. $k_i = k_i^*$.

A7: Die Massen- und Wärmekapazitäten für Proben- und Referenztiegel seien gleich.

A8: Für die Rechnung gelte folgende Näherung

$$(T + \Delta T)^4 \cong T^4 + 4\ T^3\ \Delta T$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (2.4) und (2.5) sowie (2.6) und (2.7) erhält man nun die Beziehungen:

$$\frac{d}{dt}\left[(C_P-C_R)\ T_R + C_P(T_P-T_R)\right] = k_1(T_{PT}-T_{RT}) - \bar{k}\ (T_P-T_R) + \mathring{H} \qquad (2.8)$$

$$\frac{d}{dt}\left[\ C_{PT}\ (T_{PT}-T_{RT})\ \right] = k_1(T_P-T_R) - \bar{k}^*(T_{PT}-T_{RT}) \qquad (2.9)$$

mit $C_P = (m\ c_p)_P$

$$\bar{k} = \sum_{i=1}^{2} k_i + 4\ T_R^3 \sum_{i=3}^{5} k_i$$

$$\bar{k}^* = k_1 + \sum_{i=11}^{12} k_i + 4\ T_{RT}^3 \sum_{i=13}^{15} k_i$$

A9: Geht man davon aus, daß die gemessene Temperaturdifferenz gleich ist der Differenz der Tiegeltemperaturen, $\Delta T = T_{PT} - T_{RT}$,

A10: und der Term $\frac{d}{dt}(C_{PT}\ \ \Delta T)$ vernachlässigbar klein ist,

dann ergibt sich eine Verknüpfung zwischen Reaktionswärme und Meßsignal gemäß Gleichung (2.10).

$$\mathring{H} = \bar{K}\ \Delta T + \frac{d}{dt}\left[(C_P-C_R)\ T_R\right] + \frac{d}{dt}\ (C_P\ K'\Delta T) \qquad (2.10)$$

$$\text{mit} \quad \bar{K} = \frac{\bar{k}\,\bar{k}^*}{k_1} - k_1 \quad \text{und} \quad K' = \frac{\bar{k}^*}{k_1}$$

Diese Beziehung entspricht dem Ansatz von R.A. Baxter /15/

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} + (C_P - C_R)\frac{d\,T_R}{dt} + \frac{R_D + R_C}{R_D} C_P \frac{d\,\Delta T}{dt} \qquad (2.11)$$

in dem die Temperaturabhängigkeit von C_p, C_S, R_C, R_D als vernachlässigbar anzusehen ist (kleine Temperaturintervalle). Es bleibt nun dem Geschick des Benutzers überlassen, eine geeignete Referenz auszuwählen mit $C_R = C_p$ und die Heizrate so zu wählen, daß

$$\frac{d}{dt}(C_P\, K'\Delta T) \ll \dot{H}$$

Bedingung bei der Auswertung von DSC Signalen ist die Kenntnis der Basislinie. Sie beschreibt das im allgemeinen von Null verschiedene Meßsignal ΔT_{Ba}, das während des Aufheizvorganges ohne exothermes bzw. endothermes Ereignis beobachtet wird. Das Basissignal wird verursacht durch Symmetrieabweichungen in der Meßzelle, die im wesentlichen in der Verschiedenheit von Probe und Referenz zu suchen sind. Aus Gleichung (2.10) folgt für das Basissignal bei Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität

$$0 = \bar{K}\,\Delta T_{Ba} + (C_P - C_R)\frac{d\,T_R}{dt} + C_P \frac{d}{dt}(K'\Delta T_{Ba}) \qquad (2.12)$$

Die Größe von ΔT_{Ba} und deren Ableitung nach der Zeit hängen ab von der Wahl einer geeigneten Referenz und der Heizrate. Im Idealfall darf der rechte Term in Gleichung (2.12) vernachlässigt werden. Dann ist

$$\bar{K}\,\Delta T_{Ba} = (C_R - C_P)\frac{d\,T_R}{dt} \qquad (2.13)$$

Mit $\Delta T = \Delta T_E + \Delta T_{Ba}$ und die Hinzunahme von Glg. (2.10) und (2.12) lautet die Auswertbeziehung:

$$\dot{H} = \bar{K}\ \Delta T_E + \frac{d}{dt}\left(C_P\ K'\ \Delta T_E\right) \qquad (2.14)$$

Häufig wird mit der flächenbezogenen Auswertmethode gearbeitet:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \bar{K}\ \Delta T_E dt + C_P\ K'\ \Delta T_E \Big|_{t_1}^{t_2} \qquad (2.15)$$

Für eine zur Zeitachse parallele Basislinie (ΔT_{Ba} = const) und ein im Intervall ($t_2 - t_1$) zeitlich begrenztes endothermes (exothermes) Ereignis verschwindet der letzte Term in Gleichung (2.15) und man erhält die gewünschte Beziehung.

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \bar{K}\ \Delta T_E dt \qquad (2.16)$$

Einzig unbekannte Größe ist nunmehr der Faktor $\bar{K}$, der durch eine geeignete Kalibrierung zu ermitteln ist.

Vor Aufnahme des Versuchsbetriebes ist eine sorgfältige Eichung des Gerätes erforderlich. Das betrifft zum einen die Probentemperatur, die auf der Abszisse des Meßschreibers aufgetragen wird, zum anderen die bereits erwähnte Interpretation des Meßsignals ΔT der Ordinate.

Die Temperaturanzeige kann relativ leicht überprüft werden anhand der Schmelzpunkte von reinen Substanzen, beispielsweise Indium (156.2 ^{o}C) und Blei (327.4 ^{o}C). Für eine vorgegebene Atmosphäre sind die gemessenen Abweichungen kleiner als 1 Grad Celsius.

Wesentlich größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Kalibrierfaktors $\bar{K}$. In der Veröffentlichung von Sestak et al. /16/ werden folgende Eichmethoden angeboten:

(1) Die bekannte Umwandlungswärme von reinen Stoffen wird als Standard verwendet. Die Verknüpfung zwischen der Peakfläche des Meßsignals und der umgesetzten Wärmemenge entspricht dem Kalibrierfaktor.

(2) Ist ein Umwandlungsvorgang (Bsp. Schmelze) beendet, erfolgt ein charakteristischer Temperaturausgleich in der Meßplatte und das ΔT-Signal geht annähernd exponentiell gegen ΔT_{Ba}. Aus der Zeitkonstante τ dieses Ausgleichs wird dann der Kalibrierfaktor $\bar{K}$ nach der Beziehung

$$\bar{K} = \tau \; m_p c_p$$

errechnet.

(3) Vergleichbar mit (1) ist die Verwendung einer definierten elektrischen Wärmequelle. Ihr Vorteil liegt in der Anwendbarkeit für größere Temperaturintervalle.

(4) Eine dynamische Eichung bei vorgegebener Heizrate erlauben Stoffe mit bekannter Wärmekapazität (Bsp. Korund). Dieses Verfahren liefert einen temperaturabhängigen Kalibrierfaktor $\bar{K}$.

Die in (1) und (2) ermittelten Werte gelten nur für Temperaturen, die in der Nähe des Umwandlungspunktes liegen. Alle vorgestellten Verfahren vermögen nicht, den Einfluß der zu untersuchenden Probe auf das Meßsignal zu beschreiben, und verlangen daher im Vergleich zu den Tiegeln "sehr kleine" Probenmengen zur Minimierung dieses Einflusses.

Der Anwender ist gehalten, Kalibrierprobleme, die durch die Probe auf der einen Seite und das Meßsystem auf der anderen entstehen, zu berücksichtigen. Insbesondere muß er überprüfen, inwieweit die der aufgezeigten Herleitung zugrunde liegenden Vereinfachungen für seine Versuche Gültigkeit haben.

3. INTERPRETATION DES MESSIGNALS

Die vorgestellte konventionelle Gerätekalibrierung stößt an ihre Grenzen bei Versuchen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysatorpellets vorgegebener Größe. Schwierigkeiten in der Signaldeutung werden dabei verursacht durch die relativ großen Proben sowie die versuchsbedingte Veränderung der den Wärmeübergang in der Meßzelle bestimmenden Größen.

		Temperaturleitfähigkeit $a/(\frac{m^2}{s})$	Emissionskoeffizient $\varepsilon(T)$
Zellblock, -deckel	: Silber	$183.35\ 10^{-6}$ /50/	0.02 -0.032 (227-627 °C) /52/
Probentiegel	: Gold	$130.57\ 10^{-6}$ /50/	0.018-0.035 (227-627 °C) /52/
	Kupfer	$113.34\ 10^{-6}$ /50/	0.023 (117 °C) /52/
	Kupfer (oxid.)		0.78 (25 °C) /52/
	Aluminium	$88.89\ 10^{-6}$ /50/	0.049 (170 °C) /52/
Meßplatte	: Constantan	$6.11\ 10^{-6}$ /50/	0.059 (100 °C) /52/
Versuchsgas	: Wasserstoff	$140.24\ 10^{-6}$ /50/	
	Luft	$21.80\ 10^{-6}$ /50/	
Probe, Referenz	: Indium	$48.53\ 10^{-6}$ /51/	
	Blei	$23.61\ 10^{-6}$ /50/	0.057-0.075 (127-227 °C) /52/
	Al_2O_3		0.3 -0.5 /52/
	Nickel	$23.16\ 10^{-6}$ /51/	0.072 (100 °C) /52/
	Nickeloxid		0.59 -0.86 (650-1250 °C) /52/

Tabelle 3.1: Temperaturleitfähigkeit (20 °C) und Emissionskoeffizienten der am Wärmeaustausch beteiligten Partner

Die Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda/\varrho c_p$ der tabellierten Stoffe ist ein Maß für die Güte von Annahme (A1) auf Seite 18, in der die Temperaturen der einzelnen Wärmeaustauschpartner jeweils als annähernd konstant angesehen werden. Die Vereinfachung ist am ehesten zulässig für den Silberblock und den Deckel. Mit abnehmender Temperaturleitfähigkeit - hier fällt der niedrige Wert für die Probensubstanzen Ni, Al_2O_3 besonders auf - muß mit einem zunehmenden Temperaturgradienten gerechnet werden. Auch die zweite Annahme (A2) auf Seite 19 trifft in unserem Fall nicht zu. Während bei niedrigen Temperaturen eine homogene Quellverteilung in der Probe erwartet werden

darf, wandert mit zunehmendem Diffusionseinfluß auf den Umsatz im Pellet bei hohen Temperaturen die Quelle zur äußeren Oberfläche.

Erste Aufgabe bei Versuchen zur Reaktionskinetik ist die Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich der Reaktanten und der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes. Diese Versuche haben zur Folge,

- daß sich während eines Versuches entsprechend dem Umsatz die Gasatmosphäre in der Zelle ändert,

- und daß in jedem neuen Versuch andere Partialdrücke der Reaktanten eingestellt werden.

Dieses und die Variation von Gesamtdruck und Gasdurchsatz beeinflussen Wärmeleitung und Konvektion im Meßsystem und somit den Eichfaktor $\bar{K}$. Es ist offensichtlich, daß der Kalibrieraufwand nach den o.a. Verfahren den Versuchsaufwand bei weitem übersteigt. Tabelle 3.1 zeigt auch, daß die gegenseitige Strahlungsbeeinflussung von Probe und Referenz bei den hohen Emissionskoeffizienten von Katalysator und Trägermaterial Al_2O_3 Probleme schaffen dürfte. Aus diesem Grund wird bei den Pelletversuchen ohne Referenz gearbeitet. Da nun die Symmetriebedingung nicht mehr gilt, ist eine prinzipiell neue Definition des Kalibrierfaktors Gegenstand dieses Kapitels.

Das für diese Arbeit entwickelte Kalibrierverfahren geht von folgender Überlegung aus. Angenommen ein exothermes Ereignis findet auf der Probenseite statt, und die gesamte freiwerdende Reaktionswärme fließt ausschließlich über die Constantanscheibe zum Block, dann ist das dabei entstehende Signal ein Maximalwert. Diese obere Signalgrenze ist ein erster Anhaltspunkt für die Gerätekalibrierung und kann mit der Methode der konformen Abbildung für den Fall der ebenen Platte berechnet werden. Das tatsächliche Meßsignal ist kleiner, da es mehrfach gedämpft wird:

- Eine entscheidende Dämpfung erfährt der Meßwert ΔT durch die Kühlung der Meßplatte. Die am Probenplateau eingeleitete Wärme wird nur zum Teil dem Block zugeführt, der Rest wird über die Plattenoberfläche abgegeben. Eine quantitative Betrachtung dieses Effektes ermöglichen

die Helmholtz-Gleichung der Temperaturverteilung sowie parallel durchgeführte Schmelzversuche.

- Das zweite Dämpfungsglied ist die Probe selbst. Nicht der gesamte Teil der freiwerdenden Reaktionswärme wird in die Platte eingeleitet, auch die übrige Umgebung ist am Wärmeaustausch beteiligt. Der so entstehende "Verluststrom" spiegelt sich erwartungsgemäß nicht im Meßsignal wieder. Ein Rechenmodell für das zylindrische Katalysatorpellet macht eine Abschätzung dieses Effektes möglich.

- Falls vorhanden, können auch die Tiegel eine Signaldämpfung bewirken. Im Sinne einer handhabbaren "Kalibrierformel" auf der einen Seite, und größtmöglicher Annäherung zwischen gemessener Temperatur und Probentemperatur auf der anderen, wird auf die Tiegel in unseren Versuchen verzichtet.

Die experimentelle Untersuchung von Platten- und Probenkühlung bedingt die Minimierung des jeweils anderen Einflusses. Dies wird durch begleitende Rechnung und Versuche geprüft. Die aus Theorie und Experiment gewonnenen Erkenntnisse zu den Wärmetransportvorgängen in der Meßzelle liefern den Einstieg für eine "Kalibrierung durch Rechnung" in gewissen Parameterintervallen. Die Überprüfung am aktiven Pellet unter Zuhilfenahme eines Gaschromatographen sowie eines Massenspektrometers ist ein Maß für die Güte dieses Eichverfahrens.

3.1 Signaldämpfung durch die Meßplatte

Die Meßplatte des Du Pont - Wärmefluß - DSC dient als Hauptpfad des Wärmetransportes zur Probe. Nach Baxter /15/ wird bei der Indium-Schmelze in Stickstoff 90% der benötigten Wärme über die Platte gefördert. Das sich einstellende Temperaturgefälle zwischen Referenz- und Probenseite ist ein Maß für den Wärmestrom zur Probe. Dieser Zusammenhang gilt ebenso für den exothermen Vorgang. Die produzierte Wärme wird über die Platte abtransportiert; die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßstellen ist um so kleiner, je mehr Wärme über das Gas, senkrecht zur Platte, abgeführt wird.

3.1.1 Berechnung des stationären Temperaturprofils

Für die Berechnung der Temperaturverteilung in der Constantanscheibe wird das Modell der ebenen Platte zugrunde gelegt. Die Umfangstemperatur wird gleichgesetzt der Blocktemperatur T_B, eine Annahme, die durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Silberblockes gerechtfertigt ist. Auf der Probenseite befindet sich eine homogene Quelle der Stärke $\dot{Q}_L$. Die Platte wird senkrecht zur Zeichenebene nach oben und unten gekühlt.

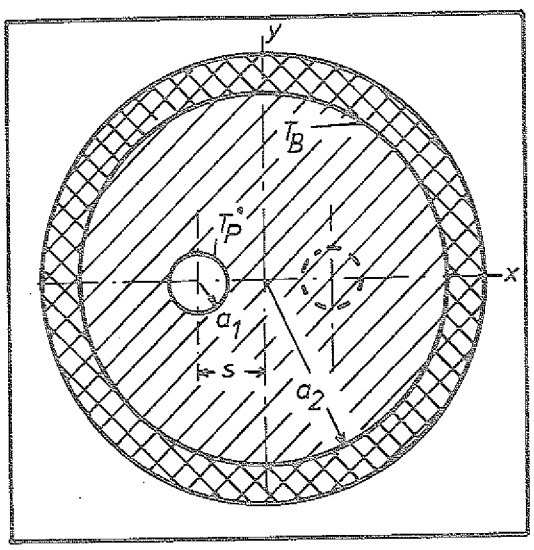


Bild 3.1: Modell der Meßplatte

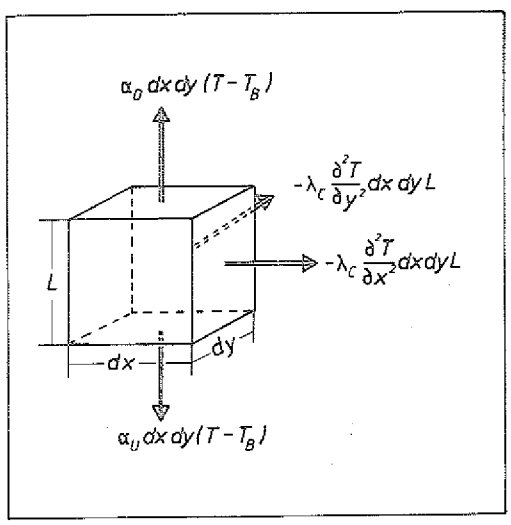


Bild 3.2: Energiebilanz am Volumenelement

Die Kühlung erfolgt mit einem Medium der Temperatur T_B (Gas und/oder Block). Die Differentialgleichung der Temperaturverteilung, hergeleitet aus der Energiebilanz, lautet somit für den einfach gestrichenen Bereich in Bild 3.1

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^{*2}} - \frac{\alpha\, a_2^2}{\lambda_C\, L}\, \theta = 0 \qquad (3.1)$$

und für das Probenplateau bei homogener Quellverteilung

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^{*2}} - \frac{\alpha\, a_2^2}{\lambda_C\, L}\, \theta = - \frac{\dot{Q}_L}{\pi\, \lambda_C\, L} \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 \qquad (3.2)$$

x^* und y^* sind normierte Größen

$$x^* = \frac{x}{a_2} \quad ; \quad y^* = \frac{y}{a_2}$$

θ beschreibt die Übertemperatur ($\theta = T - T_B$), und α umfaßt die beidseitige Plattenkühlung ($\alpha = \alpha_U + \alpha_O$). Die Wärmeleitfähigkeit λ_C des Constantan sowie der Wärmeübergangskoeffizient α seien ortsunabhängige Größen.

Für den Fall der adiabaten Platte mit

$$C = \frac{\alpha\, a_2^2}{\lambda_C\, L} = 0$$

läßt sich das Temperaturprofil analytisch berechnen. Dies erfolgt mit der Methode der konformen Abbildung, aufbauend auf der Darstellung von Carslaw und Jaeger /53/. Mit den Randbedingungen

$$\text{(a)} \quad x^2 + y^2 = a_2^2 \quad : \quad T = T_B$$

$$\text{(b)} \quad (x+s)^2 + y^2 = a_1^2 \quad : \quad \dot{Q}_L = -\,2\pi\, a_1\, L\, \lambda_C \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2}$$

folgt für die örtliche Plattentemperatur

$$T - T_B = \frac{\dot{Q}_L}{2\pi\, L\, \lambda_C}\,(u - u_2) \tag{3.3}$$

mit $$u_2 = \operatorname{arcosh}\left(\frac{a_2^2 - a_1^2 + s^2}{2\, a_2\, s}\right)$$

$$u = \ln \frac{\sqrt{(x+c)^2 + y^2}}{\sqrt{(x-c)^2 + y^2}}$$

$$c = \sqrt{\left(\frac{a_2^2 - a_1^2 + s^2}{2\, s}\right)^2 - a_2^2}$$

Die ausführliche Herleitung von Gleichung 3.3 kann dem Anhang AI entnommen werden. Sie liefert eine Ellipsenschar für die Isothermen der Meßplatte, wie sie in Bild 3.3 dargestellt ist.

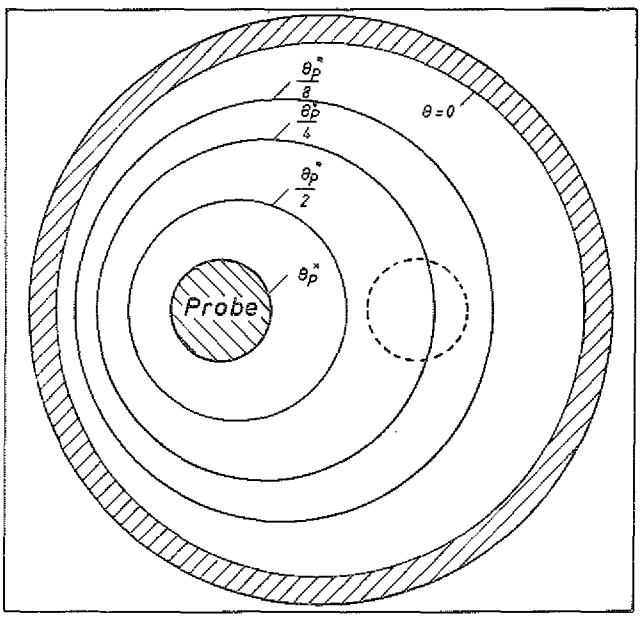


Bild 3.3: Isothermen der Meßplatte (ungekühlt)

Für den Fall der ungekühlten Platte und mit den gemessenen Werten

$$a_2 = 12{,}5 \text{ mm}$$
$$a_1 = 2{,}4 \text{ mm}$$
$$s = 4{,}6 \text{ mm}$$

ergibt sich eine maximale Differenz zwischen der Umfangstemperatur des Probenplateaus und der Referenztemperatur von

$$\Delta T^*_{max} = \frac{\dot{Q}_L}{2\pi L \lambda_C} 1.081 \qquad (3.4)$$

Die beschriebene Lösungsmethode läßt keine Aussage zu über die Temperaturverteilung im Probenplateau. Für eine homogene Rechteckquellverteilung wurde diese ermittelt mit Hilfe eines Rechenprogramms, das im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik (ZAM) der KFA Jülich modifiziert und

getestet wurde.[1] Die gute Übereinstimmung zwischen analytischer und numerischer Lösung für C = 0 war maßgebend für die Wahl der Schrittweite. Dem Programm liegt ein Gitter von 128 x 128 Schritten zugrunde. Für die Plattenkühlung wurde der Einfluß der Größe C auf das Temperaturprofil untersucht; Bild 3.4 zeigt den Verlauf für mehrere ausgewählte Werte im Schnitt der Constantanscheibe. Man erkennt deutlich, daß mit zunehmender Wärmeabfuhr senkrecht zur Platte das Meßsignal abnimmt.

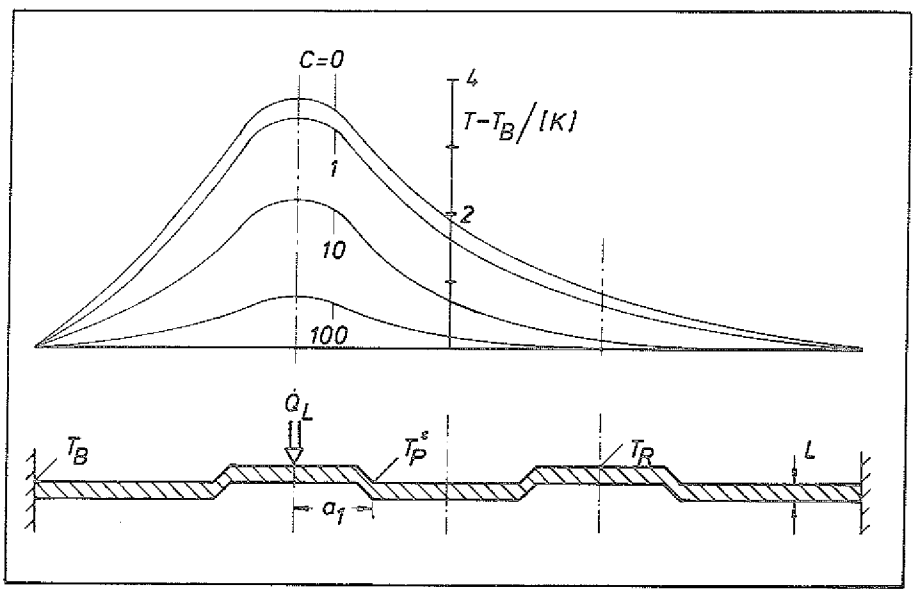


Bild 3.4: Einfluß der Plattenkühlung auf das Temperaturprofil der Meßplatte

Das im Bild gezeigte Beispiel geht aus von

$$\frac{\dot{Q}_L}{\pi L \lambda_C} \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^2 = 100$$

Die Signaldämpfung aufgrund des gasseitigen Wärmeüberganges läßt sich anschaulich darstellen, wenn man die Differenz zwischen der Umfangstemperatur des Probenplateaus und der Referenzmittentemperatur ΔT^* normiert auf ΔT_{max}^* über dem dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten C aufträgt. Man erkennt, daß das Gerät für C < 0,1 den günstigsten Arbeitsbereich hätte und

[1] Für die Bereitstellung des Programms danke ich Herrn Dr. B. Steffen vom ZAM der KFA Jülich.

die Dämpfung vernachlässigbar wäre. Den tatsächlichen Einfluß des Wärmeübergangs von und zur Meßplatte für unterschiedliche Versuchsbedingungen vermittelt das Experiment.

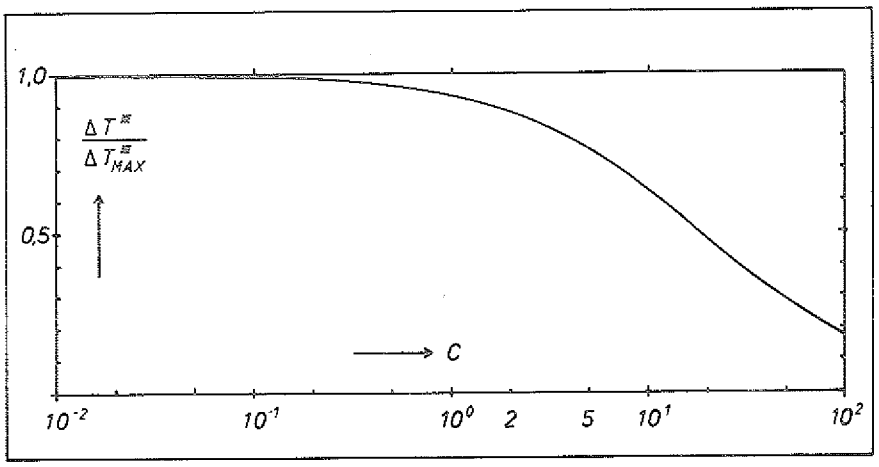


Bild 3.5: Einfluß der Plattenkühlung auf das Meßsignal

3.1.2 Wärmeaustausch zwischen Gas und Meßplatte

Die vorangegangene Rechnung geht von einem Wärmeübergangskoeffizienten α aus, dessen Temperaturabhängigkeit bei den auftretenden Differenzen θ vernachlässigbar ist. Somit kann Wärmeaustausch durch Strahlung von der Rechnung nicht erfaßt werden. Es ist zu erwarten, daß dieser erst bei hohen Temperaturen eine Rolle spielt, eine Annahme, die durch die niedrigen Emissionskoeffizienten von Platte und Block (siehe Tabelle 3.1) unterstützt wird. Die durchgeführten Schmelzversuche decken den Temperaturbereich 156 ^{o}C < T < 419 ^{o}C ab. Hier ist zunächst zu klären, ob α durch Wärmeleitung oder Konvektion im wesentlichen bestimmt wird.

3.1.2.1 Schmelzversuche

Zur experimentellen Bestimmung der Signaldämpfung durch die Meßplatte werden plattennahe Schmelzversuche in verschiedenen Gasen durchgeführt. Hierbei werden reine Substanzen bekannter Schmelzwärme direkt in die Mitte des Probenplateaus gelegt, die Referenzstelle bleibt leer. Die Proben werden vor und nach der Versuchsdurchführung gewogen, um mögliche Verdampfungs-

vorgänge in der flüssigen Phase auszuschließen. Ein charakteristische Meßsignal $\Delta T(t)$ für den Schmelzvorgang zeigt Bild 3.6. Es läßt sich wie folgt erklären: Die Umfangstemperatur T_B der Constantanscheibe wird einer linearen Aufheizrate unterworfen, Proben- und Referenzmeßstelle folgen mit einem charakteristischen Abstand und erzeugen das Basissignal. Zur Zeit t_0 erreicht die Probe Schmelztemperatur und entzieht zunächst der Meßplatte Wärme, bevor diese die Information erhöhten Wärmebedarfs an den Heizblock weitergibt. Der Schmelzvorgang ist beendet zum Zeitpunkt t_1, und die Platte nimmt sich die vorher abgegebene Wärme zurück. Dies äußert sich in einem Ausgleichsvorgang, nachdem sich wieder das Basissignal einstellt (t_2).

Als Basislinie während der Schmelze diente die Tangente der beiden Peakflanken vor t_0 und nach t_2. Bei einer Heizrate von maximal 10 ^{o}C/min und Probenmassen um 1 mg wurde eine Basislinienverschiebung nach der Schmelze nicht festgestellt.

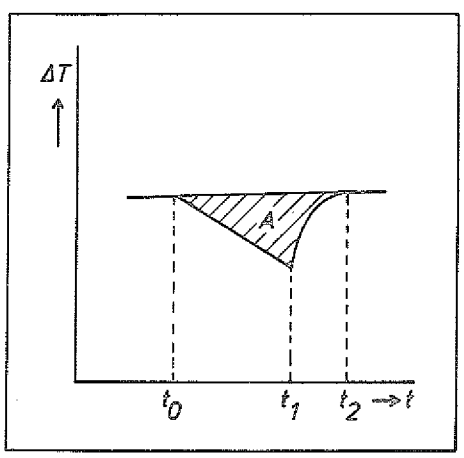


Bild 3.6: Charakteristisches Meßsignal für den Schmelzvorgang

Die von Basislinie und Meßsignal eingeschlossene Fläche A ist proportional der von der Probe aufgenommenen Wärmemenge. Die Fläche wurde mit einem Planimeter auf ± 1% genau gemessen und nach folgender Beziehung ausgewertet:

$$\int_{t_0}^{t_2} \Delta T_E \, dt = A \; t' \; u' \; E \; \frac{1}{g}$$

mit t' (s/mm): Schreibergeschwindigkeit
u' (mV/mm): Ordinatenmaßstab
E (K/mV): Empfindlichkeit der Chromel-Constantan Thermoelemente
g (-): gerätespezifische Signalverstärkung

Zunächst war zu klären, ob die Dauer des Schmelzvorganges einen Einfluß auf die Fläche hat. Bei Versuchen zur Blei-Schmelze in Argon und Wasserstoff und Heizraten von 10, 5, 2, 1 und 0,5 K/min wurden die Peakflächen ermittelt und miteinander verglichen. Die Abweichung für das jeweilige Gas lag im Bereich der Planimetergenauigkeit, womit das Ergebnis von Baxter /15/, der Abweichungen von ± 1% bei der Indium Schmelze fand, bestätigt werden konnte.

Eine mögliche konvektive Plattenkühlung wurde untersucht über die Variation von Druck p und Normvolumenstrom $\dot{V}_N$, mit dem die Zelle beaufschlagt wurde. Tabelle 3.2 zeigt, daß eine Erhöhung des Durchsatzes bis auf den vom Hersteller empfohlenen Maximalwert keine merkbare Signaldämpfung bewirkt und eine Geschwindigkeitsabhängigkeit gemäß den Wärmeübergangsgesetzen der erzwungenen Konvektion nicht feststellbar ist.

Versuch	Temperatur °C	Volumenstrom ml_N/min	Peakfläche K s / J
Pb in H_2	327	200	33.17
		100	32.52
		50	32.96
		0	33.51
Sn in H_2	231	200	37.16
		100	37.32
		50	37.09
		0	37.09

Tabelle 3.2: Einfluß des Durchsatzes auf das Meßsignal

Diese Versuche wurden bei p = 1 bar durchgeführt. Auch eine Variation des Druckes in der Zelle hat nur geringe Abweichungen in der Schmelzfläche zur Folge (± 2%), wie Tabelle 3.3 zeigt. Die Druckvariation wurde mit Kupfer-

tiegel und Schmelzprobe auf der Probenseite sowie mit leerem Kupfertiegel auf der Referenzseite durchgeführt. Deutlich sichtbar sind die Unterschiede in der Schmelzfläche im Vergleich zu Versuchen ohne Tiegel, die offensichtlich eine Signaldämpfung bewirken. So wurde beispielsweise für die Bleischmelze in Stickstoffatmosphäre eine spezifische Peakfläche von 45,72 Ks/J bei Versuchen ohne Tiegel (vgl. Tabelle 3.4) sowie 37,75 Ks/J bei Versuchen mit Tiegel gemessen (vgl. Tab. 3.3).

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Peakfläche K s / J
Pb in $N_2(H_2)$	327	1	37.76 (20.20)
		2	38.36 (20.03)
		4	38.24 (20.03)
		8	38.97 (20.72)
		16	39.06 (20.42)
Zn in $N_2(H_2)$	419	1	34.71 (19.33)
		2	34.71 (19.33)
		4	34.01 (18.61)
		8	34.97 (19.05)
		16	34.71 (19.33)

Tabelle 3.3: Einfluß des Systemdruckes auf das Meßsignal

Ebenso hat das Versuchsgas einen großen Einfluß auf das Meßsignal. Dieser wurde an 5 Schmelzproben (Indium, Zinn, Wismut, Blei und Zink) in 5 verschiedenen Gasatmosphären (Argon, Stickstoff, Neon, ein CO/H_2-Gemisch im Verhältnis 3 : 10 und Wasserstoff) untersucht. Hierbei zeigt sich, daß die Peakfläche für das gleiche Ereignis abnimmt mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des Gases. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß in dem untersuchten Temperaturintervall die Signalflächen einzelner Gase in einem nahezu invarianten Verhältnis stehen. In Tabelle 3.4 ist beispielhaft das Argon Signal auf das des jeweiligen Gases bezogen und in Klammern angegeben.

Probe	Temperatur °C	Schmelzwärme /13/ kJ/mol	Peakfläche K s / J				
			Ar	N_2	Ne	MIX	H_2
In	156	3.28±0.02	60.13 (1.00)	58.24 (1.03)	55.93 (1.08)	49.46 (1.22)	40.88 (1.47)
Sn	231	7.19±0.03	53.55 (1.00)	51.83 (1.03)	49.92 (1.07)	43.25 (1.24)	36.56 (1.46)
Bi	271	11.09±0.12	51.17 (1.00)	50.77 (1.01)	48.20 (1.06)	41.46 (1.23)	35.62 (1.44)
Pb	327	4.79±0.07	47.44 (1.00)	45.72 (1.04)	44.94 (1.06)	38.67 (1.23)	32.74 (1.45)
Zn	419	7.10±0.04	41.81 (1.00)	41.10 (1.02)	41.06 (1.02)	34.90 (1.20)	29.90 (1.40)

Tabelle 3.4: Einfluß des Versuchsgases auf das Meßsignal

Das deutet darauf hin, daß wir es bei den 5 Schmelzvorgängen bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem gleichen Mechanismus der Signaldämpfung zu tun haben. Der Kalibrierfaktor K ergibt sich als Reziprokwert der in der Tabelle dargestellten spezifischen Peakflächen und ist in Bild 3.7 für die einzelnen Experimente aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit dieser Versuche liegt in den Schranken von ± 2 Prozent des gemessenen Signals.

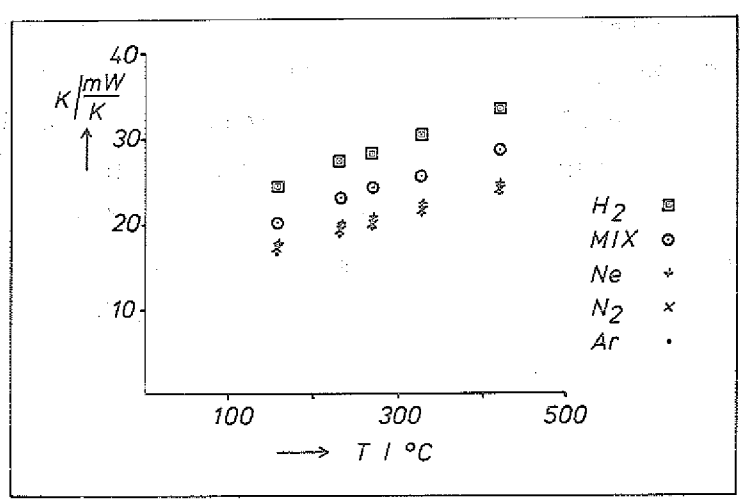


Bild 3.7: Kalibrierwerte für die plattennahe Schmelze

3.1.2.2 Ergebnisdiskussion und Folgerungen

Die in Bild 3.7 aufgetragenen Kalibrierwerte für die einzelnen Meßpunkte zeigen für das jeweilige Gas einen nahezu linearen Anstieg über der Temperatur. Das läßt darauf schließen, daß Strahlung in dem untersuchten Temperaturintervall keinen meßbaren Einfluß auf das Signal hat. Bei maximalen lokalen Temperaturunterschieden von 2 K in der Meßplatte für die Schmelzversuche und schwacher Temperaturabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α ist somit ein direkter Vergleich zwischen Messung und Rechnung möglich, da C für den jeweiligen Versuch als konstant angenommen werden kann. Die Versuchsauswertung basiert auf der Gleichung

$$\int \Delta T_E \, dt = \frac{1}{K} \Delta H \qquad (3.5)$$

Die Werte für $\frac{1}{K}$ sind in den Tabellen des letzten Abschnitts, die entsprechenden K-Werte in Bild 3.7 aufgetragen. Theoretisch läßt sich das Meßsignal entsprechend der Herleitung in Kapitel 3.1.1 wie folgt beschreiben:

$$\int \Delta T_E \, dt = \int \frac{u_P - u_R}{2 \pi L \lambda_C} \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} (C) \dot{Q}_L \, dt \qquad (3.6)$$

Hierbei ist $\frac{u_p - u_R}{2 \pi L \lambda_C}$ eine gerätespezifische Größe, bei der lediglich die Wärmeleitfähigkeit von Constantan λ_C temperaturabhängig ist. Für die nachfolgende Rechnung wird die Leitfähigkeit eines verwandten Materials "Advance" (54,8% Cu, 44% Ni, 1,2% Mn) von General Electric /54/ verwendet, da dessen Temperaturabhängigkeit in dem für das DSC interessanten Arbeitsbereich dokumentiert ist. u_p und u_R sind die dimensionslosen Ortskoordinaten im Bildbereich (konforme Abbildung), die der Probe bzw. Referenz zugeordnet werden können. Bei einer geringen Blockaufheizung während des Schmelzvorganges läßt sich Gleichung (3.6) umschreiben.

$$\int \Delta T_E \, dt = \frac{u_P - u_R}{2 \pi L \lambda_C} \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} (C) \Delta H \qquad (3.7)$$

Darin enthalten ist die Annahme, daß die gesamte für die Schmelze erforderliche Wärme über die Meßplatte geliefert wird.

$$\int \dot{Q}_L \, dt = \Delta H$$

Die Gültigkeit dieser Annahme wird in Kapitel 3.2 nachgewiesen. Die Beobachtung, daß die gemessenen Peakflächen bei Heizraten unter 10 K/min nur im Bereich der Planimetergenauigkeit variieren, gestattet eine quasistationäre Betrachtung des Terms $\Delta T / \Delta T_{max}$ für das jeweilige Ereignis. Dann folgt aus der Theorie für den Kalibrierfaktor aus Gleichung 3.5 und 3.7

$$K = \frac{2 \pi L \lambda_C}{u_P - u_R} \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T} (C) \qquad (3.8)$$

Die Schmelzversuche zur Variation von Systemdruck und Gasgeschwindigkeit lassen einen Konvektionseinfluß auf den Wärmeübergangskoeffizienten α nicht erkennen. Eine ergänzende Abschätzung zur Naturkonvektion basiert auf einen Vorschlag von Holman /52/, nach dem für Rayleigh-Zahlen Ra < 1700 freie Konvektion unbedeutend und Wärmeleitung der maßgebende Vorgang ist. Diese Rayleigh-Zahlen, gebildet aus der Zellenhöhe (5 mm) und den Stoffwerten für Stickstoff und Wasserstoff bei Umgebungsbedingungen, lauten:

$$Ra_{H_2} = \frac{0.241}{[°C]} (T - T_B)$$

$$Ra_{N_2} = \frac{11.93}{[°C]} (T - T_B)$$

Bei Temperaturdifferenzen in der Größenordnung von 10 K, die in der Meßzelle auftreten, ist demnach allein Wärmeleitung zu berücksichtigen. Das heißt aber auch, daß α nicht richtungsabhängig ist und beim exothermen wie beim endothermen Vorgang gleiche Werte annimmt bei sonst gleichen Bedingungen.

$$\alpha = \frac{\lambda_G}{\delta_{eff}} \quad ; \quad C = \frac{a_2^2}{\delta_{eff} L} \frac{\lambda_G}{\lambda_C}$$

λ_G ist die Leitfähigkeit des Gases, δ_{eff} eine charakteristische invariante Länge, die es noch zu bestimmen gilt. Gemäß Gleichung (3.8) wird der Quotient K/λ_C nur noch vom Verhältnis λ_G / λ_C beeinflußt.

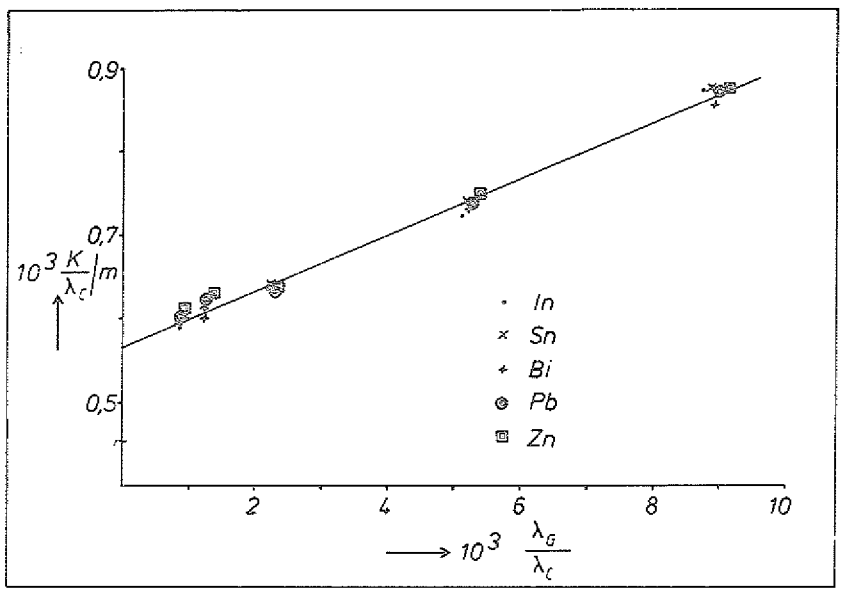


Bild 3.8: Darstellung des Gaseinflusses auf den Kalibrierfaktor

Eine durch lineare Regression ermittelte Ausgleichsgerade führt auf die Beziehung

$$10^3 \frac{K}{\lambda_C} = 0.566\ [m] + 33.678\,[m] \frac{\lambda_G}{\lambda_C} \qquad (3.9)$$

Der Streubereich für die Meßpunkte liegt unterhalb von 2,5% absolut. Eine ähnliche lineare Beziehung erhalten Claudy,Commercon und Letoffé /25/ für die Indium-Schmelze in verschiedenen Gasen bei der vergleichbaren Mettler TA 2000 heat flux-DSC.

In Bild 3.8 läßt sich der Fall minimaler Signaldämpfung (C = 0) direkt ablesen. K_0 ist dann nur noch abhängig von λ_C .

$$K_0 = 0.566\ 10^{-3}\,[m]\ \lambda_C \qquad (3.10)$$

Für C = 0 ist $\Delta T/\ \Delta T_{max} = 1$ und aus Gleichung (3.8) folgt

$$\frac{K_0}{K} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} \qquad (3.11)$$

Für die Werte aus Tabelle 3.4 wurde K_0/K berechnet und arithmetisch gemittelt, bei einer Streuung von $\pm$ 2% für das jeweilige Gas. Eine Überprüfung der Rechnung ist möglich über die Größe C und den in Bild 3.5 dargestellten Zusammenhang. Geht man vom Fall eindimensionaler Wärmeleitung aus als untere Grenze für C,[1)]

$$C = \frac{a_2^2}{L}\left(\frac{1}{\delta_1} + \frac{1}{\delta_2}\right)\frac{\lambda_G}{\lambda_C} \qquad (3.12)$$

wobei δ_1 und δ_2 die Abstände Deckel/Meßplatte und Meßplatte/Zellboden darstellen, folgt für die Indium Schmelze in Argon (Wasserstoff)

$$C = 0{,}732 \quad (7{,}536)$$

Unter Zuhilfenahme von Bild 3.5 läßt sich das Verhältnis zwischen aktuellem und maximalem Signal nun ablesen.

		Ar	N_2	Ne	MIX	H_2
C	Rechnung	0.732	1.046	1.925	4.401	7.536
$\frac{\Delta T^*}{\Delta T^*_{max}}$	Bild 3.5	0.952	0.934	0.888	0.787	0.689
$\frac{K_0}{K}$	Messung	0.950	0.923	0.885	0.784	0.648
	Abweichung	-0.2%	-1.2%	-0.7%	-0.4%	-6.0%

Tabelle 3.5: Plattenkühlung - Vergleich zwischen Theorie und Messung (Indium-Schmelze)

1) Private Mitteilung, Prof. L.L. van Reijen

Diese Abschätzung wurde auch für die übrigen Meßpunkte durchgeführt, und es ergaben sich die in der Tabelle aufgeführten Abweichungen. Man erkennt, daß die so ermittelten Werte der Signaldämpfung die gemessenen gut approximieren und lediglich in Wasserstoff Abweichungen bis zu 6% auftreten.

Das maximale Signal bei den vorgegebenen Randbedingungen läßt sich nun über die Anpassung von Versuch und Rechnung bestimmen. Für die adiabate Meßplatte (C = 0) folgt mit Gleichung (3.10) und der Herleitung in Kapitel 3.1.1

$$\Delta T_{max} = \frac{\dot{Q}_L}{2 \pi L \ \lambda_C} \ 1.41 \qquad (3.13)$$

Dieses ist erwartungsgemäß höher als das zuvor berechnete ΔT_{max}^{*}, daß die Umfangstemperatur des Probenplateaus beinhaltet und daher eine untere Grenze für die tatsächliche Temperaturdifferenz darstellt.

3.2 Signaldämpfung durch die Probe

Wird mit größeren Proben gearbeitet, reicht die Betrachtung der Meßplatte zur Bestimmung des Kalibrierfaktors allein nicht aus. Zusätzliche Einflüsse auf das Meßsignal müssen in Rechnung gezogen werden. Das sind einerseits

a) die nicht mehr vernachlässigbaren Temperaturgradienten in der Probe und andererseits

b) die direkte Probenkühlung bzw. -aufheizung durch andere Wärmeaustauschpartner als die Meßplatte.

Nur für den Fall, daß die gesamte in der Probe freiwerdende Wärme über die Constantanscheibe abgeführt wird, entspricht die für das Temperaturprofil derselben maßgebende Quellstärke $\dot{Q}_L$ der tatsächlichen Reaktionswärme $\dot{H}$. Der "Verluststrom" $\dot{Q}_V$ zur Gasseite spiegelt sich nicht im Meßsignal wieder. Der Anteil, der über die Platte transportiert wird, wird im folgenden mit F bezeichnet.

$$F = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{H}} \qquad \text{mit} \quad 0 \leq F \leq 1 \tag{3.14}$$

Die Abschätzung dieser Größe für eine Zylinderprobe bei Variation verschiedener Einflußgrößen ist Ziel der folgenden Rechnung.

3.2.1 Temperaturverteilung in der zylindrischen Probe

Zur Bestimmung von F ist die Kenntnis einer Vielzahl von Parametern erforderlich, und daher sollte es Ziel des Experimentators sein, durch entsprechende Versuchsdurchführung die Bedingung F = 1 anzustreben.
Häufig wird dies durch die Wahl kleiner Proben erreicht; das bleibt uns für die Untersuchung der Pelletkinetik jedoch versagt, da die Probengröße vorgegeben ist. Daher ist es hilfreich und notwendig, auf dem Wege einer Parameterstudie den Effekt einzelner Einflußgrößen auf den Faktor F kennenzulernen. Dieses wurde qualitativ und quantitativ für die zylinderförmige Probe getan. Qualitativ gelten die gewonnenen Erkenntnisse auch für andere Geometrien.

Bei der Herleitung des Temperaturprofils wird von folgenden vereinfachenden Annahmen ausgegangen:

- Die Wärmeleitfähigkeit der Probe wird durch einen im jeweils betrachteten Temperaturintervall konstanten Effektivwert λ_{eff} beschrieben.

- Der Wärmeübergangskoeffizient zur Gasseite α_p, der den sogenannten Verluststrom beschreibt, stellt eine über Mantel- und Stirnfläche des Probenzylinders gemittelte Größe dar.

- Die Probentemperatur der Bodenfläche entspricht der mit dem DSC gemessenen Temperatur T_p (kein Tiegel!).

- Der "Verluststrom" wird begründet durch Wärmeaustausch mit einem Medium der Temperatur T_B (vergl. Plattenkühlung).

- Die Zylinderachse ist gleichzeitig Symmetrieachse für das Temperaturprofil. Es existiert keine Winkelabhängigkeit.
- Die Temperaturabhängigkeit der Quellfunktion S wird in der Rechnung nicht berücksichtigt. Eine Ortsabhängigkeit liegt vor bei Miteinbeziehung des transportlimitierten Reaktionsgebietes (siehe S. 48).

Somit lautet die dimensionslose Gleichung der Temperaturverteilung im stationären Fall (isothermer DSC-Betrieb):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*}\frac{\partial T}{\partial r^*} + G^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^{*2}} + S(r^*, z^*) = 0 \qquad (3.15)$$

Sie läßt sich herleiten durch Bilanzierung eines Ringelementes gemäß Bild 3.9.

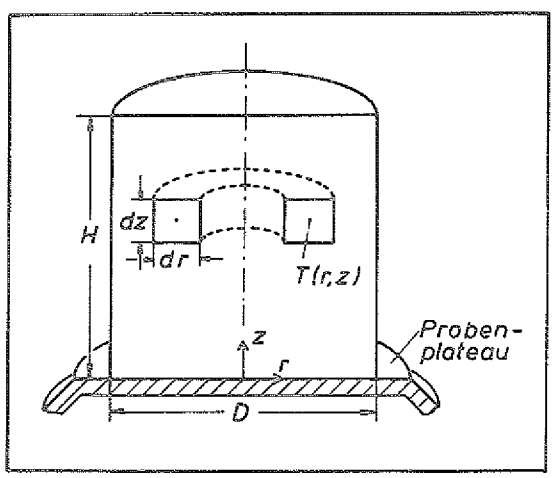


Bild 3.9: Pelletmodell im Schnitt

Bezogene Größen sind

$$r^* = r/D \quad , \quad z^* = z/H$$

Die Randbedingungen lauten:

$$z^* = 0 \quad : \quad T = T_P$$

$$z^* = 1 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial z^*} = \frac{Bi}{G}(T-T_B)$$

$$r^* = 0 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial r^*} = 0$$

$$r^* = 0.5 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial r^*} = Bi\ (T-T_B)$$

Als Kenngrößen treten auf

die Biot-Zahl $$Bi = \frac{\alpha_p D}{\lambda_{eff}}$$

das geometrische Verhältnis $$G = \frac{D}{H}$$

und eine Quellzahl $$S = \frac{D^2 \, \emptyset(r,z)}{\lambda_{eff}}$$

$\emptyset$ ist die ortsabhängige volumenbezogene Quellstärke.

Diese Informationen wurden verarbeitet in einem Rechenprogramm (SOURCE. PELLET), das über die Bilanzierung der Ringelemente gemäß Bild 3.9 die Temperaturen der Flächenzentren bestimmt. Die numerische Herleitung ist im Anhang (A II) ausführlich dargestellt.

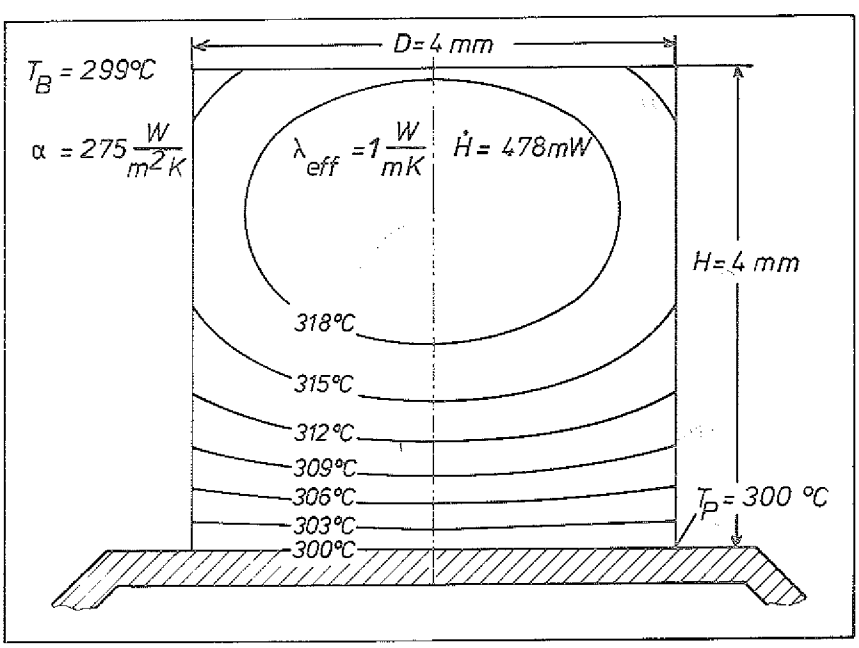


Bild 3.10: Temperaturverteilung im Pelletschnitt
(Bi = 1,1, G = 1, S = 152 K, T_B = 299 °C)

Für eine willkürlich gewählte Parameterkombination sind die Isothermen der Probe in Bild 3.10 dargestellt. Man erkennt, daß Wärme auch zur Gasseite (Mantel- und Stirnfläche) transportiert wird. Die Größe F ist also kleiner als 1.

3.2.2 Parametervariation

In Anlehnung an die Plattenkühlung ist es Ziel dieser Studie, eine Beziehung der Form

$$\dot{H} = \frac{K}{F} \Delta T \tag{3.16}$$

zu erhalten. Im stationären Fall hängt F ab von 4 Parametern, der Biot-Zahl Bi, dem geometrischen Verhältnis G, dem Quotienten aus S und der Differenz zwischen gemessener Proben- und Blocktemperatur (T_P - T_B) sowie der Dicke der Reaktionszone l (von der Zylinderoberfläche aus betrachtet). Ist l gleich dem Radius oder der halben Höhe des Pellets, dann ist der ganze Körper als homogene Quelle anzusehen. Es ist anzumerken, daß auch die Probenauflagefläche als zur Mantel- und Stirnfläche gleichwertige Reaktionszone angesehen wird.

Für einen festen Parameter C der Plattenkühlung ist (T_P - T_B) nahezu linear abhängig vom Meßsignal ΔT.

$$T_P - T_B = f \, \Delta T \tag{3.17}$$

Der Wert für f in Wasserstoff (C = 7,5) beträgt 1,08, in Stickstoff (C = 1,0) 1,25. Mit Gleichung 3.16 und 3.17 folgt dann für den Quellparameter

$$\frac{S}{T_P - T_B} = \frac{K}{F} \frac{D^2}{V_R} \frac{1}{\lambda_{eff} \, f} \tag{3.18}$$

Die Parameterstudie zeigt, daß F nur von dem Verhältnis der beiden Variablen S und (T_P - T_B) abhängt bei den vorgegebenen Randbedingungen. Die innere Abhängigkeit in Gleichung 3.18 kann für die Darstellung der Ergebnisse eliminiert werden durch die Einführung einer Größe S^*.

$$S^* = \frac{S}{T_P - T_B} F = K \frac{D^2}{V_R} \frac{1}{\lambda_{eff} \, f}$$

F wurde berechnet nach der Beziehung

$$F = \frac{-\lambda_{eff} \frac{\pi D^2}{4} \frac{\partial T}{\partial z^*} (z^* = \emptyset)}{\dot{H}} \qquad (3.19)$$

Bild 3.11 zeigt vier repräsentative Verläufe von F als Funktion von S^* für D/H = 1 (durchgezogene Linien). Zum Vergleich ist für Bi = 0,1 die entsprechende Kurve für D/H = 2 dargestellt (gestrichen). In der zugrunde liegenden Rechnung ist die Quellstärke Ø nicht ortsabhängig.

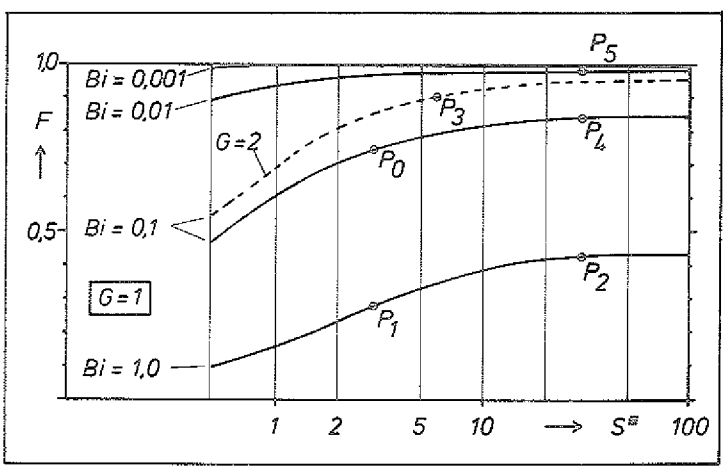


Bild 3.11: Probenkühlung bei ortsunabhängiger Quellstärke Ø (Parametervariation)

Für eine willkürliche Kombination

$$Bi = 0{,}1$$
$$S^* = 3$$
$$G = 1$$

erkennen wir, daß nur noch 75% der erzeugten Wärme zur Meßplatte transportiert wird (F = 0,75). Dieser Punkt P_0 dient als Ausgangswert für die Diskussion der übrigen Einflußgrößen:

- Wärmeübergangskoeffizient α_p

  Eine Vergrößerung dieser Variable erhöht den gasseitigen Wärmeübergang. Eine Verzehnfachung im Vergleich zu Punkt P_0 hat zur Folge, daß nur noch 28% der Wärme am Sensor ankommt (Punkt P_1).

- Effektive Wärmeleitfähigkeit der Probe λ_{eff}

  Eine Abnahme von λ_{eff} bei sonst gleichen Bedingungen fordert größere Temperaturgradienten in der Probe zum Wärmetransport. Der gasseitige Wärmeaustausch wird begünstigt. Eine Abnahme um den Faktor 10 führt auf Punkt P_2.

- D/H-Verhältnis der Zylinderprobe

  Eine Halbierung der Pellethöhe bewirkt eine Verminderung der gasseitigen Wärmeaustauschfläche (Punkt P_3).
  Der Transport zum Sensor gewinnt an Einfluß.

- Kalibrierfaktor für die Meßplatte K

  Eine Anhebung dieses Wertes erfolgt bei Vergrößerung der Plattendicke und -wärmeleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit des Gases. Die Constantanscheibe nimmt dann bei gleichem Temperaturgradienten mehr Wärme auf (Punkt P_4).

- Probengröße (H, D)

  Durch beliebige Verkleinerung der Proben läßt sich der Wert F = 1 approximieren. Eine Zehnteilung der Probenabmessungen wird durch den Punkt P_5 dargestellt. 98% der freiwerdenden Wärme werden über die Platte transportiert.

Für die plattennahe Schmelze von Blei in Stickstoff ergeben sich folgende Schätzwerte (Zylinderform):

$$G = 1$$

$$S^* = \frac{4\ K}{\pi\ H\ \lambda_{eff}\ f} = \frac{21.87\ \frac{mW}{K} \cdot 4}{\pi \cdot 0.5\ mm \cdot 35.3\ \frac{W}{m\ K} \cdot 1.08} = 1.46$$

$$Bi = \frac{\alpha \; D}{\lambda_{eff}} \cong \frac{\lambda_G \; D}{\delta_1 \; \lambda_{eff}} = \frac{0.0422 \; \frac{W}{mK} \times 0.5 \; mm}{35.3 \; \frac{W}{mK} \times 5 \; mm} = 1.2 \times 10^{-4}$$

In Bild 3.11 erkennt man, daß für diese Parameterkombination die Annahme F = 1 gerechtfertigt ist (siehe Kapitel 3.1).

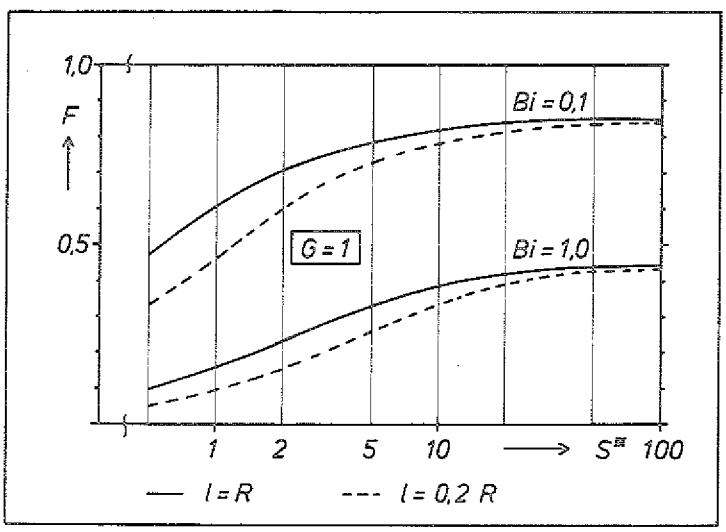


Bild 3.12: Probenkühlung bei Verlagerung der Reaktionszone (Parametervariation)

Die Veränderung der Reaktionszone von l = R nach l = 0,2 R und deren Einfluß auf F ist in Bild 3.12 dargestellt. Man erkennt, daß für große S^* dieser Effekt vernachlässigbar ist bei gleicher Biot-Zahl.

3.3 Versuche zur Signaldämpfung

Wir haben bisher den Einfluß von Meßplatte und Probe auf das Signal getrennt untersucht. Bei den Versuchen zur Pelletkinetik haben wir es jedoch mit einer Kombination der beiden Effekte zu tun. Zur Berechnung des Kalibrierfaktors K/F müssen der Wärmeübergangskoeffizient α_p und die effektive Leitfähigkeit λ_{eff} der jeweiligen Probe bekannt sein. Sind keine zuverlässigen Werte verfügbar, muß F experimentell bestimmt werden. Zur Charakterisierung des Wärmetransportes von und zur Probe wurden Vorversuche in Anlehnung an die Experimente von 3.1.2.1 durchgeführt. Hierbei wurde Blei auf unterschiedlich hohen porösen α-Al_2O_3-Pellets geschmolzen, die eine Vorstufe bei der Her-

stellung des später untersuchten Katalysatortyps B darstellen und selbst inert sind. Es zeigte sich, daß die Kalibrierfunktion K/F sehr stark von der Höhe H der Pellets abhing. Das läßt sich wie folgt erklären. Bei großen Pellets ist nicht allein die Constantanscheibe verantwortlich für die Bereitstellung der Schmelzwärme; auch über die Pfade Deckel-Gas-Probe und Block-Gas-Pellet-Probe wird Wärme transportiert.

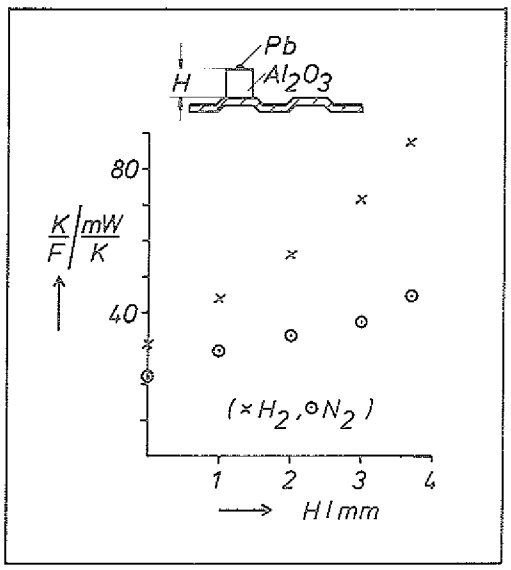


Bild 3.13: Einfluß der Pellethöhe auf die Kalibrierfunktion (Schmelzversuche)

Eine Variation des Gasdruckes von N_2 für H = 1,8 mm ergab eine Streubreite von 3% bezogen auf den mittleren Wert (1 bar ≤ p ≤ 16 bar), eine Veränderung des Durchsatzes (0 ≤ $\dot{V}_N$ ≤ 200 ml_N/min) bei H = 3,7 mm von 1%. Das bedeutet, daß auch für den Wärmeübergang von und zur Probe, unterhalb des empfohlenen maximalen Durchsatzes, konvektive Einflüsse vernachlässigbar klein sind. α_p wird also durch Wärmeleitung und bei hohen Temperaturen auch durch Strahlung bestimmt. Der Bereich, in dem Strahlung eine Rolle spielt, wird durch das Emissionsverhalten der jeweiligen Probe festgelegt. Ist aber Wärmeleitung bei niedrigen Temperaturen maßgebend, dann hat lediglich die Probenform und die Gaszusammensetzung Einfluß auf α_p. Das wird bestätigt durch die Versuche mit Aluminiumoxid Pellets unter Zuhilfenahme der bekannten spezifischen Wärme c_p sowie durch Reaktionsversuche mit Austrittsgasanalyse durch einen Massenspektrometer. Stationäre Reaktionsversuche mit einem Gaschromatographen ermöglichen eine Abschätzung der Biot-Zahlen.

3.3.1 Kalibrierung mit Aluminiumoxid-Pellets

Ein Weg, den Kalibrierfaktor zu bestimmen, führt über die bekannte spezifische Wärmekapazität reiner Substanzen. So schlagen beispielsweise Baxter /15/ und Sestak /16/ diese Art der Kalibrierung vor, da sie eine Eichung über große Temperaturintervalle ermöglicht. Als Probe dient in unserem Anwendungsfall die bereits erwähnte Trägersubstanz des Katalysatortyps B, ein poröses α-Al_2O_3 Pellet. Es ist leicht nachzuweisen, daß das Gas in den Poren keinen meßbaren Einfluß auf die spezifische Wärmekapazität c_p hat. Der von der Probe während eines Heizprogramms aufgenommene Wärmestrom ist gleich der Änderung ihrer inneren Energie.

$$\frac{dU}{dt} = m \frac{dT}{dt} \left(c_p + T \frac{dc_p}{dT} \right) \qquad (3.20)$$

Es wurden jeweils zwei Versuche durchgeführt; die Probe wurde einmal auf der Probenseite, einmal auf der Referenzseite positioniert bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. Bei symmetrischer Zelle wechselt das Signal dann lediglich sein Vorzeichen, das Fahren einer Basislinie entfällt. Die Heizrate betrug 10 ^{o}C/min, der Systemdruck 1 bar. Die Auswertung erfolgte nach der Gleichung

$$\frac{K}{F}(T) = \frac{2}{\Delta T(T)} \frac{dU}{dt}(T) \qquad (3.21)$$

Die c_p-Werte für die Probensubstanz wurden dem Du Pont Manual /12/ entnommen.

In Bild 3.14 ist einmal mehr der Einfluß der Pelletform auf die Kalibrierfunktion dargestellt. Die Verläufe für zwei verschiedene Höhen (2 und 4 mm) bei einem festen Durchmesser von 4 mm weisen deutlich unterschiedliche Werte K/F auf. Bringt man diese in Relation zu den bei der plattennahen Schmelze erhaltenen Werten mit F = 1, erhält man die im rechten Teil des Bildes dargestellten Verläufe von F.

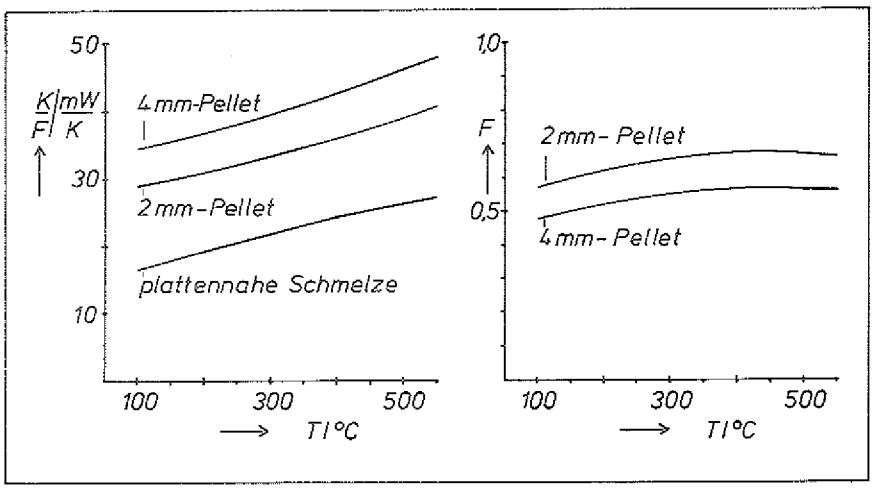


Bild 3.14: Einfluß der Pellethöhe auf die Kalibrierfunktion (c_p-Eichung in Neon)

Dies entspricht dem in Bild 3.11 qualitativ dargestellten Fall der Veränderung von G = 1 nach G = 2. Die Wärmeaustauschfläche verändert sich zugunsten des Wärmeleitstroms vom/zum Sensor und F wird somit größer.

Bild 3.15 gibt eine Versuchsreihe wieder mit verschiedenen Reaktionsgasen. Zum besseren Vergleich ist auch das Signal in N_2 für das gleiche Pellet mitaufgeführt.

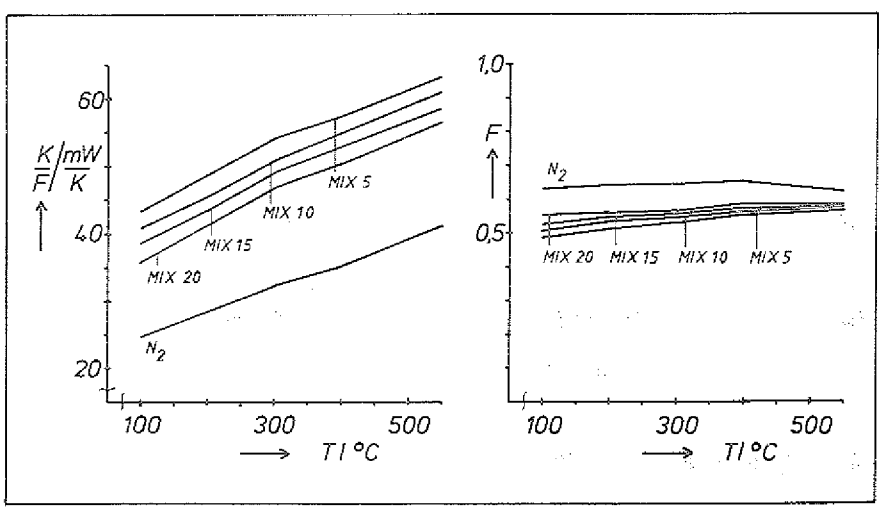


Bild 3.15: Einfluß des Versuchsgases auf die Kalibrierfunktion

Die Probe hat eine Höhe von 4 mm und ein D/H-Verhältnis von 1. Die Gase sind gekennzeichnet durch ihren CO Volumenanteil (MIX 5 ≙ 5 Vol% CO in H_2). Man sieht, daß die Größe F umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit des Gases ist, was sich in der zuvor definierten Größe α_p wiederspiegeln muß.

3.3.2 Austrittsgasanalyse durch Massenspektrometer

Bei diesen Versuchen wurde mit der in Bild 3.16 skizzierten Anordnung gearbeitet. Ein CO/H_2-Gemisch mit bekannten Volumenanteilen der einzelnen Komponenten wurde bei 2 bar Gesamtdruck in die DSC-Zelle geleitet. Dort befand sich auf dem Probenplateau ein Katalysatorpellet des Typs B, an dem das Gas reagierte. Das entstehende Produktgas verließ die Zelle über einen Kondensatabscheider, bevor es nach Durchströmen des Schwebekörperdurchflußmessers in einem Massenspektrometer (EL 150 der Firma Atomica) analysiert wurde. Stichprobenhafte Kontrollen des Durchsatzes wurden am Austritt des Massenspektrometers durchgeführt mit dem Ergebnis einer Reproduzierbarkeit von 4 %.

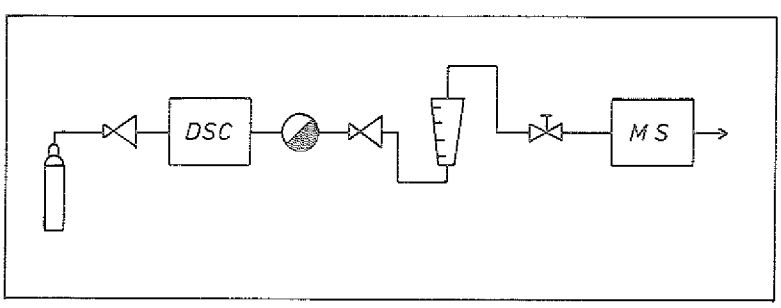


Bild 3.16: Skizze der Versuchsanordnung

Hierbei gab es folgende Parallelen zu den vorangegangenen c_p-Versuchen:

- Es handelte sich um "ähnliche" Proben; die Aluminiumoxidpellets sind Vorläufer in der Herstellung dieses Katalysators.
- Die Proben haben gleiche Geometrien.
- Es wurden die gleichen Gasgemische verwendet.
- Das untersuchte Temperaturintervall (250 - 550 °C) ist gleich.

- Als Heizrate wurde für beide Versuchsreihen 10 $^{o}C/min$ gewählt.

Für die DSC-Auswertung wurde zuvor eine Basislinie in H_2 gefahren; das abgelesene ΔT_E-Signal ist die Differenz zwischen aktuellem Signal und Basislinie. Die Konzentrationen des Produktgases, das H_2, CO, CH_4 und geringe Mengen CO_2 enthielt, wurden im Massenspektrometer bestimmt und die entsprechende Quellstärke nach folgender Formel errechnet:

$$\dot{H} = \dot{V}_N \frac{1}{22.4} x_{CH_4} \Delta H_{CH_4}(T) \qquad (3.22)$$

Der Quellanteil durch CO_2 lag in diesen Versuchen im Promillbereich und wurde daher nicht berücksichtigt. F wurde nach Gleichung 3.16 ermittelt und für das jeweilige Eintrittsgasgemisch über der Temperatur aufgetragen.

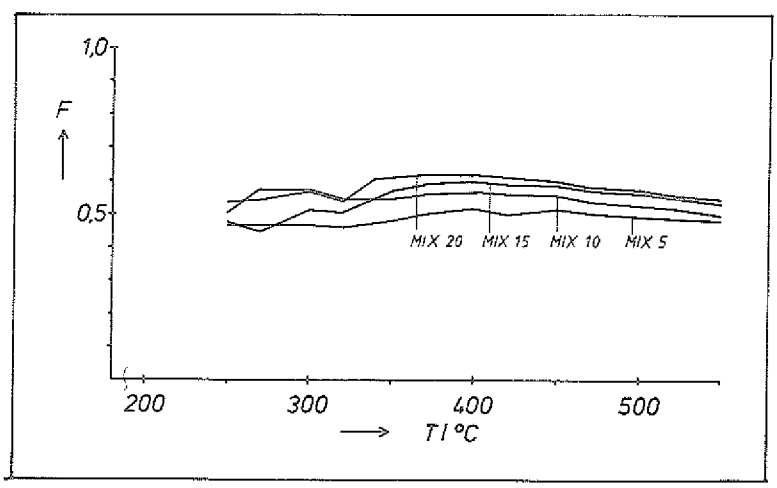


Bild 3.17: Auswertung der MS-Experimente

Die Größe F ist im Mittel etwas kleiner als in den c_p-Versuchen. Das läßt sich qualitativ zurückführen auf mehrere Ursachen.

- Zum einen wird durch eine Produktanreicherung im Pellet mit Gasen niedriger Wärmeleitfähigkeit (CH_4) λ_{eff} kleiner,

- zum anderen verdient die Basislinie in diesen Versuchen besondere Beachtung. Sie soll den Verlauf von dU/dt ohne Reaktion beschreiben.

Dies ist jedoch nur mit Einschränkung der Fall. Während beim Inertversuch die Änderung der inneren Energie mit

$$\frac{dU}{dt} \cong m \frac{d}{dt} (c_p T_B) \qquad (3.23)$$

beschrieben werden kann, ergibt sich für die Reaktionsversuche

$$\frac{dU}{dt} \cong m \frac{d}{dt} (c_p T_B) + m \frac{d}{dt} (c_p (T-T_B)) \qquad (3.24)$$

Der rechte Term in Gleichung 3.24 gewinnt an Bedeutung besonders im Bereich des steilen Anstiegs der Reaktionsrate ($\leq$ 350 ^{o}C). Die tatsächliche von der Probe freigegebenen Wärme verringert sich um diesen Betrag, und F ist größer als nach dem o.a. Verfahren berechnet.

Die Abweichung kann als Vergleich der Mittelwerte über der Temperatur zwischen den beiden Versuchstypen der Tabelle 3.6 entnommen werden.

	Kalibrierung über spez. Wärmekapazität			Kalibrierung mit Massenspektrometer		
Gas	Mittelwert F	max. Abw. bez. auf F	Standardabw. bez. auf F	Mittelwert F	max. Abw. bez. auf F	Standardabw. bez. auf F
MIX 5	0.554	4.5 %	3.2 %	0.484	5.8 %	3.7 %
MIX 10	0.565	3.4 %	2.3 %	0.541	8.9 %	4.8 %
MIX 15	0.569	2.8 %	1.9 %	0.542	17.3 %	8.5 %
MIX 20	0.580	2.4 %	1.6 %	0.571	7.2 %	5.4 %

Tabelle 3.6: Vergleich: c_p-Eichung / Austrittsgasanalyse durch Massenspektrometer (250 - 550 ^{o}C)

Gemeinsam ist die umgekehrte Proportionalität zwischen F und der Leitfähigkeit des Gases. Der Einfluß durch Strahlung und durch Wanderung der Reaktionszone kann in dem untersuchten Temperaturintervall im Rahmen der Meßgenauigkeit als gering angesehen werden.

3.3.3 Austrittsgasanalyse durch Gaschromatograph

Eine dritte diversitäre Bestimmung der Kalibrierfunktion bietet die Hinzunahme eines Gaschromatographen. Die Versuchsanordnung ist die gleiche, wie in Bild 3.16 skizziert; man denke sich lediglich das Massenspektrometer durch einen Gaschromatographen ersetzt. Die Auswertung der Konzentrationsmessungen erfolgt nach Gleichung 3.22. Vorteil dieses Verfahrens bei der Studie der Einflußgrößen auf F ist der versuchsbedingte stationäre DSC-Betrieb. Basislinieneffekte entfallen und die Ergebnisse sollten denen der stationären Rechnung am nächsten kommen.

Einmal mehr zeigt sich in diesen Versuchen, daß konvektive Einflüsse bei der Probenkühlung vernachlässigbar klein sind. Dies zeigt der Vergleich von Meßsignal ΔT mit dem maximal möglichen Signal bei ungekühlter Probe $\dot{H}/K$ bei einer Variation des Durchsatzes. Die gemessene Probentemperatur betrug $380 \pm 8\ ^{o}C$. Eine Variation des Druckes für den zweiten Katalysator (Typ A) bei $500\ ^{o}C$ zeigt höhere F-Werte im Vergleich zu Typ B bei geringer Varianz für die gleiche Probe, ein weiteres Indiz für die Bedeutung des Probeneinflusses.

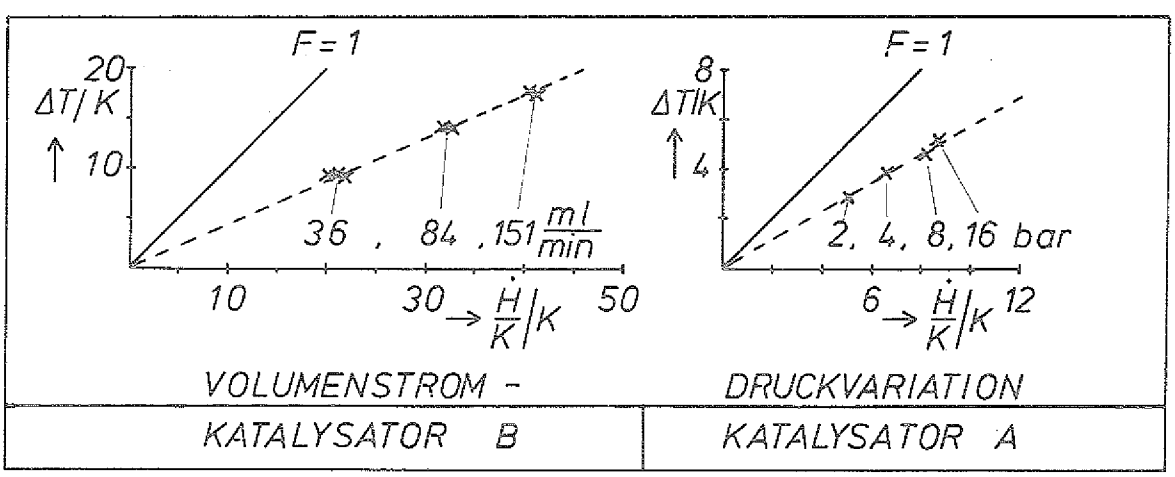


Bild 3.18: Einfluß von Durchsatz und Druck auf das Meßsignal bei Reaktionsversuchen

Die gestrichenen Ausgleichsgeraden wurden durch lineare Regression ermittelt. Für den Katalysator B(A) ergab sich eine Steigerung von F = 0,434 (0,59) bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,999 (0,998). Bei gleichen geometrischen Bedingungen und gleichem Reaktionsgas (MIX 5) dürften die Unter-

schiede in der effektiven Leitfähigkeit der Probe begründet sein.

T	F_{exp}	S^*	Bi_{exp}	$Bi_{max,WL}$	$F(Bi_{max,WL})$
°C	-	-	-	-	-
250	0.55	7.75	0.40	1.04	0.365
300	0.49	-	-	1.11	-
350	0.49	-	-	1.18	-
400	0.47	∞	0.90	1.25	0.420
450	0.43	∞	1.15	1.31	0.410
500	0.45	∞	1.00	1.38	0.405
550	0.39	∞	1.50	1.44	0.395

Tabelle 3.7: Austrittsgasanalyse durch Gaschromatograph (MIX 5, 2 bar)

In der Tabelle sind die experimentell ermittelten Werte von F aufgetragen für einen Versuch mit MIX 5 als Eintrittsgas, berechnet über die Austrittsgasanalyse mit einem Gaschromatographen. S^* wurde nach Gleichung 3.18 berechnet mit f = 1,1. Die effektive Leitfähigkeit λ_{eff} wurde mit 1 W/mK angenommen /56/. Bei einem sehr kleinen Reaktionsvolumen V_R im diffusionsbestimmten Reaktionsbereich geht S^* gegen unendlich. Bild 3.19 zeigt den Zusammenhang F (Bi) für $S^* \longrightarrow \infty$.

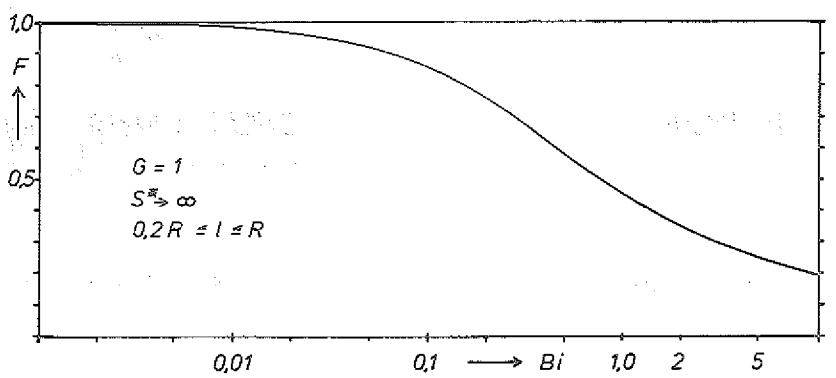


Bild 3.19: Einfluß der Probenkühlung für $S^* \longrightarrow \infty$ (Pelletmodell)

Bei bekanntem F und S^* folgt der experimentelle Wert für die Bi-Zahl aus den Graphiken 3.11 und 3.19. Demgegenüber steht zum Vergleich die maximale Biot-Zahl bei Wärmeleitung. Sie errechnet sich wie folgt:

$$Bi_{max,WL} = \frac{\lambda_G \, D}{\lambda_{eff} \, \delta_S} \qquad (3.25)$$

Hier ist δ_S die Spalthöhe zwischen Pellet und Zelldeckel, die in unserem Fall 1 mm betrug. Die der Kombination ($Bi_{max,\,WL}$, S^*) entsprechenden Werte F sind der rechten Spalte in der Tabelle zu entnehmen.

Die Kenntnis der Biot-Zahl dient der Beschreibung von zwei Meßeffekten:

- Zum einen läßt sich der Einfluß der Probenkühlung abschätzen bei vorgegebener Probenleitfähigkeit,

- zum anderen kann man jetzt Aussagen über Temperaturgradienten in der Probe machen.

Da die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der vorliegenden porösen Probenkörper mit ständig wechselndem Gasinhalt jedoch mit großen Problemen verbunden und daher immer fehlerbehaftet ist, wird in unseren Versuchen der c_p-Versuch zur Bestimmung der Probenkühlung eingesetzt. Der Temperaturgradienteneinfluß auf die Messung wird in 5.3.1 zur Sprache kommen.

4. BESTIMMUNG DES KALIBRIERFAKTORS

Wir sind nun in der Lage, die Erkenntnisse aus Kapitel 3 für ein handhabbares Verfahren zur Auswertung von DSC-Experimenten der beschriebenen Art zu nutzen. Bei "sehr kleinen" Proben und hoher Wärmeleitfähigkeit der Probe läßt sich der Kalibrierfaktor K für das jeweilige Gas direkt nach Gleichung 3.9 berechnen. Haben wir es mit großen Proben zu tun, mit niedriger Leitfähigkeit und/oder hohen Emissionskoeffizienten, muß dem Wärmeübergang an der Probe bei der Signalinterpretation Rechnung getragen werden. Die experimentelle Kalibrierung dient dann ausschließlich der Studie des Probeneinflusses.

4.1 Auswertung von DSC-Experimenten

Vor Versuchsbeginn ist es in jedem Falle sinnvoll, sich die signalbeeinflussenden Wärmeströme in der Meßzelle anzusehen.

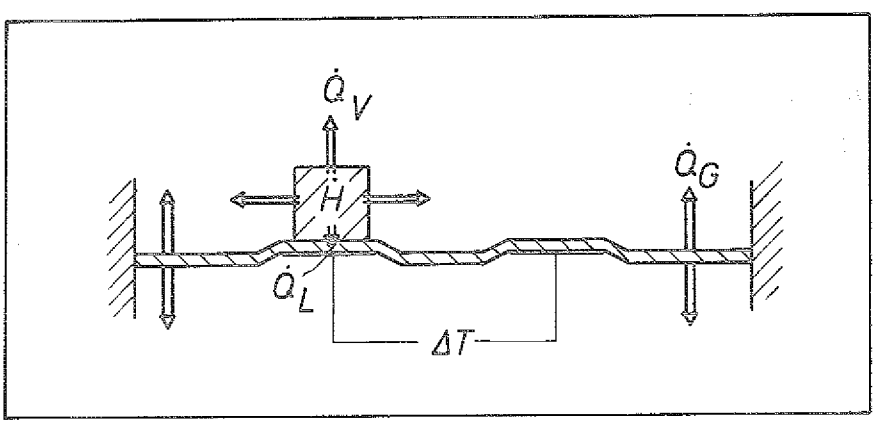


Bild 4.1: Signalbeeinflussende Wärmeströme in der Meßzelle

Die Wärmebilanz der Probe läßt sich durch die einfache Gleichung

$$\dot{H} - \frac{dU}{dt} = \dot{Q}_L + \dot{Q}_V \qquad (4.1)$$

beschreiben. Für den jeweiligen Anwendungsfall können die Terme der Gleichung diskutiert werden.

- Bei stationären DSC-Experimenten ist die Änderung der inneren Energie der Probe dU/dt gleich Null.

- Ist dU/dt sehr viel kleiner als der Reaktionswärmestrom $\dot{H}$, darf sie vernachlässigt werden; für die Pelletversuche wird das Verhältnis der beiden Größen in Kapitel 4.2 abgeschätzt.

- Für invariante Wärmeleitfähigkeiten des Versuchsgases λ_G und der Constantanscheibe λ_C ist das Meßsignal ΔT linear abhängig von $\dot{Q}_L$. Dies ist der Fall bei Versuchen in engen Temperaturintervallen (Bsp.: Schmelze). Mögliche Strahlungsbeeinflussung kann für Temperaturen unterhalb der Zinkschmelze vernachlässigt werden.

- Für "kleine" Proben ist $\dot{Q}_V << \dot{Q}_L$.

Wie sieht nun der Auswertevorgang für die Pelletversuche in Kapitel 5 aus? Dies verdeutlicht der Ablaufplan (Bild 4.2). Zunächst werden die temperaturabhängigen Werte der Wärmeleitfähigkeit für das Versuchsgas λ_G und die Constantanscheibe λ_C benötigt. Sind Daten für das Gas nicht verfügbar, können sie durch Umkehrung von Gleichung 3.9 und plattennahe Schmelzversuche punktuell ermittelt werden. Mit diesen Werten läßt sich die Größe K berechnen.

Nun ist zu klären, ob die Probenkühlung einen merklichen Einfluß auf das Meßsignal haben kann. Dazu dient die Abschätzung der Größen S^* und Bi_{max} nach den Gleichungen 3.18 und 3.25. Ist F = 1, ist der Kalibriervorgang beendet, trifft dies nicht zu, muß F entweder durch Rechnung im stationären Fall oder durch c_p-Versuche, wie sie in 3.3.1 beschrieben sind, ermittelt werden. Diese Versuche müssen unter "ähnlichen" Bedingungen gefahren werden. Ähnlich meint zunächst die Geometrie, dann die wärmetechnischen Parameter der Probe: Wärmeleitfähigkeit λ_{eff}, Temperaturleitfähigkeit a und den Emissionskoeffizienten ε. Ist ε groß, bieten sich Versuche mit gleicher Probe in Inertgasen an, im anderen Fall sind Experimente mit inerter Probe in Versuchsgasen sinnvoll. Der letzte Weg wird in dieser Arbeit beschritten. Beide Wege, der rechnerische aufgrund idealisierter Annahmen, der versuchstechnische durch den Kompromiß der "ähnlichen" Bedingungen, führen auf eine mehr oder weniger gute Annäherung des tatsächlichen Wertes F während der Versuche. Auf die Approximationsgüte wird in 4.2 näher eingegangen.

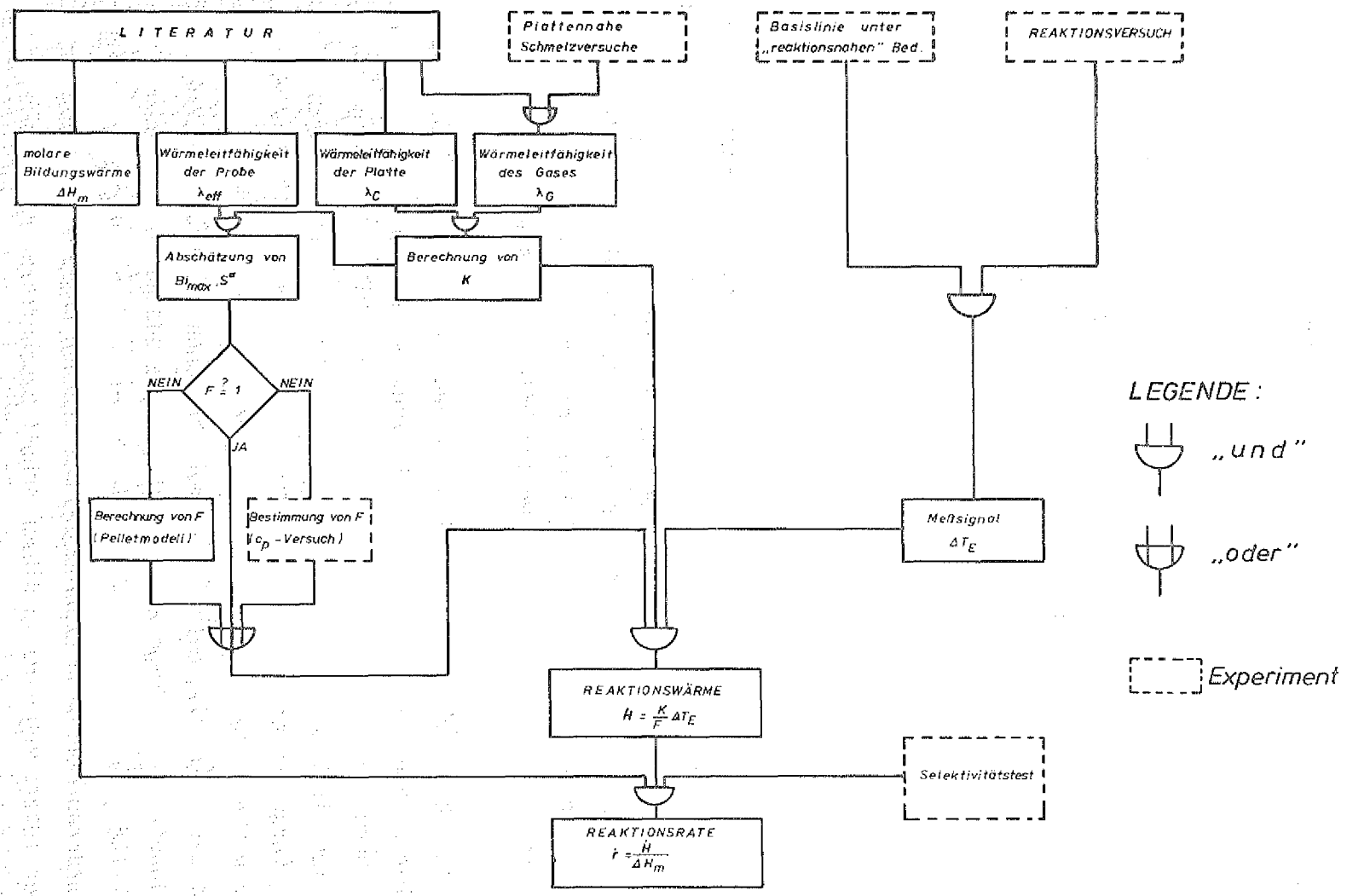


Bild 4.2: Ablaufplan zur Auswertung von DSC-Experimenten

Sind K und F bekannt, kann die Basislinie unter "reaktionsnahen" Bedingungen gefahren werden. Reaktionsnah bedeutet in unserem Fall gleiche Probe, reine Wasserstoffatmosphäre und gleiche Heizrate wie bei den Reaktionsversuchen, die sich nun anschließen. Die Reaktionswärme, die dem gemessenen Signal ΔT_E entspricht, kann nach Gleichung 3.16 berechnet werden. Bevor man diese Information einem Umwandlungsvorgang eindeutig zuordnen kann, muß die Katalysatorselektivität geprüft werden. Dies kann erfolgen über die Gasanalyse durch Gaschromatograph oder Massenspektrometer. Läßt sich die an der Probe produzierte Wärme eindeutig einem Produkt zuschreiben, ist die Bildungsrate gleich dem Quotienten aus Reaktionswärmestrom und der im vorliegenden Fall (Methanisierung) in der Literatur verfügbaren molaren Bildungsenthalpie.

$$\dot{r} = \frac{\dot{H}}{\Delta H_m} \qquad (4.2)$$

4.2 Fehlerabschätzung

Als Grundlage der Fehlerbetrachtung dient Gleichung 3.16. Der maximale Fehler errechnet sich aus der Summe der maximalen Abweichungen.

$$\frac{|\Delta \dot{H}|}{\dot{H}} = \frac{|\Delta K|}{K} + \frac{|\Delta F|}{F} + \frac{|\Delta \Delta T_E|}{\Delta T_E} \qquad (4.3)$$

Hierbei läßt sich die Abweichung $\Delta\Delta T_E$ in zwei Komponenten aufgliedern.

Zum einen gibt der Hersteller eine Genauigkeit im Meßsignal (calorimetric precision) von 1% bezogen auf den jeweiligen Signalwert an, für Basislinie und Reaktionsversuch wäre ein Fehler von 2% obere Grenze, auf der anderen Seite führt eine Nichtberücksichtigung der Basislinienkorrektur (siehe 3.3.2) auf einen Fehler, dessen maximaler Wert für unsere Versuche und den Zahlenwerten $\dot{H}$ = 300 mW, m = 100 mg, c_p = 1 kJ/kg K, d ΔT_E/dt = 3 ^oC/min aus der Beziehung

$$\frac{\left|\Delta \frac{dU}{dt}\right|}{\dot{H}} \leq 1.7\ \%$$

folgt. Dieser Wert wird kleiner bei höheren Temperaturen, wenn die Zuwachsrate des Meßsignals abnimmt.

Für die Fehlerbestimmung bei der Studie des Probeneinflusses ΔF wurden die Versuchswerte aus c_p-Messung (3.3.1) und Austrittsgasanalyse mit Massenspektrometer miteinander verglichen. Die maximale Abweichung für $T \leq 450\ ^oC$ betrug 12,1%, bezogen auf die Werte der c_p-Eichung, bei einem Mittelwert der Abweichung von 5,5%. Oberhalb dieser Temperatur ergab sich eine maximale Abweichung von 16,4% bei einer mittleren Abweichung von 9,6%.

Bei konstanter Gaszusammensetzung, Heizraten von maximal 10 ^oC/min und Durchsätzen von maximal 200 ml/min zeigten die plattennahen Schmelzversuche Abweichungen in K von höchstens 2,5%. Bei Nichtberücksichtigung des Druckeinflusses auf die Wärmeleitfähigkeit des Gases folgt für Stickstoff bei 300 ^oC im Druckintervall $1 \leq p \leq 32$ bar:

$$\frac{|\Delta \lambda_G|}{\lambda_G} = 2.4\ \% \quad \text{und} \quad \frac{|\Delta K|}{K} = 0.5\ \%$$

Bei Vernachlässigung der Gasumwandlung in der Meßzelle errechnet sich der Fehler wie folgt. Es seien die Stoffwerte der aktuellen Gasatmosphäre Mittelwerte der für Eintritts- und Austrittsgas berechneten Größen. Für eine konservative Abschätzung wird eine vollständige Umwandlung des Gasgemisches (20% CO, 80% H_2) angenommen. Dies ist nach Neuschütz, Knacke, Barin /57/ der Fall bei 30 bar, 600 ^oC. Das Austrittsgas hat dann die Zusammensetzung (34,23% H_2, 0,08% CO, 0,21% CO_2, 32,63% H_2O, 32,84% CH_4). Nach Höhlein /58/ ist $\lambda_{G,E}$ = 0,2881 W/mK am Eintritt und $\lambda_{G,A}$ = 0,1802 W/mK am Austritt (Mittelwert: λ_G = 0,23415 W/mK). Dann ist

$$\frac{|\Delta \lambda_G|}{\lambda_G} \leqq 18.7\ \% \quad \text{und} \quad \frac{|\Delta K|}{K} \leqq 5.6\ \%$$

Die so berechneten Fehleranteile lassen sich einteilen in 3 Kategorien:

Geräte- und versuchsbedingte Fehler:	2% + 2,5%	= 4,5%
Maximaler Fehler bei Vereinfachung der Versuchsauswertung:	1,7% + 0,5% + 5,6%	= 7,8%
Probenbedingter Fehler:		12,1% (16,4%)

Bei Berücksichtigung der Gasumwandlung in der Meßzelle, der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und einer entsprechenden Basislinienkorrektur ist

$$\frac{|\Delta \dot{H}|}{\dot{H}} \leqq 16.6\ \%\ (20.9\ \%) \tag{4.4}$$

Für eine vereinfachte Versuchsauswertung lauten die Werte

$$\frac{|\Delta \dot{H}|}{\dot{H}} \leqq 24.4\ \%\ (28.7\ \%) \tag{4.5}$$

Die eingeklammerten Zahlenwerte gelten für $T > 450\ ^{o}C$.

5. ANWENDUNG DES MODIFIZIERTEN KALIBRIERVERFAHRENS AM BEISPIEL DER CO-METHANISIERUNG AN KATALYSATORPELLETS (Ni/Al_2O_3)

Nach der Untersuchung des Meßsystems zur Verbesserung der Signalinterpretation folgt nun die Darstellung des Verfahrens am Meßobjekt, dem Nickelkatalysator auf einem Aluminiumoxidträger. Folgende Ziele sind gesteckt:

- Die Praktikabilität der Meßmethode soll demonstriert werden an einer häufig untersuchten Reaktion, der CO-Methanisierung.

- Die Übertragbarkeit der Daten soll überprüft werden durch einen Vergleich mit den Meßwerten eines anderen Reaktortyps (BERTY) für den gleichen Katalysator.

- Bei der Nachbereitung einer Langzeitstudie in einem Festbettreaktor sind die Vorzüge der DSC aufzuzeigen.

5.1 Theorie der heterogenen Katalyse

Der Ablauf heterogen katalysierter Gasreaktionen läßt sich grob einteilen in sieben Teilschritte,

(1) den Transport der Edukte zur äußeren Oberfläche des Katalysators,
(2) den Transport zur inneren Oberfläche des porösen Katalysatorkörpers (Porendiffusion),
(3) die Anlagerung eines oder mehrerer Reaktanten an dieser Oberfläche (Adsorption),
(4) die eigentliche chemische Reaktion,
(5) die Abtrennung des Produktes (Desorption),
(6) den Produkttransport durch die Poren und
(7) den Rücktransport in die Gasphase.

Der langsamste dieser Schritte ist geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion. Dies läßt sich anschaulich an der Temperaturabhängigkeit einer solchen Reaktion zeigen.

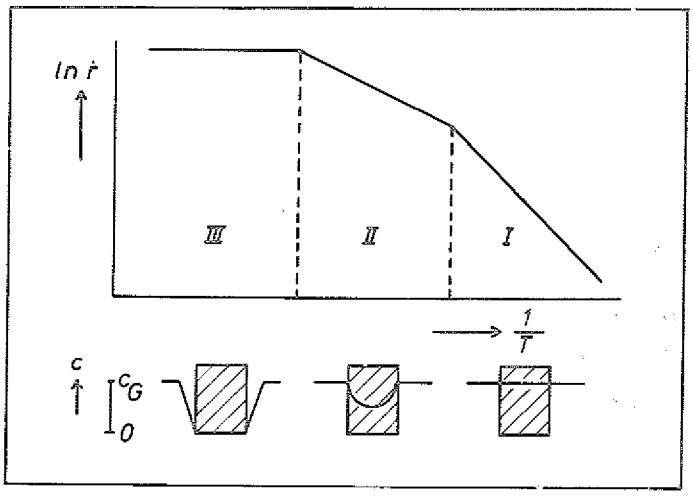


Bild 5.1: Temperaturabhängigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion

In dem vorliegenden Arrhenius-Diagramm, benannt nach dem schwedischen Physiker, lassen sich drei Reaktionsgebiete unterscheiden. In I haben wir ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil über dem Katalysatorkörper. Die Reaktionsrate $\dot{r}$ läßt sich durch einen der Schritte 3, 4, 5 beschreiben. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Schritt jedoch so schnell, daß der Transport im Katalysator den Umsatz limitiert (II), im extremen Fall sieht der Katalysator nur noch an seiner äußeren Oberfläche Edukte (III). Dann ist der Transport durch die Diffusionsgrenzschicht geschwindigkeitsbestimmend. Die Ermittlung der die Reaktionsrate bestimmenden Größen und ihr funktionaler Zusammenhang ist das Ziel der Kinetikexperimente in 5.3. Daher werden die Einflußparameter an dieser Stelle für die einzelnen Reaktionsgebiete nur qualitativ diskutiert.

I. $\dot{r} = \dot{r}\,(p_{E,i},\ p_{P,i},\ T,\ E_j,\ A_a,\ K_{eq})$

Die Reaktionsrate wächst mit zunehmender aktiver Oberfläche A_a und steigender Temperatur T ; sie fällt mit zunehmender Aktivierungsenergie E_j, die zur Überwindung eines Teilschrittes aufgebracht werden muß, und bei Annäherung an das chemische Gleichgewicht, das durch die druck- und temperaturabhängige Gleichgewichtsfunktion K_{eq} für das Reaktionssystem beschrieben wird. Der Partialdruck der Produkte $p_{P,i}$ kann sowohl reaktionshemmend als auch -beschleunigend wirken.

II. $\dot{r}_{PD} = \dot{r}_{PD} (\Delta c_i, k, D_e, l_K)$

Der Gastransport in den Poren begrenzt den Umsatz im zweiten Reaktionsgebiet. Fördernd auf die Reaktionsrate wirken sich hier größere Konzentrationsgradienten Δc_i und höhere Frequenzfaktoren k aus. Kleinere effektive Diffusionskoeffizienten D_e und längere Transportwege l_K bewirken das Gegenteil. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Druck und Temperatur gibt Aufschluß über den vorherrschenden Diffusionsmechanismus (Gas-, Knudsen-Diffusion). Da wegen des gleichzeitigen Auftretens von Δc_i und k das Reaktionsgebiet II nur unter Einbeziehung der Mikrokinetik (I) diskutiert werden kann, ist der Porennutzungsgrad η eine wesentliche Hilfe bei der Aufstellung der Reaktionsrate. Er beschreibt das Verhältnis von tatsächlicher Reaktionsgeschwindigkeit zur maximalen bei unendlich großem Transportkoeffizienten. Der Porennutzungsgrad η läßt sich über den Thiele Modul φ bestimmen, eine dimensionslose Kennzahl der Transportgleichung, die für ein eindimensionales Diffusionsproblem mit Senke und einer Reaktion erster Ordnung lautet:

$$\varphi = l_K \sqrt{\frac{k}{D_e}} \qquad (5.1)$$

III. $\dot{r}_{FD} = \dot{r}_{FD} (\Delta c_i, D_G, l_K, v_G, \delta_G)$

Erst wenn die Konzentration der Edukte an der äußeren Katalysatoroberfläche gegen die Gleichgewichtskonzentration geht, die in Bild 5.1 nahe bei Null liegt, wird die Reaktionsrate ausschließlich durch Stofftransportvorgänge beschrieben. Hierbei spielen Konzentrationsgradienten Δc_i, der molekulare Diffusionskoeffizient D_G, eine charakteristische Katalysatorabmessung l_K, die Gasgeschwindigkeit im Reaktionssystem v_G sowie die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ_C am Katalysatorkörper eine Rolle.

Da dies das einzige Reaktionsgebiet ist, in dem der Versuchsreaktor selbst eine Rolle spielt, wird hier die Frage der Übertragbarkeit von DSC-Daten zu prüfen sein. Diese sollte gewährleistet sein für I und II, da alle zur Beschreibung der Umsatzrate erforderlichen Daten bei einer festen Gaszusammensetzung nur vom Katalysatorpellet selbst abhängen.

5.2 Literaturstudie zur Methanisierung

Der überwiegende Teil der Arbeiten beschäftigt sich ausschließlich mit der Mikrokinetik, dem Reaktionsgebiet I. Die Schritte 3,4, 5 der Methanisierungsreaktion spalten sich in eine wesentlich größere Anzahl von Teilschritten auf, die unterschiedlich schnell ablaufen. Zum prinzipiellen Reaktionsvorgang ist die derzeit gültige Meinung, daß auf die dissoziative Adsorption von CO, die schrittweise Anlagerung von Wasserstoff an die C_a- und O_a-Spezies erfolgt. Der Weg von C_a zu $CH_{2,a}$ wird im allgemeinen als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Eine detaillierte Beschreibung kann den Arbeiten von van Meerten et al. /59/, Hakvoort und van Reijen /10/, Klose und Baerns /60/, Schaper /61/ und Gelsthorpe /49/ entnommen werden.

Die erste Möglichkeit, die Reaktionsrate zu beschreiben, ist ein empirischer Ansatz der Form

$$\mathring{r} = k_0 \exp(-E_A / R_m T) \; p_{CO}^{m} \; p_{H_2}^{n} \qquad (5.2)$$

In Versuchen zeigte sich, daß bezüglich CO ein Maximum existiert bei sehr kleinen CO-Anteilen (<< 1%), das von dieser Gleichung nur bei einer Variation von m und n beschrieben werden kann. Für höhere CO-Anteile ist m negativ. Bei Berücksichtigung der Reaktionsteilschritte und Anpassung an die Meßwerte erhalten van Meerten et al. /59/ die Reaktionsrate

$$\mathring{r} = \frac{Z_1 \, p_{CO}^{0.5}}{\left(1 + Z_2 \left(\frac{p_{CO}}{p_{H_2}}\right)^{0.5}\right)^2} \qquad (5.3)$$

die auch das Maximum erklärt. Beide Ansätze können ineinander überführt werden und van Meerten et al. /59/ fanden, daß, obwohl m und n variieren können (siehe /62/ und /63/), ihre Summe für alle Drücke und Temperaturen konstant sein muß (m + n = 0.5).

Die scheinbare Aktivierungsenergie E_A im Potenzansatz streut zwischen 80 und 115 KJ/mol. Eine Überschätzung dieser Größe aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion wurde bereits von van Meerten et al. /59/ angesprochen

Autor	Reaktionsrate	Versuchs-reaktor	Druck, Temperatur	Gas	Katalysator	Bemerkung
van Meerten Vollenbroek de Croon Nijsselroy Coenen /59/	$\dot{r} = k_0 \exp(-E_A/R_mT)\, p_{CO}^{m} p_{H_2}^{n}$ $\dot{r} = \frac{Z_1 p_{CO}^{0.5}}{(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}$	Festbett-reaktor	1 bar 190-570°C	$0.001 \leq p_{CO} \leq 0.067$ $0.073 \leq p_{H_2} \leq 1.0$ (bar) (bar)	5% Nickel auf Silica	$E_A = 80-115$ kJ/mol $m + n = \text{const}\ (\approx 0.5)$ Standardabweichung: 13%
van Reijen Hakvoort v.d.Klugt /11/	$\dot{r} = \frac{Z_1 p_{CO}^{0.5}}{(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}$	DSC	1 bar 150-400°C 10 K/min	H_2, CO $p_{CO} \leq 0.02$ bar	Ni/Al_2O_3 (coprecipitate)	Pellet: $E_A = 108$ kJ/mol Pulver: $E_A = 93$ kJ/mol Berechnung charakterist. Zeiten f. Stofftransport
Hakvoort van Reijen /10/	$\dot{r} = \frac{Z_1 p_{CO}^{0.5}}{(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}$	DSC	1 bar ≤ 250°C	H_2, CO $p_{CO} \leq 0.02$ bar	Ni/Al_2O_3	
Schaper /61/	$\dot{r} = \frac{Z_1 p_{CO}^{0.5}}{(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}$	DSC	1 bar ≤ 250°C	H_2, CO $p_{CO} \leq 0.02$ bar	Ni/Al_2O_3 (+ La)	
Christiansen Schiebahn Höhlein /66/	$\dot{r} = RK\exp(-E_A/R_mT)\, p_{CO}^{a} p_{H_2}^{b} p_{H_2O}^{-c}(1-\beta^d)$	IRMA, versch. Labor-reaktoren	≤ 30 bar ≤ 700°C	20-25% CO/CO_2 60-70% H_2 8-12% CH_4 bis 4% N_2	Ni/Al_2O_3	Simulation experimenteller Ergebnisse der Pilotanlage durch Rechenprogramm GENMAD
Gelsthorpe /49/	$\dot{r} = k_0 \exp(-E_A/R_mT)\, p_{CO}^{m} p_{H_2}^{n}$ $\dot{r} = \frac{Z_1 p_{CO}^{0.5}}{(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}$	DSC, Umlauf-reaktor	1 bar ≤ 300°C	$H_2/CO \approx 4$	Ni $/Al_2O_3$	$E_A = 90-120$ kJ/mol $n = 0.84$ $m = -(0.23-0.28)$
Klose Baerns /60/	$\dot{r} = \frac{k_{CH_2} K_C K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2}}{(1+K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3}$	BERTY-Reaktor	20-30 bar 180-284°C	$0.001 \leq p_{CO} \leq 0.6$ $1 \leq p_{H_2} \leq 25$ (bar) (bar)	Ni/Al_2O_3 (NCH 18/10)	kein Produkteinfluß festgestellt
Klose Kreuzer Petersen Tran-Vinh Baerns /65/	$\dot{r} = \frac{k_{CH_2} K_C K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2} P^{-0.5}}{(1+K_C p_{CO} + K_H p_{H_2})^3}$	BERTY-Reaktor	30 bar 200-330°C	$0.05 \leq p_{CO} \leq 0.5$ $2 \leq p_{H_2} \leq 30$ (bar) (bar)	Ni/Al_2O_3 (NCH 18/10)	Unterscheidung in: Effektivkinetik - Mikrokinetik+Porendiffusion
Vannice /62/	$\dot{r} = k_0 \exp(-E_A/R_mT)\, p_{CO}^{m} p_{H_2}^{n}$	Festbett-reaktor	1 bar	$H_2/CO \approx 0.5-15$	5% Nickel auf Al_2O_3	$E_A = 105$ kJ/mol $m \approx -0.31$; $n \approx 0.77$
Becker Cheng Hedden /63/	$\dot{r} = k_0 \exp(-E_A/R_mT)\, p_{CO}^{m} p_{H_2}^{n}$	Festbett-reaktor	30-90 bar 360-540°C	$7\text{bar} \leq p_{CO} \leq 22\text{bar}$ $22\text{bar} \leq p_{H_2} \leq 68\text{bar}$	Ni-Kat.	$E_A = 108$ kJ/mol $m \approx 0$; $n \approx 0.56$

Tabelle 5.1: Literaturübersicht zur Methanisierung

und von van Reijen und Hakvoort nachgewiesen /11, 64/, die für Pellets höhere Aktivierungsenergien als für die Pulverschüttung eines Katalysators gleicher Konsistenz erhielten. Eine Erklärung hierfür ist, daß bei kleinen Verhältnissen Oberfläche/Volumen die Temperaturen im Probeninnern höher sind als die gemessenen (siehe hierzu auch Kapitel 5.3.2).

Die DSC-Arbeiten zu diesem Problemkreis wurden allesamt bei 1 bar und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Transporteinflüsse (Makrokinetik) wurden von Klose et al. /65/ im Berty-Reaktor, von Christiansen, Schiebahn und Höhlein /66/ in der Pilotanlage IRMA und weiteren Festbett- und Umlauf-Laborreaktoren und von van Reijen, Hakvoort und v.d. Klugt /11/ in der DSC untersucht. Letztere bestimmten charakteristische Zeiten für den Stofftransport im Pellet und in der Meßzelle.

Bei Kenntnis dieser Zeiten lassen sich Thiele-Modul und Porennutzungsgrad bestimmen. Eine "Effektivkinetik" für größere Temperaturintervalle ermittelten Christiansen, Schiebahn und Höhlein, die auch in Gleichgewichtsnähe Gültigkeit besitzt. Die experimentellen Daten konnten am besten beschrieben werden durch die Miteinbeziehung einer Wasserdampfhemmung auf die Reaktion. Mit einer Effektivkinetik arbeiten auch Klose et al. /65/ bei Versuchen im Berty Reaktor bei Drücken bis zu 30 bar und Katalysatorpellets mit Maßen über 4 mm.

5.3 Methanisierung im DSC

Der theoretische Überblick und die Literaturstudie weisen eine große Anzahl von Einflußgrößen auf die Reaktionsrate aus. Das Herausfinden des funktionalen Zusammenhangs ist Ziel der DSC-Versuche.

Für den Vergleich mit Daten aus anderen Versuchen ist die Berechnung des Umsatzgrades und die Abschätzung von Temperaturgradienten in der Probe erforderlich, wie sie in Abschnitt 5.1 vorgestellt wird. Bei der Auswertung wird zunächst das Reaktionsgebiet I untersucht (Mikrokinetik) und die Anwendbarkeit der beiden literaturüblichen Ansätze für die Reaktionsrate (Glg. 5.2 und 5.3). Bezüglich der Reaktionsgebiete II und III (Makrokinetik) lassen sich proben- und reaktorspezifische Transportzeiten er-

mitteln, die eine Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e im Pellet erlauben.

5.3.1 Einfluß experimenteller Parameter auf die Reaktionsrate

Drei mögliche Betriebsarten des DSC als Mikroreaktor sind denkbar, die sich anschaulich anhand einer CO-Bilanz für die Meßzelle erklären lassen.

$$\frac{V_Z}{R_m} \frac{d(p_{CO}/T)}{dt} = -\dot{r}\, m_P - \dot{n}''_{CO} + \dot{n}'_{CO} \qquad (5.4)$$

Es sind:

dp_{CO}/dt:	zeitl. Änderung des CO-Partialdruckes in der Meßzelle
$\dot{r}$:	Stärke der CO-Senke (Reaktion)
$\dot{n}''_{CO}$:	Molstrom CO am Zellaustritt
$\dot{n}'_{CO}$:	Molstrom CO am Zelleintritt

Als Umsatzgrad wird im folgenden das Verhältnis von Umsatzrate zu eingebrachtem CO-Strom bezeichnet.

$$U_r = \frac{\dot{r}\, m_P}{\dot{n}'_{CO}} \qquad (5.5)$$

a) Ist der Umsatzgrad sehr viel kleiner als 1, so ist die Betriebsart die eines Differentialreaktors; der Vorrat an Reaktanten in der Meßzelle bleibt nahezu unverändert.

b) Das Reaktionssystem eines Integralreaktors liegt vor, wenn der Umsatzgrad gegen 1 strebt, diesen Wert aber nicht überschreitet. Die CO-Senke wird dann versorgt von dem eintretenden Gasstrom, der austretende hat nur noch geringe CO-Anteile.

c) Das Meßsystem wird instationär ($dp_{CO}/dt < 0$), wenn U_r größer als 1 ist. In diesem Fall ist die Betriebsart als Pulsreaktor sinnvoll bei geschlossener DSC Zelle, die in dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

Um eine möglichst genaue Beschreibung der verschiedenen Einflüsse auf die Reaktionsrate zu erreichen, sollen in unserem Fall die Umsatzgrade klein gehalten werden. Dies ist jedoch nur machbar über eine Änderung der die Reaktion beeinflussenden Größen wie Temperatur, Probenmasse und Partialdrücke der Reaktanten. Somit bleibt nur eine Erhöhung des Durchsatzes bei der Untersuchung des mikrokinetischen Gebietes. Der Arbeitsbereich für die Mikrokinetik (5.3.3) ist

$$0 < U < 0{,}2$$

und für die Makrokinetik (5.3.4)

$$0{,}15 < U < 0{,}6.$$

Diese Schranken basieren auf der in den Experimenten gewonnenen Erfahrung, daß im Reaktionsgebiet I ein Umsatzgrad von maximal 0,15 - 0,20 erreicht wurde und die Höchstwerte insgesamt etwa bei 0,6 lagen für die in dieser Arbeit untersuchten Gaszusammensetzungen, Probenmassen und Volumenströme.

Eine detaillierte Untersuchung des Umsatzgrades erfolgt bei der Diskussion der Transportphänomene in 5.3.4.

Das Problem der nicht mehr vernachlässigbaren Temperaturgradienten in der Probe wurde bereits angesprochen und soll an dieser Stelle näher erläutert werden. In Kapitel 3 wurden die Interpretationsprobleme bezüglich des Reaktionswärmestroms, der Ordinate des aufgezeichneten Meßsignals, diskutiert mit dem Ergebnis, daß bei Kenntnis der Größen K und F nach Gleichung 3.16 die funktionale Verknüpfung $\dot{H}(\Delta T)$ hergestellt werden kann. Diese Verknüpfung kann erfolgen ohne Kenntnis der Temperaturgradienten in der Probe. Für die Auswertung der Reaktionsversuche benötigen wir jedoch auch diese Information. Beim Arbeiten ohne Tiegel läßt sich auf der Abszisse des aufgezeichneten Meßsignals die Probentemperatur T_p an der Kontaktstelle

Probe/Meßplatte ablesen; die Temperatur im Probeninnern ist jedoch höher. Die Gradienten steigen mit zunehmender Quellstärke bei sonst gleichen Bedingungen, was schließlich zu einer Überschätzung der Aktivierungsenergie führt, wenn sie über T_p bestimmt wird. G. Hakvoort /64/ fand für Pellets der Größe H/D = 2 mm/ 3 mm Temperaturdifferenzen über der Pellethöhe zwischen 10 und 30 K. Diese Werte wurden durch Schmelzversuche bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelt. Es ist daher sinnvoll, im Bereich großer Änderungen der Reaktionsrate mit einer mittleren Probentemperatur T_M zu arbeiten.

$$T_M = \frac{\int T \, dV}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} T_{i,j} \, dV_j}{V} \qquad (5.6)$$

Diese läßt sich ermitteln mit Hilfe des Rechenprogramms, das im Anhang AII näher beschrieben ist. Eine Parametervariation analog der in Kapitel 3.2.2 für die homogene Quelle durchgeführten zeigte eine lineare Abhängigkeit der Mitteltemperatur von der bezogenen Quellstärke S, wie sie in Bild 5.2 dargestellt ist.

Dies gilt für ein H/D-Verhältnis von 1 und einem $S/(T_p-T_B)$-Wert von 10. Für f = 1,1, λ_{eff} = 1 W/mK und eine Pellethöhe von 4 mm entspricht dies nach Gleichung (3.18) einem Kalibrierwert von 34,56 mW/K. Die gleiche Untersuchung wurde für den halben und den doppelten Kalibrierwert vorgenommen; und für einen festen Quellwert

$$S_0 = \frac{4 \dot{H}}{\pi \, H \, \lambda_{eff}} = 10 \text{ K}$$

ist $(T_M - T_p)$ als Funktion der Biot-Zahl in Bild 5.3 aufgetragen. Bei Kenntnis der Kalibrierfunktion ist die Darstellung der Abhängigkeit vom Wärmeleitanteil F hilfreich, wie Bild 5.3 zeigt.

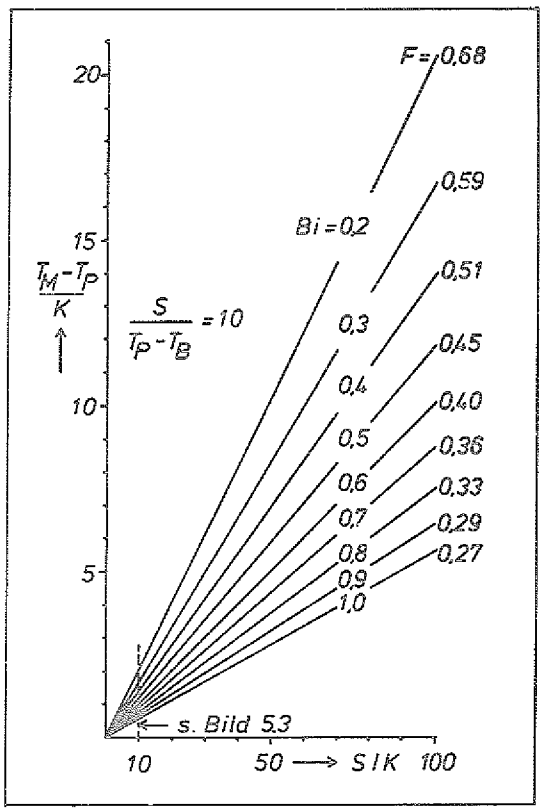


Bild 5.2: Mittlere Probentemperatur als Funktion der bezogenen Quellstärke S und der Biot-Zahl

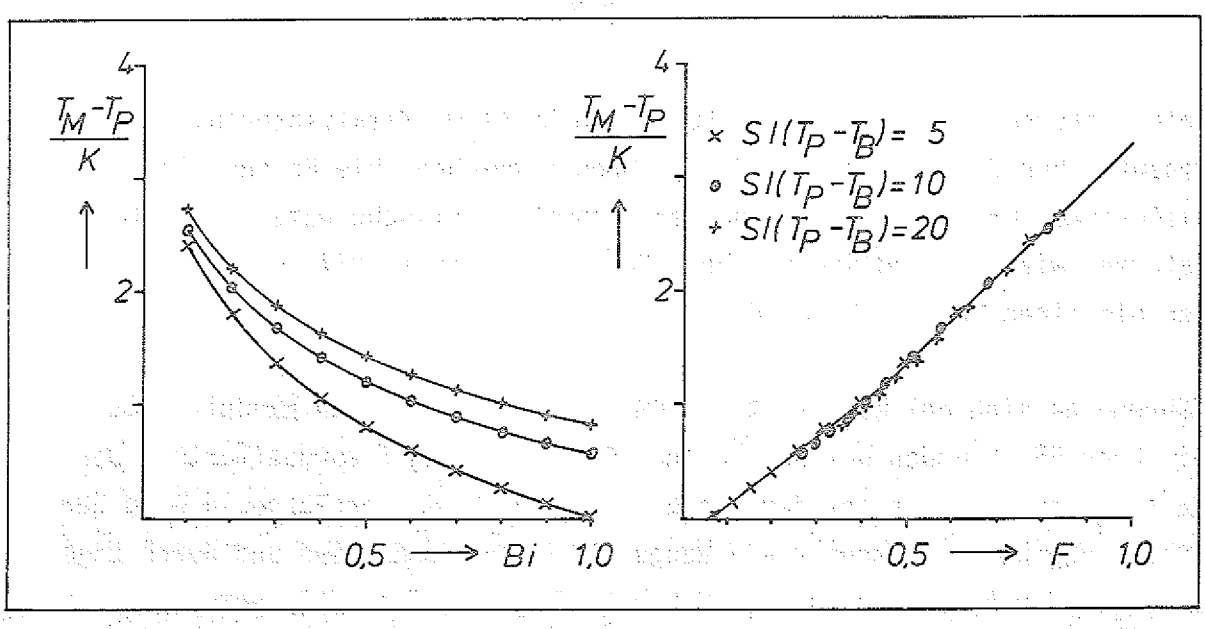


Bild 5.3: Einfluß der Probenkühlung auf die mittlere Probentemperatur

Eine Approximation des funktionalen Zusammenhangs zwischen $(T_M - T_p)$ und F durch zwei Geraden führt auf eine einfache empirische Gleichung zur Bestimmung der Temperaturüberhöhung

$$0 < F < 0.45 \quad : T_M - T_p = (-0.216 + 2.998\ F)\ \frac{S}{S_0} \tag{5.7}$$

$$0.45 \leq F < 1.0 \quad : T_M - T_p = (-0.596 + 3.894\ F)\ \frac{S}{S_0} \tag{5.8}$$

$$\text{im Bereich} \quad 5 \leqq \frac{S}{T_P - T_B} \leqq 20$$

Qualitativ läßt sich folgendes sagen: Das Temperaturgefälle in der Probe wächst mit der Quellstärke, mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit der Probe und mit abnehmender Biot-Zahl. Bild 5.3 zeigt deutlich, daß mit großem Wärmeleitanteil F, der erstrebenswert bei der Ermittlung der Reaktionswärme ist, große Temperaturgradienten verbunden sind.

5.3.2 Zielsetzung und Versuchsbeschreibung

Beide untersuchten Katalysatortypen sind Ni/Al_2O_3-Katalysatoren, deren wesentlicher Unterschied die Porengrößen ausmachen. Die Porenradien differieren um zwei Größenordnungen. Charakteristische Daten der Katalysatoren, wie BET- und Nickel-Oberfläche sowie das spezifische Leervolumen der einzelnen Probe, können der Tabelle 5.2 entnommen werden.

Während es sich bei Katalysator A um einen ungebrauchten handelt, ist B ein über 550 Stunden bei 600 °C und 30 bar in ADAM I vorgealterter. Der Katalysator B entspricht der Probe 3 der Firma Haldor Topsoe die in der Arbeit von Höhlein, Menzer und Range /1/ beschrieben wird und deren Eigenschaften der Arbeit von Harms, Höhlein, Jorn und Skov /69/ entnommen werden können. Unterschiedlich ist auch das Alterungsverhalten der beiden

		Katalysator A	Katalysator B /69/
Vorgeschichte		reduziert, frisch	vorgealtert in ADAM I, passiviert
BET Oberfläche	m^2/g	5.9	26
Nickel Oberfläche	m^2/g	3.62	3.58
Porenvolumen	cm^3/g	0.25	0.18
Lückengrad ε_V		0.41	0.50
Pelletgeometrie H/D	mm/mm	3.7/3.7	4/4

Tabelle 5.2: Charakteristische Größen der untersuchten Katalysatoren

Typen während der Versuche. Daher wurde nach jedem fünften DSC-Experiment ein Referenzpunkt angefahren (350 ^{o}C, 2 bar, 12,5% CO in H_2), wobei für den Katalysator B während der Versuchszeit keine Abweichung feststellbar war. Eine Desaktivierung des anderen Katalysators von etwa 15% nach zwei Versuchstagen führte dazu, daß jeweils nur zeitlich benachbarte DSC-Experimente miteinander verglichen werden konnten. Die Selektivität bezüglich Methan bei den verwendeten Versuchsgasen konnte für beide Proben mit Hilfe eines Gaschromatographen bestätigt werden. Der Anteil der Shift-Reaktion

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

an der erzeugten Wärme ist vernachlässigbar klein.

Eine mögliche katalytische Aktivität von Nickellegierungen in der Meßzelle wurde nicht festgestellt. Eine Erhöhung des ΔT-Arbeitsbereiches des DSC wurde erreicht durch Änderung eines Vorverstärkerwiderstandes. Diese beiden Maßnahmen - Aktivitätstest und Verstärkermanipulation - wurden vor Beginn der Kalibrierexperimente durchgeführt.

Die Versuche haben zum Ziel, Temperatur-, Totaldruck- und Partialdruckeinfluß auf die Reaktionsrate in den beschriebenen drei Reaktionsgebieten zu untersuchen. Die möglichen Rückschlüsse auf die charakteristischen Parameter der Mikro- und Makrokinetik werden diskutiert. Der maximale Versuchs-

druck beträgt 32 bar, in Anlehnung an die Daten der Pilotanlagen IRMA und ADAM I, wie sie von Höhlein et al. /67/ beschrieben werden, der minimale 2 bar. Untersucht wurde der Temperaturbereich $200 \leq T_p \leq 500\ ^oC$. Die Auswertung der Meßdaten erfolgt gemäß dem Verfahrensschema in Tabelle 4.1.

Die Reduktion von Katalysator A sowie die Aktivierung des vorreduzierten Katalysators B wurde vor Versuchsbeginn bei 500 ^oC und 2 bar im Wasserstoffstrom durchgeführt; aus thermogravimetrischen Versuchen mit einem Du Pont 951-TGA ergab sich eine Zeitdauer von 3 Stunden bei den genannten Bedingungen als sinnvoll. Die Approximation eines konstanten Gewichtswertes mit der TGA sowie die Linearität der Basislinie in Wasserstoff dienten als Kriterium für eine gute Reduktion bzw. Aktivierung.

Die Basislinie wurde bei gleicher Heizrate (10 K/min) und gleichem Gesamtdruck aufgenommen wie die sich anschließenden Reaktionsversuche.

5.3.3 Mikrokinetik

In Bild 5.4 ist der Verlauf der spezifischen Reaktionsrate im Temperaturintervall $200 \leq T_p \leq 500\ ^oC$ aufgetragen. Die Probenmasse beträgt 70 mg (123 mg). - Die in Klammern stehenden Werte beziehen sich jeweils auf den Katalysator B. Zum Vergleich der beiden Katalysatorproben siehe auch Tabelle 5.2.) - Die Versuchsgase sind im Bild nach ihrem volumetrischen CO-Gehalt klassifiziert.

Anhand der Kurvenverläufe lassen sich bereits einige wichtige qualitative Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff ist höher als die bezüglich Kohlenmonoxid bei niedrigen Temperaturen, wenn wenigstens eine der beiden Reaktionsordnungen positiv ist. Bei konstanter Temperatur läßt sich die Änderung der Reaktionsrate nach Gleichung 5.2 wie folgt beschreiben

$$\partial(\ln \mathring{r}) = m\,\partial(\ln p_{CO}) + n\,\partial(\ln p_{H_2})$$

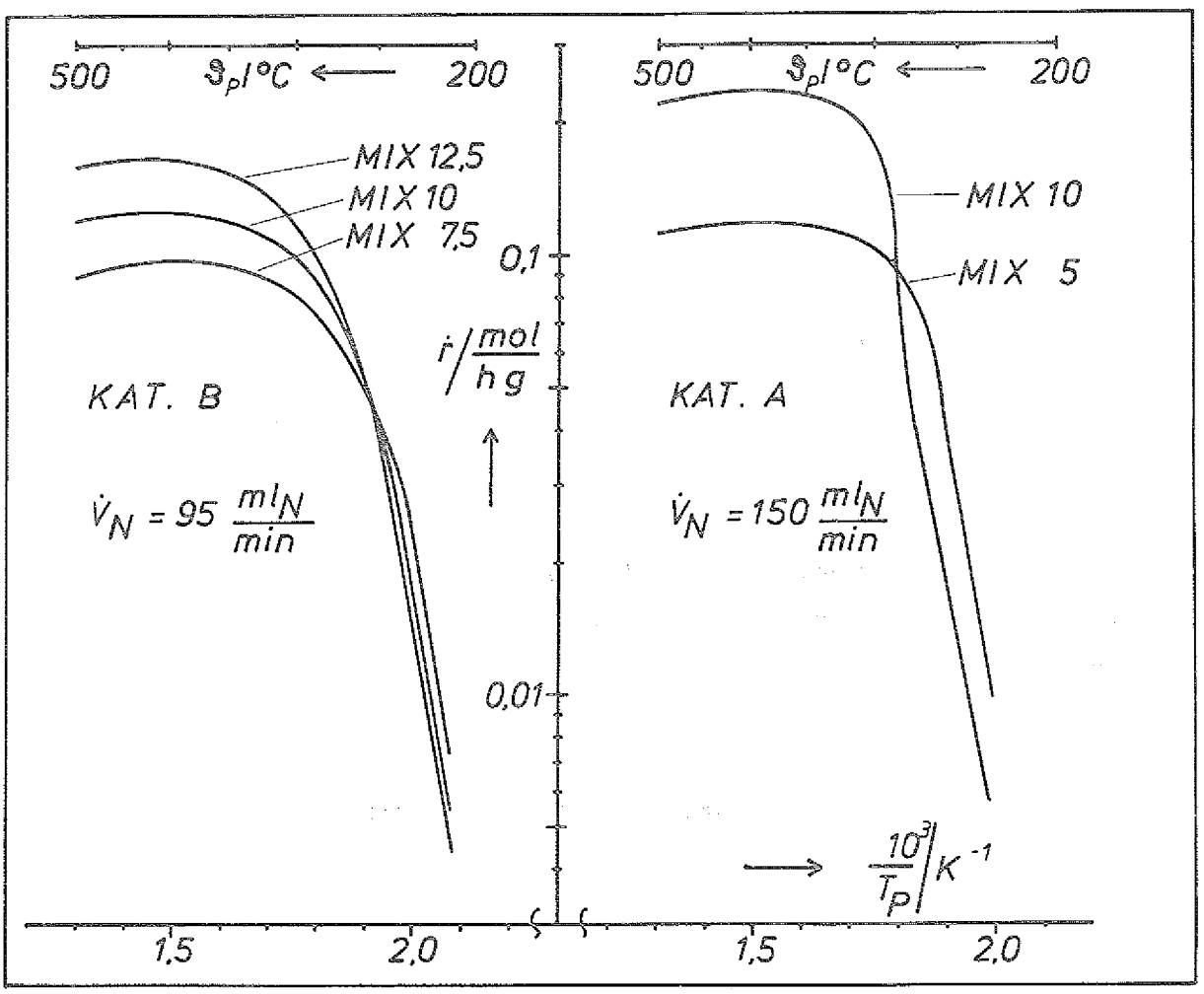


Bild 5.4: Arrhenius Diagramm der Katalysatoren A und B für ausgewählte Gasgemische bei einem Systemdruck von 32 bar (Def.: MIX 5 ≙ 5 Vol% CO in H_2)

Für den Übergang von MIX 5 nach MIX 10 beispielsweise entnehmen wir Bild 5.4 die Aussage:

$$\partial (\ln \mathring{r}) < 0$$

Ferner ist durch die Gaszusammensetzung bekannt:

$$\partial (\ln p_{CO}) > 0 \; ; \; \partial (\ln p_{H_2}) < 0 \; ; \; |\partial (\ln p_{CO})| > |\partial (\ln p_{H_2})|$$

Die Fallunterscheidung liefert den oben beschriebenen Zusammenhang:

1)	m positiv, n positiv:	$n > m$
2)	m negativ, n positiv:	$n > m$
3)	m positiv, n negativ:	unsinnig, da $\partial (\ln \mathring{r}) > 0$
4)	m negativ, n negativ:	keine Aussage möglich

Bei hohen Temperaturen existiert eine nahezu lineare Abhängigkeit der Reaktionsrate vom CO-Partialdruck. Als Beispiel seien die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysator B bei 400 °C aufgeführt:

MIX 12.5	-	16,15	10^{-2}	mol/hg
MIX 10	-	12,40	10^{-2}	mol/hg
MIX 7.5	-	9,54	10^{-2}	mol/hg

Das Gebiet der Porendiffusion ist stärker ausgeprägt beim Katalysator B, was sich durch die kleinen Porenradien erklären läßt.

Beim Vergleich der Aktivitäten der beiden Proben für das gleiche Gas (MIX 10) zeigt B eine höhere Aktivität bei niedrigen Temperaturen.

- Der maximale Umsatzgrad beträgt 40% (60%).

- Für $\vartheta_P \leq 240\ ^oC$ (270 ^oC) zeigt sich ein linearer Verlauf über der reziproken Temperatur, der dem Reaktionsgebiet I in Bild 5.1 entspricht.

Am Kurvenverlauf des Katalysators A mit MIX 10 wird der Temperaturgradienteneinfluß deutlich. Die Zunahme der Steigung über der Temperatur T_P führt zu einer Überschätzung der Aktivierungsenergie, wie in Bild 5.5 deutlich wird.

Für eine detaillierte Untersuchung der Mikrokinetik ist es daher erforderlich, die Probentemperatur nach Gleichung (5.7) bzw. (5.8) zu korrigieren.

Diese Änderung der Zuordnung wurde auch für die anderen Kurven in Bild 5.4 vorgenommen. Die Unterschiede in der scheinbaren Aktivierungsenergie, berechnet nach der Gleichung (5.2), lassen sich der Tabelle 5.3 entnehmen.

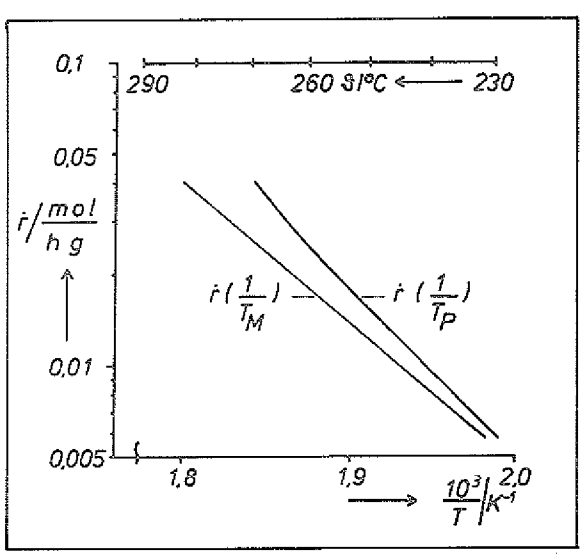


Bild 5.5: Korrektur der Probentemperatur im Reaktionsgebiet der Mikrokinetik für Katalysator A (MIX 10)

			Katalysator A		Katalysator B		
			MIX 5	MIX 10	MIX 7.5	MIX 10	MIX 12.5
T_P :	E_A	kJ/mol	122.96	116.93	117.93	111.97	117.36
	$k_0 p_{CO}^m p_{H_2}^n$	mol/h g	$5.63\ 10^{10}$	$7.55\ 10^{9}$	$2.76\ 10^{10}$	$7.27\ 10^{9}$	$3.62\ 10^{10}$
T_M :	E_A	kJ/mol	84.87	82.90	93.28	89.11	93.06
	$k_0 p_{CO}^m p_{H_2}^n$	mol/h g	$5.80\ 10^{6}$	$2.33\ 10^{6}$	$5.34\ 10^{7}$	$2.23\ 10^{7}$	$7.42\ 10^{7}$

Tabelle 5.3: Scheinbare Aktivierungsenergie E_A bei korrigierter und nicht korrigierter Probentemperatur (Systemdruck: 32 bar)

Es bleibt anzumerken, daß für beide Katalysatortypen eine Wärmeleitfähigkeit der Probe von 1 W/mK angenommen wurde. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede der Aktivierungsenergieen von A und B nach der Temperaturkorrektur, wie sie Tabelle 5.3 wiedergibt, ist die Verschiedenheit der Wärmeleitfähigkeiten der Pellets. Ergebnis der von van Reijen und Hakvoort /11/ und mir durchgeführten Versuche ist die allgemeine Aussage, daß der Fehler bei der Bestimmung von E_A $(1/T_p)$ mit zunehmender Probengröße und abnehmender Leitfähigkeit wächst.

Vom technischen Interesse ist die Abhängigkeit des Umsatzes vom Systemdruck. Bei Gültigkeit des Potenzgesetzes (5.2) ist:

$$\frac{\dot{r}(32\ \text{bar})}{\dot{r}(16\ \text{bar})} = 2^{(m+n)}$$

Das Verhältnis der Reaktionsraten sowie die Summe der Reaktionsordnungen bezüglich CO und H_2 sind in Bild 5.6 als Funktion der Temperatur dargestellt.

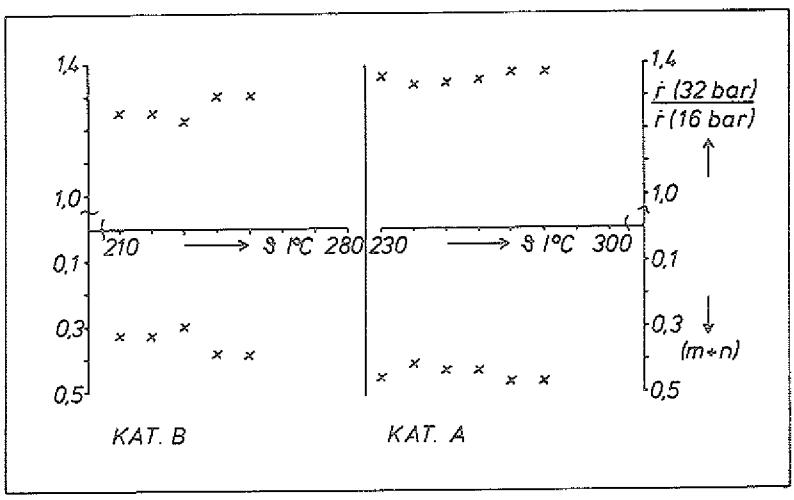


Bild 5.6: Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Systemdruck (MIX 10)

Die Summe aus m und n ist annähernd konstant bei einem mittleren Wert von 0,45 (0,35). Zum Vergleich sei hier die theoretische Herleitung von van Meerten et al. /59/ angeführt, die einen konstanten Wert von 0,5 ergab. Zur Berechnung der Reaktionsordnung m wurde der Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial \ln \dot{r}}{\partial \ln p_{CO}}\right)_{p_{H_2},T} = m \qquad (5.9)$$

ausgewertet. m entspricht der Steigung einer Geraden in der logarithmischen Darstellung (siehe Bild 5.7). Die auf diese Weise ermittelten Werte für m sind bei einem Systemdruck von 2 bar

$$-0.47 \leq m \leq -0,28$$

und bei 32 bar

$$-0.63 \leq m \leq -0,23$$

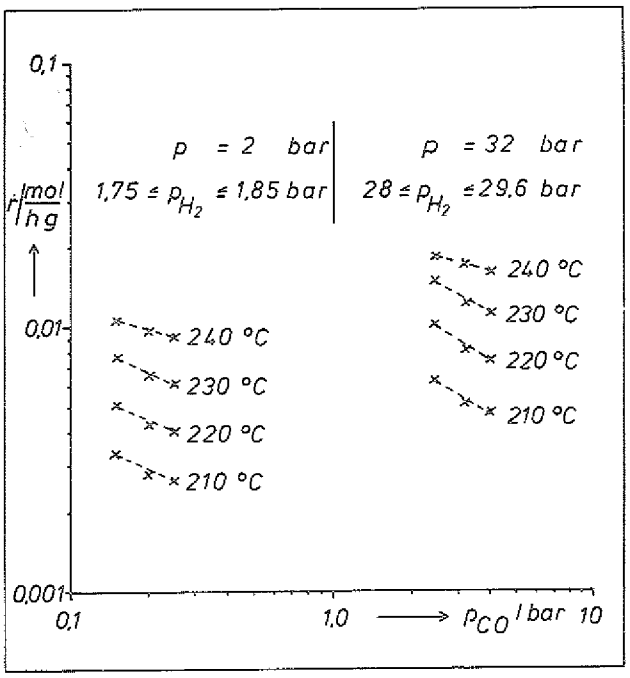


Bild 5.7: Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich CO (Katalysator B)

Die Reaktionsordnung n für den Wasserstoff streute im Bereich

$$0{,}5 < n < 1{,}0$$

und wurde errechnet aus dem Vergleich der Reaktionsraten bei unterschiedlichen Eintrittsgasen bei Kenntnis des jeweils geltenden Wertes von m.

Die bisherigen Versuche zeigen, daß bezüglich der Temperaturabhängigkeit (E_A) und Druckabhängigkeit (m + n) der Potenzaansatz gute Dienste leistet. Die relativ große Streuung bei den Reaktionsordnungen erfordert jedoch eine detaillierte Beschreibung der Reaktionsrate, die Gleichung (5.3) leistet. Es soll daher untersucht werden, ob der Ansatz von van Reijen et al. /11/, ermittelt bei einem Gesamtdruck von 1 bar, auch bei hohen Drücken anwendbar ist. Aufgrund seiner höheren thermischen Stabilität wurden hierfür nur die Daten von Katalysator B verwendet.

Die Faktoren Z_i in Gleichung (5.3) lassen sich nach

$$Z_i = z_i \exp (- \Delta H_{Z_i} / R_m T) \tag{5.10}$$

berechnen. Für Z_2 geben die genannten Autoren die Beziehung

$$Z_2 = 1.64\ 10^{-2} \exp (29.8\ \mathrm{kJ/mol}\ / R_m T) \tag{5.10a}$$

an. Während die Literaturwerte für ΔH_{Z_2} nur geringe Unterschiede aufweisen, existiert für ΔH_{Z_1} ein größerer Streubereich. In unserem Anwendungsfall lassen sich z_1 und ΔH_{Z_1} nach der Gleichung

$$\ln \dot{r}^* = \ln \frac{\dot{r}(1+Z_2(p_{CO}/p_{H_2})^{0.5})^2}{p_{CO}^{0.5}} = \ln z_1 - \frac{\Delta H_{Z_1}}{R_m} \frac{1}{T} \tag{5.11}$$

ermitteln.

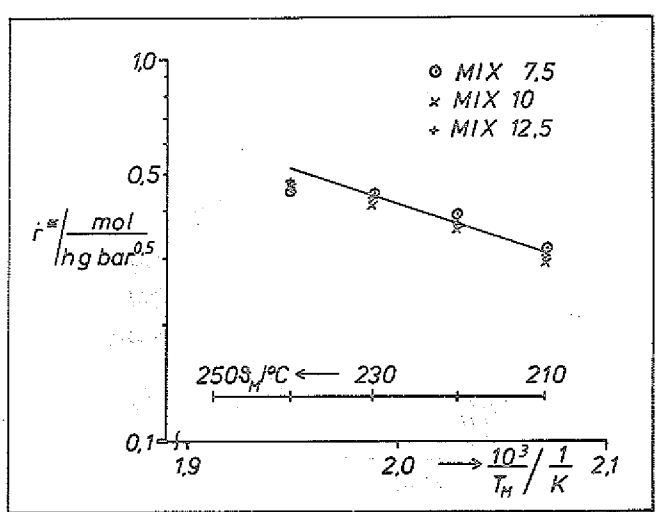


Bild 5.8: Überprüfung der Daten (32 bar) an einem literaturüblichen Geschwindigkeitsansatz

Die im Temperaturintervall $210 \leq \vartheta_M \leq 230$ °C ermittelten Werte betragen

$$z_1 = 1813 \frac{\text{mol}}{\text{h g bar}^{0.5}}$$

$$\Delta H_{Z_1} = 34.84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mit diesen Werten läßt sich nun auch die scheinbare Aktivierungsenergie mit der von van Meerten et al. /59/ aufgestellten Beziehung

$$E_A = R_m T + \Delta H_{Z_1} - 2 \frac{Z_2}{(p_{H_2}/p_{CO})^{0.5} + Z_2} \Delta H_{Z_2} \qquad (5.12a)$$

berechnen. Die Abhängigkeit von der Temperatur und der Gemischzusammensetzung ist im nächsten Bild dargestellt.

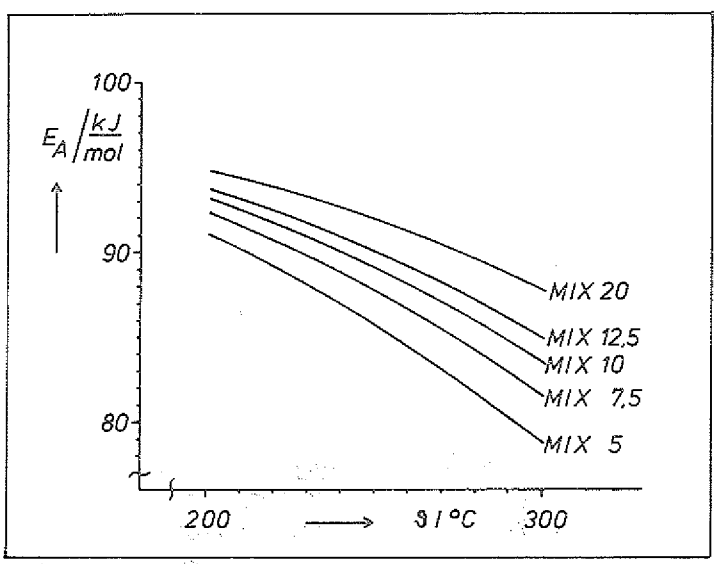


Bild 5.9a: Scheinbare Aktivierungsenergie E_A als Funktion der Temperatur und der Gemischzusammensetzung

Ein Vergleich mit den in Tabelle 5.3 aufgeführten Werten bei korrigierter Probentemperatur zeigt gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Van Meerten et al. /59/ zeigten ebenfalls, daß bei Gültigkeit des Ansatzes (Glg. 5.3) für die Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktionsordnungen durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden können:

$$n = \frac{Z_2}{(p_{H_2}/p_{CO})^{0.5} + Z_2} \qquad (5.12b)$$

$$m = 0.5 - \frac{Z_2}{(p_{H_2}/p_{CO})^{0.5} + Z_2} \qquad (5.12c)$$

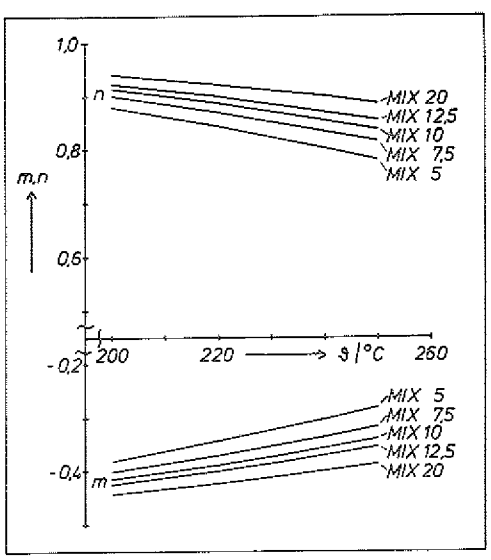


Bild 5.9b: Reaktionsordnungen bzgl. Wasserstoff n und Kohlenmonoxid m als Funktion der Temperatur und der Gemischzusammensetzung

Für die untersuchten Parameterintervalle sind die errechneten Werte von m und n in Bild 5.9b aufgetragen. Auch hier zeigt sich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der beschriebenen Kalibriermethode über DSC-Versuche sowohl der einfache Exponentialansatz als auch ein detaillierter Langmuir Hinshelwood Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelbar sind. Die mit "großen" Proben verbundenen Probleme der gasseitigen Probenkühlung und der nicht mehr vernachlässigbaren Temperaturgradienten wurden gelöst durch die besondere Art der Kalibrierung. Die über die mittlere Probentemperatur korrigierte scheinbare Aktivierungsenergie entspricht den literaturüblichen Werten. Zur ausschließlichen Studie des mikrokinetischen Bereiches empfiehlt sich die Wahl "kleiner" Proben zur Erzielung hoher Meßgenauigkeit (siehe dazu auch Fehlerabschätzung in 4.2).

5.3.4 Makrokinetik

Ist zur Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit die Miteinbeziehung des Stofftransportes erforderlich, spricht man von Makrokinetik. Limitiert der Transport im Probenkörper die Reaktionsrate, dann läßt sich diese bestimmen bei Kenntnis des Reaktantenstroms in das Pellet. In den Versuchen von Klose et al. /65/ zeigt sich, daß bei der CO-Methanisierung der Transport des im Unterschuß vorliegenden Kohlenmonoxids die entscheidende Rolle spielt. Bei Nichtberücksichtigung der reaktionsbedingten Volumenänderung erfolgt der Kohlenmonoxidtransport entsprechend dem Konzentrationsgefälle nach der Beziehung:

$$j_{CO} = D_e \left[\frac{\pi D^2}{4} \left[\frac{\partial c_{CO}}{\partial z} (z=0) + \frac{\partial c_{CO}}{\partial z} (z=H) \right] + \pi DH \frac{\partial c_{CO}}{\partial r} (r=\frac{D}{2}) \right] \quad (5.13)$$

Im Pellet reagiert dieser CO-Strom nach dem Geschwindigkeitsgesetz $\dot{r}(T, p_i)$, wie im vorangehenden Kapitel gezeigt. Die effektive Umsatzrate ist

$$\dot{r}_{PD} = j_{CO} / m_P \quad (5.14)$$

und bei Einführung des Porennutzungsgrades η

$$\dot{r}_{PD} = \eta \, \dot{r} \quad (5.15)$$

Der Porennutzungsgrad beschreibt das Verhältnis von tatsächlicher Umsatzrate, zu einer fiktiven $\dot{r}$, die eine Extrapolation des Mikrokinetik-Ansatzes in den Bereich hoher Temperaturen darstellt.

In Bild 5.10 ist der Verlauf von η über der Temperatur für zwei ausgewählte Systemdrücke dargestellt. In diesem Fall wurde η über den Potenzansatz berechnet mit den für den jeweiligen Versuch ermittelten Werten für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor (siehe Tabelle 5.3). Bild 5.10 veranschaulicht, daß

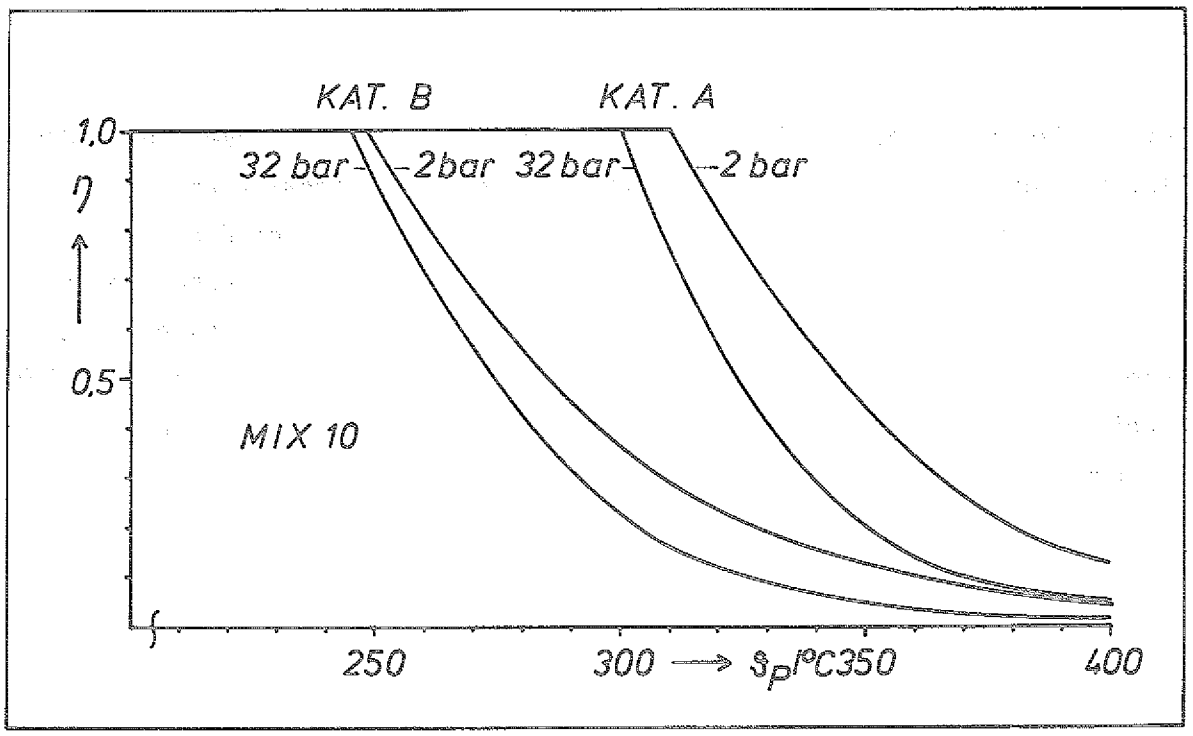


Bild 5.10: Porennutzungsgrad der verwendeten Katalysatoren in Abhängigkeit von Systemdruck und Temperatur

- der Transporteinfluß auf den Katalysator A erst bei höheren Temperaturen beginnt,

- der Porennutzungsgrad η umgekehrt proportional ist zum Systemdruck. Dies läßt sich über den effektiven Diffusionskoeffizienten D_e erklären, der zumindest partiell durch molekulare Diffusion bestimmt wird; bei reiner Knudsen-Diffusion entfällt diese Druckabhängigkeit nach Satterfield /56/. Man erkennt auch, daß der Druckeinfluß bei dem großporigen Katalysator A stärker ist.

- Wie bereits in Bild 5.4 zu erkennen ist, fällt η langsamer über der Temperatur beim Katalysator B; das Porendiffusionsgebiet ist hier stärker ausgeprägt.

- Bei einer Temperatur von 400 °C ist der Porennutzungsgrad beider Proben kleiner oder etwa gleich 0,1; die Reaktionszone hat sich nahezu vollständig zur äußeren Oberfläche hin verlagert und der

Transport in der Pelletumgebung bestimmt den Umsatz.

Die bisher gemachten Aussagen sind qualitativer Natur. Es stellt sich jetzt die Frage nach quantitativen pellet-spezifischen Daten, die auf andere Reaktionssysteme übertragbar sind. Die Gleichungen 5.13-5.15 zeigen, daß der Porennutzungsgrad zum einen abhängt vom mikrokinetischen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit, den wir bereits kennen, zum anderen von der Transportgeschwindigkeit, die den Diffusionskoeffizienten und pelletbedingte geometrische Größen beinhaltet. Beide Anteile werden in der Literatur zu einer Kennzahl, dem Thiele-Modul φ , zusammengefaßt. Einer Anregung von van Reijen /11/ folgend, läßt sich eine Proportionalität herstellen zwischen Thiele Modul und dem Verhältnis zweier charakteristischer Zeiten der Form:

$$\varphi = \left(\frac{t_K}{t_D}\right)^{0.5} \tag{5.16}$$

t_K ist die Zeit, die zur Umwandlung der Reaktanten in einem Pellet bei einer Konzentration, die der Oberflächenkonzentration entspricht, benötigt wird.

$$t_K = \frac{\varepsilon_V \, \pi \, D^2 \, H \, p_{CO}}{4 \, R_m \, T \, \dot{r} \, m_P} \tag{5.17}$$

t_D ist die charakteristische Zeit für den Transport im Pellet und nach van Reijen /11/

$$t_D = \frac{l_K^2}{D_e} \tag{5.18}$$

Beide Zeiten sind nicht abhängig vom Reaktionssystem, sie sind charakteristisch für die jeweilige Probe. Im Reaktionsgebiet der Mikrokinetik ist $t_D \ll t_K$. Erst wenn beide Zeiten von gleicher Größenordnung sind, weicht η von 1 ab. Die Reaktionszeiten t_K für die in Bild 5.10 dargestellten Versuche sind für die Punkte, bei denen der Porennutzungsgrad gerade von 1 abweicht, dargestellt in Tabelle 5.4. Sie wurden aus Gleichung (5.17) er-

rechnet, unter der Annahme, daß bei niedrigem Umsatzgrad an der Pelletoberfläche die Konzentration des Eintrittsgases vorliegt.

Katalysator	p	T	t_D	l_K	D_e	D_K	D_G	$D_e \psi$
	bar	°C	s	mm	m^2/s	m^2/s	m^2/s	m^2/s
A	32	300	0.318	0.617	$1.20\ 10^{-6}$	$3.07\ 10^{-4}$	$6.19\ 10^{-6}$	$2.48\ 10^{-6}$
	2	310	0.050	0.617	$7.61\ 10^{-6}$	$3.10\ 10^{-4}$	$1.02\ 10^{-4}$	$3.15\ 10^{-5}$
B	32	245	1.457	0.667	$3.05\ 10^{-7}$	$2.92\ 10^{-6}$	$5.32\ 10^{-6}$	$9.43\ 10^{-7}$
	2	248	0.205	0.667	$2.17\ 10^{-6}$	$2.93\ 10^{-6}$	$8.58\ 10^{-5}$	$2.83\ 10^{-6}$

Tabelle 5.4: Charakteristische Transportgrößen für das Pellet

Für die Abknickpunkte in Bild 5.10 werden Reaktionszeit und Diffusionszeit gleichgesetzt

$$t_D = t_K \tag{5.19}$$

zur Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e im Pellet. Als charakteristische Länge l_K wird das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche eingesetzt. Zum Vergleich wurde der Diffusionskoeffizient für Knudsen-Diffusion

$$D_K = \frac{2\ r_{50}}{3} \left(\frac{8\ R_m\ T}{\pi\ M} \right)^{0.5} \tag{5.20}$$

und der molekulare Diffusionskoeffizient D_G für den Transport von Kohlenmonoxid in Wasserstoff nach einem Ansatz von Satterfield /56/

$$D_G = 6.51\ 10^{-5} \left(\frac{m^2}{s} \right) \left(\frac{1\ bar}{p} \right) \left(\frac{T}{273\ K} \right)^{1.5} \tag{5.21}$$

berechnet. Der effektive Diffusionskoeffizient ist nach der Bosanquet-Beziehung

$$D_e = \frac{\varepsilon_V}{\psi} \frac{1}{1/D_K + 1/D_G} \tag{5.22}$$

ψ ist der sogenannte Labyrinthfaktor, der die Verlängerung der Poren durch Krümmung berücksichtigt. Er wird in der Arbeit von Höhlein /68/, der mit vergleichbaren Ni-Katalysatoren zur Methan-Dampfreformierung arbeitete mit Werten zwischen 3 und 4 angegeben.

Tabelle 5.4 zeigt, daß die aus den DSC-Versuchen berechneten Diffusionskoeffizienten eine recht gute Abschätzung darstellen. Wir haben somit über die Kenntnis der Zeit t_D, bei der die Reaktionsrate vom linearen Verlauf im Arrhenius-Diagramm (Bild 5.1 bzw. 5.4) abweicht, eine Information, die nicht vom Reaktor abhängt und somit übertragbar ist. Sie kann bei bekanntem Ansatz für die Mikrokinetik durch ein einziges DSC-Experiment ermittelt werden.

Im Bereich hoher Temperaturen findet die Umsetzung nur noch an der äußeren Oberfläche des Pellets statt. Der Transport im umgebenden Gas bestimmt nun die Rate. Nach Satterfield /56/ sind diese Bedingungen gegeben für $\eta < 0{,}1$. Hilfreich ist auch hier die Berechnung charakteristischer Zeiten, wie die Verweilzeit des Gases im Reaktor,

$$\tau_V = \frac{V_Z}{\dot{V}} \tag{5.23}$$

dem Verhältnis von Zellvolumen V_Z (2,45 cm^3) und Durchsatz, und der Transportzeit,

$$\tau_D = \frac{V_Z \, p_{CO}}{R_m \, T \, \dot{r}_{FD} \, m_P} \tag{5.24}$$

die erforderlich ist, eine Zellfüllung bei Konzentration des eintretenden Gases vollständig umzuwandeln. Für eine Abhängigkeit erster Ordnung vom Kohlenmonoxidpartialdruck, wie sie bei konstantem Systemdruck beobachtet

wurde, gilt nach Levenspiel /55/ und van Reijen /11/ folgende Abhängigkeit zwischen den genannten Zeiten und dem Umsatzgrad

$$\frac{\tau_V}{\tau_D} = -\ln(1-U_r) \qquad (5.25)$$

In Tabelle 5.5 sind die maximalen Umsatzgrade, die für den Katalysator A bei 450 °C und B bei 400 °C ermittelt wurden, aufgelistet. Die Transportzeiten wurden mit Gleichung 5.25 berechnet. Die Größe $\sqrt{\tau_D D_G}$ stellt einen effektiven Transportweg dar, dessen Größenordnung im Bereich der Dimensionen der Meßzelle liegt. Van Reijen und Hakvoort /11/ fanden einen Transportweg von 18 mm bei einem Systemdruck von 1 bar. Es bleibt anzumerken, daß der molekulare Diffusionskoeffizient nach Gleichung (5.21) berechnet wurde für den idealisierten Fall des CO-Transportes in H_2. Berücksichtigt man die Gegendiffusion der Produkte, verringert sich der Wert.

Diese Größen sind charakteristisch für den Transport außerhalb der Probe und daher nicht pelletspezifisch. Sie sind ein brauchbares Maß für den Benutzer der DSC als Mikroreaktor.

p/bar	Umsatzgrad U_r		Verweilzeit τ_V/s		Transportzeit τ_D/s		charakt. Länge $\sqrt{\tau_D D_G}$ /mm	
	A	B	A	B	A	B	A	B
2	0.250	0.435	1.96	3.09	6.81	5.41	29.3	27.5
4	-	0.468	-	6.19	-	9.81	-	26.2
8	-	0.464	-	12.38	-	19.65	-	26.4
16	0.320	0.482	15.68	24.58	40.66	37.37	25.3	25.6
32	0.403	0.604	31.36	49.51	60.79	53.45	21.8	21.7

Tabelle 5.5: Charakteristische Transportgrößen für das DSC (MIX 10)

Das Ergebnis der Untersuchungen im Reaktionsgebiet II und III kann wie folgt zusammengefaßt werden:

Die Auswertung der DSC-Messungen im transportlimitierten Reaktionsgebiet zeigt sehr deutlich die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Porennutzungsgrades. Bei Kenntnis der Mikrokinetik macht die für das Pellet ermittelte charakteristische Transportzeit t_D eine Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten möglich. Die Messung des Porendiffusionseinflusses unter Reaktionsbedingungen ist besonders hervorzuheben, da die hierfür erforderlichen Versuche in anderen Meßverfahren wesentlich höheren Aufwandes bedürfen. Aufschluß über die vorliegende Diffusionsart liefern Druck- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die charakteristische Transportzeit für die Meßzelle τ_D ist eine wichtige Hilfsgröße für den DSC-Benutzer zum Abstecken der Meßbereichsgrenzen, sie beinhaltet keine zusätzliche Information über das Probenverhalten.

5.4 Vergleich mit Meßergebnissen eines BERTY-Reaktors

Mit dem Katalysator B wurden zwei Versuchsreihen in einem differentiellen Umlaufreaktor des BERTY-Typs gefahren. Bei der ersten wurde ein frischer ungebrauchter Katalysator des Typs B verwendet, bei der zweiten der in ADAM I vorgealterte, wie er in Tabelle 5.2 beschrieben ist.

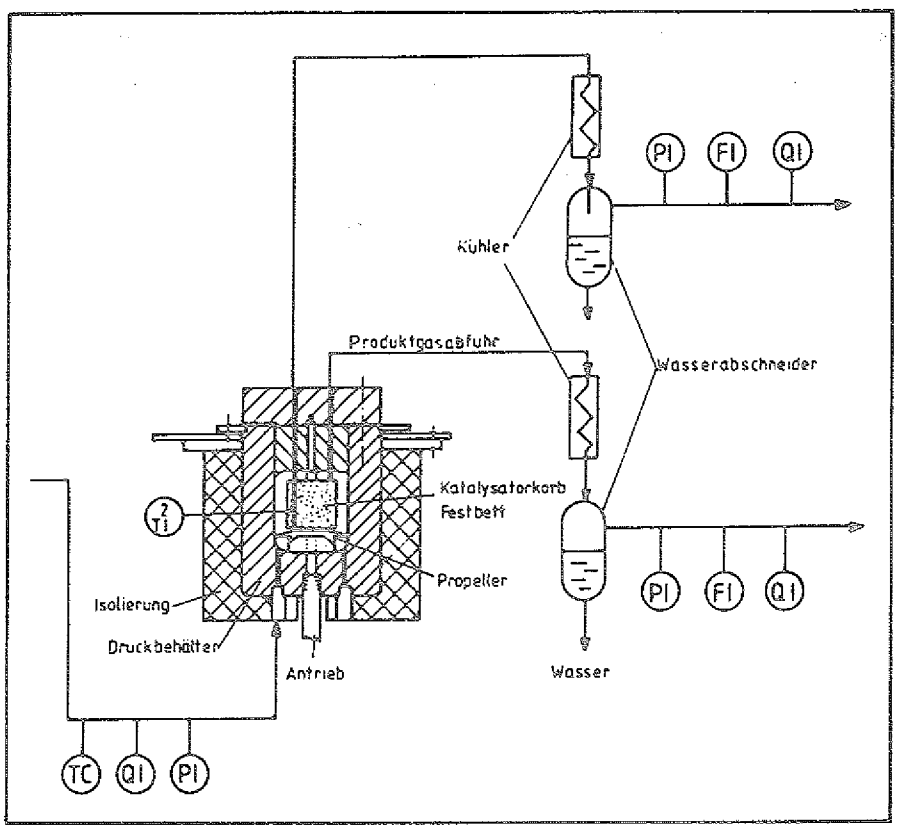


Bild 5.11: Anlagenskizze zum BERTY-Versuch

Der Reaktor erhält sein Gas von einer Methan-Dampfreformierungsversuchsanlage. Dieses Gas zirkuliert durch die Propellerbewegung im Innern des Reaktors, bevor es über die in Bild 5.11 skizzierte Produktgasabfuhr oder eine zweite Gasprobenentnahme abgezogen wird. Der Vorteil des BERTY-Reaktors ist die differentielle Betriebsweise, das heißt, die Reaktionsrate ist annähernd konstant über dem Katalysatorbett; die Gaszusammensetzung an den beiden Entnahmestellen am Betteintritt und -austritt unterscheidet sich nur geringfügig. Die Lage der Meßstellen für Druck (PI), Temperatur (TI u. TC),

Gasqualität (QI) und Durchsatz (FI) ist in Bild 5.11 zu erkennen. Die Auswertung erfolgt über die integrale Bilanz der ein- und austretenden Gasströme. Im Versuch wird auf eine gewünschte Bettemperatur vorgeheizt und nach Einstellung des Gleichgewichtes bei isothermem Betrieb die Bilanz vorgenommen.

Als Nachteil für den Vergleich mit DSC-Daten ist die begrenzte Einwirkungsmöglichkeit auf das eintretende Gas zu nennen, das durch die Betriebsweise der vorgeschalteten Anlage des EVA-Typs in seiner Zusammensetzung bestimmt wird. Zur Gewährleistung der differentiellen Betriebsweise liegt der Frischgasanteil am zirkulierenden Gas im Bereich von 1-20%. Die Gasqualität am Reaktoreintritt wurde im DSC-Versuch approximiert durch ein Gemisch mit jeweils 10 Vol% CO, CO_2, CH_4 und 70 Vol% H_2. Da das DSC-Experiment nur über den mit der Umsetzung verbundenen Wärmestrom Auskunft geben und Methan

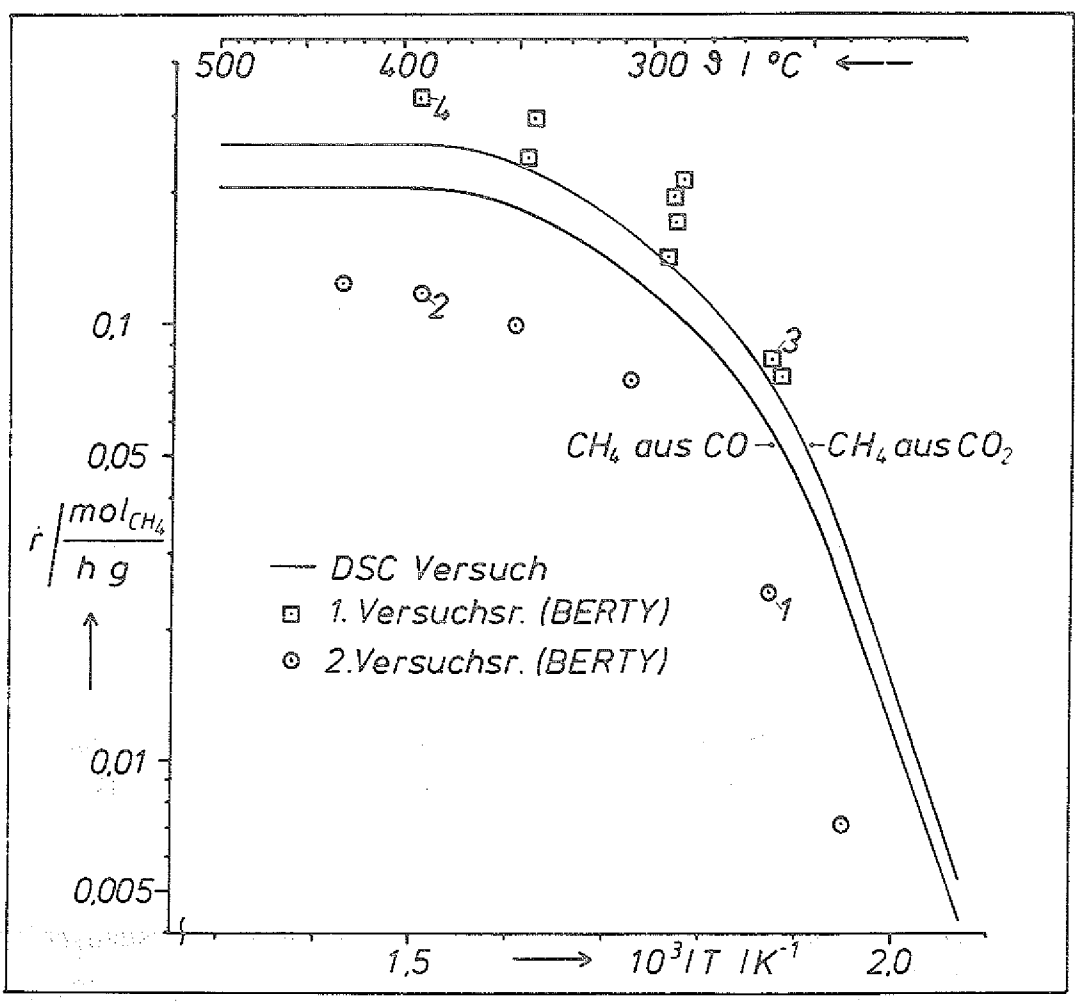


Bild 5.12: Vergleich von DSC- und BERTY-Daten für den Katalysator B

sowohl CO als auch CO_2 zum Ausgangspunkt haben kann, liefert der Versuch nach Gleichung 4.2 eine obere und untere Grenze der Methanbildungsrate, bedingt durch die unterschiedlichen molaren Bildungsenthalpien.

In Bild 5.12 erkennen wir, daß die Umsatzraten aus der 1. BERTY-Versuchsreihe um etwa 10% oberhalb der DSC-Kurven liegen, die aus der zweiten sind um einen Faktor 2 kleiner. Eine mögliche Erklärung liegt im Katalysatoralter, Versuchszeit eingeschlossen, und einer altersbedingten Desaktivierung, die bereits von Höhlein, Menzer und Range /1/ in Standardaktivitätstests festgestellt wurde (siehe Tab. 5.6). Außerdem müssen beim Vergleich der beiden BERTY-Versuchsreihen die unterschiedlichen Frischgasanteile und Verweilzeiten im Reaktionsbett berücksichtigt werden, deren Absenkung eine Abnahme der Methanbildungsrate erwarten läßt im transportbestimmten Reaktionsgebiet. Bei der Gegenüberstellung mit den DSC-Daten sind die Gasqualitäten des frischen und zirkulierenden Gases in Betracht zu ziehen, wie sie in Tabelle 5.7 für 4 ausgewählte Versuchspunkte aus Bild 5.12 aufgeführt sind. Im Rahmen dieser Einschränkungen können folgende Schlußfolgerungen, die Übertragbarkeit der DSC-Daten betreffend, gezogen werden:

- Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate (1. Ableitung) in BERTY- und DSC-Versuchen ist annähernd gleich. Dies gilt sowohl für das mikrokinetische als auch für das durch Porendiffusion bestimmte Reaktionsgebiet.

- Bezüglich der Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten erscheint Punkt 3 in Bild 5.12 (s. auch Tabelle 5.7) am besten vergleichbar mit den DSC-Bedingungen. Die Abweichungen der gemessenen Reaktionsraten zwischen BERTY- und DSC-Versuch liegen hier in der Größenordnung von 10%.

- Entsprechend dem Katalysatoralter und der altersbedingten Desaktivierung liegen die DSC-Messungen zwischen den BERTY-Ergebnissen des frischen und des gebrauchten Katalysators.

- Die große Streuung der Meßpunkte in der ersten BERTY-Versuchsreihe bei 295 ^{o}C (Bild 5.12) unterstreicht den Wert der DSC-Messung, da beim BERTY-Experiment die Anzahl der Meß- und Regelgrößen und damit der Fehlerquellen höher ist.

		DSC	Pkt. 1	Pkt. 2	Pkt. 3	Pkt. 4
Durchsatz (Reaktoreintritt)	l_N/min	0.095	3.8	4.1	3.8	2.6
Frischgasanteil	%	-	0.7	1.4	12.5	18.0
Probenmasse	g	0.123	9.73	9.73	1.8	1.8
Systemdruck	bar	32	29.2	29.2	29.6	29.8
Verweilzeit im Reaktionsbett	s	(1.55)	0.012	0.020	0.096	0.070
Probenalter	h	550,ADAM 1,DSC	550,ADAM 476,BERTY	550,ADAM 644,BERTY	284,BERTY	506,BERTY

Tabelle 5.6: Vergleich charakteristischer Versuchsgrößen für ausgewählte Meßpunkte (BERTY)

		CH_4	CO	CO_2	H_2	N_2
DSC :	Reaktoreintritt	10.00	10.00	10.00	70.00	-
Pkt. 1:	Reaktoreintritt	9.70	9.00	10.93	66.19	4.72
	Reaktionsbettaustritt	12.47	7.05	10.32	66.56	3.60
Pkt. 2:	Reaktoreintritt	8.67	9.38	11.56	66.85	3.54
	Reaktionsbettaustritt	29.20	4.79	9.18	51.69	5.14
Pkt. 3:	Reaktoreintritt	7.98	10.94	9.21	68.23	3.64
	Reaktionsbettaustritt	9.40	8.12	8.09	70.96	3.43
Pkt. 4:	Reaktoreintritt	8.31	10.90	9.03	68.01	3.75
	Reaktionsbettaustritt	16.33	7.34	7.22	65.14	3.97

Tabelle 5.7: Trockene Gaszusammensetzung im Versuch (in Vol.-%)

Die letztgenannte Schlußfolgerung zeigt bereits einen Vorteil der DSC-Messung, die versuchstechnisch bedingte geringere Anzahl der Fehlerquellen. Ein weiterer Vorteil des DSC ist neben dem reduzierten Meßaufwand die im Vergleich zum BERTY-Versuch sehr kurze Zeit der Versuchsvorbereitung und -durchführung. Der geringe Zeitaufwand ist mit ein Grund für die hohe Flexibilität des Gerätes, das mit wesentlich kleineren Probenmassen und Gasdurchsätzen arbeitet.

5.5 Test eines gealterten Katalysators im DSC

Für den Katalysator A wurde eine Langzeitstudie in einem weiteren Versuchsreaktor zur Methanisierung (METHA I) vorgenommen. Das Kernstück dieser Versuchsanlage ist ein von Prozeßgas kontinuierlich durchströmtes isoliertes Reaktionsrohr mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 250 mm, das im ersten Abschnitt (50 mm) mit Inertmaterial aufgefüllt wird, im zweiten mit etwa 50 g des zu untersuchenden Katalysators. Die Anlage wird bei einem Druck von 30 bar betrieben; die Gasversorgung übernimmt die gleiche Reformierungsanlage wie bei den BERTY-Versuchen. Die Gaszusammensetzung entspricht der in Tabelle 5.7 (Reaktoreintritt) angegebenen. Während des Versuchsbetriebes wurde an insgesamt 9 über der Rohrlänge verteilten Meßstellen die Temperatur aufgenommen. Eine Aktivitätsabnahme des Katalysators mit fortschreitender Versuchszeit äußerte sich in der Verschiebung des Temperaturprofils zum Rohrende (siehe Bild 5.13).

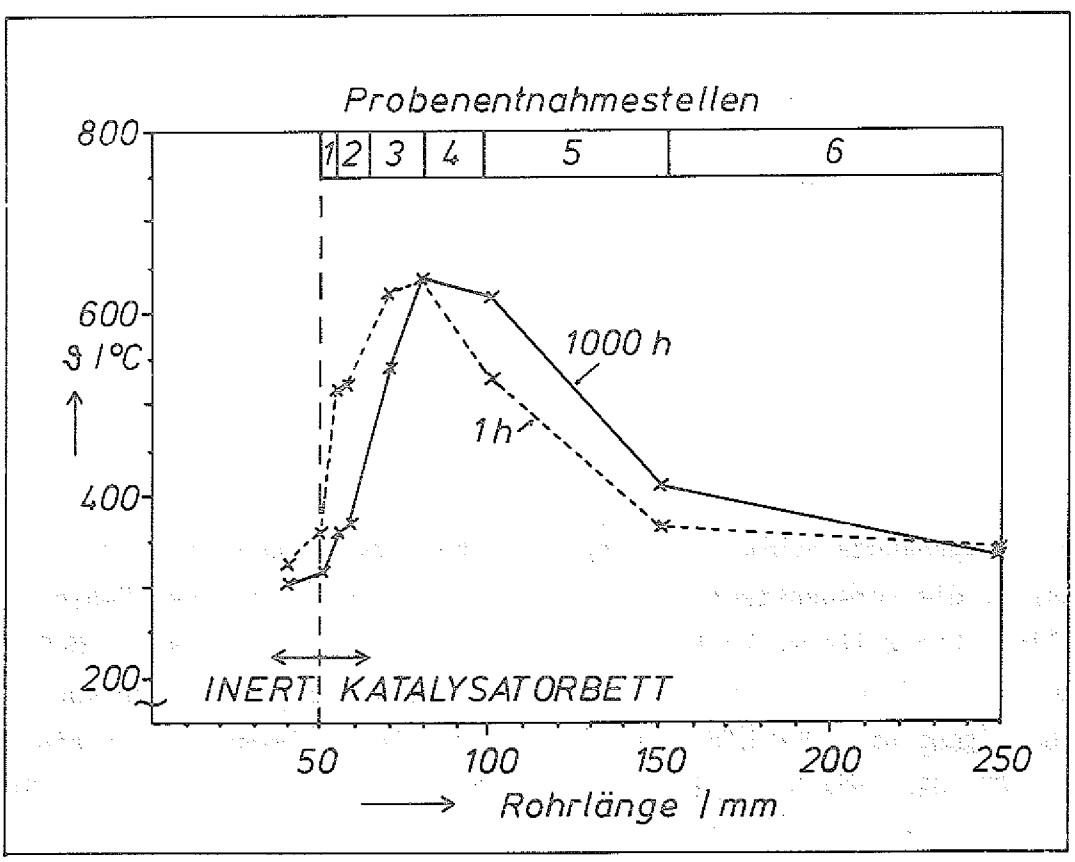


Bild 5.13: Axiales Temperaturprofil im Reaktionsrohr (METHA I) nach 1 bzw. 1000 h Betrieb

Nach 1000 Stunden wurde der Versuch abgebrochen und aus den 6 im Bild gekennzeichneten Rohrabschnitten je ein Pellet entnommen und in der DSC getestet. Die DSC-Versuche wurden mit einem Gemisch von 10% CO und 90% H_2 bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt, der Systemdruck betrug 4 bar. Zum Vergleich wurde auch ein frisches Pellet getestet. Die Gegenüberstellung in Bild 5.14 zeigt für die Aktivität im Bereich der Mikrokinetik folgende Sequenz (frischer Katalysator - 6-5-3-4-2-1) und bei hohen Temperaturen (frischer Katalysator - 6-3-5-4-2-1); die stärkste Desaktivierung erfolgte also am Anfang des Reaktionsrohres.

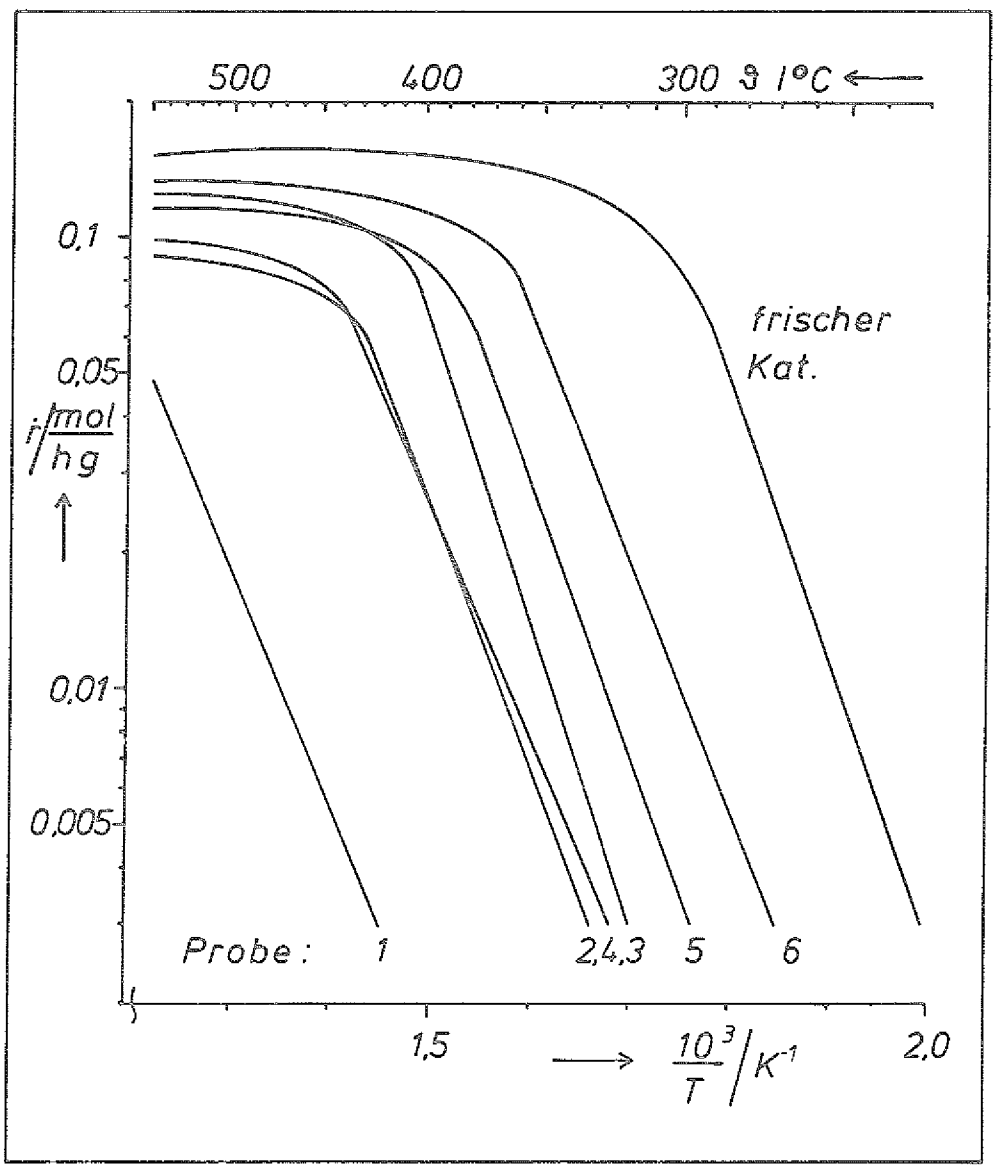


Bild 5.14: Versuchsnachbereitung im DSC. Untersuchung der Desaktivierung

Folgende Ursachen für den Aktivitätsverlust sind denkbar:

(1) Eine Verunreinigung des Eintrittsgases (Beispiel: Schwefel) führt zu Reaktionen mit dem aktiven Material, das dann nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung steht.

(2) Zu hohe Temperaturen bewirken ein Kornwachstum im Pellet und verringern dadurch die spezifische Oberfläche.

(3) Nebenreaktionen in ungünstigen Druck- und Temperaturbereichen führen zur Porenverstopfung (Ruß) oder zur Neutralisierung der aktiven Oberfläche (Nickeltetracarbonyl).

Der Fall (1) ist am ehesten gegeben für die Proben 1 und 2, die als Filter für die Verunreinigung wirken können. Eine Sinterung dürfte am ehesten vorliegen für die Proben 3 und 4. Von allen Proben zeigt 3 die größte Abweichung in Aktivierungsenergie E_A und charakteristischer Zeit t_D (Glg. 5.17), wie Tabelle 5.8 zeigt.

	E_A kJ/mol	t_D s	
frischer Katalysator	99.6	0.187	(280 °C)
Probe 1	84.7	0.163	(530 °C)
Probe 2	99.9	0.149	(410 °C)
Probe 3	117.1	0.100	(390 °C)
Probe 4	90.0	0.133	(420 °C)
Probe 5	97.1	0.225	(370 °C)
Probe 6	92.8	0.155	(340 °C)

Tabelle 5.8: Scheinbare Aktivierungsenergie E_A und charakteristische Zeit t_D für die untersuchten Proben

Eine Verschlechterung des Wärmetransportes aus dem Korn bei höherem Volumen/Oberfläche-Verhältnis durch Sinterung und eine damit verbundene zusätzliche Temperaturüberhöhung würde beide Abweichungen erklären, kann aber nicht bewiesen werden. Die übrigen Reaktionskurven deuten darauf hin, daß sich Reaktionsmechanismus und Transport im Pellet nicht verändert haben. Eine Verunreinigung des Eintrittsgases scheint plausibel, zumal der Aktivitätsverlust zum Rohrende hin abnimmt.

Diese Versuche zeigen deutlich die Vorteile, die mit der hohen Flexibilität und dem geringeren Zeitaufwand der DSC-Messung verbunden sind. So ist beispielsweise das Auffinden von "kritischen Stellen" für den in einer technischen Anlage eingesetzten Katalysator eine wesentliche Hilfe bei der Beurteilung von Desaktivierungsvorgängen. Diese Methode ist wesentlich aussagekräftiger als die bloße Verschiebung des Temperaturprofils nach Bild 5.13.

Als besonders attraktiv erweist sich das DSC für die Modellierung des Umsatzes in der technischen Anlage bei Anwendung der Ergebnisse von Kapitel 5.3, sofern nicht der Stofftransport außerhalb des Katalysators reaktionsbestimmend ist (Reaktionsgebiet III).

6. DAS DSC IM VERGLEICH MIT ANDEREN LABORREAKTOREN

Nachdem wir nun einige Einsatzmöglichkeiten des DSC auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse kennen, wollen wir uns die konkurrierenden Meßsysteme zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten ansehen. Ziel dieser Betrachtung ist die Gegenüberstellung von Vor- und Nachteilen der einzelnen Systeme und daraus resultierend die Einordnung des DSC unter den übrigen Laborreaktoren.

Für die selektive Methansynthese bei bekannten Partialdrücken des eintretenden Gases sind mehrere Wege denkbar zur Messung der Umsatzrate.

- Da wäre zunächst die Bestimmung der Gasqualität am Reaktoraustritt mit Hilfe eines Massenspektrometers oder Gaschromatographen, verbunden mit der Ermittlung des Durchsatzes. Diese Technik ist die am häufigsten verwendete; sie gibt unmittelbar Auskunft über Konzentrationsänderungen. Ihre Vorzüge und Problemquellen werden anschließend noch näher erläutert.

- Die Kenntnis der Reaktionswärme, die uns die DSC-Versuche liefert, reicht aus zur Ermittlung der Umsatzrate, wenn wir es im wesentlichen mit einer Bruttoreaktionsgleichung zu tun haben. Volumenstrom- und Konzentrationsmessung werden ersetzt durch Temperaturmessungen.

- Eher exotisch klingen die Wege über die Messung der pro Zeit erzeugten Wassermenge oder der bei der Verbrennung des Produktgases erzeugten Wärme. Da sie zu sehr auf die Probleme einzelner Reaktionssysteme zugeschnitten sind, werden im folgenden die beiden erstgenannten Methoden, die eine größere Anwendungsbreite besitzen, vergleichend diskutiert.

Für alle chemischen Reaktoren gilt die Unterscheidung in Differential- und Integralreaktoren. Differentiell wird ein Reaktor betrieben, wenn sich die die Reaktionsrate beeinflussenden Größen nicht oder nur kaum im Katalysatorbett verändern. Der Umsatzgrad ist dann sehr klein. Der Integralreaktor arbeitet mit höheren Umsatzgraden und größeren Konzentrationsunterschieden zwischen ein- und austretendem Gas.

Beide Betriebsarten können sowohl in einem Rohrreaktor (Beispiel: METHA I) als auch in einem Umlaufreaktor (Beispiel: BERTY), deren Prinzip Bild 6.1 verdeutlicht, realisiert werden.

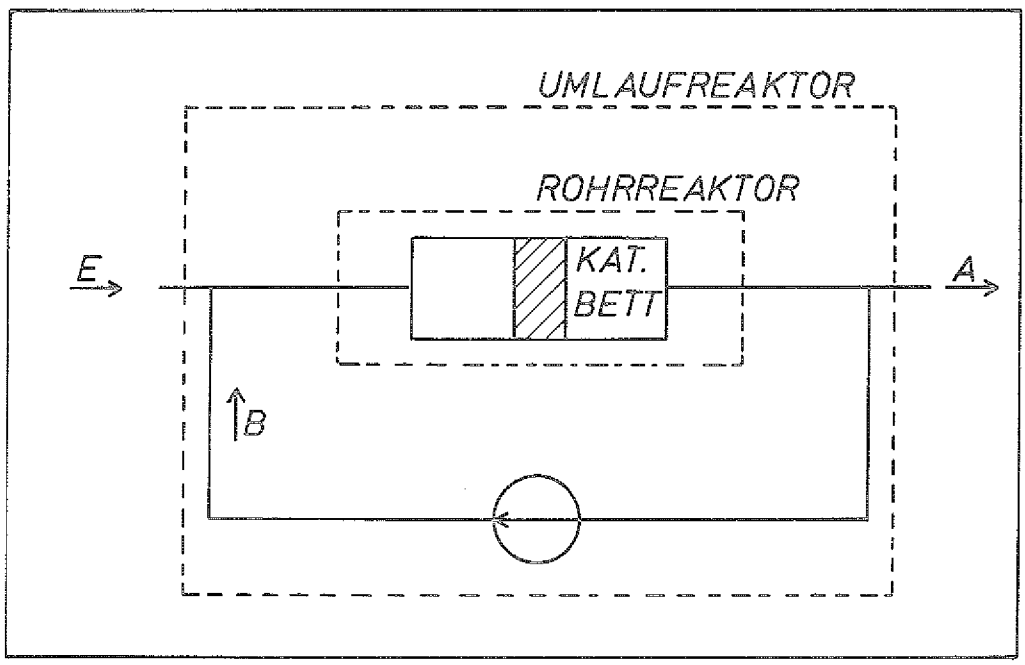


Bild 6.1: Prinzipskizze zur Definition der einzelnen Reaktortypen

Ausgehend von der Definition des Umsatzgrades in Abschnitt 5.3.1 sind auch im DSC differentielle und integrale Betriebsart möglich. Als Differentialreaktor hat das DSC unbestreitbare Vorteile bei der Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen.

- So ist die Differenz aus zwei etwa gleich großen Gaskonzentrationen beim differentiellen Betrieb des Rohrreaktors eine Hauptfehlerquelle. Diese tritt beim DSC nicht auf, da sie über den Umweg der Wärmetönung die Reaktionsrate mißt.

- Ein Vergleich des Meßaufwandes zeigt, daß das DSC ohne Gasanalyse - bei bekanntem Eintrittsgas -, ohne Durchsatzmessung und mit sehr geringen Probenmengen auskommt.

- Eine mögliche Fehlerquelle beim differentiellen Umlaufreaktor ist der Einfluß der Förderpumpe auf Druck und Temperatur.

- Die Reaktorflexibilität fällt und der Zeitaufwand steigt mit der Reaktorgröße. Verglichen mit den in 5.4 und 5.5 beschriebenen Versuchsreaktoren benötigt das DSC um 2 bis 3 Größenordnungen kürzere Zeiten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

- Ein Reaktorbetrieb bei konstanter Heizrate, wie ihn das DSC ermöglicht, ist ein weiterer Grund für die vergleichsweise kurzer Versuchszeiten zur Erlangung der gesuchten Meßdaten.

Beim Betrieb des DSC als Integralreaktor lassen sich die folgenden Vergleiche anstellen:

- Hinsichtlich der Reaktorgröße und der damit verbundenen Flexibilität existieren die gleichen Vorteile, die beim differentiellen Betrieb bereits angesprochen wurden.

- Ebenso gelten die Aussagen bezüglich Meß- und Zeitaufwand.

- Die großen Umsatzgrade beim integralen Betrieb erhöhen jedoch den Interpretationsaufwand für das DSC-Signal. Bei großen Veränderungen der Gaszusammensetzung in der Meßzelle ist eine iterative Bestimmung des Kalibrierfaktors während eines Zeitprogramms erforderlich. Bei Nichtberücksichtigung steigt der Interpretationsfehler, wie in Kapitel 4.2 gezeigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das DSC als differentieller Mikroreaktor klare Vorteile aufweist. Für eine integrale Betriebsweise gilt es je nach Versuchsvorhaben zu entscheiden, ob ein DSC-Einsatz sinnvoll ist.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an selektiven Katalysatoren bietet das DSC interessante Perspektiven als differentieller Mikroreaktor, da es bei bekanntem Eintrittsgas ohne Konzentrationsmessung auskommt. Quantitative Messungen an Katalysatorpellets, in Anlehnung an die technische Anwendung, erfordern jedoch einen hohen Kalibrieraufwand. Der Schluß von einer Temperaturdifferenz auf den durch die Reaktion erzeugten Wärmestrom - das Meßprinzip der Wärmefluß DSC - ist nur möglich bei Kenntnis des Wärmetransportes in der Meßzelle. Die Wärmeübergangsbedingungen, wie Druck, Temperatur, Durchsatz und Zellatmosphäre unterliegen versuchsbedingten Veränderungen.

Die konventionelle Kalibrierung erfolgt über Eichversuche für jede Kombination der Versuchsparameter. Da diese Vorgehensweise sehr zeitaufwendig ist und nur die bei festen Versuchsbedingungen gültigen Werte der Kalibrierfunktion liefert, wird in der vorliegenden Arbeit eine neue Lösungsstrategie entwickelt zur Bestimmung der Kalibrierfunktion.

Es wird gezeigt, daß der Einfluß des Durchsatzes im Bereich $0 \leq \dot{V}_N \leq 200$ ml/min und des Druckes im Intervall $1 \leq p \leq 32$ bar auf den Kalibrierfaktor gering ist. Bei Versuchen ohne Tiegel und ohne Referenz läßt sich für "kleine" Proben die Kalibrierfunktion aus dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Versuchsgas und Meßplatte direkt berechnen. Die dazu erforderliche Gleichung liefern die Ermittlung des Temperaturverlaufs in der Meßplatte und plattennahe Schmelzversuche.

Bei "großen" Proben, Katalysatorpellets mit Abmaßen bis zu 4 mm, sind der Einfluß der gasseitigen Probenkühlung auf den Kalibrierfaktor und Temperaturgradienten in der Probe nicht mehr vernachlässigbar. Diversitäre Kalibrierversuche mit Inertproben bekannter spezifischer Wärmekapazität und Katalysatorproben bei gleichzeitiger Austrittsgasanalyse durch Massenspektrometer und Gaschromatograph zeigen, daß unter den vorliegenden Bedingungen nur etwa die Hälfte der erzeugten Reaktionswärme zum Sensor transportiert wird. Die Berechnung des Temperaturverlaufs in der Probe macht eine Abschätzung der Auswirkung einzelner Versuchsparameter auf die gasseitige Probenkühlung möglich.

Auf diesem Weg läßt sich auch die in der Literatur diskutierte Überschätzung der scheinbaren Aktivierungsenergie korrigieren, die auftritt, wenn die Temperaturen im Probeninnern wesentlich höher sind als die gemessenen Temperaturen. Die mittlere Probentemperatur wird in dieser Arbeit über den Kalibrierfaktor berechnet.

Die wesentlichen Vorteile der vorgestellten Signalinterpretation liegen in

- der Reduzierung der Anzahl der erforderlichen Kalibrierversuche und in

- der quantitativen Abschätzung der Beiträge einzelner Versuchsgrößen zum Kalibrierfaktor.

Die Güte des Interpretationsverfahrens wird in Versuchen zur CO-Methanisierung an Ni/Al_2O_3-Katalysatorpellets gezeigt. Neben der Bestätigung von literaturüblichen Geschwindigkeitsansätzen im Bereich der Mikrokinetik bei niedrigen Drücken wird gezeigt, daß der von van Meerten et al. /59/ vorgeschlagene Ansatz für die Reaktionsrate auch bei hohen Drücken (32 bar) anwendbar ist. Darüber hinaus liefern die DSC-Experimente Information zum Diffusionsvorgang in der Probe und ermöglichen die Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

ANHANG AI

Berechnung des Temperaturprofils der ungekühlten Meßplatte

Die Differentialgleichung der Temperaturverteilung für die ungekühlte ebene Scheibe lautet:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0$$

Sie gilt für das von den Umfangskreisen der Platte und des Probenplateaus eingeschlossene Gebiet. Die Bedingungen auf der Berandung lauten:

1) $x^2 + y^2 = a_2^2 \quad : \quad \theta = 0$

2) $(x+s)^2 + y^2 = a_1^2 \quad : \quad \sqrt{\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2} = \frac{-\dot{Q}_L}{2 \pi L \lambda_C}$

Bei der Wahl eines geeigneten Koordinatensystems (x, y) gelten folgende Abbildungsvorschriften nach Carslaw und Jaeger /53/:

$$u = \ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{\sqrt{(x+c)^2 + y^2}}{\sqrt{(x-c)^2 + y^2}}$$

$$v = \varphi_1 - \varphi_2 = \arctan \frac{y}{x-c} - \arctan \frac{y}{x+c}$$

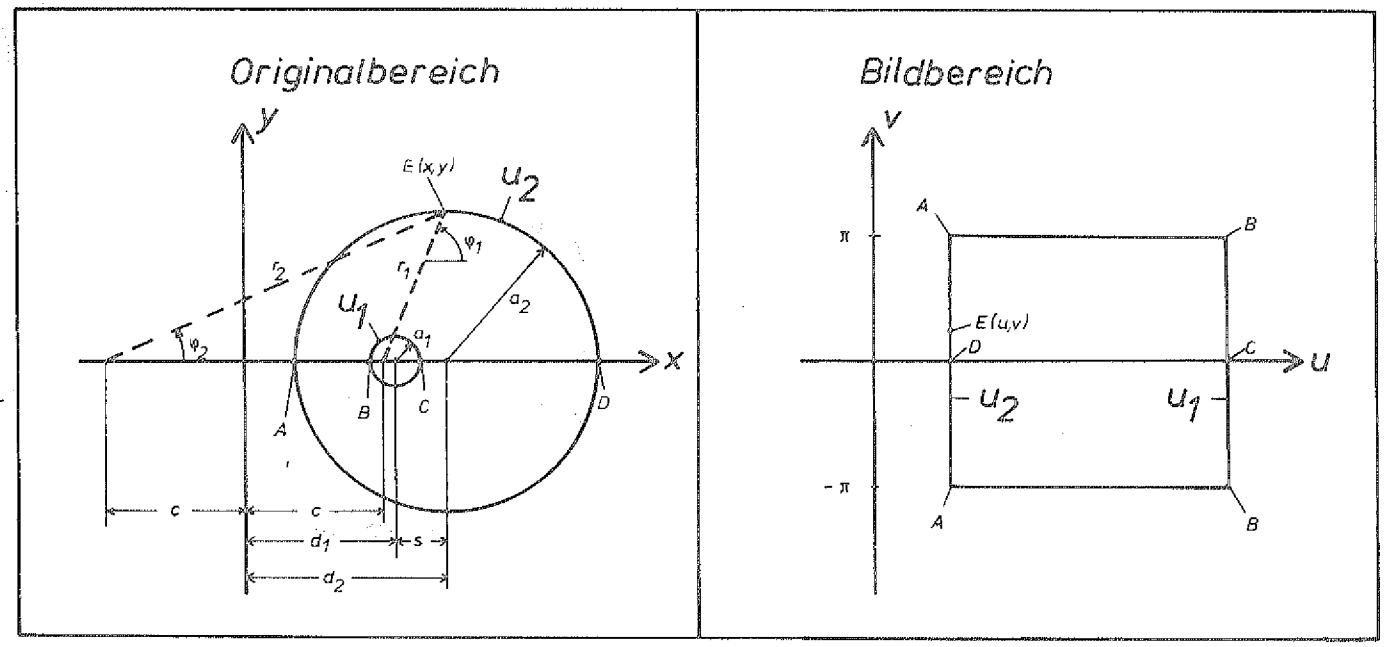


Bild AI.1: Konforme Abbildung (Original- und Bildbereich)

In dem "geeigneten" Koordinatensystem (x, y) gilt auf beiden Randkreisen die Rechenvorschrift u = const. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn

$$c = \sqrt{d_1^2 - a_1^2} = \sqrt{d_2^2 - a_2^2}$$

$$d_1 = \frac{a_2^2 - a_1^2 - s^2}{2s}$$

$$d_2 = \frac{a_2^2 - a_1^2 + s^2}{2s}$$

Existiert nun eine Lösung der Differentialgleichung im Bildbereich (u,v), dann gilt diese auch im Originalbereich bei entsprechender Rücktransformation. Die transformierte Gleichung lautet

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial u^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial v^2} = 0$$

mit den Randbedingungen

1) $u = u_2$: $\theta = 0$

2) $u = u_1$: $\frac{\partial\theta}{\partial u} = \frac{\dot{Q}_L}{2\pi L \lambda_C}$

Über die Grenzen AB und CD fließt keine Wärme, somit gilt dort

$$\frac{\partial\theta}{\partial v} = 0$$

In der u,v-Ebene kann das Problem eindimensional behandelt werden, Linien mit konstantem u sind gleichzeitig die Isothermen der Meßplatte. Die Lösung im Bildbereich lautet

$$\theta = \frac{\dot{Q}_L}{2 \pi L \lambda_C} (u - u_2)$$

und nach entsprechender Rücktransformation in den Originalbereich

$$\theta = \frac{\dot{Q}_L}{2 \pi L \lambda_C} \left(\ln \frac{\sqrt{(x+c)^2 + y^2}}{\sqrt{(x-c)^2 + y^2}} - \ln \frac{d_2 + a_2 + c}{d_2 + a_2 - c} \right)$$

ANHANG AII

Berechnung des Temperaturprofils im Pellet

Die Differentialgleichung zur Ermittlung des stationären Temperaturverlaufs im zylindrischen Pellet lautet

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*}\frac{\partial T}{\partial r^*} + G^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^{*2}} + S(r^*, z^*) = 0$$

Als Randbedingungen sind vorgegeben:

$$z^* = 0 \quad : \quad T = T_P$$

$$z^* = 1 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial z^*} = \frac{Bi}{G}(T - T_B)$$

$$r^* = 0 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial r^*} = 0$$

$$r^* = 0.5 \quad : \quad -\frac{\partial T}{\partial r^*} = Bi\,(T - T_B)$$

Zur Problemlösung wird das Pellet in $m \cdot n$ Ringsegmente unterteilt mit gleichen Querschnittsflächen $dr^* dz^*$. Für die Flächenzentren werden die Temperaturen bestimmt aus den Energiebilanzen für jedes einzelne Element.

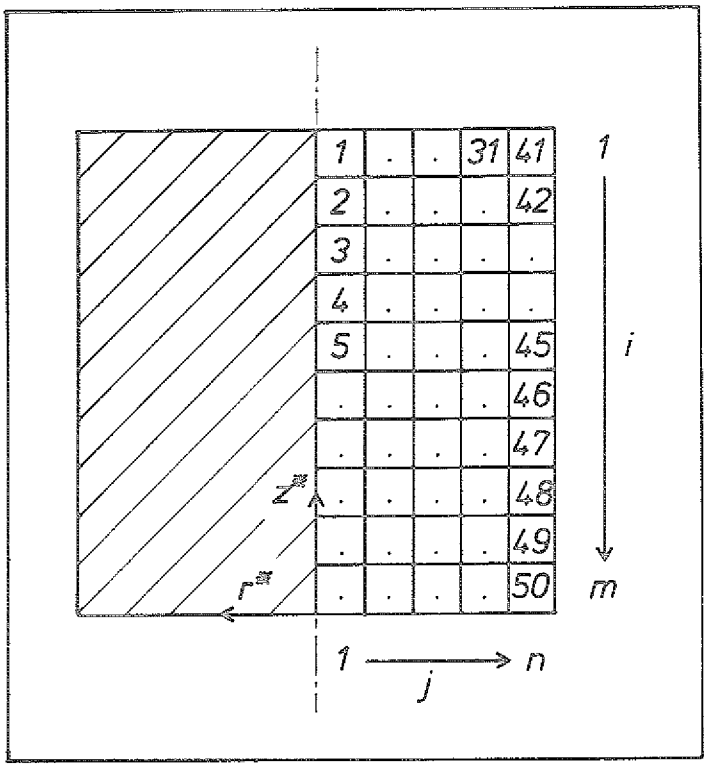


Bild AII.1: Vorgehensweise bei der Bestimmung der Pellettemperaturen

Im Bild ist die Unterteilung am Pelletschnitt exemplarisch dargestellt. Für die Bilanzierung soll als Beispiel das Element 41 dienen.

$$r^* \frac{dz^*}{dr^*} (T_{31} - T_{41}) + G^2 \left(r^* + \frac{dr^*}{2}\right) \frac{dr^*}{dz^*} (T_{42} - T_{41})$$

$$+ Bi\ G \left(r^* + \frac{dr^*}{2}\right) dr^* (T_B - T_{41}) + Bi\ (r^* + dr^*)\ dr^* (T_B - T_{41})$$

$$+ S \left(r^* + \frac{dr^*}{2}\right) dr^*\ dz^* = 0$$

Auf diese Weise erhalten wir $m \cdot n$ Gleichungen mit $m \cdot n$ unbekannten Temperaturen. Die Temperaturkoeffizienten können in einer Matrix /A zusammengefaßt werden, deren Zeilen die Gleichungsnummer und deren Spalten die Positionsnummern (siehe Bild) tragen. Als Beispiel sei aufgeführt

$$A_{41,31} = r^* \frac{dz^*}{dr^*}$$

$$C_{41} = -Bi\ G\ (r^* + \frac{dr^*}{2})\ dr^*\ T_B - Bi\ (r^* + dr^*)\ dr^*\ T_B$$

$$- S\ (r^* + \frac{dr^*}{2})\ dr^*\ dz^*$$

Die Matrixgleichung lautet dann

$$\mathbb{A}\ \vec{T} = \vec{C}$$

und die Temperaturen lassen sich mit Hilfe des Gauss-Algorithmus bestimmen.

Zur Ermittlung des Wärmeleitanteils F werden die Temperaturen der unteren Zylinderscheibe benötigt, im Bild sind dies die Temperaturen $T_{m,j}$. Gleichung 3.19 in numerischer Form lautet:

$$F = G^2 \frac{\sum_{j=1}^{n} (r^* + \frac{dr^*}{2}) \frac{2dr^*}{dz^*} (T_{m,j} - T_P)}{\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} S_{i,j}\ (r^* + \frac{dr^*}{2})\ dr^*\ dz^*}$$

Die Überprüfung des Rechenprogramms erfolgt nach mehreren Kriterien.

- Für die adiabate Probe (Bi = 0) muß F gleich 1 sein.
- Ist $T_p = T_B$, dann strebt F gegen 0 für wachsende Biot-Zahlen.
- Weiterhin wurden die errechneten Daten auf ihre pysikalische Aussage hin vergleichend geprüft (siehe dazu auch 3.2.2).

SYMBOLVERZEICHNIS

A	(mm^2)	Signalfläche
A_a	(mm^2)	Katalysatoroberfläche ("innere")
a	(m^2/s)	Temperaturleitfähigkeit
a_1	(mm)	Radius des Probenplateaus
a_2	(mm)	Radius der Constantanplatte
Bi	(-)	Biot-Zahl
C	(-)	dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient
C_p	(J/K)	Wärmewert der Probe
C_{PT}	(J/K)	Wärmewert des Probentiegels
C_R	(J/K)	Wärmewert der Referenz
C_{RT}	(J/K)	Wärmewert des Referenztiegels
c	(mm)	Hilfslänge zur Koordinatentransformation
Δc	(mol/m^3)	Konzentrationsdifferenz
c_{CO}	(mol/m^3)	CO-Konzentration
c_G	(mol/m^3)	CO-Konzentration in der Gasphase
c_p	(J/g K)	spezifische Wärmekapazität
D	(mm)	Pelletdurchmesser
D_e	(m^2/s)	effektiver Diffusionskoeffizient
D_G	(m^2/s)	molekularer Diffusionskoeffizient
D_K	(m^2/s)	Knudsen-Diffusionskoeffizient
dx	(mm)	differentielle Weglänge
dy	(mm)	differentielle Weglänge
E	(K/mV)	Thermoelementempfindlichkeit
E_A	(kJ/mol)	scheinbare Aktivierungsenergie
E_j	(kJ/mol)	Aktivierungsenergie für Reaktionsschritt j
F	(-)	Kalibrierfaktor (Probe)

f	(-)	Verhältnis zweier Temperaturdifferenzen
G	(-)	Verhältnis von Pelletdurchmesser zu Pellethöhe
g	(-)	gerätespezifische Signalverstärkung
H	(mm)	Pellethöhe
$\dot{H}$	(W)	Reaktionswärmestrom
ΔH	(J)	Reaktionswärme
ΔH_m	(kJ/mol)	molare Bildungsenthalpie
ΔH_{Z_i}	(kJ/mol)	Aktivierungsenergie für Reaktionsschritt i
i	(-)	Laufindex
j	(-)	Laufindex
j_{CO}	(mol/h)	Stoffstrom CO an der Pelletoberfläche
K	(mW/K)	Kalibrierfaktor (Meßplatte)
$\bar{K}$	(mW/K)	Kalibrierfaktor (konventionell)
K_C	($bar^{-0,5}$)	Konstante /60/
K_{eq}		Chem. Gleichgewichtsfunktion
K_H	($bar^{-0,5}$)	Konstante /60/
K_0	(mW/K)	Kalibrierfaktor (adiabate Meßplatte)
k	(s^{-1})	Frequenzfaktor (temperaturabhängig)
k_{CH_2}	(mol/h g)	Frequenzfaktor /60/
k_i	(mW/K)	effektiver Wärmeübergangskoeffizient
k_0	(mol/h g $bar^{(m+n)}$)	Frequenzfaktor
L	(mm)	Dicke der Meßplatte
l	(mm)	Dicke der Reaktionszone im Pellet
l_K	(mm)	charakteristische Probenabmessung
M	(kg/kmol)	Molmasse
m	(-)	Reaktionsordnung bzgl. CO
m_P	(g)	Probenmasse
n	(-)	Reaktionsordnung bzgl. H_2

$\dot{n}'_{CO}$	(mol/h)	eintretender CO-Strom
$\dot{n}''_{CO}$	(mol/h)	austretender CO-Strom
p	(bar)	Gesamtdruck
p_i	(bar)	Partialdruck der Komponente i
$\dot{Q}$	(W)	Wärmestrom
$\dot{Q}_L$	(W)	Wärmestrom Probe - Meßplatte
$\dot{Q}_V$	(W)	Wärmestrom Probe - Gas
R	(mm)	Pelletradius
Ra	(-)	Rayleigh-Zahl
R_C	(K/mW)	Wärmewiderstand /15/
R_D	(K/mW)	Wärmewiderstand /15/
R_m	(J/mol K)	allgemeine Gaskonstante
r	(mm)	Ortskoordinate (Pelletradius)
r_{50}	(Å)	charakteristischer Porenradius
$\dot{r}$	(mol/h g)	Reaktionsrate
$\dot{r}_{PD}$	(mol/h g)	Reaktionsrate (Porendiffusion limitiert Umsatz)
$\dot{r}_{FD}$	(mol/h g)	Reaktionsrate (Filmdiffusion limitiert Umsatz)
r^*	(-)	dimensionslose Ortskoordinate
S	(K)	bezogene Quellstärke
S^*	(-)	bezogene Quellstärke (dimensionslos)
S_0	(K)	bezogene Quellstärke (Basiswert)
T	(K)	Temperatur
T_B	(K)	Blocktemperatur
T_M	(K)	volumetrisch gemittelte Probentemperatur
T_P	(K)	gemessene Probentemperatur
ΔT	(K)	Meßsignal (absolut)
ΔT_{Ba}	(K)	Meßsignal (Basislinie)
ΔT_E	(K)	Nettosignal

ΔT_{max}	(K)	max. Temperaturdifferenz zw. Probe und Referenz
ΔT^{*}_{max}	(K)	max. Temperaturdifferenz zw. Umfang des Probenplateaus und Referenz
t	(s)	Zeit
t_D	(s)	charakteristische Transportzeit (Pellet)
t_K	(s)	charakteristische Reaktionszeit (Pellet)
t'	(s/mm)	reziproke Schreibergeschwindigkeit
U	(J)	innere Energie
U_r	(-)	Umsatzgrad
u	(-)	Ortskoordinate im Bildbereich
u'	(mV/mm)	Ordinatenmaßstab
u_P-u_R	(-)	empirisch ermittelte geometrische Gerätekonstante
V	(cm^3)	Pelletvolumen
$\dot{V}$	(ml/min)	Volumenstrom
$\dot{V}_N$	(ml_N/min)	Normvolumenstrom
V_R	(cm^3)	am Umsatz beteiligtes Pelletvolumen
V_Z	(cm^3)	Volumen der Meßzelle
v_G	(m/s)	Gasgeschwindigkeit
x	(mm)	Ortskoordinate
x_{CH_4}	(-)	molarer Methananteil
y	(mm)	Ortskoordinate
Z_1	(mol/h g)	Kinetische Parameter zur Beschreibung des Temperatureinflusses
Z_2	(-)	
z	(mm)	Ortskoordinate (Pellet)
z^*	(-)	bezogene Ortskoordinate
z_1	(mol/h g)	Frequenzfaktor
z_2	(-)	Frequenzfaktor

α	(W/m^2K)	Wärmeübergangskoeffizient Platte - Gas
α_P	(W/m^2K)	Wäremübergangskoeffizient Probe - Gas
β	(-)	kinetischer Bremsterm in Gleichgewichtsnähe /66/
δ_1	(mm)	Abstand Deckel - Meßplatte
δ_2	(mm)	Abstand Meßplatte - Zellboden
δ_C	(mm)	Dicke der Diffusionsgrenzschicht
δ_{eff}	(mm)	effektive Länge zur Berechnung der Plattenkühlung
δ_S	(mm)	Spalthöhe zwischen Pellet und Deckel
ε	(-)	Emissionskoeffizient
ε_V	(-)	Verhältnis von Porenvolumen zu Pelletvolumen
η	(-)	Porennutzungsgrad
Θ	(K)	Übertemperatur
ϑ	(^oC)	Temperatur
λ	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit
λ_C	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit der Meßplatte
λ_{eff}	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit der Probe
λ_G	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit des Gases
$\lambda_{G,A}$	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit des austretenden Gases
$\lambda_{G,E}$	(W/m K)	Wärmeleitfähigkeit des eintretenden Gases
ϱ	(kg/m^3)	Dichte
τ	(s)	charakteristische Zeit für Temperaturausgleich
τ_D	(s)	charakteristische Transportzeit (Meßzelle)
τ_V	(s)	charakteristische Reaktionszeit (Meßzelle)
$\emptyset$	(W/m^3)	volumenbezogene Quellstärke
φ	(-)	Thiele Modul
ψ	(-)	Labyrinthfaktor

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

/1/ B. Höhlein, R. Menzer, J. Range
High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system
Applied Catalysis, Vol. 1 (1981) 125 ff

/2/ C.B. von der Decken, B. Höhlein
Energieversorgung durch nukleare Fernenergie
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd. 33, Heft 7 (1980) 305 ff

/3/ C.B. von der Decken, H. Fedders, B. Höhlein
EVA I - ADAM I
in Jahresbericht 1979/80 der Kernforschungsanlage Jülich

/4/ H. Fedders, B. Höhlein
Operating a pilot plant circuit for energy transport with hydrogen-rich gas
Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 10 (1982) 793 ff

/5/ H. Harms, B. Höhlein, A. Skov
Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport
Chem.-Ing.-Technik, 52, Nr. 6 (1980) 504 ff

/6/ C.B. von der Decken, B. Höhlein
IRMA - Innengekühlter Reaktor einer Methanisierungsanlage
in Jahresbericht 1982/83 der Kernforschungsanlage Jülich

/7/ H. Le Chatelier
De l'action de la chaleur sur des argiles
Bull. Soc. Fr. Minéal. Cristallogr., 10 (1887) 204 ff

/8/ H.J. Borchardt, F. Daniels
The application of Differential Thermal Analysis to the study of reaction kinetics
J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41 ff

/9/ J.R.H. Ross, T. Beecroft, A.W. Miller
The use of Differential Scanning Calorimetry in catalyst studies, The methanation of carbon-monoxide over Ni/Alumina catalysts
Journ. of Catalysis, 40 (1975) 281 ff

/10/ G. Hakvoort, L.L. van Reijen
Determination of reaction rate and kinetics of the Nickel catalyzed methanation of CO, measured by DSC
Vortrag, anläßlich der ICTA (1982) Toronto

/11/ L.L. van Reijen, G. Hakvoort, W. van der Klugt
Nickel/Alumina catalysts: Analysis of mass and heat transfer during reaction
Vortrag, 9. Ibero-American Symposium on Catalysis (1984) Lissabon

/12/ Du Pont Instruments
Instruction Manual
Differential Scanning Calorimeter (DSC) cells

/13/ K.H. Breuer, W. Eysel
The calorimetric calibration of Differential Scanning Calorimetry cells
Thermochimica acta, 57 (1982) 317 ff

/14/ H. Shenker, J.I. Lauritzen, R.J. Corrucini, S.T. Lonberger
Reference tables for thermocouples
Natl. Bur. Standards (U.S.), Circ. 561 (Apr. 27, 1955)

/15/ R.A. Baxter
A scanning microcalorimetry cell based on a thermoelectric disc - Theory and applications
in R.F. Schwenker und P.D. Garn (editors)
Thermal Analysis, Vol. 1 (1969) 65 ff
Academic Press, New York

/16/ J. Sestak, V. Satava, W.W. Wendlandt
The study of heterogeneous processes by thermal analysis
Thermochimica acta, 7 (1973) 333 ff

/17/ R. Austen
Fifth Rept. Alloys Research Comm.
Proc. Inst. Mech. Eng. (1899) 35 ff

/18/ Perkin Elmer Corporation
Thermal Analysis Newsletter, No. 9 (1970)

/19/ S.L. Boersma
A theory of Differential Thermal Analysis and new methods of measurement and interpretation
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 8 (1955) 281 ff

/20/ G.W.H. Höhne, K.H. Breuer, W. Eysel
Differential Scanning Calorimetry: Comparison of power-compensated and heat flux instruments
Thermochimica acta, 69 (1983) 145 ff

/21/ P.F. Levy, G. Nieuweboer, L.C. Semanski
Pressure Differential Scanning Calorimetry
Thermochimica acta, 1 (1970) 429 ff

/22/ J. Reichelt, W. Hemminger
Unexpected problems in the calibration of heat flux Differential Scanning Calorimeters
Thermochimica acta, 69 (1983) 59 ff

/23/ G.W.H. Höhne
Problems with the calibration of Differential-Temperature-Scanning-Calorimeters
Thermochimica acta, 69 (1983) 175 ff

/24/ K. Seybold, T. Meisel, T. Cserfalvi
Modelling of quantitative DTA equipment
I. Electric analog approach
Journ. of Thermal Analysis, 15 (1979) 93 ff

/25/ P. Claudy, J.C. Commercon, J.M. Letoffé
Heat transfer in a disc-type DSC apparatus
I. Experimental
Thermochimica acta, 65 (1983) 245 ff

/26/ P. Claudy, J.C. Commercon, J.M. Letoffé
Heat transfer in a disc-type DSC apparatus
II. Theoretical representation
Thermochimica acta, 68 (1983) 305 ff

/27/ P. Claudy, J.C. Commercon, J.M. Letoffé
Heat transfer in a disc-type DSC apparatus
III. Theoretical and experimental correction of the calorimetric signal in scanning mode
Thermochimica acta, 68 (1983) 317 ff

/28/ A.A. van Dooren
Influence of experimental variables on DSC curves
in Thermal Analysis, ICTA 1980, 93 ff
Birkhäuser Verlag, Basel

/29/ H.R. Oswald, H.G. Wiedemann
Factors influencing thermoanalytical curves
Journ. of Thermal Analysis, Vol. 12 (1977) 147 ff

/30/ M. Nevriva, P. Holba, J. Sestak
On correct calorimetric measurement by means of DTA
in Thermal Analysis Vol. 3, 981 ff
Proceedings 4th ICTA 1974, Budapest

/31/ P. Pacor
Applicability of the Du Pont 900 DTA apparatus in quantitative Differential Thermal Analysis
Analytica chimica acta, 37 (1967) 200 ff

/32/ M.M. Faktor, R. Hanks
Quantitative application of Dynamic Differential Calorimetry
Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 1122 ff

/33/ L. Artus
A study of different aspects of DTA calibration
Thermochimica acta, 56 (1982) 133 ff

/34/ L.G. Berg, V.P. Egunov, A.D. Kiyaev
Quantitative Thermal Analysis IV: Role of the stationary gaseous medium in the analysis of disperse materials
Journ. of Thermal Analysis, Vol. 7 (1975) 11 ff

/35/ L.G. Berg, V.P. Egunov
Quantitative Thermal Analysis III: Effect of experimental factors in quantitative Thermal Analysis
Journ. of Thermal Analysis, Vol. 2 (1970) 53 ff

/36/ K. Takamizawa
Quantitative Differential Thermal Analysis under high pressures
Thermochimica acta 25 (1978) 1 ff

/37/ D.J. David
The effect of environment on quantitative measurements by Differential Scanning Calorimetry
in R.S. Porter und J.F. Johnson,
Analytical Calorimetry, Vol. 2, 369 ff

/38/ R. Melling, F.W. Wilburn, R.M. Mc Intosh
Study of thermal effects observed by Differential Thermal Analysis
Analytical Chemistry, Vol. 41, No. 10 (1969) 1275 ff

/39/ A.S.T.M. / American National Standard
Standard test method for Arrhenius kinetic sonstants for thermally unstable materials
ANSI/ASTM E 698-79

/40/ G.G.T. Guarini, R. Spinicci, F.M. Carlini, D. Donati
Some experimental aspects of DSC determination of kinetic parameters in thermal decompositions of solids
Journ. of Thermal Analysis, Vol. 5 (1973) 307 ff

/41/ C. Filliatre, B. Maillard, J.J. Vilenave
Detêrminations cinêtiques par microcalorimetrie différentielle en programmation de température
Thermochimica acta, 30 (1979) 83 ff

/42/ W.P. Brennan, B. Miller, J.C. Whitwell
Thermal resistance factors in Differential Scanning Calorimetry in R.S. Porter und J.F. Johnson
Analytical Calorimetry, Vol. 2, 441 ff

/43/ K. Papadatos, K.A. Shelstad
Catalyst screening using a Stone DTA apparatus
Journ. of Catalysis 28 (1973) 116 ff

/44/ W.E. Collins
The application of high pressure DSC to catalytic reduction studies
Analytical calorimetry, Vol. 2 (1970) 353 ff

/45/ J. Barcicki, A. Wojnowski
Selection of ammonia oxidation catalysts by a modified DTA method
Journ. of Thermal Analysis, Vol. 19 (1980) 235 ff

/46/ A. Jones, J.G. Firth, T.A. Jones
Calorimetric bead techniques for the measurement of kinetic data for gas-solid heterogeneous reactions
Journ. of Physics E: Scientific Instruments, Vol. 8 (1975) 37 ff

/47/ B. Wedding, R.J. Farrauto
Rapid evaluation of automotive exhaust oxidation catalysts with a Differential Scanning Calorimeter
Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., Vol. 13, No. 1 (1974) 45 ff

/48/ J.T. Richardson, H. Friedrich, R.N. McGill
Pulsed thermo kinetic (PTK) measurements
Journ. of Catalysis, 37 (1975) 1 ff

/49/ M. Gelsthorpe
Dissertation, University of Bradford (UK), 1984

/50/ VDI
Wärmeatlas
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1984)

/51/ Sargent Welsh Sc. Co.
Periodic table of the elements
National Standard Reference Data System (NSRDS)
Catalog Number S-18806 (1980)

/52/ J.P. Holman
Heat Transfer
(1981) 5. Auflage, McGraw-Hill Int. Book Comp.

/53/ H.S. Carslaw, J.C. Jaeger
Conduction of heat in solids
Clarendon Press, Oxford, 429 ff

/54/ General Electric Co.
Heat Transfer Data Book
Corporate Research and Development
Schenectady, New York (1979)

/55/ O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
John Wiley and Sons, Inc.

/56/ C.N. Satterfield
Mass Transfer in heterogeneous catalysis
Robert E. Krieger Publishing Comp., New York (1981)

/57/ D. Neuschütz, I. Barin, O. Knacke
Thermodynamische Gleichgewichte bei der Erzeugung von Reduktionsgasen
Betriebsforschungsinstitut des VdEh, 2772/71

/58/ B. Höhlein
Die physikalischen Eigenschaften von Gasgemischen mit H_2, CH_4, H_2O, N_2, CO und CO_2
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich
JüL-847-RB (1972)

/59/ R.Z.C. van Meerten, J.G. Vollenbroek, M.H.J.M. de Croon, P.F.M.T. Nisselroy, J.W.E. Coenen
The kinetics and mechanism of the methanation of carbon monoxide on a Nickel-Silica catalyst
Applied Catalysis, 3 (1982) 29 ff

/60/ J. Klose, M. Baerns
Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an Alumina-supported Nickel catalyst
Journ. of Catalysis, 85 (1984) 105 ff

/61/ H. Schaper
Development and characterization of a thermostable Nickel-Alumina catalyst
Dissertation, Techn. Hochschule Delft (NL), 1984

/62/ M.A. Vannice
The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the group VIII metals
Journ. of Catalysis, 37 (1975) 449 ff

/63/ J. Becker, Y.H. Cheng, K. Hedden
Methanation of CO rich gases at high pressures
Int. Gas Research Conf. (1983) London

/64/ G. Hakvoort, W. van der Klugt, Y. Timmerman, L.L. van Reijen
DSC calibration for the methanation reaction, catalyzed by Ni/Al_2O_3 pellets
Vortrag, anläßlich der ESTAC 1984, Interlaken (CH)

/65/ J. Klose, D. Kreuzer, F. Petersen, L. Tran-Vinh, M. Baerns
Zum Einfluß der Porendiffusion bei der Methanisierung von Restkohlenmonoxid in Wasserstoff an einem Nickel/Al_2O_3-Trägerkatalysator
Chem.-Ing.-Technik, 56, Nr. 1 (1984) 52 ff

/66/ L. Christiansen, R. Schiebahn, B. Höhlein
Modell für die Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase im katalytischen Festbett
Chem.-Ing.-Technik, 55, Nr. 7 (1983)

/67/ B. Höhlein, H. Niessen, J. Range, H.J.R. Schiebahn, M. Vorwerk
Methane from synthesis gas and operation of high-temperature methanation
Nuclear Engineering and Design, Vol. 78, Nr. 2 (1984) 241 ff

/68/ B. Höhlein
Makrokinetik der Methan-Dampfreformierung
Dissertation, TH Aachen, 1978
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich
JüL-1526-RB (1978)

/69/ H. Harms, B. Höhlein, E. Jorn, A. Skov
High-temp. methanation tests run
Oil and Gas Journal, April 1980