

Dissertation 12/2010

**Dynamische Adsorptionsphänomene in mikroporösen
Wirt/Gast-Systemen unter dem Einfluss hochfrequenter
elektromagnetischer Felder**

Markus Kraus

ISSN 1860-0387



**Dynamische Adsorptionsphänomene in mikroporösen
Wirt/Gast-Systemen unter dem Einfluss
hochfrequenter elektromagnetischer Felder**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften
der Universität Leipzig
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Markus Kraus

geboren am 27.04.1982 in Borna (b. Leipzig)

Gutachter: Prof. Dr. Jörg Kärger (Universität Leipzig)

Prof. Dr. Ulrich Simon (RWTH Aachen)

Tag der Verleihung: 16.08.2010

Bibliographische Beschreibung

Kraus, Markus

Dynamische Adsorptionsphänomene in mikroporösen Wirt/Gast-Systemen unter dem Einfluss hochfrequenter elektromagnetischer Felder

Universität Leipzig, Dissertation

135 Seiten, 67 Abbildungen, 1 fortlaufende Bilderfolge, 3 Tabellen, 205 Literaturangaben, 3 Anlagen (mit insgesamt 12 Seiten, 6 Abbildungen)

Referat

Zeolithe werden, vor allem dank ihrer Eigenschaft im trockenen Zustand bestimmte Stoffe adsorbieren zu können, für unterschiedlichste Anwendungen wie beispielsweise zur Lufttrocknung oder zur Abluftreinigung verwendet. Ihre Affinität zu den adsorbierten Stoffen bringt es jedoch mit sich, dass für ihre Regeneration Energie aufgewendet werden muss. Um die signifikanten immanenten Nachteile klassischer Verfahren zu vermeiden, wird in Fachkreisen seit einigen Jahren über die Möglichkeit eines direkten Energieeintrags in das Zeolithbett, hervorgerufen durch von außen angelegte hochfrequente elektromagnetische Felder, diskutiert, wodurch eine schnelle, homogene und vom Gasstrom unabhängige Erwärmung erreicht werden kann. Da die Nutzung von elektromagnetischen Feldern ein vollständiges Verständnis der physikalischen Mechanismen voraussetzt, wurden in der vorliegenden Dissertation die durch Wasseradsorption an Zeolithen hervorgerufenen dynamischen Sorptionsphänomene speziell für die Frequenz von 13,56 MHz untersucht.

Die dreigeteilte Arbeit befasst sich mit

- I. der phänomenologischen Charakterisierung und der experimentellen Untersuchung,
- II. der physikalischen Beschreibung und der Modellierung sowie
- III. den praktischen Applikationsmöglichkeiten

der beobachteten Phänomene

Im ersten Teil wurde die durch die Wasseradsorption initiierte örtlich selektive Erwärmung um über 100 K als ein das Zeolithbett durchlaufender gekoppelter Stoff-Wärme-Strom identifiziert, der aufgrund der Analogie zu chromatographischen Verfahren als thermochromatographischer Puls (TCP) bezeichnet wurde. Eine Charakterisierung der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Kenngrößen des TCP schließt den Untersuchungsschwerpunkt ab.

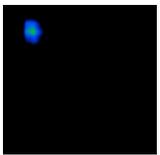
Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sowie auf einer Literaturstudie wurde im zweiten Teil ein physikalisches Modell für den Zeolith NaY entwickelt, mit dem die Feuchte- sowie die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Energieeintrags erklärt werden können. Anschließend wurden die gesamten zeitlichen Feuchte- und Temperaturverläufe eines TCP exemplarisch für ein Volumenelement des Zeolithbetts modelliert. Das Ergebnis der Modellierung wurde mit den experimentellen Resultaten verglichen.

Im dritten Teil der Arbeit wurden das Potenzial des TCP zur Trocknung sowie die Möglichkeit einer kontinuierlichen Reinigung von mit flüchtigen organischen Verbindungen kontaminierten Gasen in nur einem Zeolithbett aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Zeolithe.....	4
2.2	Dielektrische Erwärmung durch hochfrequente Felder	6
2.3	Adsorption an Zeolithen unter dem Aspekt der Selektivität.....	10
2.4	Katalyse zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Verbindungen.....	11
3	Experimenteller Teil.....	13
3.1	Aufbau der Versuchsanordnung.....	13
3.1.1	Probenrohre	13
3.1.2	Hochfrequenzsystem	15
3.1.3	Konventionelle Heizsysteme	17
3.1.4	Gasregelung und Gasanalytik.....	17
3.1.5	Temperaturmesstechnik.....	18
3.1.6	Ergänzende Analysemethoden	20
3.2	Verwendete Materialien	22
3.2.1	Ausgangsmaterialien und Gase	22
3.2.2	Präparation zeolithgeträgerter Katalysatoren	23
3.2.3	Präparation salzhaltiger Adsorbentien	24
3.3	Versuchsdurchführung	24
3.3.1	Thermo-chromatographischer Puls (TCP) im HF-Feld.....	24
3.3.2	Vergleichsexperimente mit konventionellem Energieeintrag	25
3.3.3	Besonderheiten der Desorptions- und Oxidationsexperimente	25
4	Experimentelle Untersuchung des Phänomens	27
4.1	Phänomenologische Beschreibung.....	27
4.2	Materialuntersuchungen	30
4.2.1	Untersuchung kommerziell erhältlicher Adsorber	30
4.2.2	Erhöhung des selektiven Energieeintrags durch Salzimprägnierung	33
4.2.3	Zusammenfassung	35
4.3	Nähere Charakterisierung des TCP an den Zeolithen 3A und NaY.....	35
4.3.1	Zusammenhang zwischen HF-Leistung und Spitztemperatur.....	36
4.3.2	Einfluss der injizierten Wassermenge auf die Spitztemperatur im TCP	37
4.3.3	Einfluss der Durchflussrate auf Pulsgeschwindigkeit und Spitztemperatur....	38
4.3.4	Einfluss der Spitztemperatur auf die Geschwindigkeit des TCP.....	39

4.4	Vergleich von NaY-Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen.....	41
4.5	Abhängigkeit der Energieeinkopplung in den Zeolith NaY von der Feuchte.....	43
4.5.1	Erwärmung von NaY-Proben mit unterschiedlicher Feuchte im HF-Feld.....	43
4.5.2	Berechnung von ϵ_r'' aus den experimentellen Messdaten.....	45
5	Modellierung des dynamischen Adsorptionsphänomens.....	53
5.1	Modellierung des Imaginärteils der Permittivität ϵ_r'' von NaY.....	53
5.1.1	Dielektrische Erwärmung von NaY-Zeolith: Stand der Literatur.....	53
5.1.2	Neues Modell der dielektrischen Erwärmung von NaY.....	57
5.1.3	Diskussion der eigenen experimentellen Ergebnisse.....	59
5.1.4	Modellierung des Imaginärteils der Permittivität.....	62
5.2	Modellierung des TCP.....	65
5.2.1	Ziel der Modellierung.....	65
5.2.2	Kreisprozess als Grundlage der Modellierung.....	66
5.2.3	Modellierung von Adsorption, Desorption und Diffusion des Wassers.....	68
5.2.4	Leistungsbilanz als Grundlage der iterativen Temperaturberechnung.....	77
5.2.5	Ergebnisse der Modellierung.....	84
6	Applikationsbeispiele für den thermo-chromatographischen Puls.....	94
6.1	Vergrößerung des experimentellen Maßstabs.....	94
6.2	Effiziente Wasserdessorption durch Anwendung eines TCP.....	96
6.2.1	Motivation.....	96
6.2.2	Trocknung von Zeolith NaY mit unterschiedlicher Wasserbeladung.....	96
6.2.3	Vergleich von HF-Trocknung mittels TCP und konventioneller Trocknung.....	98
6.2.4	Trocknung von Zeolithen mit geringer Feuchte.....	102
6.2.5	Trocknung im Gegenstromverfahren mittels eines inversen TCP (ITCP).....	104
6.3	Adsorptiv katalytische Abluftreinigung durch Anwendung eines TCP.....	107
6.3.1	Motivation.....	107
6.3.2	Verfahrenskonzept.....	108
6.3.3	Adsorptionsuntersuchungen.....	110
6.3.4	Regeneration des Adsorberbetts mithilfe des TCP.....	111
7	Zusammenfassung.....	115
8	Literaturverzeichnis.....	118



1 Einleitung

„Im Feuer vor dem Lötröhrchen wallet und schäumt es...“ mit diesen Worten beschrieb der schwedische Mineraloge Axel Frederic von Cronstedt im Jahre 1756 das Verhalten eines bis dahin unbekanntes Minerals, das er aufgrund seiner Eigenschaften Zeolith (griechisch „zeo“ kochen, „lithos“ Stein) nannte [1]. Heute, fast genau 250 Jahre später, zählt die im Kapitel 2.1 näher erläuterte Stoffklasse mit einer Produktionsmenge von über $1,25 \cdot 10^6$ t pro Jahr (Stand 2000) nicht nur zu den weltweit wichtigsten Chemikalien [2], sondern ist mit über 2100 internationalen Publikationen¹ allein im Jahr 2009 auch nach wie vor Gegenstand eines stark beforschten Gebiets. Aufgrund ihrer porösen, vielfältigen Struktur sowie den daraus resultierenden Eigenschaften werden Zeolithe für unterschiedlichste Anwendungen wie beispielsweise zur Lufttrocknung, zur Abluftreinigung, zur Reinigung radioaktiv kontaminierter Abwässer oder zur Stofftrennung, aber auch als Katalysatoren zum Cracken von Schwerölen, als Wärmespeicher sowie als Waschmittel- und Tiernahrungszusatz verwendet [2,4].

Die meisten Anwendungen, in denen Zeolithe genutzt werden, beruhen auf deren Fähigkeit, im entwässerten Zustand bestimmte gasförmige oder in flüssiger Phase vorliegende Moleküle bis zu einer von verschiedenen Parametern abhängigen maximalen Beladung aufzunehmen und somit aus der Gas- bzw. Wasserphase abzutrennen. Dieser als Adsorption bezeichnete, exotherm verlaufende Vorgang beruht auf physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen dem als Adsorbens oder als Adsorber bezeichneten hochporösen Festkörper (in diesem Falle der Zeolith) und dem aufzunehmenden Stoff, der vor der Adsorption als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet wird.

Die Affinität der Zeolithe zu den adsorbierten Stoffen bringt es mit sich, dass zur Trennung von Adsorbens und Adsorbat Energie aufgewendet werden muss. Während des als Desorption bezeichneten Vorgangs befindet sich der Adsorber zumeist in der Gasphase, weswegen sich im Folgenden auf die Desorption aus dem Feststoff in die Gasphase beschränkt wird. Neben der Partialdruckverringerung des Adsorptivs hat sich dazu vor allem die Temperaturerhöhung des Adsorbens etabliert. Klassische Erwärmungsverfahren wie das Heizen des Adsorberbetts über Heizelemente oder durch ein Heizgas sind zwar einfach technisch umzusetzen, weisen aber signifikante, immanente Nachteile wie eine inhomogene Erwärmung² bzw. eine starke Verdünnung des desorbierten Adsorptivs³ auf, die eine energetisch günstige und schnelle Regeneration verhindern.

Zur Überwindung dieser Mängel werden seit einigen Jahren dielektrische Erwärmungsverfahren diskutiert und untersucht. Durch den direkten Energieeintrag in den Adsorber wird der Wärmestrom vom Gasstrom entkoppelt, wodurch die Spülgasmenge während der Desorption verringert und damit eine wesentlich höhere Aufkonzentrierung der wieder freigesetzten Stoffe erreicht werden kann. Gleichzeitig entfällt durch den direkten Energieeintrag die Limitierung der Wärmeleitung durch die Grenzfläche zwischen Heizelementen und Matrix sowie innerhalb der Matrix. Dabei sind jedoch der etabliertesten dielektrischen

¹ Anzahl der im „Web of Science“ [3] gelisteten Publikationen zum Thema Zeolith

² starker Temperaturabfall ausgehend von den geheizten Flächen durch schlechte Wärmeleitung der Zeolithe

³ Die geringe Wärmekapazität der Heizgase bedingt einen großen Volumenstrom.

Erwärmungsmethode, der Mikrowellenerwärmung, vor allem im technischen Maßstab Grenzen gesetzt. Ursachen hierfür sind die für viele Stoffe bzw. Stoffgemische sehr gute Energieeinkopplung, die eine geringe Eindringtiefe und damit erneut eine inhomogene Erwärmung mit sich bringt, sowie die Mikrowellentransparenz anderer Stoffe, darunter auch einiger Zeolithe, die also praktisch nicht von Mikrowellen erwärmt werden können [5,6].

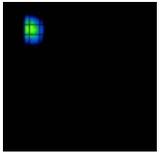
Eine mögliche Alternative zu Mikrowellen stellen die wesentlich niederfrequenteren Kurzwellen (ca. 3 MHz bis 30 MHz) dar, die gemeinhin auch als Radiowellen bezeichnet werden. Aufgrund der in der Regel geringeren spezifischen Energieeinkopplung in die Matrix können damit auch industriell relevante Stoffmengen mit einem Volumen von einigen Kubikmetern homogen erwärmt werden. Vorteilhaft ist zudem die Möglichkeit, auch mikrowellentransparente Adsorbermaterialien mithilfe von Radiowellen zu erwärmen [6].

Die auf Radiowellen basierende Erwärmung von Zeolithen führte jedoch neben dem gewünschten Verhalten auch zu unbeabsichtigten, nicht verstandenen Phänomenen. So stieg die Temperatur während einiger Untersuchungen von Buchenhorst zur Erwärmung von feuchtem Zeolith NaY im durchströmten Festbett im Radiowellenfeld nach Erreichen einer konstanten Temperatur plötzlich punktuell um etwa 100 K an, um anschließend wieder auf den ursprünglichen Wert abzufallen [6]. Da die Nutzung von Radiowellen in den oben genannten Einsatzgebieten ein vollständiges Verständnis der physikalischen Mechanismen unabdingbar voraussetzt, bildeten die unverstandenen Sorptionsphänomene den Ausgangspunkt der vorliegenden Promotionsarbeit, die grob in drei Teile gegliedert ist.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 4) werden die Reproduktion des gefundenen Effekts beschrieben, dessen phänomenologische Ursachen charakterisiert und dadurch die zentrale Rolle des adsorbierten Wassers offen gelegt. Entgegen der ursprünglichen Deutung des beobachteten Temperaturrückgangs kühlt sich die heiße Zone nicht ab, sondern verschiebt sich in Richtung des Gasflusses. Auf dieser Erkenntnis aufbauend wird ein als thermochromatographischer Puls (TCP) bezeichneter gekoppelter Stoff-Wärme-Strom durch das gesamte Adsorberbett realisiert. Eine Charakterisierung des TCP in Abhängigkeit von bestimmten experimentellen Parametern zur Aufklärung der physikalischen Hintergründe schließt den ersten Teil ab.

Im zweiten Teil (Kapitel 5) werden auf der Grundlage eigener experimenteller Ergebnisse sowie einer intensiven Literaturstudie ein physikalisches Modell zur Erklärung der sorptionsabhängigen Erwärmung im Radiowellenfeld entwickelt und darauf aufbauend der von der Zeolithfeuchte sowie der Temperatur abhängige dielektrische Energieeintrag qualitativ und quantitativ beschrieben. Im zweiten Schritt wird unter Zuhilfenahme eines kombinierten Diffusionsmodells sowie einer Leistungsbilanzierung das Temperaturverhalten des TCP qualitativ sowie quantitativ modelliert. Einige Anwendungen des Modells auf weitere experimentelle Szenarien, bei denen Sorptionsphänomene beobachtet wurden, runden das Kapitel ab.

In Anknüpfung an den Ausgangspunkt der Arbeit beschäftigt sich der dritte Teil (Kapitel 6) mit der praktischen Relevanz der gewonnenen Erkenntnisse, indem einige Applikationsbeispiele im experimentellen Maßstab untersucht werden. Nach der Realisierung des TCP im vergrößerten Maßstab, die eine wichtige Voraussetzung für eine industrielle Anwendung ist, wird dessen Potenzial zur Trocknung eines mit unterschiedlichen Wassermengen beladenen



Schüttbetts untersucht. Besonderes Augenmerk gilt dabei dem Vergleich mit einer konventionellen Trocknungsmethode in Bezug auf Geschwindigkeit, erreichten Trocknungsgrad sowie energetische Effizienz. Auf Basis der Ergebnisse werden schließlich noch eine zweite, energetisch effektivere Variante der TCP-gestützten Trocknung sowie eine Trocknung im vergrößerten Maßstab experimentell realisiert und beschrieben.

Als zweite industriell relevante Applikation wird eine kontinuierliche Abluftreinigung zur Entfernung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) untersucht, welche auf der Kombination des TCP mit der Schadstoffadsorption sowie der katalytischen Oxidation in einem katalytisch aktiven Adsorberbett beruht. Dieses Thema hat, wie im Kapitel 6.3 auf Seite 107 näher erläutert ist, eine besondere umwelttechnische Relevanz, da zum einen die gesetzlichen Richtlinien eine schrittweise Reduzierung der VOC-Emission vorsehen, zum anderen aber bis heute eine verfahrenstechnische Lücke für mittlere (typischerweise zwischen etwa $0,1 \text{ gC m}^{-3}$ und 2 gC m^{-3} , abhängig vom Schadstoffspektrum) sowie schwankende Schadstoffkonzentrationen existiert, die derzeit nur durch einen vermehrten Energieaufwand geschlossen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem Begriffe aus der Verfahrenstechnik verwendet, die jedoch zum Teil nicht der geforderten Exaktheit in der Physik genügen, oder sich einfach von den in der Physik gebräuchlichen Termini unterscheiden. So etwa ist im technischen Bereich häufig von Radiowellen die Rede, obwohl dieser Begriff im streng physikalischen Sinne gar nicht existiert. Gemeint ist hierbei der Bereich, der im Englischen mit „High Frequency“ (3 MHz bis 30 MHz) oder kurz mit HF bezeichnet wird und im Deutschen weitestgehend dem Kurzwellenbereich (10 m bis 100 m) entspricht. Des Weiteren wird in der Verfahrenstechnik oftmals die Bezeichnung „Puls“ für eine örtlich begrenzte und sich zeitlich fortbewegende Region eines bestimmten Mediums oder eines bestimmten Zustandes (wie etwa Dichte oder Temperatur) genutzt. Physikalisch ist dies am ehesten mit Impuls zu beschreiben, wobei hier nicht eine Eigenschaft eines Körpers an sich, sondern die Form eines Signals oder der zeitliche Verlauf einer physikalischen Größe, ähnlich einem Rechteckimpuls in der Elektrotechnik, gemeint ist. Auch der physikalische Begriff einer Welle lässt sich bedingt auf den Puls übertragen, wobei dann die zeitliche und örtliche Änderung einer Größe in einem Medium beschrieben wird. In der Technik etablierte Begriffe wurden an Stellen verwendet, bei denen sie zum besseren Verständnis notwendig waren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline, in der Regel hydratisierte Alumosilicate, welche eine mikroporöse Struktur besitzen und sowohl natürlich vorkommen als auch auf synthetischem Weg hergestellt werden können. Eine Ausnahme bilden nichtsilicatische Materialien wie Alumophosphate (AlPO_4) oder Gallophosphate (GaPO_4), die aufgrund ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit zu herkömmlichen Zeolithen, die bis zur vollkommenen topologischen Identität reicht, seit Ende der 1990er Jahre ebenfalls zu den Zeolithen hinzugezählt werden [2]. Unter Vernachlässigung dieser Untergruppe bestehen Zeolithe aus AlO_4^- - sowie SiO_4 -Tetraedern, die, wie in Abbildung 1 dargestellt ist, die „primären Baueinheiten“ für komplexere Strukturen bilden [7,8].

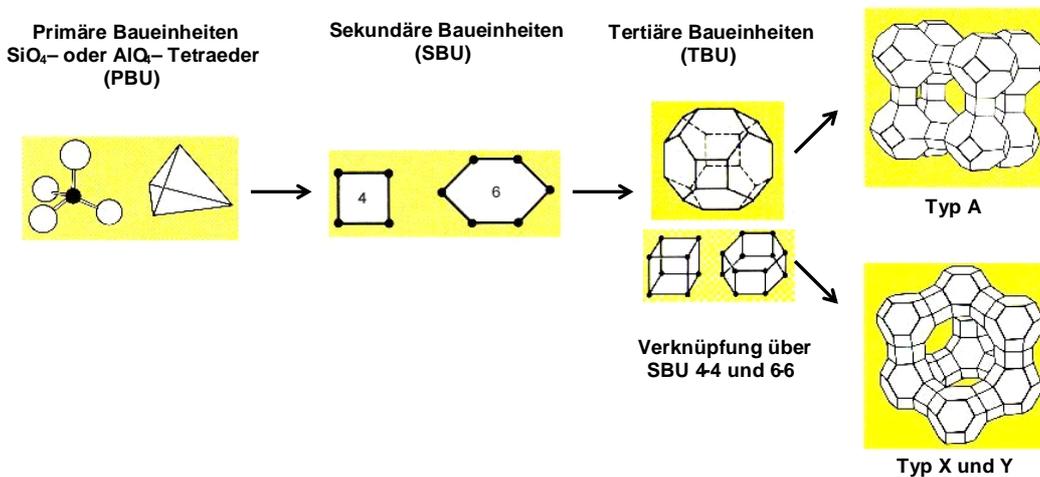
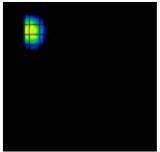


Abbildung 1 Schematischer Aufbau der Zeolithtypen A, X und Y (Quelle: [7]).

Die negative Ladung der AlO_4^- -Tetraeder wird durch eingelagerte Kationen (zumeist Alkali- bzw. Erdalkalitionen) kompensiert. Die typische Bezeichnung der Zeolithe (z.B. NaY) setzt sich aus dem Namen des dominierenden Kations sowie der Strukturklassifizierung (dem Typ) des Zeoliths zusammen.

Wie in Abbildung 1 dargestellt ist, bilden beim Zeolith Y bereits die „tertiären Baueinheiten“ hohle Strukturen, die als Sodalithkäfige oder β -cages bezeichnet werden. Sie sind über hexagonale Prismen so miteinander verbunden, dass sie einen großen Innenraum, der Superkäfig oder α -cage (Innendurchmesser 12 Å) genannt wird, umschließen. Die Porenöffnung beträgt 7,4 Å [7], wobei durch Molekularvibration Moleküle mit einem kritischen Durchmesser bis zu 9,5 Å bei Umgebungstemperatur in die Pore eindringen können [9]. Der Zeolith Y unterscheidet sich nur durch sein unterschiedliches Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis (Si/Al-Verhältnis) vom Zeolith X. Der Strukturtyp kommt auch natürlich vor und wird mit Faujasit bezeichnet [10]. Insgesamt zeichnet er sich durch seine große Oberfläche (ca. $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, eigene BET-Messung), seine geringe Porengrößenverteilung sowie hohe thermische Beständigkeit bis über 700 °C aus [11,12].

Die Natriumionen befinden sich an verschiedenen diskreten Plätzen (engl. sites) in der Zeolithstruktur, welche mit römischen Zahlen durchnummeriert werden. Die wichtigsten Plätze sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt [13-15]. Zu beachten ist die Tatsache, dass



die Einheitszelle, die sowohl 8 α - als auch 8 β -cages besitzt, nicht der typischerweise dargestellten Faujasitstruktur (Abbildung 2 links) entspricht [16].

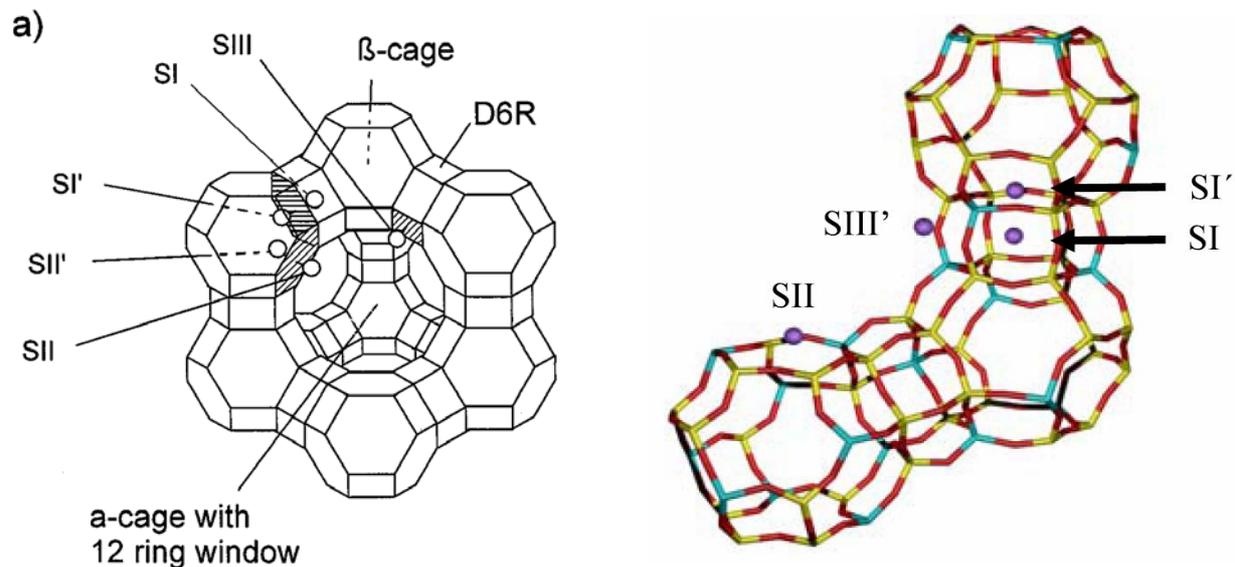


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Faujasitstruktur mit den Kationenplätzen SI, SI', SII, SII', SIII und SIII'. Die dargestellte Struktur ist dabei nicht die Einheitszelle (Quellen: links [13], rechts [15]).

Während die SI-Kationen in den hexaederförmigen Übergangsstücken sitzen, befindet sich die SI'-Plätze direkt an deren Grenzfläche zu den β -cages. Die SII-Plätze befinden sich im Zentrum der hexagonalen Fenster zwischen den α - und β -cages, wohingegen die SII'-Plätze in den Sodalithkäfigen nahe der hexagonalen Fenster zu den Superkäfigen positioniert sind. Die SIII-Positionen befinden sich im α -cage nahe des viereckigen Fensters der hexaederförmigen Übergangsstücke zwischen zwei anderen viereckigen Fenstern im Schnittpunkt zweier Spiegelebenen. Die SIII'-Plätze schließlich befinden sich entweder im Superkäfig nahe des viereckigen Fensters der hexaederförmigen Übergangsstücke oder aber auf der Innenseite der Wand der α -cages, wobei sich nach Frising und Leflaive [17] die Zuordnungen je nach Autor unterscheiden.

Die verschiedenen Plätze werden im unterschiedlichen Ausmaß bevorzugt besetzt, da sie keine äquivalenten Energieniveaus besitzen. Die Reihenfolge der Besetzung ist dabei: SII, SI, SI', SIII bzw. SIII' [15,18,19], wobei die Verteilung auf die beiden letzteren Plätze nicht ganz eindeutig ist [17]. Abbildung 3 verdeutlicht die vom Si/Al-Verhältnis abhängige unterschiedliche Platzbesetzung gemäß Di Lella et al. [20], die im Prinzip auch von Beauvais et al. [21] und Nicolas et al. [18] in gleicher Weise veröffentlicht wurde.

Plätze mit tiefer liegenden Energieniveaus (Potenzialmulden) werden naturgemäß bevorzugt belegt. Damit wird insgesamt die energetisch günstigste Gesamtanordnung der Kationen angestrebt. So werden zuerst die SII-Plätze mit maximal 32 Kationen und anschließend die SI-Plätze mit maximal 16 Kationen gefüllt. Da die hexagonalen Verbindungsstücke für eine gleichzeitige Besetzung des SI-Platzes sowie der beiden möglichen SI'-Plätze nicht geeignet sind, werden bei einem weiteren Anstieg der Kationenzahl unter Aufgabe eines SI Platzes zwei SI' Plätze belegt, bevor schließlich die SIII- bzw. SIII'-Plätze besetzt werden. Auch wenn die experimentellen Werte nicht direkt auf den modellierten Linien liegen, so stimmen sie doch qualitativ recht gut mit den Interpolationen überein.

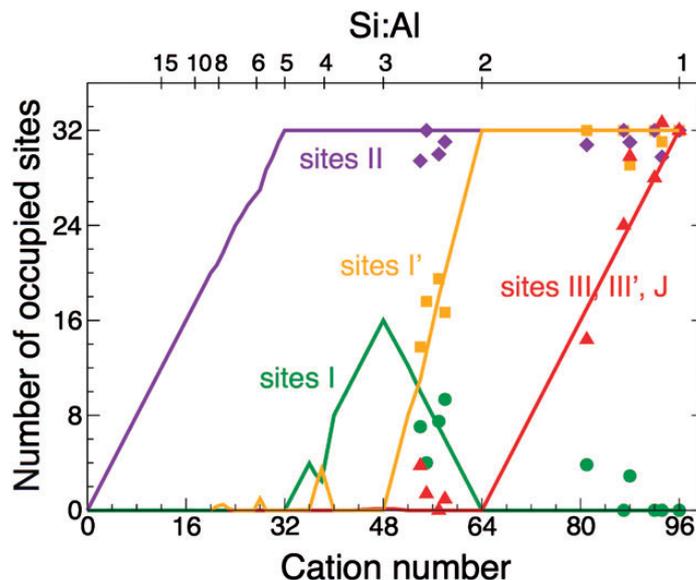


Abbildung 3 Platzbesetzung von Natriumionen im Faujasit als Funktion der Anzahl der Kationen pro Einheitszelle bzw. als Funktion des Si/Al-Verhältnisses. Die Linien sind Monte Carlo Simulationen, während die Punkte experimentelle Ergebnisse darstellen (Quelle: [20]).

Die Kationen sind nicht fest an ihre Aufenthaltsplätze gebunden, sondern können durch Überwindung einer Potenzialbarriere auch auf andere Plätze springen. Dieser als Hopping bezeichnete Prozess ist die hauptsächliche physikalische Ursache für die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen, wie im folgenden Kapitel sowie Kapitel 5.1.2 auf Seite 57 gezeigt werden wird.

2.2 Dielektrische Erwärmung durch hochfrequente Felder

Die Interaktion von elektromagnetischen Feldern mit Materie wird allgemein und umfassend durch die Maxwellgleichungen

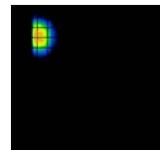
$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \text{ sowie} \quad (2.3)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.4)$$

beschrieben, wobei E und H die elektrische bzw. die magnetische Feldstärke, D und B die magnetische bzw. die elektrische Flussdichte, j die Stromdichte sowie ρ die Raumladungsdichte darstellen [22,23]. Wird im Speziellen ein elektrisches Feld an ein elektrisch nicht leitendes Material, ein sogenanntes Dielektrikum, angelegt, so orientieren sich die atomaren Ladungsträger gemäß des angelegten Feldes, was als Polarisation bezeichnet wird. Von Orientierungspolarisation spricht man bei der Ausrichtung permanenter Dipole, während die Verschiebung elektrischer Ladungen innerhalb von Atomen, Molekülen und Ionengittern allgemein als Verschiebungspolarisation bezeichnet wird [24]. Diese wird noch einmal bezüglich ihrer physikalischen Ursache unterteilt. Eine Verschiebung der Elektronen relativ



zum Atomkern wird als Elektronenpolarisation, eine relative Verschiebung der positiven und negativen Teilgitter zueinander hingegen als Ionenpolarisation bezeichnet.

Die makroskopische Polarisierung wird über die Dielektrizitätskonstante (DK) $\epsilon_{r \text{ diel}}$ nach

$$\vec{P} = (\epsilon_{r \text{ diel}} - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

beschrieben. Dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Schaltet man das äußere Feld und damit die Polarisierung aus, so relaxiert das System wieder in seinen Ausgangszustand, wobei die Abnahme der Polarisierung der Gleichung

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2.6)$$

folgt. Die als Relaxationszeit bezeichnete Zeitkonstante τ ist stark vom Material und dessen Aggregatzustand abhängig. Für Wasser liegt sie beispielsweise in der Größenordnung von 10^{-11} s [25] wohingegen sie bei Eis mit 10^{-5} s wesentlich größer ist [26].

Beim Anlegen eines oszillierenden äußeren Feldes folgen ihm die Dipole in ihrer Orientierung. Bei niedrigen Frequenzen ist diese Umorientierung nahezu verlustfrei möglich, die DK wird in diesem Fall mit $\epsilon_{r \text{ stat}}$ beschrieben. Mit zunehmender Frequenz können die Dipole aufgrund ihrer Trägheit (in Abhängigkeit von ihrer Masse) sowie der Behinderung durch das sie umgebende Material dem äußeren Feld nicht mehr folgen, was sich in einer Phasenverschiebung δ zwischen angelegtem Feld und Polarisierung ausdrückt und mit einer komplexen Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon_{r \text{ diel}} = \epsilon'_{r \text{ diel}} - i\epsilon''_{r \text{ diel}} \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \quad (2.7)$$

beschrieben werden kann [22,27]. Die Phasenverschiebung δ wird in diesem Fall durch die Beziehung

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_{r \text{ diel}}}{\epsilon'_{r \text{ diel}}} \quad (2.8)$$

definiert [25,28]. Die Abweichung vom idealen dielektrischen Verhalten (also wenn $\epsilon''_r > 0$) führt zu einem Energieeintrag ins System, der als dielektrischer Verlust bezeichnet wird und anschaulich durch die Reibungsverluste während der Umpolarisierung erklärt werden kann.

Liegt für ein Medium nur ein Relaxationsmechanismus mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ vor, lässt sich die Frequenzabhängigkeit der DK nach Debye durch die Formeln

$$\epsilon'_{r \text{ diel}}(\omega) = \epsilon_r^\infty + \frac{\epsilon_{r \text{ stat}} - \epsilon_r^\infty}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (2.9)$$

$$\epsilon''_{r \text{ diel}}(\omega) = \frac{(\epsilon_{r \text{ stat}} - \epsilon_r^\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (2.10)$$

beschreiben [22,29-31]. Dabei ist ϵ_r^∞ die DK bei unendlich hohen Frequenzen und $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ die Kreisfrequenz. Trägt man den Imaginärteil über dem Realteil auf, so erhält man das Cole-

Cole-Diagramm [32]. Befinden sich die Punkte dabei auf einer Kreislinie, so wird τ von nur einem Relaxationsmechanismus bestimmt.

Gemäß Gleichung (2.10) erreicht der dielektrische Verlust bei $\omega = \tau^{-1}$ sein Maximum, bevor er bei weiter zunehmender Frequenz wieder auf Null abfällt. Durch dieses Verhalten werden in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten elektromagnetischen Feldes bestimmte Polarisationsmechanismen im besonderen Maße angeregt. Im in der Arbeit verwendeten Kurzwellenbereich werden die dielektrischen Verluste hauptsächlich durch Dipol- und Ionenpolarisation hervorgerufen [33].

Um kleine Veränderungen im dielektrischen Verlust zu visualisieren, kann der komplexe elektrische Modulus M_{od} verwendet werden, der sich nach

$$M_{\text{od}} \stackrel{\text{Def.}}{=} \frac{1}{\epsilon_{\text{r diel}}} \quad (2.11)$$

definiert [13,22,34-36].

Der dielektrische Verlust vermittelt eine Umwandlung der eingebrachten elektrischen Energie in Wärme und wirkt damit analog zu einem ohmschen Widerstand. Bezieht man die eingetragene Leistung auf ein bestimmtes Volumenelement (VE) V , so lässt sich die dielektrische Verlustleistung gemäß der Formel

$$\frac{P_{\text{HF}}}{V} = \omega \cdot \epsilon_{\text{r diel}}'' \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}^2 \quad (2.12)$$

berechnen [37]. Dabei ist zu beachten, dass das an dem einzelnen Bezugspunkt anliegende elektrische Feld nicht dem von außen angelegten elektrischen Feld entspricht, sondern im Allgemeinen noch durch weitere Komponenten wie beispielsweise dem Entelektrisierungs- oder dem Lorenzfeld, die aus der Polarisationsladung der Umgebung des Bezugspunktes stammen, beeinflusst wird [38,39].

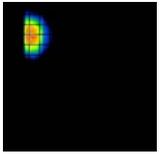
Neben den dielektrischen Verlusten sind auch ohmsche Verluste in Abhängigkeit vom verwendeten Material von Bedeutung, deren physikalische Ursache die freie Elektronen- bzw. Ionenbewegung ist. Da frei bewegliche Elektronen der HF-Strahlung praktisch unverzögert sowie quasi verlustfrei folgen, ist für die ohmsche Erwärmung im Radiowellenfeld vor allem die Ionenleitfähigkeit und damit die Konzentration und Beweglichkeit der Kationen relevant [6,24,40,41]. Für Zeolithe, bei denen die Leitfähigkeit je nach Typ zwischen $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ und $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ liegt [42], existiert aufgrund der großen Bandlücke von etwa 7 eV unabhängig von der Frequenz keine Elektronenleitung [43].

Im nichtstatischen Feld setzt sich die Leitfähigkeit gemäß

$$\sigma_{\text{ac}}(\omega) = \sigma_0 + \sigma'(\omega) \quad (2.13)$$

aus der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 und einem frequenzabhängigen Anteil $\sigma'(\omega)$ zusammen [44,45], der im Kurzwellenbereich für viele Medien dominiert und durch die beiden Parameter A_σ und s_σ gemäß

$$\sigma'(\omega) \approx \sigma_{\text{ac}} = A_\sigma \cdot \omega^{s_\sigma} \quad (2.14)$$



ausgedrückt werden kann [42,44]. Sowohl A_σ als auch s_σ sind jedoch nicht nur vom verwendeten Zeolith, sondern auch von der Temperatur und s_σ im Speziellen zudem noch von ω abhängig [44,45], wodurch sich die Komplexität von Gleichung (2.14) erhöht.

Treten sowohl dielektrische als auch ohmsche Verluste auf, tragen beide additiv gemäß

$$\frac{P}{V} = \omega \cdot \epsilon_r'' \text{diel} \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}^2 + \sigma_{ac} \cdot \vec{E}^2 \quad (2.15)$$

zur in ein Volumenelement eingebrachten Leistung bei [40].

Werden Zeolithe mit Radiowellen direkt erwärmt, so bewirken die Ionen durch ihren Platzwechsel sowohl eine Verschiebungspolarisation als auch eine Ionenleitfähigkeit, wodurch beide Prozesse praktisch nicht voneinander unterschieden werden können. Daher bietet sich, resultierend aus Gleichung (2.15), die Zusammenfassung beider Effekte zu einem effektiven dielektrischen Verlust

$$\epsilon_r'' \text{effektiv} = \epsilon_r'' = \epsilon_r'' \text{diel} + \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \cdot \omega} \quad (2.16)$$

bzw. zur Hochfrequenz (HF)-Leitfähigkeit

$$\sigma_{HF} = \sigma_{ac} + \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon_r'' \text{diel} \quad (2.17)$$

an [46], wodurch im weiteren Verlauf der Arbeit bei einer festen Frequenz (im vorliegenden Fall 13,56 MHz) die dielektrische Erwärmung als ein einheitlicher physikalischer Prozess aufgefasst werden kann.

Der Imaginärteil der DK ist gemäß Gleichung (2.10) sowohl von der Frequenz als auch von der Relaxationszeit abhängig, wobei letztere, wiederum bedingt durch die zunehmende Brownsche Molekularbewegung, die der Dipolorientierung entgegenwirkt, mit zunehmender Temperatur T abnimmt. Die temperaturabhängige Relaxationszeit der Kationen im Zeolith folgt im einfachsten Fall gemäß

$$\tau \propto e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \quad (2.18)$$

der Statistik nach Boltzmann [18,42,43], wobei ΔE die Höhe der Potenzialbarriere zwischen zwei Aufenthaltspositionen ist. Damit verschiebt sich das Maximum des dielektrischen Verlustes in Gleichung (2.10) mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Je nach relativer Lage der Anregungsfrequenz zu diesem Maximum vergrößert bzw. verkleinert sich also der dielektrische Verlust mit zunehmender Temperatur.

Darüber hinaus werden die dielektrischen Verluste poröser Materialien ganz wesentlich von adsorbierten Stoffen beeinflusst [6,13,43,47-49]. So kann etwa ein trockener Adsorber, dessen dielektrischer Verlust bei einer bestimmten Frequenz mit zunehmender Temperatur steigt, durch die Adsorption eines anderen Stoffes ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Das komplexe Zusammenwirken von Adsorbat und Adsorbens bringt es mit sich, dass die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustes von der Adsorption weder quantitativ noch qualitativ in einer allgemeinen Form beschrieben werden kann. Jedoch werden im Kapitel 5.1 die Auswirkungen einer Wasseradsorption auf den Zeolith vom Typ Faujasit genauer betrachtet und die physikalischen Hintergründe diskutiert.

2.3 Adsorption an Zeolithen unter dem Aspekt der Selektivität

Von Adsorption spricht man, wenn sich Teilchen, also Atome oder Moleküle, an der Oberfläche eines Materials ansammeln. Verlassen die Teilchen die Oberfläche wieder, spricht man von Desorption.

Die Adsorption an Zeolithen beruht auf unspezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungskräften, z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die durch die Adsorption frei werdende Energie wird vom Kristallgitter in Form von verstärkten Gitterschwingungen aufgenommen und ist als Erwärmung des Substrats messbar. Diese als Adsorptionenthalpie bezeichnete Wärmemenge, die mit der zur Desorption benötigten Aktivierungsenergie E_a vergleichbar ist, hängt entscheidend sowohl vom Adsorbens als auch vom Adsorbat ab und liegt pro Mol typischerweise im zweistelligen Kilojoulebereich. Damit reicht sie nicht aus, um chemische Bindungen zu brechen, weswegen diese Art der Adsorption im Gegensatz zur Chemisorption, bei der die Teilchen über eine chemische Bindung an die Oberfläche gebunden werden, als Physisorption bezeichnet wird [50].

Aufgrund der Energieverteilung der adsorbierten Teilchen, die mithilfe der Boltzmann-Statistik beschrieben werden kann, ist die spontane Desorption eines adsorbierten Moleküls nach einer gewissen Zeit möglich, wobei die mittlere Adsorptionszeit nach

$$t \propto e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.19)$$

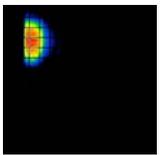
beschrieben werden kann. In der Regel wird die Häufigkeit der Oberflächenschwingungen als Vorfaktor in die Desorptionsrate eingeführt. Der Boltzmann-Faktor beschreibt dann die Wahrscheinlichkeit, mit der bei einer Schwingung die Potenzialbarriere für die Desorption überwunden werden kann und somit eine Freisetzung des adsorbierten Teilchens erfolgt.

Wird mit n_x die Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden bzw. adsorbierten Teilchen pro Zeitintervall bezeichnet, die die Eigenschaft x besitzen, so kann die Adsorptionswahrscheinlichkeit oder Haftwahrscheinlichkeit s_{Adsorb} nach

$$s_{\text{Adsorb}} = \frac{n_{\text{an Oberfläche adsorbiert}}}{n_{\text{an Oberfläche insgesamt aufgetroffen}}} \quad (2.20)$$

definiert werden. Dieser Parameter ist sowohl von sterischen als auch von energetischen Faktoren abhängig. Nach einer ausreichend langen Zeit etabliert sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den freien Gasmolekülen und den adsorbierten Teilchen, in dem pro Zeitintervall die gleiche Teilchenanzahl adsorbiert wie desorbiert wird. Da die Adsorption von der Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle beeinflusst wird, hängt das Adsorptionsgleichgewicht vom Partialdruck des Adsorptivs p sowie von der Temperatur T ab. Die im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge wird als Gleichgewichtsbeladung $\theta_{\text{max}}(T, p)$ bezeichnet und meist in Masseprozent (Ma.-%), bezogen auf die Trockenmasse des Adsorbens, angegeben. Die Kurve, die die Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität bei einer bestimmten Temperatur wiedergibt, wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet und je nach Verlauf in unterschiedliche Klassen unterteilt [51].

Für die Interpretation/Berechnung der Adsorptionsisothermen wurden im Laufe der Jahre eine Reihe von Modellen entwickelt, worunter das Langmuir'sche Adsorptionsmodell das



einfachste ist. Es beruht auf der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze äquivalent und zu keiner Zeit von den Nachbarplätzen beeinflusst sind. Zudem ist die Adsorption auf eine Schicht (Monolage) begrenzt [50]. Ein Modell, bei dem auch die adsorbierte Schicht als Substrat für eine weitere Adsorption dienen kann, haben Brunauer, Emmett und Teller entwickelt [52]. Mithilfe dieser als BET-Modell bezeichneten Theorie lassen sich auch Isothermen berechnen, die bei hohen Gasdrücken keine Sättigung zeigen. Als weitere Isothermenmodelle können etwa die empirisch aufgestellte Freundlich-Isotherme oder die Temkin'sche Isotherme genannt werden, bei der die Adsorptionseenthalpie linear mit zunehmendem Druck abfällt [50,53,54].

Neben den Adsorptionseigenschaften müssen die Adsorbentmaterialien je nach Applikation weitere Eigenschaften wie ausreichende mechanische Härte, thermische Stabilität oder eine Beständigkeit gegen Säuren und Basen aufweisen, um in der Industrie zur Anwendung zu kommen [51]. Neben Aktivkohle und Silicagel bilden Zeolithe die dritte große Stoffgruppe, die großtechnische Bedeutung erlangt hat, wobei die vielfältigen Adsorptionseigenschaften von der Struktur sowie den eingelagerten Kationen abhängen. So nehmen etwa die Zeolithe vom Typ X bzw. Y bei Zimmertemperatur mit etwa 25 Ma.-% mehr als fünfmal so viel Wasser auf wie ein Zeolith vom Typ ZSM-5 [51] bzw. ein dealuminierter Y-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von über 30 [55]. Im Kapitel 5.1 wird noch einmal speziell auf die Wasseradsorption im Zeolith Y eingegangen.

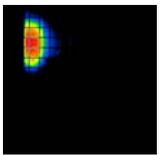
2.4 Katalyse zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Verbindungen

Die Wirkung von Katalysatoren besteht im Prinzip darin, dass sie für Reaktionen einen zweiten Reaktionsweg mit einer kleineren Aktivierungsenergie erschließen, ohne dabei Einfluss auf die Lage des Reaktionsgleichgewichts zu nehmen. Bei der heterogenen Katalyse wird dafür in der Regel zumindest eine der an der Reaktion beteiligten Substanzen am Katalysator adsorbiert und in einen Zustand gebracht, in dem sie leichter reagiert [50]. Aufgrund dieser Tatsache sind Katalysatoren reaktionsspezifisch, so dass je nach Aufgabe unterschiedliche Stoffe als Katalysatoren eingesetzt werden.

Bei der Katalyse zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) werden meist Edelmetalle wie Palladium, Platin oder Silber, Übergangsmetalle wie z.B. Nickel oder Mischoxidkatalysatoren, z.B. Perowskite, verwendet [56-69]. Durch die Verwendung von Katalysatoren können die für die Oxidation benötigten Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C auf etwa 300 °C bis 500 °C gesenkt werden [70]. Zur Vermeidung von unerwünschten und zum Teil toxischen Produkten wird dabei in der Umwelttechnik in der Regel eine Totaloxidation angestrebt [58,71,72]. Produkte der Totaloxidation organischer Verbindungen sind dabei CO₂, H₂O, HCl, N₂, NO_x, SO₂ und SO₃, wobei letztere mit Wasser zu H₂SO₃ bzw. H₂SO₄ weiterregagieren können.

Werden VOC aus Abluftströmen katalytisch entfernt, ist neben der eingeschränkten Flexibilität hinsichtlich der zu behandelnden Schadstoffe unter bestimmten Bedingungen vor allem die potenzielle Vergiftung des Katalysators durch Heteroelemente wie etwa Schwefel oder Schwermetalle ein großer Nachteil [73-79]. Trotz der dadurch beschränkten Lebensdauer der Katalysatoren hat sich die katalytische Oxidation als Standardmethode für höhere VOC-Gehalte in einem weiten Bereich etabliert [70,80,81].

Unter der Annahme einer Wärmekapazität des zu reinigenden Abgases von $1,3 \text{ kJ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, einer Ausgangstemperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$, einer notwendigen Abgastemperatur von $130 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Verhinderung von Kondensation [82] sowie 80 % Energierückgewinnung durch Wärmetauscher benötigt man für die thermische Regeneration (Erwärmung des Gasstroms auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$) einen Heizwert des Abgases von etwa 330 kJ m^{-3} . Erwärmt man hingegen den Gasstrom nur auf die für eine katalytische Regeneration notwendige Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ist lediglich ein Heizwert des Abgases von etwa 200 kJ m^{-3} erforderlich. Bei einem Energiegehalt von etwa 33 kJ gC^{-1} (Oxidation zu CO_2) [82] werden demnach für die autotherme thermische Regeneration etwa 10 gC m^{-3} und für die autotherme katalytische Regeneration ca. 6 gC m^{-3} benötigt.



3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau der Versuchsanordnung

Die meisten Experimente zur Untersuchung der Adsorptionsphänomene wurden in einer standardisierten Versuchsanordnung durchgeführt, die schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist.

- 1 Verdünnungsgas
- 2 Abluft
- 3 Zuluft
- 4 Durchflussmesser
- 5 Gasdosiersystem
- 6 Gasanalysatoren
- 7 Sensoren für Gasfeuchte
- 8 Wasser-Direkteinspritzung
- 9 faseroptisches Temperaturmesssystem mit Sensoren
- 10 „kalte Elektrode“
- 11 Schüttbett
- 12 „heiße“ Elektrode
- 13 elektronisches Anpassungsnetzwerk
- 14 Radiowellen-Generator
- 15 Leitsystem mit Datenaufnahme

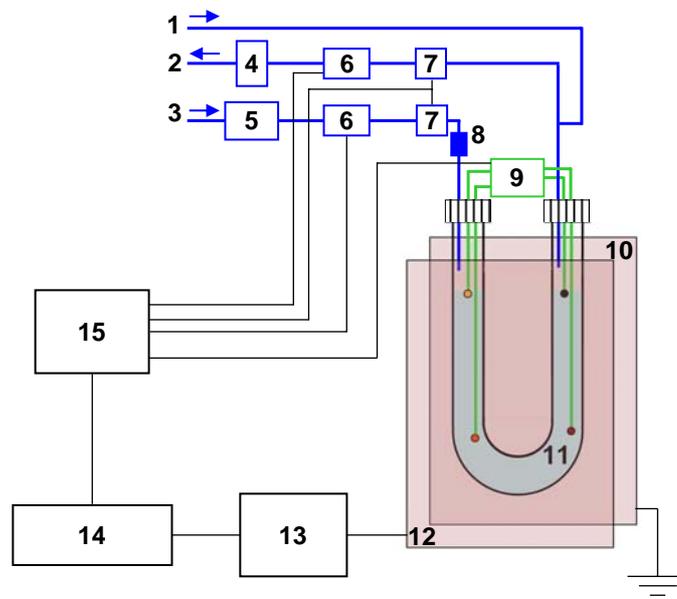


Abbildung 4 Schematische Darstellung des für die Experimente verwendeten Versuchsaufbaus. Der gelbe, rote, braune sowie schwarze Kreis symbolisieren dabei die Positionen der Temperatursensoren 1 bis 4. Nicht dargestellt wurde hier die zusätzliche Möglichkeit, das Probenrohr mithilfe eines konventionellen Rohrofens zu erwärmen.

Für Referenzexperimente, in denen das Schüttbett (Nr. 11) konventionell erwärmt wurde, ist ein Rohrfen, der nicht dargestellt ist, verwendet worden.

Das in Abbildung 5 noch einmal detailliert dargestellte Gasdosiersystem erlaubte dabei eine besonders flexible sowie präzise Regelung der Gasdurchflüsse.

3.1.1 Probenrohre

Als Reaktoren für das durchströmte Schüttbett wurden U- bzw. W-förmige Probenrohre aus Glas verwendet. Um mit verschiedenen Schüttungsvolumina arbeiten zu können, wurden hauptsächlich drei unterschiedliche Probenrohre benutzt, die typischerweise mit 0,5 g, 5 g und 90 g pelletiertem Zeolith⁴ befüllt wurden und mit Probenrohr 1, 2 und 3 bezeichnet werden (Abbildung 6).

Zudem wurde noch ein viertes, zylinderförmiges Probenrohr mit einer Länge von 60 cm und einem Außendurchmesser von 6,5 cm (Wandstärke 3 mm) verwendet, welches Experimente mit bis zu 1 kg Probenmasse erlaubte.

⁴ Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm bis 3 mm

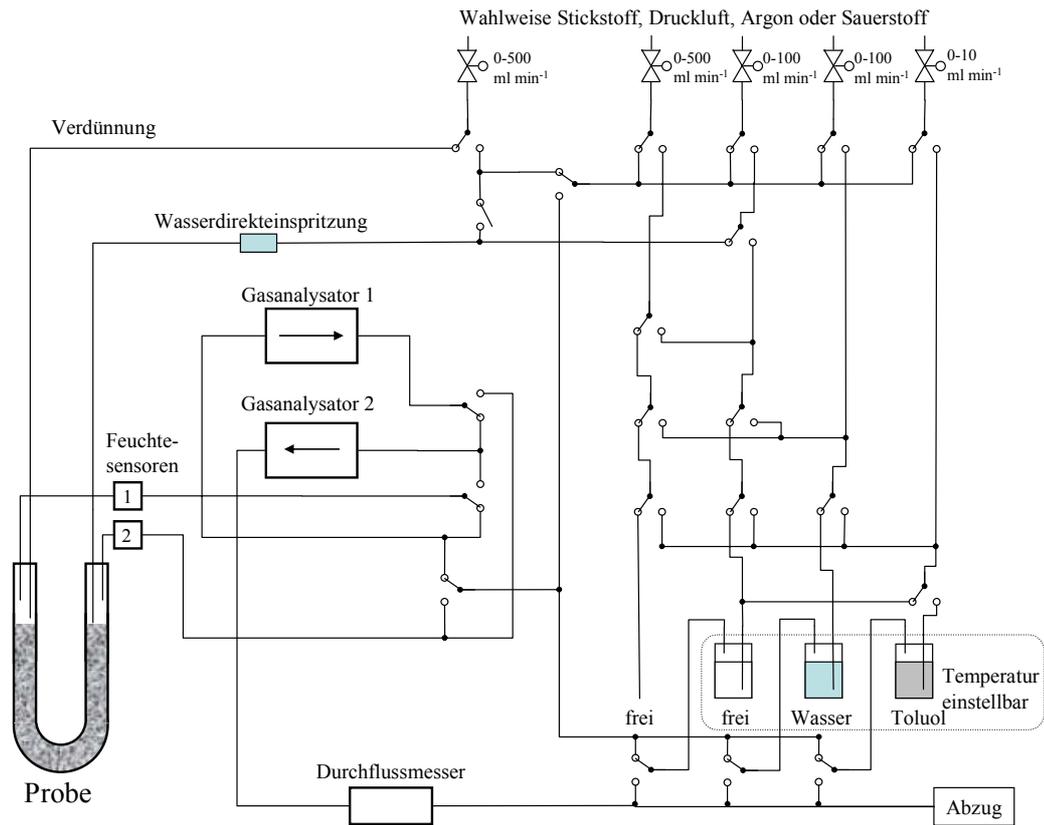


Abbildung 5 Schematische Darstellung des Dosiersystems sowie des gesamten Gasflusses. Die Gase können dabei an jedem Druckminderer separat ausgewählt und dosiert werden.

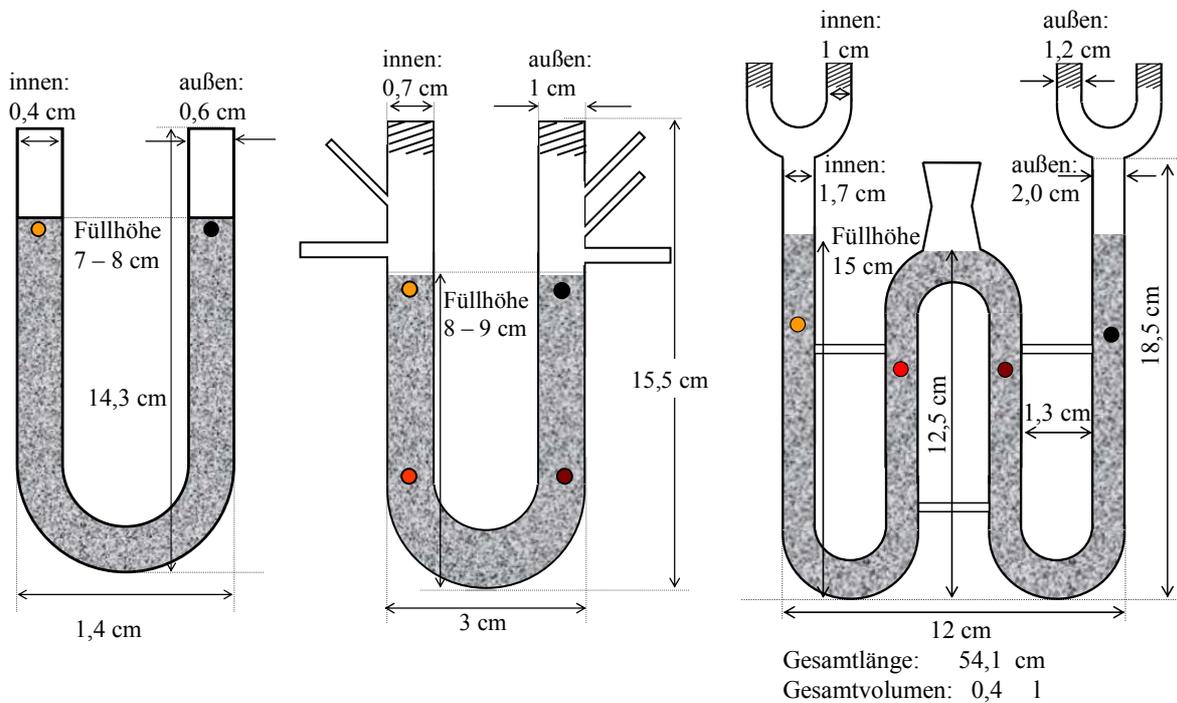
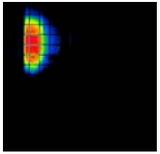


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Probenrohre 1 (links), 2 (Mitte) sowie 3 (rechts). Die gelben, roten, braunen sowie schwarzen Kreise symbolisieren dabei die Positionen der Temperatursensoren 1 bis 4.



3.1.2 Hochfrequenzsystem

Die Hauptkomponenten eines Systems zur Radiowellenerwärmung sind, wie in Abbildung 4 (Seite 13) bereits dargestellt, ein Generator, ein Anpassungsnetzwerk sowie ein Elektroden-system, in das die zu erwärmende Probe eingebracht wird. Für die Experimente wurde ein HF-Generator vom Typ PFG 1000 RF der Firma Hüttinger Elektronik (Freiburg/Brsg.) mit einer ISM-Frequenz⁵ von 13,56 MHz verwendet. Der Generator, dessen maximale Leistung 1 kW und dessen maximale Spannung 2 kV betragen, wurde über ein koaxiales Kabel mit einem von Hüttinger speziell für die Radiowellenerwärmung modifizierten Anpassungsnetzwerk vom Typ PFM 3000A verbunden. Durch dieses auch als Matchbox bezeichnete Bauelement kann die Impedanz der zu erwärmenden „Last“ (Probenrohr, Probe und Elektroden-system) an die Impedanz des Generators sowie des Koaxialkabels (Impedanz jeweils 50 Ω , Phasenwinkel 0°) angepasst und somit eine Reflexion der HF-Leistung zum Generator zurück verhindert werden. Dabei werden sowohl die vom Generator abgegebene als auch die reflektierte Leistung durch einen im HF-Generator integrierten Richtkoppler mit einer Messgenauigkeit von etwa 2 % gemessen. Die Matchbox besteht, wie auch in Abbildung 7 dargestellt ist, aus zwei Spulen sowie zwei mittels Feinmotoren verstellbaren Vakuumkondensatoren im Kapazitätsbereich zwischen 5 pF und 500 pF. Die Spulen können nur per Hand durch die Änderung der Windungszahl zwischen 0 μH und $L_{\text{Load}} = (3,1 \pm 0,5) \mu\text{H}$ bzw. $L_{\text{Tune}} = (7,2 \pm 0,5) \mu\text{H}$ eingestellt werden. Die Spannung des Generators wurde direkt nach dem Abgriff der Load-Spule mit einem kapazitiven Spannungsteiler gemessen. Sowohl der Generator als auch das Anpassungsnetzwerk wurden mit Wasser gekühlt.

Zur Steuerung des Generators sowie der Vakuumkondensatoren wurde ein in Kooperation mit dem Forschungs- und Transferzentrum (FTZ) an der HTWK Leipzig entwickeltes computer-gestütztes Leitsystem genutzt.

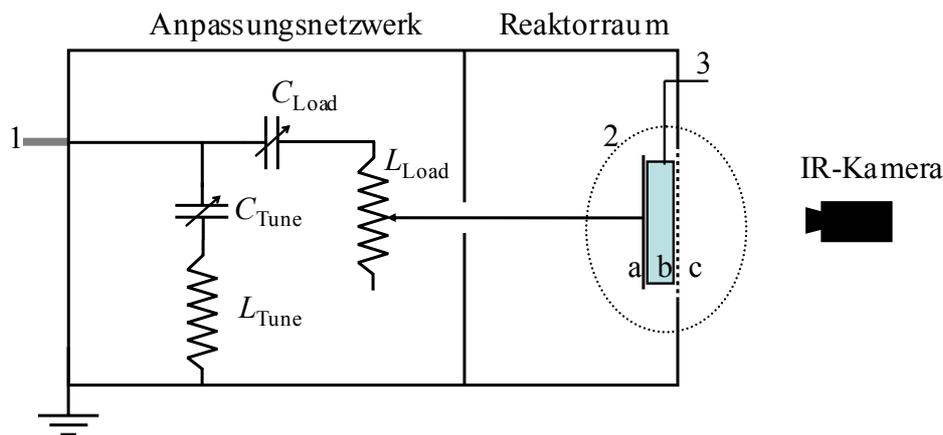


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Anpassungsnetzwerks sowie der Elektrodengeometrie 2 bzw. 3, bei denen die Temperaturmessung der Probe mithilfe einer IR-Kamera möglich ist. Dabei sind 1: das Koaxialkabel zum HF-Generator, 2: das Elektroden-system mit Probenrohr mit (a) „heiße“ Elektrode, (b) Probenrohr mit Probe und (c) Metallgitter als „kalte“ Elektrode sowie 3: die Gas-zuleitungen und Zuführungen für die optischen Temperatursensoren zur Probe.

Das Anpassungsnetzwerk sowie das Elektroden-system, die durch ein aus verflochtenen Kupferdrähten bestehendes Kupferband (ca. 5 cm x 50 cm) miteinander verbunden waren, wurden

⁵ Abkürzung für: frequencies or industrial, scientific and medical use

zur Abschirmung der parasitären Abstrahlung vollständig von einem Kupfergehäuse umschlossen, in das einige Metallgitter eingefügt wurden.

Für alle Elektrodensysteme wurde die Grundform eines Plattenkondensators gewählt, da der homogene Feldverlauf eine einheitliche Erwärmung der gesamten Probe ermöglicht. Elektrodensystem 1, welches für das Probenrohr 1 genutzt wurde, bestand aus zwei festen Kupferplatten, welche durch einen PTFE⁶-Rahmen auf Distanz gehalten wurden. In Abbildung 8 ist der schematische Aufbau mit den Abmessungen dargestellt. Der Innenraum des Kondensators wurde nach der Einbringung von Probenrohr 1 mit Quarzsand der Körnung 400 μm bis 600 μm unbekannter Herkunft aufgefüllt, um die Abstimmung zu gewährleisten und damit eine Reflexion der Leistung vermeiden zu können.

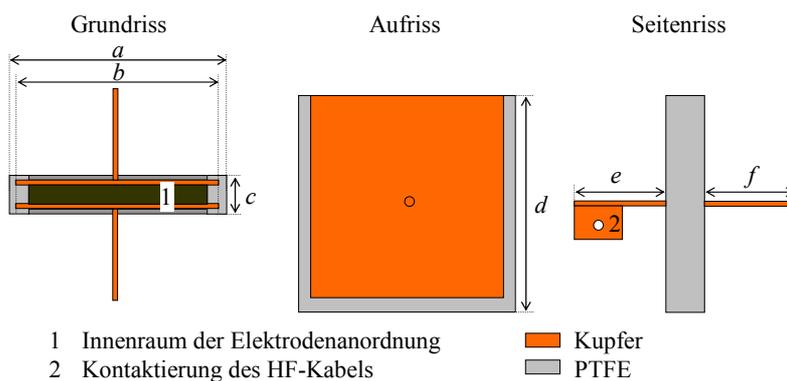
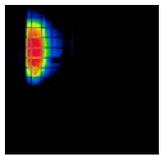


Abbildung 8 Dreitafelprojektion der Elektrodenanordnung 1: (a) 16,1 cm, (b) 15 cm, (c) 0,6 cm, (d) 16,1 cm, (e) 10,5 cm, (f) 5 cm

Für die Probenrohre 2, 3 und 4 wurde die in Abbildung 7 bereits dargestellte Elektrodengeometrie verwendet. Entsprechend der eingesetzten Probenrohre erfolgte dann für die Elektrodengeometrie die Bezeichnung 2, 3 und 4. Als heiße Elektrode wurde dabei eine rechteckige Kupferplatte verwendet, auf welche einseitig ein Kupferstab hart angelötet wurde. Die Kantenlängen der Elektrode betrugen bei der Elektrodengeometrie 2 12 cm. Zudem wurden auch andere Kantenlängen im Bereich von 10 cm bis 15 cm, unterschiedliche Kontaktierungsstellen des Kupferstabs sowie Messing als alternatives Material für die Platte und den Stab ohne Einfluss auf die Ergebnisse getestet. In der Elektrodengeometrie 3 betrug die Plattengröße 14 cm x 19 cm und für das Probenrohr 4 50 cm x 20 cm. Der Abstand zwischen heißer und kalter Elektrode wurde durch das dazwischen geklemmte Probenrohr bestimmt und betrug dementsprechend den Außendurchmesser des jeweiligen Probenrohrs. Als kalte Elektrode wurde ein Eisengitter mit einer Maschenweite von 1 cm und einer Drahtdicke von 1 mm gewählt. Damit konnten sowohl die notwendige Abschirmung erreicht als auch eine IR-Temperaturmessung durch die Elektrode hindurch realisiert werden. Eine Ausnahme hiervon bildet die Elektrodengeometrie 4. Hier war die kalte Elektrode eine der Rundung des Glasrohrs angepasste Eisenplatte (7 cm x 50 cm). Die Temperaturmessung erfolgte mithilfe einer IR-Kamera von der Seite durch ein Metallgitter.

Da die Elektrodengeometrien fest den unterschiedlichen Probenrohren zugeordnet sind, kann man insgesamt vier Versuchsaufbauten unterscheiden, die entsprechend des verwendeten Probenrohrs mit Versuchsaufbau 1, 2, 3 und 4 bezeichnet werden. In Abbildung 12 ist ein Photo vom Versuchsaufbau 3 zu sehen.

⁶ Polytetrafluorethylen – Markenname Teflon®



3.1.3 Konventionelle Heizsysteme

Bedingt durch die unterschiedliche Größe der Probenrohre wurden verschiedene Öfen eingesetzt. Für Probenrohr 1 wurde ein temperaturgeregelter Rohrofen der Firma Eurotherm (Limburg a. d. Lahn) vom Typ 902P mit einem Innenrohrdurchmesser von 1,4 cm verwendet. Für Probenrohr 2 wurde ein nur einseitig offener Rohrofen (Eigenbau) mit einem Innenrohrdurchmesser von 3,5 cm und einer Tiefe von 12 cm verwendet. Die für die gewünschte Temperatur notwendige Spannung wurde gemäß einer vorher aufgenommenen Kennlinie mittels eines Sparstelltransformators des Warenzeichenverbands RFT (jetzt Brandenburg a. d. Havel) vom Typ SST 250/10 bereitgestellt. Zur Homogenisierung der Temperaturverteilung wurde die Öffnung des Ofens nach der Einführung des Probenrohrs durch eine angepasste Kupferplatte verschlossen und der Innenraum mit Stickstoff (ca. 400 ml min^{-1}) gespült. Um eine noch homogenere Temperaturverteilung zu erreichen, wurde das Probenrohr 2 nacheinander mit PTFE-isolierendem Heizdraht, Aluminiumfolie und Dämmstoff umwickelt und ebenfalls mit Stickstoff umspült, nachdem die verbleibenden Öffnung mit Dämmwolle so weit wie möglich verschlossen wurde. Diese Erwärmungsvariante wurde bei Versuchen zur homogenen Beladung eines Zeoliths mit geringer Feuchte verwendet, die den in Abbildung 60 auf Seite 103 dargestellten Trocknungsexperimenten vorausgingen.

Schließlich wurde noch ein mit Kupferoxid gefüllter Rohrofen zur Kalibrierung des HC-Kanals der Gasanalysatoren verwendet. Das CuO diente bei einer Temperatur von $(750 \pm 30)^\circ\text{C}$ der Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe. Die Konzentration des dabei entstehenden CO_2 wurde mithilfe einer anschließenden Gasanalyse gemessen, auf deren Basis die Kalibrierung erfolgte.

3.1.4 Gasregelung und Gasanalytik

Das vollständige Schema des Gasflusses ist bereits in Abbildung 5 dargestellt worden. Die eingesetzten Durchflussregler vom Typ GFC 17 der Firma Analyt-MTC (Müllheim) konnten je nach Spezifikation in einem Bereich von 0 ml min^{-1} bis 10 ml min^{-1} , 0 ml min^{-1} bis 100 ml min^{-1} und 0 ml min^{-1} bis 500 ml min^{-1} eingestellt werden. Die Regelung beruht auf dem Prinzip der proportionalen Teilung laminarer Strömungen, bei dem ein kleiner Teil des Gasstromes abgezweigt und über eine definiert geheizte Spule zu einer zweiten Wicklung transportiert wird. Durch die transportierte Wärmemenge ändert sich deren elektrischer Widerstand, aus dem die Gesamtdurchflussrate berechnet wird. Als Gase wurden je nach Experiment Stickstoff, Druckluft, Sauerstoff oder eine Kombination aus diesen verwendet.

Das Gasleitungssystem (siehe hierzu auch Abbildung 5) bestand aus Kupferrohren ($\Phi_{\text{außen}} = 6 \text{ mm}$, $\Phi_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$) oder PTFE-Schläuchen (gleiche Durchmesser), die durch Verbindungsstücke und Hähne der Firma Swagelok (Solon, USA) miteinander verbunden wurden. Lediglich die direkt in die Probenrohre sowie die zu den Gassättigern führenden PTFE-Schläuche hatten einen Außendurchmesser von 3 mm und eine Wandstärke von 0,5 mm. Einzige Ausnahme hiervon war der PTFE-Schlauch für die Direktzugabe des Wassers, welcher einen Außendurchmesser von 2 mm und eine Wandstärke von 0,5 mm besaß.

Um den Gasstrom mit Wasser bzw. Toluol zu sättigen, wurde dieser durch ein mit Quarzsand und Wasser bzw. Quarzsand und Toluol gefülltes U-Rohr geleitet. Diese als Gassättiger bezeichneten Bauelemente konnten in einem Umwälzthermostaten vom Typ F32 der Firma Julabo (Seelbach) oder in einem Eisbad zwischen 0°C und 70°C temperiert werden. Eine

Analyse des gesättigten Gasstroms ergab eine tatsächlich erreichte Sättigung von über 99 % bei der jeweiligen Gasbeladungstemperatur.

Zur Gasanalyse wurden nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption arbeitende Gasanalysatoren der Firma Saxon Junkalor (Dessau) verwendet. Bei diesem Verfahren wird die im IR-Bereich liegende, bindungsspezifische Strahlungsabsorption des zu analysierenden Moleküls ausgenutzt [83]. Neben CO₂, das in verschiedenen Konzentrationsbereichen von ca. 10 ppmv bis 10 Vol.-% gemessen werden konnte, wurden auch CO und NO_x in einem Bereich zwischen 10 ppmv und 10000 ppmv sowie Kohlenwasserstoffe quantitativ und zeitaufgelöst gemessen. Im Vorfeld der Versuche wurde der HC-Messkanal auf Toluol in einem Bereich zwischen 10 ppmv und 10000 ppmv kalibriert. Die Genauigkeit der Analysatoren wird vom Hersteller unter Einbeziehung aller Nebeneinflüsse wie Netzspannungs- oder Druckschwankungen des Gases mit $\pm 3 \%$ des Messwerts angegeben.

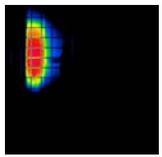
Die Messung der Feuchte wurde mithilfe des Feuchtemessgeräts HygroPalm 2 der Firma ROTRONIC AG (Ettlingen, Schweiz) durchgeführt. Als Messsensoren wurden zwei nach dem kapazitiven Messprinzip arbeitende Fühler der Standardvariante HygroClip S verwendet. Bei diesem Verfahren wird bei bekannter Temperatur die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften eines hygroskopischen Polymers von der Feuchte ausgenutzt [84]. Die Genauigkeit der verwendeten Sensoren wird vom Hersteller mit $\pm 1 \%$ relative Feuchte angegeben. Detaillierte eigene Untersuchungen ergaben jedoch, dass der relative Fehler bezogen auf den Messwert im Bereich oberhalb von 1 % relativer Feuchte geringer als 5 % war, im Bereich unterhalb von 1 % relativer Feuchte jedoch deutlich anstieg.

Die Durchflussrate des Gasstroms wurde mit einem digitalen Masseflussmesser Serie 358 der Firma Analyt-MTC (Müllheim) bestimmt, der nach demselben Messprinzip wie die verwendeten Gasflussregler arbeitet. Zudem wurde zeitweilig zusätzlich noch ein sogenannter Seifenfilmdurchflussmesser der Firma Alltech (Weingarten) vom Typ Digital Flowmeter Modell 4077 verwendet, dessen Messprinzip auf der Geschwindigkeitsmessung einer Seifenblasenhaut in einem vom Gasstrom durchströmten Glasrohr beruht. Die Genauigkeit beider Messverfahren kann mit etwa 3 % des Messwerts abgeschätzt werden.

3.1.5 Temperaturmesstechnik

Die Temperaturmessung an diskreten Messpunkten im HF-Feld erfolgte mit einem faser-optischen Messgerät der Firma Nortech Fibronic⁷ (Quebec, Kanada) vom Typ Reflex 4 NoEMI-TS Series, das eine zeitliche Auflösung von etwa einer Sekunde besitzt. Das Messprinzip beruht auf der Auswertung der vom HF-Feld unbeeinflussten, jedoch temperaturabhängigen Verschiebung der spektralen Absorptionskante eines GaAs-Kristalls, welcher am Ende einer Lichtleitfaser angebracht ist [85]. Die Verbindung zwischen Glasfaser und Kristall wird bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zerstört und begrenzt damit den Messbereich. Die Kalibrierung erfolgte sowohl mit einem Blockkalibrator CL1000 der Firma Omega (Stanford, USA) als auch durch eine Zweipunktkalibrierung, wobei Eiswasser und siedendes Wasser als Fixpunkte gewählt wurden. Insgesamt konnte mit diesem Messprinzip eine Genauigkeit der Absolutmessung von etwa ± 2 K erreicht werden. Relative Änderungen im Vergleich zu einer Ausgangstemperatur konnten erfahrungsgemäß wesentlich genauer

⁷jetzt Neoptix



ermittelt werden, wobei der Messfehler etwa 0,5 K betrug. Die Auflösung des Messgeräts lag bei 0,1 K.

In einigen Experimenten wurde die Schüttbetttemperatur zudem mit einer IR-Kamera orts- und zeitaufgelöst gemessen. Dazu wurde eine Thermokamera vom Typ VarioTherm der Firma Infratec (Dresden) verwendet, die die Plancksche Schwarzkörperstrahlung zwischen 1 μm und 5 μm auswertet [86]. Durch die optionale Verwendung eines „Durchglasfilters“, mit dessen Hilfe nur die vom Glas nicht absorbierte IR-Strahlung als Messsignal genutzt wird (Wellenlängen kleiner 2,5 μm), ist eine direkte Temperaturmessung der Schüttbettoberfläche durch die Glaswand hindurch möglich. Zur Optimierung dieser Option wurde die Kamera von Infratec speziell für das Probenrohr 2 kalibriert. Bei Nutzung der richtigen Materialparameter (z.B. Emissionskoeffizient) gibt die Firma eine Unsicherheit von ± 2 K bzw. 2 % des Messwertes (in $^{\circ}\text{C}$) an.

Bei der Thermografie sind einige experimentspezifische Besonderheiten zu beachten. Aufgrund der großen Änderung der Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur kann immer nur ein bestimmtes Temperaturintervall gleichzeitig betrachtet werden. Die auswählbaren, werksseitig kalibrierten Intervalle sind: -25 $^{\circ}\text{C}$ bis 60 $^{\circ}\text{C}$, 0 $^{\circ}\text{C}$ bis 150 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ bis 300 $^{\circ}\text{C}$ und 150 $^{\circ}\text{C}$ bis 500 $^{\circ}\text{C}$ für die normale Messung und 40 $^{\circ}\text{C}$ bis 180 $^{\circ}\text{C}$, 105 $^{\circ}\text{C}$ bis 290 $^{\circ}\text{C}$ sowie 110 $^{\circ}\text{C}$ bis >360 $^{\circ}\text{C}$ für die Temperaturmessung durch Glas hindurch. Beim Umschalten auf einen anderen Bereich kann es zu kleineren Temperatursprüngen kommen (wie etwa in Abbildung 23 oder Abbildung 54).

Da das Schüttbett aus kleinen Kugeln besteht, besitzt die durch die Glaswand beobachtbare Oberfläche keine planparallele Geometrie, was sich gewöhnlich in einer inhomogenen Temperatur widerspiegelt (siehe etwa Abbildung 12). Zur Standardisierung der Temperaturmessung wird daher, wenn nicht anders angegeben, der Mittelwert einer etwa $0,25$ cm^2 großen Fläche⁸ als IR-Temperatur des Schwerpunkts dieser Fläche bezeichnet.

Die gemessene Oberflächentemperatur ist bedingt durch die größere Wärmeabgabe an die Umgebung normalerweise kleiner als die Temperatur im Inneren der Probe. Da aber, wie im Kapitel 5.2.5 (Seite 84) noch diskutiert werden wird, die Glaswand zudem eine wärme-puffernde Wirkung besitzt, gleichen sich beide Temperaturen während der Abkühlung an (Abbildung 9).

Im Rahmen der Vergleichsexperimente mit konventioneller Erwärmung sowie für die Steuerung der Öfen wurden Thermolemente vom Typ K (Ni-CrNi) der Firma Ebro (Ingolstadt) eingesetzt. Das Messprinzip beruht auf der, als Seebeck-Effekt [87] bezeichneten, auftretenden Spannung zwischen zwei unterschiedlichen, an einem Ende verbundenen Metalldrähten im Bezug auf eine Referenzmessstelle, welche mit Multimetern vom Typ Voltcraft VC 140 bzw. Voltcraft VC 840 der Firma Conrad Electronic SE (Hirschau) gemessen wurde. Zwar liegt die Genauigkeit der Thermolemente selbst bei $\pm 0,3$ K, da die zur genauen Temperaturbestimmung notwendige Vergleichstemperatur aber nicht kalibriert wurde, kann die Gesamtunsicherheit mit etwa ± 2 K angenommen werden.

⁸ Diese liegt immer komplett in der Probe.

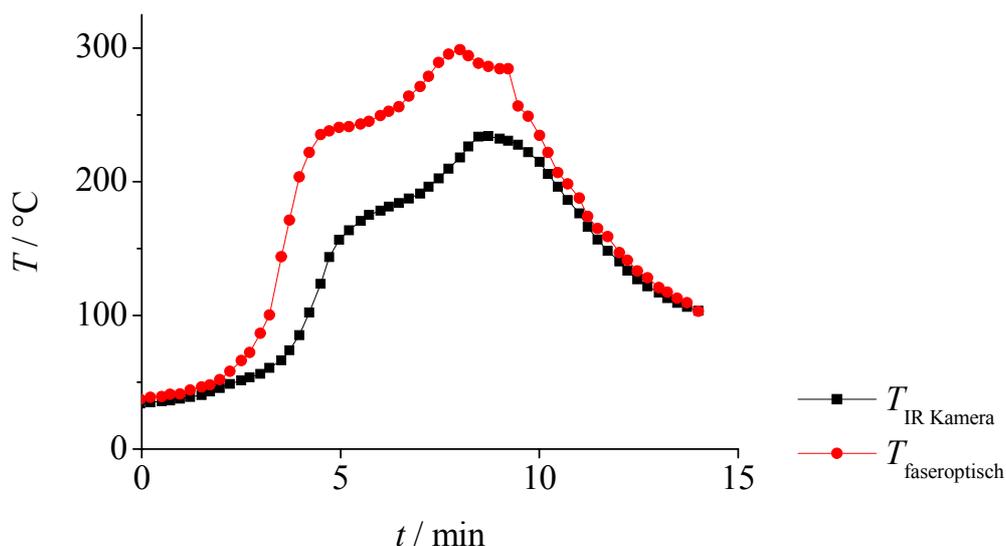


Abbildung 9 Vergleich der mit der IR Kamera gemessenen Oberflächentemperatur mit der faseroptisch gemessenen Temperatur im Inneren der Schüttung am selben Probenschnitt. Während die Oberflächentemperatur während der Aufheizung geringer ist, sind beide Temperaturen während der Abkühlung gleich.

3.1.6 Ergänzende Analysenmethoden

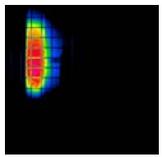
Im Laufe der Untersuchungen wurden noch eine Reihe weiterer Analysenmethoden verwendet, die im Folgenden aufgeführt sind.

Für die Wägung der Proben wurden Waagen der Firma Sartorius (Göttingen) verwendet, wobei die Typen LA6200 (Unsicherheit $\pm 0,02$ g), BP 221S (Unsicherheit $\pm 0,002$ g) sowie Genius ME235S (Unsicherheit $\pm 0,001$ g) zum Einsatz kamen.

Für Aufnahmen von Proben mit starker optischer Vergrößerung wurde ein Digital-Lichtmikroskop der Firma Keyence (Osaka, Japan) vom Typ VHX-100K verwendet.

Die innere Oberfläche der verwendeten porösen Materialien wurde mithilfe der BET-Analysenmethode ermittelt. Das Verfahren wurde von Brunauer, Emmett und Teller entwickelt und ist heute ein Standardverfahren zur Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche [52,88]. Das Ergebnis der BET-Analyse ist stark von der Interpretation der Ergebnisse abhängig, weswegen nur schwer von einer absoluten und objektiv korrekten inneren Oberfläche gesprochen werden kann. Die relative Abweichung der Ergebnisse bei Wiederholungsmessungen liegt bei dem verwendeten Typ BelsorpIImini der Firma Bel Japan Inc. (Osaka, Japan) unter 3 %.

Um die Adsorptionskapazität von porösen Materialien für bestimmte Stoffe wie Toluol oder Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur sowie des Partialdrucks zu bestimmen, wurden Experimente zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) durchgeführt. Hierzu wurde eine Thermowaage vom Typ TGA-50 der Firma Shimadzu (Duisburg) verwendet. Nachdem eine bestimmte Probenmenge eingebaut, im Stickstoffstrom getrocknet ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min) und wieder abgekühlt wurde, erfolgte über einen definiert beladenen Gasstrom die vollständige Equilibrierung der Probe. Anschließend wurde die Probe mit einer Rate von 5 K min^{-1} bzw. 10 K min^{-1} in einem definierten Gasstrom bis auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Durch die Gewichtsabnahme der Probe kann die



desorbierte Stoffmenge in Abhängigkeit von der Temperatur des Adsorbens bestimmt werden. Die Unsicherheit der temperaturabhängigen Adsorptionskapazität liegt bei maximal 0,5 Ma.-%. Die TGA kann unter isothermen Bedingungen Gleichgewichtsbelastungen (Isothermenstützpunkte) liefern. Unter nicht-isothermen Bedingungen werden jedoch meist kinetisch kontrollierte Zustände (Nichtgleichgewichtszustände) abgebildet.

Die temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) wurde zur Bestimmung der Anspringtemperatur verschiedener Katalysatoren verwendet. Die Probe wurde in ein Glasrohr gegeben, analog zur TPD ausgeheizt und mit dem zu oxidierenden Stoff beladen. Dem Gasstrom wurde im Anschluss, so noch nicht vorhanden, eine sauerstoffhaltige Gaskomponente beigemischt und schließlich die Probe mit einem Temperaturanstieg von 5 K min^{-1} bzw. 10 K min^{-1} bis auf 300 °C erwärmt. Durch die Analyse des abströmenden Gases kann der Grad der Oxidation in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Mit dieser Methode konnte die Anspringtemperatur von Pt/NaY auf $\pm 5 \text{ K}$ genau bestimmt werden.

Die Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) -Analysen wurden zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität einiger Zeolithe eingesetzt. Hierfür wurde das Kalorimeter DSC-50 der Firma Shimadzu (Duisburg) verwendet. Nach der Einbringung, Trocknung (350 °C , 60 min) und Abkühlung der Probe in einem verschlossenen „Pfännchen“ aus Aluminium wurde durch eine Vergleichsmessung mit einem leeren „Pfännchen“ die spezifische Wärmekapazität bestimmt. Mit dieser Methode konnten die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten der Zeolithe NaY sowie 3A zu $0,99 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $0,70 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt werden. Da die Wärmekapazität von der Temperatur abhängig ist, im Folgenden aber ein Mittelwert für den gesamten Temperaturbereich (Zimmertemperatur bis 300 °C) verwendet wird, liegt die Ungenauigkeit der bestimmten spezifischen Wärmekapazität bei etwa 10 %.

Die Bestimmung des Salzgehalts von mit NaCl beladenen Proben erfolgte an einem Ionenchromatographen DX 600 der Firma Dionex GmbH (Idstein). Vor der Analyse wurden die Proben mit Wasser im Ultraschallbad für 15 min extrahiert und auf eine theoretische Konzentration⁹ zwischen 1 mg l^{-1} und 10 mg l^{-1} verdünnt. Mit der Ionenchromatographie (IC) werden die zu analysierenden Ionen zuerst chromatographisch aufgetrennt und anschließend mit einem Leitfähigkeitsdetektor quantifiziert [89]. Der Ionenchromatograph war mit einer Trennsäule IonPac AS 19 sowie der Vorsäule AG 19 (jeweiliger Innendurchmesser 2 mm), dem Eluentengenerator EG 40 ($c_{\text{KOH}} = 5 \text{ mM}$ bis 40 mM), dem selbst regenerierenden Suppressor ASRS Ultra II-2 mm ($I = 38 \text{ mA}$) sowie dem Leitfähigkeitsdetektor CD 20 ausgestattet. Unter Einbeziehung der Fehler bei der Auswahl einer repräsentativen Probe der Extraktion sowie der Verdünnung liegt die Unsicherheit bei etwa 10 % des bestimmten Salzgehalts.

Die Bestimmung des Platingehalts des mit Platin imprägnierten Zeoliths erfolgte mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei der die durch Elektronensprünge freiwerdende Energie zur quantitativen Elementanalyse genutzt wird [90]. Die Messungen wurden an einem Röntgenfluoreszenzanalysator vom Typ SPECTRACE QuanX der Firma Noran Instruments GmbH (Bruchsal) durchgeführt. Die Messunsicherheit betrug dabei ca. 3 %.

⁹ errechnet aus der theoretisch aufgebrauchten Salzmenge sowie der Annahme einer 100 %igen Extraktion

3.2 Verwendete Materialien

3.2.1 Ausgangsmaterialien und Gase

Im Rahmen der Arbeit wurden neben unterschiedlichen Silicagelen und γ -Al₂O₃ vor allem Zeolithe untersucht, die im Kapitel 2.1 auf Seite 4 bereits näher beschrieben wurden. Mit Ausnahme des Zeoliths NaY der Firma Tricat Zeolites¹⁰ wurden in dieser Arbeit nur Zeolithe verwendet, die durch Binder unbekannter Art und Menge stabilisiert waren und in pelletierter Form (siehe Tabelle 1) vorlagen. Mit einem Binderanteil von etwa 17 %, wovon ca. 6 % ein natürlicher Ton ist, stellt der Zeolith NaY von Grace den einzigen genauer charakterisierten Zeolith dar [91].

Die BET-Oberfläche des binderlosen Zeoliths NaY der Firma Tricat Zeolites¹⁰ wurde mit 870 m² g⁻¹ bestimmt. Eine alternativ verwendete NaY-Probe von Grace wies eine spezifische Oberfläche von 750 m² g⁻¹ auf, wobei vom Hersteller ein Binderanteil von 17 Ma.-% angegeben wurde. Unter den Annahmen, dass die Zeolithkomponente dieselbe innere Oberfläche wie die Tricat-Probe besitzt und die spezifische Oberfläche des Binders gegenüber der Zeolith-Oberfläche vernachlässigbar ist, ergibt sich ein rechnerischer Wert von 744 m² g⁻¹, was mit dem experimentell bestimmten Wert gut übereinstimmt. Insofern ist davon auszugehen, dass bei einem unporösen Binder die Zeolithe NaY nahezu identische Eigenschaften besitzen.

Die verwendeten porösen Materialien sind in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1 Übersicht über die untersuchten porösen Materialien.

Material	Typ	Firmenname	Firma	Partikelform [mm]
Zeolith	NaX	13X	Tricat Zeolites ¹⁰	Kugeln 2 bis 3
	3A	SYLOBEAD [®] MS 564	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5
	4A	SYLOBEAD [®] MS 514	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5
	5A	SYLOBEAD [®] MS C 522	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5
	US-Y	HiSiV 1000	UOP ¹²	Stränge $\phi=1,5$ l= 3
	US-Y	Z700	ZeoChem ¹³	Kugeln 1 bis 2,5
	NaY	NaY	Tricat Zeolites ¹⁰	Bruchstücke 0,5 bis 3
	NaY	SP 562	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5
	NaY	NaY 7 K (Si/Al = 7)	CWK ¹⁴	Kugeln 1 bis 2,5
	NaY	NaY 411 K (Si/Al = 11)	CWK ¹⁴	Kugeln 1 bis 2,5
	ZSM-5	Z400	ZeoChem ¹³	Kugeln 1 bis 2,5
Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Merck ¹⁵	Kugeln 1 bis 3
Silicagel	Silicagel mit org. Farbstoff	KC-Trockenperlen - orange	Engelhard ¹⁶	Kugeln 1 bis 2,5
	Porengröße 2 nm	SYLOBEAD [®] SG B 127	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5
	Porengröße 11 nm	SYLOBEAD [®] SG W 127	Grace ¹¹	Kugeln 1,6 bis 2,5

¹⁰ Tricat Zeolites GmbH, Bitterfeld (jetzt Südchemie)

¹¹ Grace GmbH & Co KG, Worms

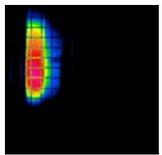
¹² UOP M.S. S.r.I, Reggio Calabria, Italien

¹³ ZeoChem, Uetikon, Schweiz

¹⁴ CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz

¹⁵ Merck KGaA, Darmstadt

¹⁶ Engelhard Process Chemicals GmbH, Hannover



Bei den von der Firma CWK hergestellten Zeolithen handelt es sich um Spezialanfertigungen, bei denen dealuminierte Pulverproben (ursprüngliche Bezeichnung: AKZeO-Y307 bzw. AKZeO-Y411) durch Ionenaustausch in die Na-Form zurückgebracht und anschließend granuliert wurden. Sie wurden ursprünglich für die TH Wildau angefertigt.

Neben den porösen Substraten wurden noch eine Reihe weiterer Materialien verwendet. So wurden beispielsweise zur Imprägnierung der Adsorbiermaterialien die Salze NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ sowie CaSO₄ verwendet. Alle Substanzen stammen von Merck (Darmstadt) und weisen eine Reinheit von mehr als 99 % auf.

Zur Platinimprägnierung poröser Materialien wurde Tetraamminplatin(II)-nitrat der Firma Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Seelze) mit einer Reinheit von über 99,995 % verwendet.

Zur Befüllung von Reaktor 1 sowie der Gassättiger wurde Quarzsand mit einer Körnung von 400 µm bis 600 µm unbekannter Herkunft verwendet.

Als Gase wurden Stickstoff, Sauerstoff und Helium der Firma Air Products (Hattingen) mit einer Reinheitsklasse von mindestens 5.0 verwendet. Zudem wurde in einigen Experimenten Druckluft (Taupunkt bei Normaldruck ca. -20 °C) verwendet, die im Gebäude zentral zur Verfügung gestellt wurde. Vor der Nutzung wurde sie durch eine mit Natriumhydroxid auf Träger der Firma Merck KGaA (Darmstadt) gefüllte Patrone geleitet, um Kohlendioxid herauszufiltern.

3.2.2 Präparation zeolithgeträgerter Katalysatoren

Zur Realisierung der adsorptiv-katalytischen Reinigung von mit VOC belasteten Abluftströmen wurde der Zeolith NaY mit 0,04 Ma.-% bzw. 0,35 Ma.-% Platin imprägniert. Dazu wurden nach der Bestimmung der Trockenmasse des Zeoliths (Muffelofen 400 °C, mind. 5 h) so viel Tetraamminplatin(II)-nitrat [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] in Wasser gelöst, dass dessen Platinanteil genau 0,1 Ma.-% bzw. 0,5 Ma.-% der zu imprägnierenden Zeolithmasse betrug. Nach der Zugabe des pelletierten Zeoliths in diese Lösung wurden das Wasser, das anfänglich den Zeolith vollständig bedeckte, bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umrühren langsam verdunstet und der Zeolith anschließend bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Vor der nasschemischen Platinreduktion mit einem Überschuss an Natriumborhydrid [NaBH₄], gefolgt von einer anschließenden, mehrfachen Wäsche mit Ethanol und Wasser sowie einer Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank, wurde die Feinfraktion kleiner 1 mm ausgesiebt. Da die katalytische Aktivität jedoch in ersten Experimenten als unzureichend erschien, wurde der imprägnierte Zeolith noch einmal im Wasserstoffstrom (400 °C, 4 h) reduziert. Mithilfe der RFA wurde schließlich die tatsächliche Beladung zu 0,04 Ma.-% bzw. 0,35 Ma.-% bestimmt.

Das zur kontinuierlichen Abluftreinigung genutzte katalytische Adsorbierbett (Abbildung 67, Kapitel 6.3) enthielt einen Platinanteil von 0,5 Ma.-%. Dazu wurde ein pulverförmiges Gemisch, bestehend aus neun Teilen Zeolith NaY (Tricat) und einem Teil auf Aluminiumoxid geträgertem Platin (5 Ma.-% Pt/Al₂O₃) der Firma Sigma Aldrich, bei einem Druck von 3 MPa in Tablettenform verpresst und anschließend in Bruchstücke mit einem Durchmesser von 1 mm bis 2 mm zerkleinert. Das gleiche Material wurde zudem für die Reinigung einer mit 13 Ma.-% Toluol beladenen Probe verwendet (siehe dazu Abbildung 66).

3.2.3 *Präparation salzhaltiger Adsorbentien*

Um den Einfluss einer Salzimprägnierung auf die dynamischen Sorptionsphänomene im HF-Feld untersuchen zu können, musste zuvor das Trägermaterial mit Salz imprägniert werden. Dazu wurden die Trockenmasse des zu imprägnierenden Materials (z. B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) bestimmt (Muffelofen 400 °C, 5 h), die Salzmenge, die dem gewünschten Masseanteil der Gesamtmasse (Träger und Salz) entsprach, in Wasser gelöst und die Lösung auf den pelletierten Träger gegeben. Die Salzlösung, die anfänglich den gesamten Adsorber bedeckte, wurde bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umrühren verdampft. Nach der abschließenden Trocknung im Trockenschrank bei 100 °C wurde die Feinfraktion kleiner 1 mm ausgesiebt.

Zur Bestimmung der tatsächlich erreichten Salzbeladung wurde das Salz einer kleinen Probemenge mit Wasser im Ultraschallbad (15 min) extrahiert, verdünnt und mithilfe der IC analysiert.

3.3 Versuchsdurchführung

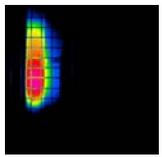
Im Rahmen der Promotionsarbeit wurden hauptsächlich Experimente durchgeführt, in denen der thermo-chromatographische Puls (siehe Kapitel 4.1, Seite 27) auf verschiedenste Weise näher untersucht wurde. Da aber jede Fragestellung eine angepasste Versuchsdurchführung sowie spezielle Parameter verlangte, wird in den folgenden drei Unterkapiteln nur die prinzipielle experimentelle Durchführung erläutert. Die davon abweichenden Abläufe sowie die verwendeten Parameter werden direkt im Ergebnisteil angesprochen und im Anhang A zusammenfassend dargestellt.

3.3.1 *Thermo-chromatographischer Puls (TCP) im HF-Feld*

Vor dem Einfüllen in das gewünschte, bereits mit faseroptischen Temperatursensoren ausgestattete Probenrohr¹⁷ wurde der Zeolith im Muffelofen bei etwa 300 °C für mindestens 4 h ausgeheizt. Anschließend wurden auf beide Enden eine Quarzwolleschicht zur Arretierung der Probe aufgebracht, das Glasrohr verschlossen, Gasart und Durchflussrate eingestellt, sowie alle Mess- und Strahlungswarngeräte angeschaltet. Ein kleiner Teil des Gasstroms wurde gemäß Abbildung 5 in einem PTFE-Schlauch direkt auf die Probenoberfläche geführt. Nach dem sorgfältigen Verschluss des Reaktorraums wurden der Generator angeschaltet, die Verbindung mit dem Leitsystem hergestellt und schließlich die Aufnahme aller Messdaten gestartet. Die Anpassung der Impedanz der Last¹⁸ an den Innenwiderstand des Generators konnte bereits bei geringer Leistung bis 20 W erfolgen. In allen Experimenten war die verwendete Probenmenge so gering, dass das Leitsystem die Impedanz nicht automatisch abgleichen konnte. Die dadurch notwendige Handregelung konnte aus experimentellen Gründen nicht zu allen Zeiten unmittelbar erfolgen, so dass kurzzeitig reflektierte Leistungen bis zu 10 W bzw. 10 % der eingebrachten Leistung nicht verhindert werden konnten. Die HF-Leistung wurde nun auf den gewünschten Wert (zumeist 50 W bis 100 W) eingestellt, wobei die Spannung durch die manuelle Regelung der Leistung während des Experiments auf einen konstanten Wert gehalten werden konnte. Es wurde Wasser als Kopplungsmedium auf den Anfang der Probe eingebracht, was entweder durch eine zeit-

¹⁷ Ausnahme bildet hier Probenrohr 1, in das die beiden faseroptischen Temperatursensoren erst nach dem Zeolith eingebracht wurden.

¹⁸ Hierzu zählt die Probe, das Probenrohr, sowie das Elektrodensystem (Kapitel 3.1.2).



weilige Befeuchtung des Gasstroms oder durch die Injektion einer definierten Wassermenge in den oben erwähnten, direkt auf die Probenoberfläche führenden PTFE-Schlauch erfolgen konnte. Bei einigen Experimenten wurde das Wasser aber erst nach dem Erreichen einer konstanten Temperatur (Basistemperatur) zugegeben.

Während der Erwärmung musste darauf geachtet werden, dass die Temperaturen an den faseroptischen Temperatursensoren 300 °C nicht überstiegen, da diese sonst zerstört würden. Bei Bedarf wurde daher die HF-Leistung verringert. Da sich die Impedanz der Probe durch die Adsorption bzw. Desorption des Wassers sowie durch die Erwärmung ändert, muss diese während des gesamten Experiments überwacht werden. Bei Bedarf waren die Parameter des Anpassungsnetzwerks manuell nachzuregeln.

Nach der Abkühlung der Probe auf die Basistemperatur sowie dem Abschluss des Wasser-austrags wurde je nach Experiment die HF-Leistung abgeschaltet oder nach einer möglichen Änderung eines Parameters erneut Wasser zur Etablierung eines neuen TCP zugegeben.

3.3.2 *Vergleichsexperimente mit konventionellem Energieeintrag*

Nach der Probenvorbereitung auf die oben beschriebene Weise wurden das Probenrohr zusammen mit einem Kupferrohr (Außendurchmesser 6 mm) in einen Rohrofen passenden Durchmessers eingebracht und die Öffnungen mit Dämmwolle und speziell zugeschnittenen Kupferplatten bestmöglich verschlossen. Durch das Kupferrohr wurde Stickstoff mit einem maximalen Durchfluss von 400 ml min⁻¹ geleitet, um eine einheitliche Temperatur im Ofen und damit eine homogene Erwärmung der Probe zu realisieren. Die gewünschte Temperatur konnte mithilfe eines Sparstelltrafos durch die Regelung der Ofenspannung eingestellt werden. Nachdem sich die im Experiment vorgesehene Temperatur eingestellt hatte, wurde das Wasser in der oben beschriebenen Weise eingebracht. Im Prinzip musste auch hier auf eine Überhitzung der Temperatursensoren geachtet werden. Da die durch die freiwerdende Adsorptionenthalpie erreichte lokale Temperaturerhöhung bei konventioneller Heizung jedoch wesentlich geringer als die selektive Erwärmung im HF-Feld war, musste in keinem der Experimente die Ofentemperatur gesenkt werden.

Nach der Abkühlung der Probe auf die Basistemperatur sowie dem Abschluss des Wasser-austrags wurde je nach Experiment der Ofen abgekühlt oder nach einer möglichen Änderung eines Parameters erneut Wasser zugegeben.

3.3.3 *Besonderheiten der Desorptions- und Oxidationsexperimente*

Mithilfe des TCP können adsorbierte Stoffe sowohl ausgetragen als auch direkt im Schüttbett oxidiert werden, was in beiden Fällen eine Regenerierung des Adsorbers bedeutet. Die dazu notwendigen Desorptions- bzw. Oxidationsexperimente wurden in analoger Weise zu den oben beschriebenen TCP-Experimenten durchgeführt. Daher wird im Folgenden nur noch auf die Besonderheiten dieser Experimente eingegangen.

Neben dem reinen Zeolith wurde für einige Desorptionsexperimente mit Platin imprägnierter Zeolith genutzt, der für die Oxidationsexperimente ausschließlich verwendet wurde. Vor der Desorption bzw. Oxidation musste die Probe mit Wasser bzw. Toluol beladen werden. Hierzu wurde ein Teil des Gasstroms bei einer bestimmten Temperatur (zumeist 0 °C bzw. 15 °C) mit der zu adsorbierenden Substanz gesättigt, dem restlichen Gasstrom beigemischt und bei Zimmertemperatur auf die Probe geleitet. Der Fortschritt der Beladung konnte entweder theo-

retisch berechnet, durch die Gasanalyse bestimmt oder direkt mit einer IR-Kamera beobachtet werden¹⁹. Je nach gewünschter adsorbierter Stoffmenge wurde die Beladung zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgebrochen. Um eine besonders niedrige, homogene Beladung realisieren zu können, wurde das Probenrohr vor der vollständigen Beladung konventionell auf 200 °C geheizt.

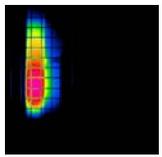
Bei Wasserdesorptionsexperimenten (Trocknungsexperimente im Kapitel 6.2, Seite 96) mit hohen Beladungsgraden konnte auf eine Wasserzugabe zur Etablierung eines TCP verzichtet werden, da die Probe bereits genügend Wasser aufgenommen hatte. Bei niedrigen Beladungsgraden reichte die im Zeolith adsorbierte Wassermenge indes nicht zur Initiierung eines TCP aus, weswegen hier neben dem Anschalten des HF-Feldes noch Wasser in oben beschriebener Weise eingebracht werden musste. Bei allen konventionellen Vergleichsexperimenten wurde auf die zusätzliche Wasserinjektion vor der Desorption verzichtet.

Bei Experimenten, in denen das Toluol desorbiert werden sollte, musste zur Initiierung eines TCP unabhängig vom Beladungsgrad neben dem Anschalten der HF-Leistung Wasser zugegeben werden. Wurde ein mit Platin imprägnierter Adsorber verwendet, musste zudem vor der Desorption auf einen sauerstofffreien Gasstrom umgestellt werden. Die konventionellen Vergleichsexperimente wurden ohne eine zusätzliche Wasserinjektion durchgeführt.

Bei im sauerstoffhaltigen Gasstrom durchgeführten Oxidationsexperimenten (Kapitel 6.3, Seite 107) wurde der TCP durch die Zugabe von Wasser sowie Anschalten der HF-Leistung initiiert. Die faseroptischen Temperatursensoren wurden bei diesen Experimenten vorsorglich entfernt, da trotz Reduktion der HF-Leistung die Spitzentemperaturen bedingt durch die frei werdende Oxidationswärme Werte bis 450 °C erreichen konnten.

In einigen Experimenten wurde die Toluolbeladung vor dem Oxidationsexperiment nicht abgeschaltet, was eine gleichzeitige Oxidation und Adsorption an unterschiedlichen Stellen des Schüttbetts zur Folge hatte. Daher konnte hier im Gegensatz zu den Desorptionsexperimenten direkt nach der Regenerierung die Oxidation durch eine Wasserzugabe erneut gestartet werden. In allen anderen Fällen musste nach der Desorption und Oxidation das Bett neu beladen werden, was entweder direkt im Anschluss bei gewünschter Temperatur oder erst nach einem erneuten Ausheizen der Probe geschehen konnte.

¹⁹ Die bei der Adsorption frei werdende Adsorptionsenthalpie führt zur Erwärmung des Zeoliths.



4 Experimentelle Untersuchung des Phänomens

Um die bei der konventionellen Erwärmung von Adsorberschüttbetten auftretenden verfahrenstechnischen Nachteile zu überwinden, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen zur dielektrischen Erwärmung von Adsorbermaterialien durchgeführt. Dabei kamen vor allem Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen und Si/Al-Verhältnissen zum Einsatz [92-102]. Wurden zur dielektrischen Erwärmung Kurzwellen (Radiowellen) genutzt, konnte selbst für trockene Zeolithschüttbetten im Liter-Maßstab eine homogene Erwärmung nachgewiesen werden [100]. In einigen der durchgeführten Untersuchungen zur Erwärmung eines durchströmten NaY-Zeoliths im Radiowellenfeld stieg die Temperatur während einer langsamen Erwärmung oder nach Erreichen einer konstanten Temperatur plötzlich spontan um etwa 100 K an und fiel anschließend wieder auf den ursprünglichen Wert zurück [6]. Da dieses Verhalten der spontan auftretenden Temperaturpeaks für gewöhnliche *Hot Spots* untypisch war [103], wurde dieses Phänomen Gegenstand weiterer Untersuchungen und schließlich Grundlage der vorliegenden Promotionsarbeit. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Experimente zu diesem Effekt dargestellt und diskutiert, während im Kapitel 5 eine theoretische Erklärung vorgestellt wird, mit deren Hilfe dann eine Modellierung erfolgt.

4.1 Phänomenologische Beschreibung

Im ersten Schritt wurde der Zeolith NaY in einem Durchflussreaktor (Versuchsaufbau 1) untersucht, der mit dem Reaktor, in dem der Effekt zum ersten Mal beobachtet wurde [6] weitgehend äquivalent war. Dabei wurden systematisch einzelne Parameter variiert. Wurde beispielsweise der Zeolith nach einer Trocknungsphase (250 °C, 2 h) im HF-Feld auf eine Basistemperatur von etwa 160 °C erwärmt und dann der Gasstrom für 5 min mit Wasser gesättigt, so konnte eine solche kurzzeitige Temperaturerhöhung realisiert werden (Abbildung 10, links). Wurde das gleiche Experiment bei konventioneller Erwärmung durchgeführt (Abbildung 10, rechts), so war nur ein sehr geringer Temperaturanstieg zu verzeichnen, dessen Ursache die Wasseradsorption ist. Die genauen experimentellen Parameter sind, wie auch für die folgenden Experimente, dem Anhang A zu entnehmen.

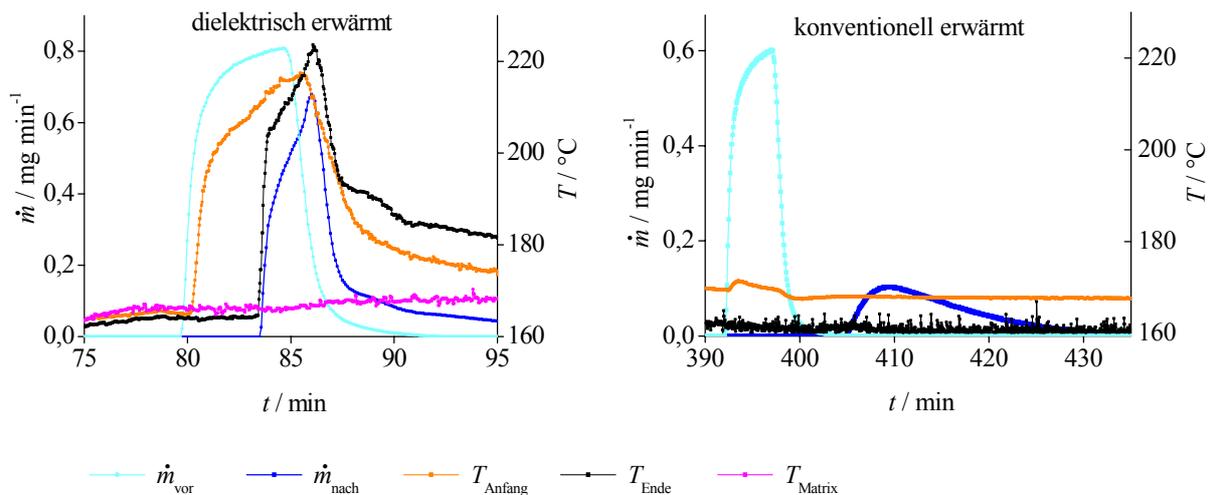


Abbildung 10 Temperaturverläufe in einem Zeolithschüttbett (Zeolithtyp NaY) bei bis auf die Art der Erwärmung (links: HF-Feld, rechts: konventionell) äquivalenten Bedingungen. Nach Anlegen eines wassergesättigten Stickstoffflusses ist links bei beiden Temperatursensoren eine zeitlich versetzte Überhitzung von über 50 K zu erkennen, während rechts nur eine kleine Temperaturänderung am Anfang der Probe gemessen wurde. Dargestellt sind die Masseflüsse des Wassers vor und nach der Probe \dot{m}_{vor} und \dot{m}_{nach} sowie die Temperaturen am Probenanfang bzw. -ende und zum Vergleich die Temperatur in der den Reaktor umgebenden Sandmatrix T_{Anfang} , T_{Ende} und T_{Matrix} .

In einem zweiten Schritt wurden die beiden Experimente im Versuchsaufbau 2 durchgeführt (Abbildung 11), da durch den vergrößerten Maßstab (siehe Kapitel 3.1.1) das Temperaturverhalten an vier Messstellen beobachtet werden konnte. Zudem wurde hier die Sandmatrix, die im Versuchsaufbau 1 zur Abstimmung des HF-Systems erforderlich war und die Messwerte beeinflusste, nicht mehr benötigt. Statt der fünfminütigen Befeuchtung des Gasstroms wurde hier das Wasser in flüssiger Form auf den Anfang²⁰ des Schüttbetts injiziert.

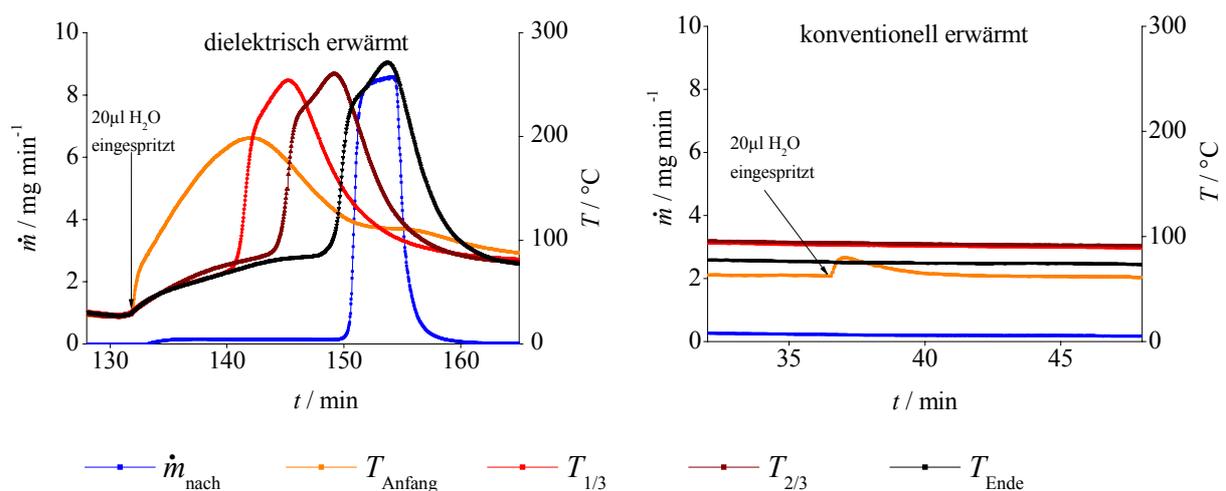
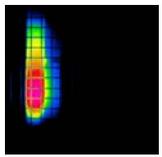


Abbildung 11 Temperaturverläufe in einem Zeolithschüttbett vom Typ NaY bei bis auf die Art der Erwärmung (links HF-Feld, rechts konventionell) äquivalenten Bedingungen. Dargestellt sind der Massefluss des Wassers im Gasstrom nach der Probe \dot{m}_{nach} sowie die Temperaturen am Probenanfang, nach 1/3, nach 2/3 sowie am Ende der Probe T_{Anfang} , $T_{1/3}$, $T_{2/3}$ und T_{Ende} .

²⁰ definiert durch den in das Schüttbett strömenden Gasfluss



Im HF-Feld konnte erneut eine signifikante, selektive Erwärmung in Verbindung mit einem das Bett durchlaufenden Wasserpuls nachgewiesen werden. Während der Temperaturanstieg im konventionell beheizten Vergleichsexperiment etwa 20 K betrug, konnte mittels dielektrischen Energieeintrags ein Temperaturanstieg von über 150 K realisiert werden.

Die in Abbildung 11 (rechts) durch das zudosierte Wasser initiierte Temperaturerhöhung kann durch die Adsorption des Wassers und der dadurch freiwerdenden Adsorptionsenthalpie erklärt werden. Nach dem Erreichen der Wasseradsorptionskapazität sinkt die Temperatur durch Wärmeübertragungsprozesse wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurück.

Wird der trockene Zeolith in einem HF-Feld erwärmt, so steigt die Temperatur durch die dielektrische Erwärmung so lange an, bis der Wärmestrom aus der Probe gleich der Energieabsorption in der Probe ist. Die sich zu diesem Zeitpunkt einstellende Gleichgewichtstemperatur wird als *Basistemperatur* bezeichnet. Durch die Wasserzugabe steigt die Temperatur in dem entsprechenden Bereich bis zu einem Maximalwert an, der im Folgenden als *Spitzentemperatur* bezeichnet wird. Dieser Temperaturanstieg kann, wie in Abbildung 11 dargestellt ist, durchaus eine Größenordnung größer als im Vergleichsexperiment mit konventioneller Erwärmung sein. Offensichtlich hat sich durch die Wasseradsorption der dielektrische Verlust der Probe so sehr erhöht, dass dieser nicht allein durch eine bloße Addition der Wasserkomponente zum Zeolith zu erklären ist. Da das zudosierte Wasser sofort in den ersten Zeolithschichten adsorbiert wird, ist die ausgeprägte Erwärmung zuerst nur in dieser Zone zu beobachten, was als örtlich selektive oder einfach *selektive Erwärmung* bezeichnet wird. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Wasseradsorptionskapazität, was die Desorption des Wassers in die Gasphase und letztlich wieder eine Abnahme des dielektrischen Verlustes zur Folge hat. Die heiße Zone kühlt sich nun durch Wärmetransportprozesse in die Umgebung langsam wieder ab. Das desorbierte, gasförmige Wasser wird durch den Gasstrom zur nächsten noch kalten und trockenen Zeolithschicht transportiert, wo es wieder adsorbiert wird. Die erneute Energieeinkopplung führt wieder zum Temperaturanstieg und schließlich zur Etablierung eines gekoppelten Stoffstrom-Wärmestrom-Pulses, der sich durch das Festbett bewegt. In dieser Weise durchläuft die heiße, wasserhaltige Zone, die im Folgenden einfach mit „Puls“ bezeichnet wird, langsam das gesamte Schüttbett. Durch die Ähnlichkeit zu chromatographischen Verfahren wird der gesamte Vorgang als *thermo-chromatographischer Puls*, kurz *TCP*, bezeichnet.

In Abbildung 11 (links) ist der mit faseroptischen Temperatursensoren gemessene Zyklus von Erwärmung und Abkühlung an vier verschiedenen Positionen im Schüttbett dargestellt. Noch während der TCP das Schüttbett durchläuft, ist dessen Anfang (Temperatursensor 1) bereits wieder weitestgehend abgekühlt. Erst nachdem der Puls das Schüttbett komplett durchlaufen hat, ist ein Wasseraustrag zu verzeichnen, der bei günstigen Randbedingungen (z.B. ausreichende Leistung oder Basistemperatur) die zugegebene Wassermenge umfasst.

Werden ein Metallgitter mit günstiger Maschenweite als kalte Elektrode und ein Glasrohr zur Fixierung der Zeolithschüttung verwendet, kann der TCP mithilfe einer Infrarotkamera mit Durchglasfilter direkt beobachtet und aufgenommen werden. In Abbildung 12 ist dies exemplarisch für einen TCP im Versuchsaufbau 3 dargestellt (Details siehe Anhang A). Die Bilderfolge am oberen rechten Rand der Arbeit zeigt dasselbe Experiment, wobei hier das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern 30 s beträgt und die in Abbildung 12 dargestellte Temperaturskala verwendet wird.

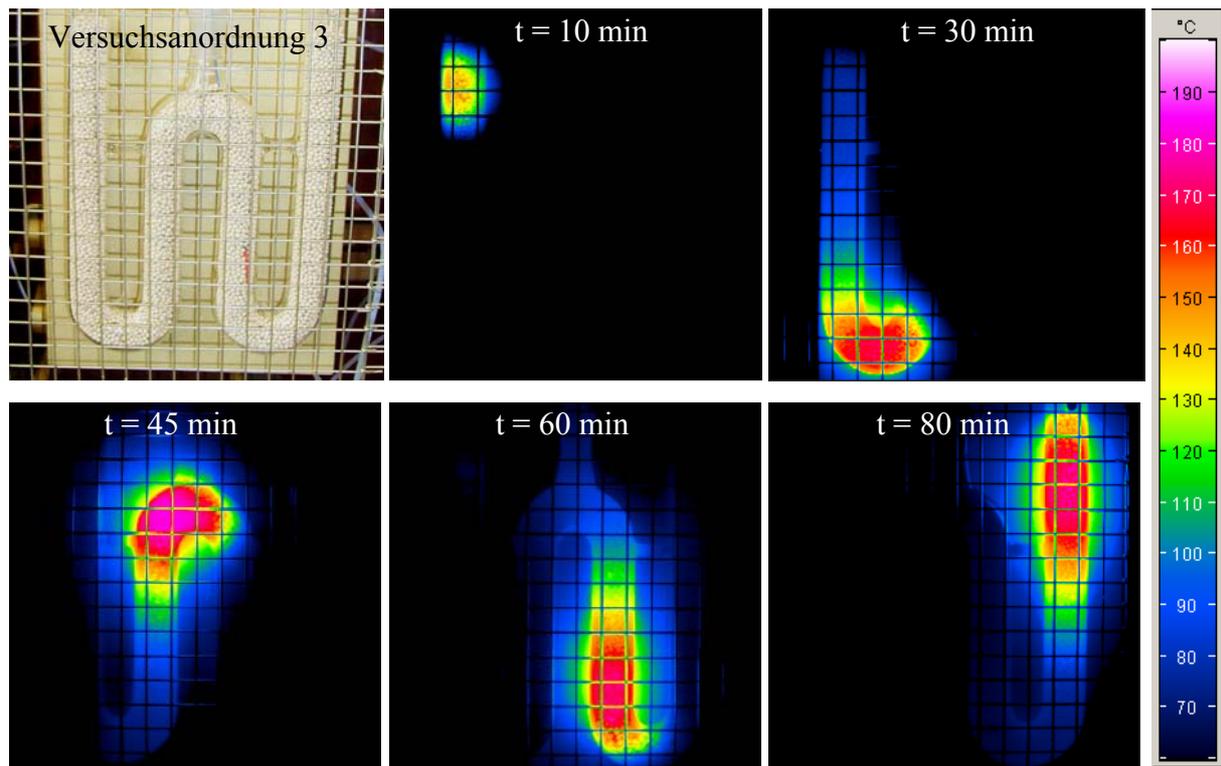


Abbildung 12 IR-Aufnahmen eines thermo-chromatographischen Pulses im Versuchsaufbau 3. Zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurden 50 mg Wasser auf den Probenanfang (oben links) injiziert. Die Bilderfolge am oberen rechten Rand der Arbeit zeigt dasselbe Experiment, wobei hier das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern 30 s beträgt und die hier dargestellte Temperaturskala verwendet wird.

Nach dem experimentellen Nachweis des Phänomens war es Aufgabe dieser Arbeit, die dem Effekt zugrunde liegenden Mechanismen und die Randbedingungen, unter denen ein TCP auftritt, näher zu charakterisieren. Schließlich führten die Erkenntnisse zur Entwicklung einer theoretischen Beschreibung, auf deren Grundlage eine Modellierung des TCP möglich ist.

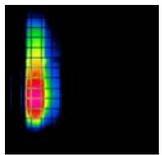
Im Rahmen dieser Arbeit muss die Darstellung der Experimente auf die wesentlichen Versuche beschränkt bleiben. Da diese oft im Zusammenhang mit größeren experimentellen Reihen durchgeführt wurden, beginnt die Zeitachse in den Abbildungen oftmals nicht mit Null, sondern zu einem späteren Zeitpunkt.

4.2 Materialuntersuchungen

4.2.1 Untersuchung kommerziell erhältlicher Adsorber

Der Effekt einer durch ein Kopplungsmedium vermittelten selektiven Erwärmung, der zur Ausbildung eines TCP führt, wurde zuerst am Zeolith NaY der Firma Tricat festgestellt [6,104-106]. Um eine mögliche Universalität des Effektes einschätzen zu können, wurden eine Reihe von porösen Materialien zusätzlich zum ursprünglich verwendeten NaY-Zeolith untersucht. Neben Zeolithen unterschiedlichen Typs wurden auch γ -Aluminiumoxid sowie verschiedene Silicagele untersucht. Eine komplette Auflistung der bisher untersuchten Materialien ist in Tabelle 1 (Seite 22) zu finden.

Die mittels Wasserinjektion erreichten Temperaturdifferenzen in verschiedenen Materialien sind in Abbildung 13 zusammenhängend dargestellt, wobei die genauen experimentellen Bedingungen in Anhang A aufgeführt sind. Die injizierte Wassermenge wurde zwischen 20 μ l



und 100 μl so variiert, dass die Temperaturdifferenz zwischen Basistemperatur und Spitzentemperatur maximal wurde. Zudem wurden die Materialien zum Vergleich noch einmal konventionell auf die durch die HF-Leistung eingestellte Basistemperatur erwärmt, die jeweilige Wassermenge auf den Anfang der Probe injiziert und die maximal gemessene Erwärmung ebenfalls in Abbildung 13 eingetragen.

Die Untersuchungen zur selektiven Erwärmbarkeit lieferten ein breites Spektrum an Ergebnissen. Insgesamt konnte nach der Wassereinjektion bei fast allen getesteten Materialien durch den dielektrischen Energieeintrag eine im Vergleich zum konventionellen Energieeintrag größere selektive Erwärmung realisiert werden. Der größte Temperaturanstieg wurde mit über 210 K beim Zeolith NaY der Firma Grace gemessen, der sich damit nur unwesentlich vom typgleichen Zeolith der Firma Tricat (ΔT ca. 200 K) unterscheidet. Die einzige weitere Temperaturdifferenz über 100 K konnte nur noch im Zeolith 3A (MS 564) realisiert werden. Für alle anderen getesteten Materialien konnten nur geringe selektive Erwärmungen gemessen werden, wobei diese im Zeolith 5A mit ΔT ca. 60 K noch am größten war. Aufgrund dieser großen Bandbreite der selektiven Erwärmung kann die dielektrische Erwärmung der Wassermoleküle selbst nicht die wesentliche Ursache dafür sein.

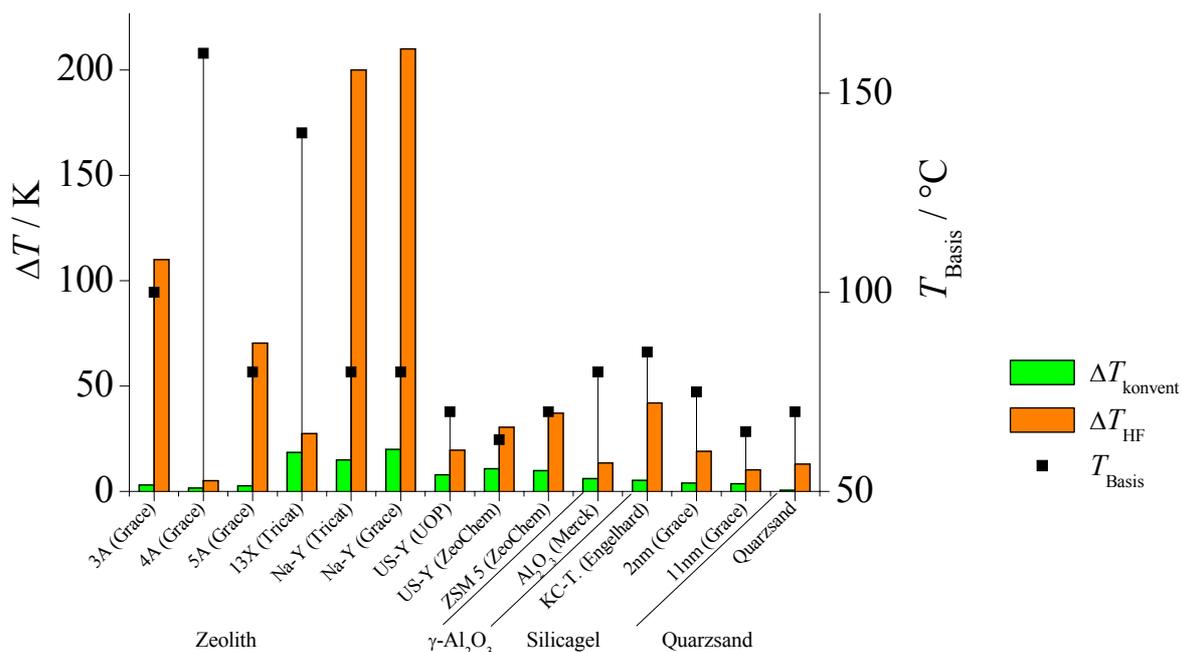


Abbildung 13 Übersicht über die im TCP erzielten Temperaturdifferenzen ΔT_{HF} während des Pulsdurchlaufs durch die jeweilige Probe, deren Basistemperaturen T_{Basis} sowie der Referenzexperimente mit konventioneller Erwärmung $\Delta T_{\text{konvent}}$. Die Wassermenge wurde bei 70 W eingebracht zwischen 20 μl und 100 μl so ausgewählt, dass die Temperaturdifferenz im TCP maximal wurde. Die Materialien sind mit Typ und Lieferanten beschriftet (vgl. Tabelle 1).

Zusätzlich zu den porösen Materialien wurde Quarzsand in gleicher Weise getestet. Die hier gemessene selektive Erwärmung geht vollständig auf die dielektrische Erwärmung des injizierten Wassers zurück, so dass dieses Experiment als Referenz für den reinen Wassereinfluss dienen kann. Ein Vergleich mit den anderen Materialien zeigt deutlich, dass die selektive Erwärmung des Quarzsands in vielen Fällen signifikant unter der der anderen Materialien liegt. Neben der verlustbehafteten Orientierungspolarisation der Wassermoleküle muss es also noch mindestens einen weiteren Mechanismus des an die Präsenz von Wasser gekoppelten

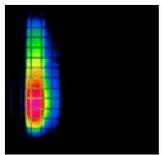
dielektrischen Energieeintrags geben, der unter gewissen Voraussetzungen offenbar wesentlich effektiver ist.

Durch die Betrachtung der dielektrischen Erwärmung der trockenen Materialien, die in Abbildung 13 als Basistemperaturen dargestellt sind, können erste Aussagen bezüglich der Ursachen der selektiven Erwärmung getroffen werden. Zunächst sollen die untersuchten Faujasite des Typs X und Y separat betrachtet werden. Obwohl die Zeolithe 13X sowie US-Y nur eine geringe selektive Erwärmung aufweisen, kann der Zeolith 13X im Gegensatz zum US-Y-Zeolith bereits im trockenen Zustand sehr gut erwärmt werden (siehe Abbildung 13). Grund hierfür ist die bereits durch Buchenhorst et al. aufgezeigte Kopplung von dielektrischer Erwärmbarkeit trockener Zeolithe und Menge an Kationen pro Einheitszelle [6,100]. Die Ergebnisse können demnach erklärt werden, wenn man einen Einfluss des Wassers auf die Kationen in den Zeolith-Hohlräumen annimmt, der die Effizienz der Energieeinkopplung bestimmt. Die im Gitter integrierten Kationen werden hier nicht betrachtet. Der Zeolith 13X lässt sich, bedingt durch die hohe Zahl von Kationen pro Einheitszelle, bereits trocken gut erwärmen. Eine Wasserzugabe kann die Permittivität dann kaum noch steigern. Im Gegensatz dazu besitzt der Zeolith US-Y durch sein hohes Si/Al-Verhältnis nicht genügend Kationen, die vom Wasser beeinflusst werden können. Nur beim NaY, der eine mittlere Anzahl von Kationen pro Einheitszelle besitzt, kann das Wasser eine signifikante Steigerung der Permittivität bewirken. Eine genaue theoretische Untersuchung hierzu erfolgt im Kapitel 5.1.1 auf Seite 53.

Damit ist auch die nur geringe selektive Erwärmung von γ -Aluminiumoxid sowie der verschiedenen Silicagele plausibel, da diese ebenfalls keine (freien) Kationen besitzen.

Im Prinzip kann das Modell der vom Wasser in ihrer Beweglichkeit beeinflussten Kationen auch auf die unterschiedlichen A-Zeolithe angewendet werden, wobei hier nicht nur die Anzahl, sondern auch die Art und Zusammensetzung der Kationen variieren. Pro Einheitszelle besitzt der Zeolith 4A 12 Natriumionen, von denen beim Zeolith 3A zwischen 7 und 8 durch Kaliumionen ersetzt sind. Zeolith 5A besitzt schließlich je nach Grad des Ionenaustauschs zwischen 4 und 6 Kalziumionen und dementsprechend 4 bis 0 Natriumionen [107-109]. Da der Zeolith 4A im trockenen Zustand wesentlich besser als die beiden anderen untersuchten A-Zeolithe erwärmt wird (siehe Abbildung 13), kann analog zum Zeolith 13X auch hier die zusätzliche Wasserinjektion den dielektrischen Energieeintrag nicht mehr wesentlich erhöhen. Im Zeolith 3A ist ein Teil der Na^+ -Ionen durch K^+ -Ionen ersetzt, was sich in einer geringeren Basistemperatur sowie in einem größeren Wassereinfluss ausdrückt. Der Zeolith 5A besitzt insgesamt weniger Ionen, was zu einer geringeren selektiven Erwärmung als beim 3A führt.

Insgesamt wurden 13 unterschiedliche poröse Materialien hinsichtlich der selektiven Erwärmbarkeit durch Wasser im HF-Feld getestet. Bei allen Materialien konnte dieser Effekt im Prinzip nachgewiesen werden, wobei die erreichten Temperaturdifferenzen jedoch meist unter 50 K lagen. Lediglich für die Zeolithtypen NaY, 3A sowie, mit Einschränkung, 5A wurde die selektive Erwärmung in ausgeprägter Form gefunden. Durch die Analyse der Basistemperaturen wurde ein erstes empirisches Modell entwickelt, das die Abstufung erklären kann. Eine durch die Kombination von Temperatur und Feuchte mögliche hydrothermale Schädigung der Zeolithe [110] wurde nicht beobachtet bzw. schlug sich nicht im dielektrischen Erwärmungsverhalten nieder.



4.2.2 Erhöhung des selektiven Energieeintrags durch Salzimprägnierung

Die große Bandbreite der selektiven Erwärmung, die bei der Untersuchung verschiedenster Materialien gemessen wurde, kann dann erklärt werden, wenn Kationen eine zentrale Rolle bei der dielektrischen Erwärmung einnehmen, selbst wenn der genaue Wirkungsmechanismus noch unklar ist. Im einfachsten Fall reicht allein die Präsenz der Ionen aus, um die selektive Erwärmung hervorzurufen. Diese Möglichkeit wurde durch die Anreicherung von Ionen in Materialien, in denen *a priori* keine ausgeprägte selektive Erwärmung realisiert werden konnte, untersucht. Eine sehr einfache Form, das Material mit Ionen anzureichern, stellt die Imprägnierung mit einer wässrigen Salzlösung dar [111]. In der im Folgenden dargestellten Versuchsreihe wurde γ -Aluminiumoxid mit unterschiedlichen Salzen und Salzkonzentrationen gemäß Kapitel 3.2.3 (Seite 24) imprägniert, die aufgebrachte Salzkonzentration durch IC-Analysen quantifiziert und schließlich analog zu den kommerziell erhältlichen Materialien (beschrieben im Kapitel 4.2.1. Seite 30) untersucht. Neben γ -Aluminiumoxid wurden auch noch alle in Tabelle 1 aufgeführten Silicagele sowie der Zeolith HiSiV in äquivalenter Weise mit NaCl imprägniert und mit vergleichbaren, hier nicht dargestellten Resultaten, d.h. nur geringer selektiver Erwärmung, untersucht.

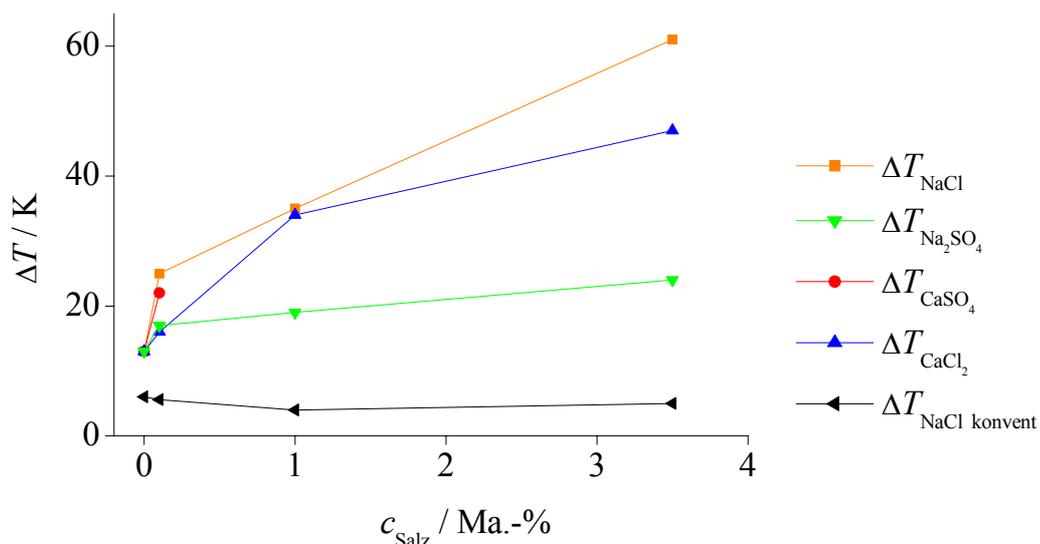


Abbildung 14 Übersicht über die im TCP erzielten Temperaturdifferenzen ΔT_x während des Pulsdurchlaufs durch ein mit Salz imprägniertes γ -Aluminiumoxidschüttbett in Abhängigkeit von der Art des Salzes sowie dessen Konzentration. Da sich die konventionellen Referenzexperimente nicht signifikant voneinander unterscheiden, wurden hierfür nur die im mit NaCl imprägnierten γ - Al_2O_3 gemessenen Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\text{NaCl konvent}}$ dargestellt.

In Abbildung 14 sind die im TCP erreichten Temperaturdifferenzen zwischen Spitzen- und Basistemperatur dargestellt (Details siehe Anhang A). Reines γ -Aluminiumoxid ist zum Vergleich bei einem Salzgehalt von 0 Ma.-% dargestellt. Da sich die konventionellen Referenzexperimente nicht signifikant voneinander unterscheiden, wurden hierfür nur die im mit NaCl imprägnierten γ - Al_2O_3 gemessenen Temperaturdifferenzen dargestellt. In Abhängigkeit von der Salzart steigt die selektive Erwärmung mit zunehmender Salzkonzentration an und unterstützt somit die These, dass durch die nicht fest eingebundenen Ionen vermittelt unter Wassereinfluss verstärkt HF-Energie eingekoppelt werden kann. Mit Natriumchlorid imprägniertes γ - Al_2O_3 zeigt bei einer Beladung von 3,5 Ma.-% die größte selektive Erwärmung, die aber über 100 K geringer ist als die in Abbildung 13 nachgewiesene

Temperaturerhöhung beim Zeolith NaY. In einer zweiten Versuchsreihe wurde daher das Potenzial von NaCl durch die Erhöhung der Beladungskonzentration bis auf etwa 20 Ma.-% getestet. Diese Spanne entspricht etwa dem Massenanteil der Natriumionen im Faujasit, wobei NaY mit 32 Natriumionen pro Einheitszelle einen Natriumanteil von etwa 6 Ma.-% besitzt.

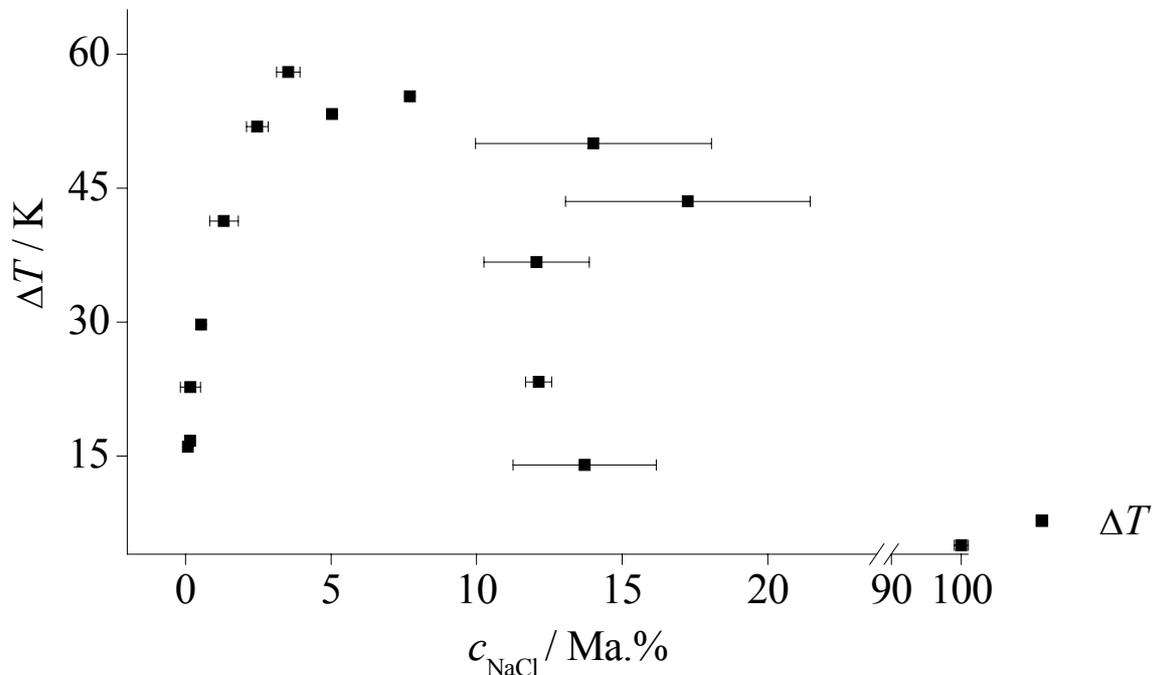


Abbildung 15 Im TCP erzielte Temperaturdifferenzen ΔT während des Pulsdurchlaufs durch ein mit NaCl imprägniertes γ -Aluminiumoxidschüttbett in Abhängigkeit von der der Konzentration der Salzbeladung.

In Abbildung 15 sind die erreichten Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit von der NaCl-Beladung bis zu ca. 20 Ma.-% aufgetragen (Versuchsbedingungen siehe Anhang A). Die Temperaturdifferenz stieg bis zu einer NaCl-Beladung von etwa 4 Ma.-% auf nahezu 60 K. Bei höheren Beladungen nahm die Temperaturdifferenz wieder ab, wobei die Abnahme nicht mehr eindeutig mit der Salzbeladung korrelierte. Der Grund hierfür war die inhomogene Salzverteilung der mit hohen NaCl-Konzentrationen beladenen Proben, die auf Kristallisationseffekten beruhte. In Abbildung 16 ist diese exemplarisch für einen Salzgehalt von etwa 15 Ma.-% dargestellt.

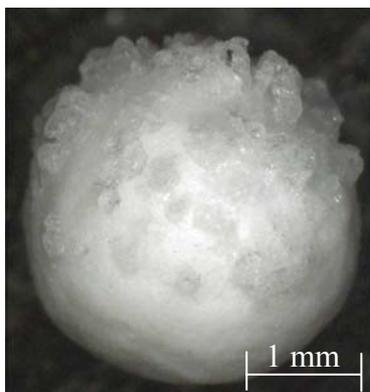
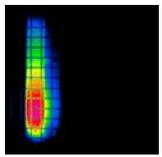


Abbildung 16

Mikroskopische Aufnahmen von mit NaCl-imprägniertem Al_2O_3 (NaCl-Anteil ca. 15 Ma.-%). Die beiden Bilder wurden mit 50-facher Vergrößerung aufgenommen.



Durch die Kristallbildung werden zum einen die Porenöffnungen blockiert, wodurch das Wasser das in den Poren befindliche Salz nicht mehr erreicht. Gleichzeitig ist das kristalline Salz, bedingt durch ein großes Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis, für das Wasser ebenfalls nur noch unvollständig erreichbar. Die Zahl der vom Wasser beeinflussten Ionen nimmt also oberhalb einer bestimmten Salzkonzentration mit zunehmender Salzkonzentration ab, was sich in einer Abnahme der selektiven Erwärmung ausdrückt. Die Salz-Verblockung des porösen Materials kann dabei durch zwei weitere Analysen aufgezeigt werden. Einerseits sinkt die BET-Oberfläche von γ -Al₂O₃ durch die Imprägnierung mit etwa 6 Ma.-% NaCl um über 10 %, zum anderen nahm die bei Zimmertemperatur und einem Toluolpartialdruck von (165 ± 20) Pa bestimmte Toluol-Adsorptionskapazität durch die Imprägnierung mit 8 Ma.-% NaCl um etwa 20 % ab.

Durch die Experimente konnte die Wirkung von Ionen auf den Energieeintrag, der zu einer selektiven Erwärmung in Form eines TCP führt, näher charakterisiert werden, ohne dass der genaue Wirkungsmechanismus bekannt ist. Das Phänomen wurde auch bei Salzen ohne Natriumionen gefunden, die Energieeinkopplung ist folglich nicht auf dieses Element begrenzt. Die maximale Temperaturdifferenz konnte durch die Zugabe von etwa 4 Ma.-% NaCl realisiert werden, wobei diese bei gleichen experimentellen Bedingungen fast um den Faktor vier geringer war als beim NaY.

4.2.3 Zusammenfassung

Das durch Wasseradsorption hervorgerufene Phänomen der selektiven, dielektrischen Erwärmung in Form eines thermo-chromatographischen Pulses wurde an einem breiten Materialspektrum mit dem Ziel bearbeitet, die physikalischen Mechanismen näher zu charakterisieren. Gemäß dem eingeführten Modell ist nicht der zusätzliche Energieeintrag durch das injizierte Wasser, sondern der Einfluss des Wassers auf die im Zeolith vorhandenen Kationen für den selektiven Energieeintrag verantwortlich. Ein analoger Einfluss konnte durch Untersuchungen an anderen, mit Salzlösungen imprägnierten porösen Stoffen nachgewiesen werden. Grundsätzlich spielt im Zeolith jedoch nicht nur die Art, sondern auch die Anzahl der Kationen pro Einheitszelle eine wesentliche Rolle. Ist sie zu groß, so erwärmt sich bereits der trockene Zeolith so gut, dass eine Wasseradsorption keinen ausgeprägten Einfluss, der zu einem TCP führt, ausübt. Ist sie zu gering, so ist trotz Wasserzugabe die erhöhte Energieeinkopplung für eine ausgeprägte Erwärmung nicht groß genug. Nur eine mittlere Kationenzahl pro Einheitszelle führt bei der Wasseradsorption zu einem signifikant höheren Energieeintrag und damit zu einer starken selektiven Erwärmung. Dieses Erkenntnis wird im Kapitel 5.1.2 (Seite 57) aufgegriffen werden.

4.3 Nähere Charakterisierung des TCP an den Zeolithen 3A und NaY

Nachdem das dynamische Adsorptionsphänomen des TCP an den beiden Zeolithen 3A und NaY besonders gut nachgewiesen werden konnte, sollten diese beiden Materialien in Bezug auf die Abhängigkeit von einigen experimentellen Parametern näher untersucht werden. Dazu wurden wahlweise die Versuchsanordnungen 2 bzw. 3 genutzt. Während der Versuchsreihen wurde nach Möglichkeit immer nur ein Parameter unter sonst gleichen Versuchsbedingungen geändert, wobei diese von Experiment zu Experiment jedoch leicht variieren konnten.

4.3.1 Zusammenhang zwischen HF-Leistung und Spitztemperatur

In Abbildung 17 ist der Einfluss der Leistung auf die im TCP erzielten Spitztemperaturen für die Zeolithe NaY sowie 3A dargestellt (Details siehe Anhang A). Da der Wirkungsgrad (Verhältnis zwischen tatsächlich eingebrachter HF-Leistung in den Reaktor und HF-Ausgangsleistung) in diesem Bereich näherungsweise konstant ist, wird die Ausgangsleistung des Generators als Leistungsparameter verwendet. In der Realität ist die eingebrachte Leistung zwar proportional zur Ausgangsleistung, aber wesentlich geringer als diese.

Für beide Zeolithe ist ein linearer Zusammenhang zwischen HF-Leistung und Spitztemperatur zu erkennen, wobei für den Zeolith NaY eine höhere Leistung zum Erreichen der gleichen Spitztemperatur benötigt wird. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die mit etwa 90 g deutlich größere Zeolithmenge²¹, die einen direkten Vergleich verhindert.

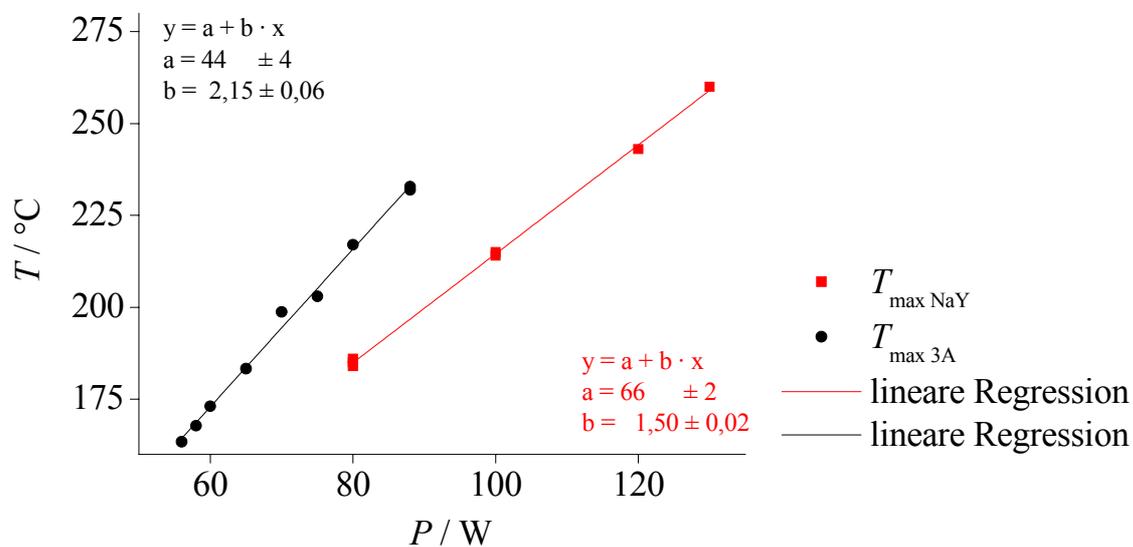
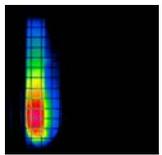


Abbildung 17 Spitztemperaturen T_{\max} der Zeolithe NaY und 3A in Abhängigkeit von der HF-Leistung. Beide Spitztemperaturen zeigen eine lineare Abhängigkeit von der eingebrachten Leistung.

Der lineare Zusammenhang zwischen Spitztemperatur und HF-Leistung ist nicht trivial. Grundsätzlich ist unter stationären Versuchsbedingungen, wie sie für die Phase der Experimente vor der Wasserzugabe charakteristisch sind, die Basistemperatur des Schüttbetts näherungsweise konstant. Vernachlässigt man die durch die Abstrahlung elektromagnetischer Wellen auftretenden, erfahrungsgemäß geringen Verluste, so entspricht die absorbierte HF-Leistung dem Wärmefluss in die Umgebung. Eine Erhöhung der eingebrachten Leistung führt dann zu einem linearen Anstieg der Basistemperatur, wenn bei unveränderten Wärmedurchgangskoeffizienten und geometrischen Bedingungen die Umgebungstemperatur konstant bleibt. Diese Überlegung trifft analog für die Spitztemperatur im TCP zu und deutet damit bei einer Temperaturunabhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten auf eine Konstanz der Umgebungstemperatur bei unveränderten geometrischen Bedingungen während des TCP hin.

²¹ NaY: Probenrohr 3 verwendet (87 g Probenmenge), Zeolith 3A: Probenrohr 2 verwendet (4,5 g Probenmenge)



4.3.2 Einfluss der injizierten Wassermenge auf die Spitztemperatur im TCP

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der zugegebenen Wassermenge auf die Ausprägung des TCP untersucht. In Abbildung 18 ist die Abhängigkeit der Spitztemperatur von der injizierten Wassermenge für die Zeolithe NaY und 3A dargestellt (Details siehe Anhang A).

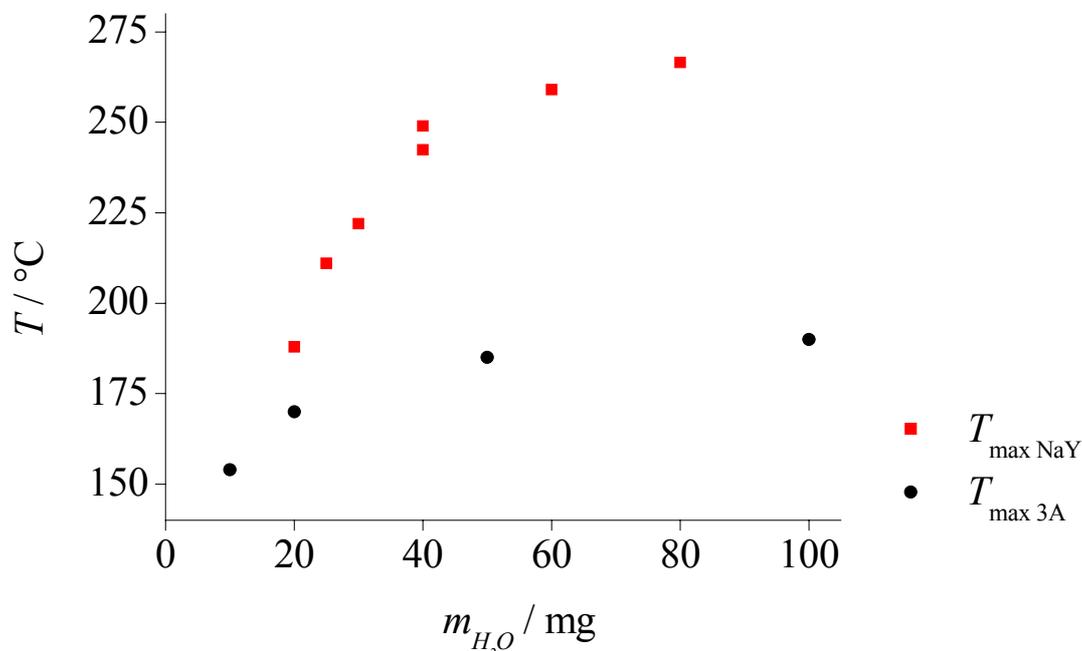


Abbildung 18 Abhängigkeit der im TCP erzielten Spitztemperaturen $T_{\max \text{ NaY}}$ und $T_{\max \text{ 3A}}$ von der injizierten Wassermenge m_{H_2O} . Beim NaY wurde im Gegensatz zum 3A die HF-Leistung zwischen zwei Pulsen ausgeschaltet, so dass sich das Bett auf etwa 30 °C abkühlen konnte. Die Basistemperatur für den Zeolith 3A lag bei etwa 90 °C.

Die in Abbildung 18 dargestellten Spitztemperaturen der beiden Zeolithe sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da andere experimentelle Parameter verwendet und die HF-Leistung beim Zeolith NaY zwischen den Pulsen abgeschaltet wurde, beim 3A jedoch nicht. Die Basistemperatur wurde in beiden Fällen so gewählt, dass ein stabiler TCP initiiert werden konnte.

Grundsätzlich konnte für beide Zeolithtypen eine Zunahme der Spitztemperatur mit steigender Wasserinjektion nachgewiesen werden. Es ist jedoch eine asymptotische Annäherung an einen Endwert festzustellen. Extrapoliert man die Messwerte, so lässt sich für die Zeolithe NaY bzw. 3A ein Grenzwert von ca. 300 °C bzw. 200 °C abschätzen. Zudem scheint beim Zeolith 3A eine im Vergleich zum NaY geringere Wassermenge zur Initiierung des TCP auszureichen, wofür aber die erhöhte Starttemperatur von 90 °C im Vergleich zu 30 °C für den Zeolith NaY verantwortlich sein kann.

Für den Zeolith NaY ist die Abhängigkeit der Spitztemperatur von der injizierten Wassermenge im untersuchten Parameterbereich wesentlich stärker als für den Zeolith 3A. Da die Wasseradsorption am Zeolith 3A aufgrund der sterischen Limitierung mit gängigen Diffusionsmodellen nur unzureichend beschrieben werden kann [112], soll auf eine quantitative Auswertung von Abbildung 18 verzichtet werden. Insgesamt ist es jedoch plausibel, dass ein am 3A adsorbiertes Wassermolekül aufgrund der im Vergleich zum NaY

kleineren Zeolithstruktur²² einen vergleichsweise größeren Einfluss auf mehrere Kationen ausübt. Ein geringer Wassergehalt reicht dann schon aus, um den Energieeintrag signifikant zu steigern, weswegen im untersuchten Parameterbereich eine Steigerung der Wassermenge im Gegensatz zum NaY nur noch eine schwache Auswirkung auf die dielektrische Erwärmung besitzt. Im Falle des Zeoliths NaY wird der Mechanismus des TCP im Rahmen der Modellentwicklung noch näher diskutiert.

Zusammenfassend wird bei beiden Zeolithtypen für die Initiierung eines TCP eine bestimmte Wassermenge benötigt, die jedoch von der Temperatur des Schüttbetts abhängig ist. Geringe Wassermengen reichen bereits aus, um den Energieeintrag signifikant zu erhöhen.

4.3.3 Einfluss der Durchflussrate auf Pulsengeschwindigkeit und Spitzentemperatur

In den folgenden Experimenten, die in Abbildung 19 dargestellt sind, wurde der Einfluss der Durchflussrate des Gases \dot{V}_{Gas} und damit der Gasgeschwindigkeit auf die Pulsengeschwindigkeit v_{TCP} sowie auf die Spitzentemperatur T_{max} untersucht (Details siehe Anhang A).

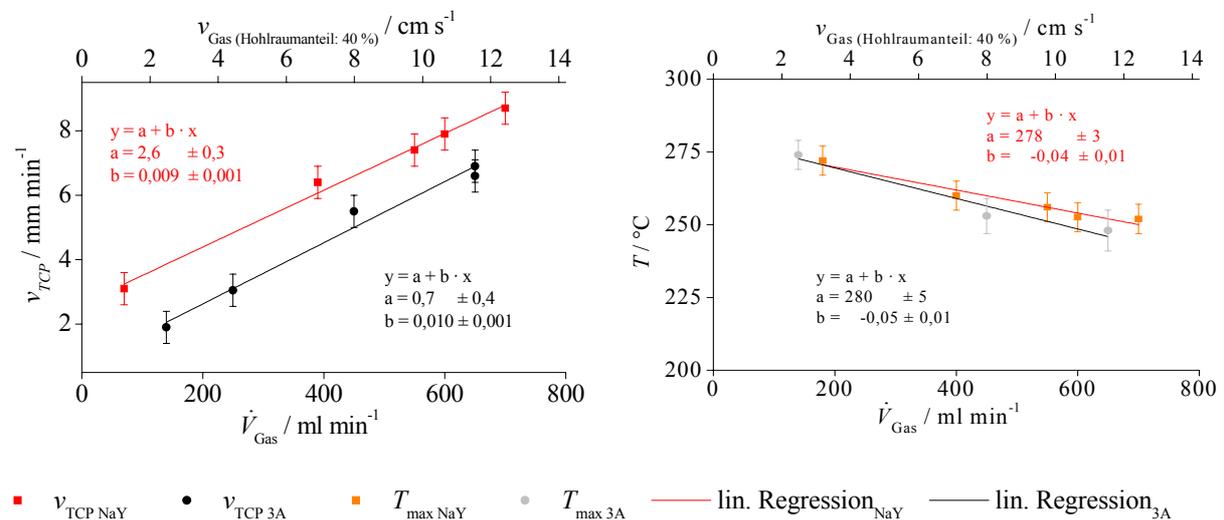
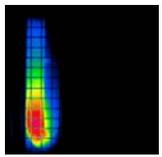


Abbildung 19 Pulsengeschwindigkeiten in den Zeolithen NaY und 3A ($v_{\text{TCP NaY}}$ bzw. $v_{\text{TCP 3A}}$) sowie die dazugehörigen Spitzentemperaturen ($T_{\text{max NaY}}$ bzw. $T_{\text{max 3A}}$) in Abhängigkeit von der Durchflussrate \dot{V}_{Gas} bzw. der Gasgeschwindigkeit v_{Gas} . Zur Berechnung von v_{Gas} wurde ein Hohlraumanteil von 40 % angenommen [51].

Mit zunehmender Durchflussrate ist bei beiden Zeolithtypen ein näherungsweise linearer Anstieg der Pulsengeschwindigkeit, d.h. der Wanderungsgeschwindigkeit des TCP durch das Festbett, zu erkennen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass zwischen den einzelnen Adsorptions-Desorptions-Schritten die Wassermoleküle konvektiv mit dem Gasstrom mitbewegt werden. Damit nimmt die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit dem Zeolith mit zunehmendem Gasfluss ab. Da Wasser für die Temperaturerhöhung im Puls verantwortlich ist, ist die Beeinflussung der Migrationsgeschwindigkeit des TCP plausibel. Die scheinbare Linearität ist im Detail jedoch nicht einfach zu erklären. Zum einen lässt eine Extrapolation der Werte eine signifikante TCP-Geschwindigkeit ohne einen Gasdurchfluss zu, die weder experimentell gemessen wurde, noch zu erwarten ist. Zum anderen korreliert die Spitzentemperatur ebenfalls mit der Durchflussrate (nächster Abschnitt), was sich, wie im

²² Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt 12,3 Å [8,113], die Porenöffnung in die großen Poren (α Cages) etwa 3 Å [8,114], wobei die Kationen in unmittelbarer Nähe zu den Porenöffnungen diese noch verkleinern [113,115,116].



Kapitel 4.3.4 noch gezeigt wird, wiederum auf die Geschwindigkeit des TCP auswirken müsste.

Dem gegenüber sinkt die Spitztemperatur mit zunehmender Durchflussrate, wobei auch hier näherungsweise eine lineare Abhängigkeit für beide Zeolithe gefunden wurde. Neben dem gasförmigen Wasser transportiert der Gasfluss auch Wärme aus der heißen Zone ab. Eine Steigerung der Flussrate führt damit zu einer Vergrößerung des Wärmestroms und damit zu einer Abnahme der Spitztemperatur. Die im Unterschied zu Abbildung 18 wesentlich höheren Spitztemperaturen für den Zeolith 3A sind auf veränderte Versuchsparameter zurückzuführen.

4.3.4 Einfluss der Spitztemperatur auf die Geschwindigkeit des TCP

Im Kapitel 4.1 wurde der TCP phänomenologisch beschrieben, wobei die Bewegung der heißen Zone in entscheidender Weise durch die Wasseradsorption bzw. -desorption bestimmt ist. Im einfachsten Fall kann von einer festen Anzahl von Adsorptionszentren ausgegangen werden, mit denen ein Wassermolekül während der Bewegung durch das Festbett in Wechselwirkung tritt. Bei Vernachlässigung der Transportzeit zwischen den Zentren wird die Geschwindigkeit von der Aufenthaltszeit an den Adsorptionszentren bestimmt. Die temperaturabhängige Aufenthaltszeit an einem Adsorptionszentrum kann auf der Basis der Boltzmann-Statistik gemäß

$$\frac{1}{v_{\text{TCP}}} \propto t_{\text{Durchlauf}} \propto t_{\text{Aufenthalt}} \propto e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (4.1)$$

beschrieben werden, wenn der Gasfluss konstant gehalten wird.

Die Aussage, dass die Durchlaufzeit direkt proportional zu dem Exponentialterm, also

$$t_{\text{Durchlauf}} \propto \exp\left[\frac{E_a}{k_B \cdot T_{\text{max}}}\right] \quad (4.2)$$

ist, wurde mithilfe der Darstellung nach Arrhenius in Abbildung 20 experimentell überprüft, nach der eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln(t_{\text{Durchlauf}})$ und T_{max}^{-1} existieren sollte (Details siehe Anhang A). Als Temperatur in der Arrhenius-Darstellung wurde die Spitztemperatur T_{max} verwendet. Dieser Annahme liegt das Modell zugrunde, dass sich der Wasserpuls mit dem Temperaturpuls mitbewegt, d.h. dass die für die Verweilzeit relevanten Adsorptions- und Desorptionsvorgänge im Bereich der Spitztemperatur des TCP stattfinden.

Für den Zeolith NaY bestätigt die Auswertung das diskutierte Modell, nach dem der TCP eine enge Korrelation von Wassertransport und lokaler Temperaturerhöhung beinhaltet. Die Adsorptionsenergien können mithilfe des Anstiegs nach Gleichung (4.2) zu $E_{a \text{ konvent}} = (42 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $E_{a \text{ HF}} = (37 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Damit stimmen diese besser mit dem von Hunger et al. [117] publizierten Wertebereich für den Zeolith NaY von $48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq E_a \leq 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ überein als der im Vergleich dazu aus einer Arrhenius-Darstellung ermittelte Wert von etwa $E_{a \text{ HF Basis}} = (14 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, der auf der Basistemperatur als diffusionsbestimmende Temperatur beruht. Durch diese Abschätzung kann die Spitztemperatur als diffusionsbestimmende Temperatur postuliert werden. Da bei dieser jedoch nur geringe Wassermengen adsorbiert werden können, ist diese Tatsache ein erster

Hinweis darauf, dass der Imaginärteil der Permittivität entscheidend durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse im niedrigen Feuchtebereich beeinflusst wird.

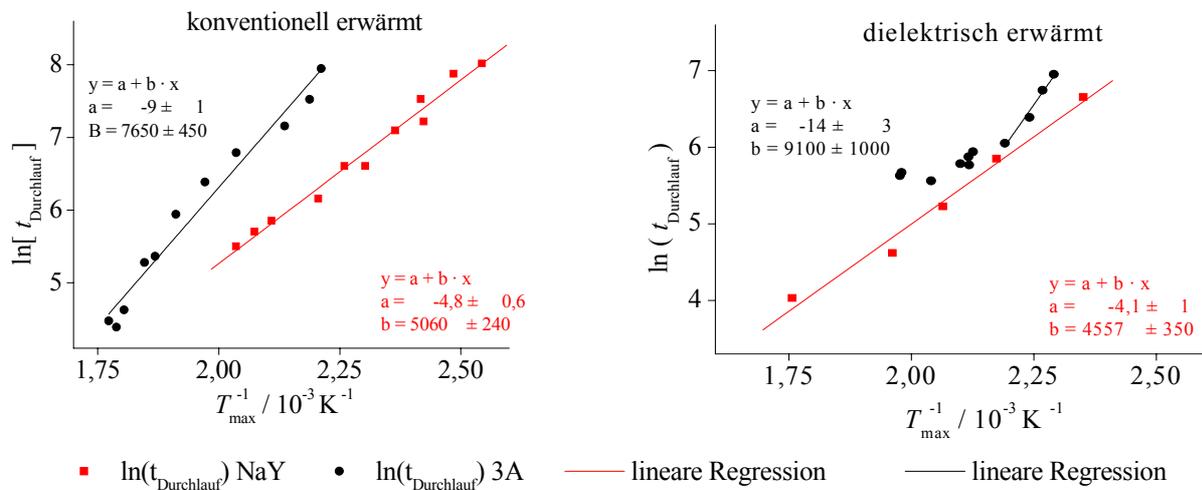
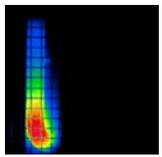


Abbildung 20 Arrheniusplot der Durchlaufzeiten ($t_{\text{Durchlauf}}$) unter konventioneller (links) und unter dielektrischer Erwärmung (rechts) der Zeolithe 3A (rot) und NaY (schwarz). T_{max}^{-1} ist dabei die reziproke Spitztemperatur des TCP. Zudem wurden die linearen Regressionen eingezeichnet.

Neben der Einfachheit des Modells als größte Unsicherheit ist die mit den faseroptischen Temperatursensoren durchgeführte Temperaturmessung als weitere Fehlerquelle anzusehen. Da die Sensoren an der Messspitze einen Durchmesser von etwa 1,5 mm aufweisen, konnten lediglich zwei Sensoren in das Probenrohr 1 auf die beiden Schüttbettenden aufgesetzt werden. Zur Berechnung wurde die Spitztemperatur am Anfang der Probe verwendet, die aber wahrscheinlich geringer als die im Inneren der Probe ist. Durch die Annahme einer durchschnittlich 20 K höheren Spitztemperatur des TCP steigen der lineare Anstieg im Arrheniusplot und damit die errechnete Aktivierungsenergie auf etwa $(41 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$, was nahezu der bei der konventionellen Erwärmung ermittelten Aktivierungsenergie entspricht.

Darüber hinaus können weitere Effekte, welche die Pulsdurchlaufzeit beeinflussen, nicht ausgeschlossen werden. So etwa kann eine Akkumulierung des Wassers zu einer örtlich begrenzten Übersättigung des Zeoliths führen. Das daraus resultierende „Überspringen“ der potenziellen Adsorptionsplätze hat einen schnelleren Pulsdurchlauf und damit eine geringere Aktivierungsenergie zur Folge. Schließlich wurde in der Literaturreferenz zwar der gleiche Zeolithtyp verwendet, jedoch nicht, wie im Kapitel 4.4 auf Seite 41 noch dargestellt wird, das gleiche Si/Al-Verhältnis. Da die Kationen aber eine wichtige Rolle bei der Wasseradsorption spielen, können sich schon allein daraus unterschiedliche Aktivierungsenergien von Wasser an NaY-Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen ergeben.

Für den Zeolith 3A ist das oben eingeführte Modell mit konstanter Aktivierungsenergie offensichtlich zu einfach. So publizierte etwa Lalik einen Anstieg der Aktivierungsenergien von $E_{a, \text{Ref RT}} = 61,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf $E_{a, \text{Ref } 108^\circ\text{C}} = 71,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 108°C [118]. In den eigenen Experimenten führt für den Zeolith 3A die Darstellung der Wasserdurchlaufzeit bei konventioneller Erwärmung im Arrheniusplot zumindest näherungsweise zu einer Geraden (Abbildung 20 links). Vernachlässigt man aber die beiden Messpunkte bei tiefster Temperatur, so ist wie in der Literatur eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Die aus dem Anstieg berechnete



Aktivierungsenergie liegt mit $E_{a\text{ konventionell}} = (64 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Bereich zwischen den von Lalik für Umgebungstemperatur bzw. $108 \text{ }^\circ\text{C}$ publizierten Werten, obwohl alle Temperaturen über $160 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Nimmt man einen lokalen Wasserüberschuss an, so ist analog zum NaY davon auszugehen, dass die mittlere Aktivierungsenergie mit zunehmender Feuchte abnimmt [118-121], wodurch der Wert für $E_{a\text{ konventionell}}$ plausibel ist.

Betrachtet man die Durchlaufzeit des TCP im Zeolith 3A im Radiowellenfeld, so nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur ab, wobei für Temperaturen zwischen ca. $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ $E_{a\text{ HF}} = (76 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gilt. Damit liegt auch $E_{a\text{ HF}}$ in der von Lalik publizierten Größenordnung. Neben den bereits diskutierten Unsicherheiten spielt beim Zeolith 3A offensichtlich die Diffusion des Wassers ins Innere der Zeolithpartikel eine limitierende Rolle. Hier tritt im Gegensatz zu den Faujasiten eine kinetische Beeinflussung auf. Der Porendurchmesser von 3 \AA [8,122] ist nur unwesentlich größer als der kritische Durchmesser der Wassermoleküle, der je nach Quelle etwa $2,6 \text{ \AA}$ bis $2,8 \text{ \AA}$ beträgt [51,123-126]. Damit wird die Pulsdurchlaufzeit nicht nur durch die Aktivierungsenergie, sondern auch durch die diffusionsbedingte Behinderung bestimmt. Diese besitzt verglichen mit dem Experiment mit konventioneller Erwärmung aufgrund der wesentlich geringeren Starttemperaturen einen deutlich größeren Einfluss. Mit zunehmender Spitzentemperatur verkleinert sich der Anstieg im Arrheniusplot, was offensichtlich auf eine Verstärkung der Diffusionslimitierung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend konnte eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des TCP von der Spitzentemperatur aufgezeigt werden. Im Gegensatz zum Zeolith 3A konnte am Zeolith NaY die Abhängigkeit der TCP-Geschwindigkeit von der Adsorptionszeit des Wassers mithilfe eines einfachen Modells wiedergegeben werden. Beim Zeolith 3A konnte der Zusammenhang zwischen beiden Größen nicht so einfach erklärt werden, was wahrscheinlich am limitierenden Einfluss der Diffusion liegt. Anhand der wenigen hierzu durchgeführten Experimente war insgesamt keine nähere quantitative Beschreibung möglich. Die weiteren Arbeiten wurden auf den Zeolith NaY fokussiert, da mit diesem die ausgeprägtesten TCPs realisiert werden konnten und er somit für die beabsichtigten Applikationen prädestiniert war. An dieser Stelle soll auf eine eingehende theoretische Auseinandersetzung mit dem Adsorptions-, Desorptions- bzw. Diffusionsverhalten am Zeolith NaY verzichtet werden, da dies im Kapitel 5.2.3 (Seite 68) noch ausführlich diskutiert werden wird.

4.4 Vergleich von NaY-Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen

In den bisherigen Kapiteln wurde hauptsächlich der NaY-Zeolith der Firma Grace untersucht, welcher ein Si/Al-Verhältnis von 5 aufwies. Dies entspricht einer Anzahl von 32 Kationen pro Einheitszelle. Dementsprechend soll hierfür die Notation Na_{32}Y eingeführt werden. In den im folgenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden zusätzlich die Zeolithe Na_{24}Y (Si/Al = 7), Na_{16}Y (Si/Al = 11) sowie US-Y^{23} (Si/Al > 200) im Hinblick auf die Geschwindigkeit sowie die maximale Temperaturdifferenz des TCP untersucht.

²³ Zeolith HiSiV 1000

Die Zeolithe waren mit einem Binder unbekannter Art²⁴ versehen und pelletiert. Die inneren Oberflächen wurde durch BET-Messungen zu

- Na₃₂Y: 750 m² g⁻¹
- Na₂₄Y: 510 m² g⁻¹
- Na₁₆Y: 610 m² g⁻¹
- US-Y: 610 m² g⁻¹

bestimmt.

Da die Geschwindigkeit des TCP im Bett nahezu konstant ist, kann sie zusammen mit der durch die selektive Erwärmung erreichten Temperaturdifferenz zwischen Basistemperatur und Spitzentemperatur als Kenngröße direkt in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis aufgetragen werden (Abbildung 21, Details siehe Anhang A).

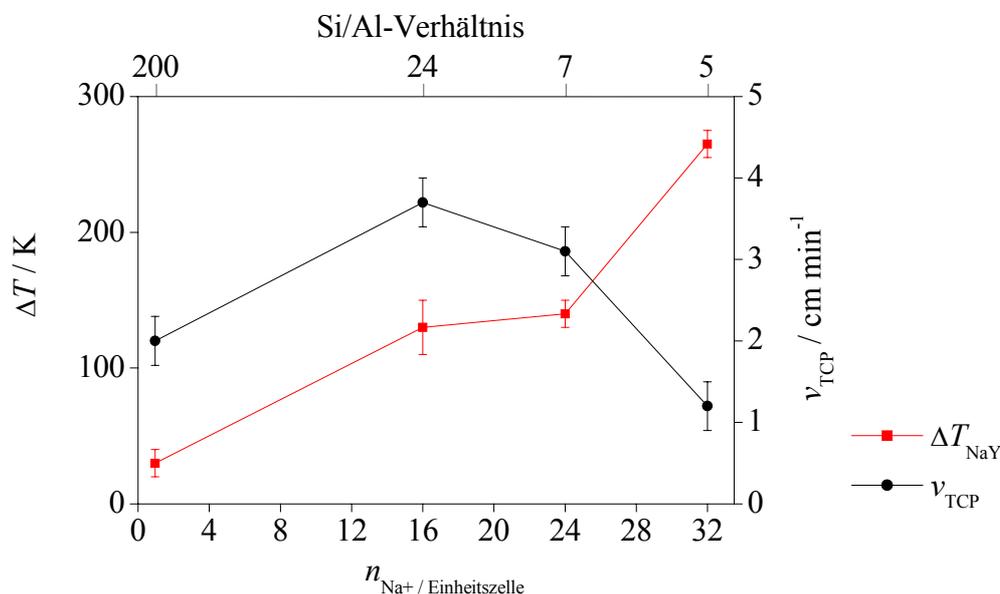
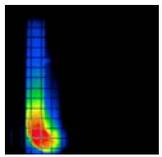


Abbildung 21 Temperaturdifferenz ΔT_{NaY} sowie Pulsgeschwindigkeit des TCP v_{TCP} in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis bzw. von der Anzahl der Kationen in der Einheitszelle des Zeoliths NaY. Die Fehlerbalken repräsentieren die Streuung der Werte von mindestens drei Vergleichsexperimenten.

Mit Abnahme der Zahl der Kationen pro Einheitszelle ist eine Abnahme der durch den TCP erreichten Temperaturdifferenz zu erkennen. Vor der Wasserzugabe liegen alle Basistemperaturen zwischen 50 °C und 60 °C, weshalb jeweils die Spitzentemperatur ein zur Temperaturdifferenz analoges Verhalten aufweist. Da die Bewegung der Kationen der Grund für die dielektrische Erwärmung ist, erscheint eine mit sinkender Kationenzahl pro Einheitszelle abnehmende Temperaturdifferenz plausibel. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang im Fall des Zeoliths Na₂₄Y ist wahrscheinlich durch die geringere BET-Oberfläche zu erklären. In diesem Fall sind weniger Kationen für das Wasser erreichbar, wodurch der Energieeintrag in den Puls durch die kinetische Limitierung der Wasserdiffusion vermindert ist.

Für die Pulsgeschwindigkeit existiert offensichtlich ein Maximum im Bereich von 16 Kationen pro Einheitszelle. Grund hierfür ist die Abhängigkeit von zwei Parametern, welche

²⁴ Der Hersteller stellte keine weiteren Informationen zur Verfügung, in eigenen RFAs wurde u.a. Cer im niedrigen Masseprozentbereich nachgewiesen.



sich mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis gegenläufig verhalten. Wie bereits im Kapitel 4.3.4 auf Seite 39 beschrieben wurde, hängt die Pulsgeschwindigkeit im einfachsten Fall von der Zeit ab, die die Wassermoleküle an den Adsorptionsplätzen adsorbiert sind. Mit abnehmender Kationenzahl wird der Zeolith hydrophober, was zu einer durch die Verringerung der Adsorptionskräfte bedingten geringeren mittleren Verweilzeit der Wassermoleküle an den Adsorptionszentren und damit direkt zu der gemessenen Geschwindigkeitszunahme führt. Gleichzeitig wird die Verweilzeit der Wassermoleküle an diesen Zentren mit abnehmender Temperatur größer und dominiert schließlich bei geringen Spitzentemperaturen, was zur beobachteten Abnahme der Pulsgeschwindigkeit führt.

Insgesamt konnte eine Abhängigkeit der im TCP erreichten Temperaturdifferenz sowie der Geschwindigkeit des TCP von der Anzahl der Kationen pro Einheitszelle aufgezeigt werden. Dabei wird die Temperatur mit Verringerung der Kationenzahl pro Einheitszelle kleiner, wohingegen die Geschwindigkeit des TCP ein Maximum aufweist. Durch eine geringe Veränderung der Kationenzahl war unter sonst gleichen Bedingungen eine Verdreifachung der Pulsgeschwindigkeit bei Halbierung der Spitzentemperatur möglich. Da die inneren Oberflächen ebenfalls einen Einfluss auf den Puls ausüben, können die Messergebnisse nicht streng quantitativ interpretiert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde wie bisher der Zeolith Na₃₂Y verwendet.

4.5 Abhängigkeit der Energieeinkopplung in den Zeolith NaY von der Feuchte

Die bisherigen Untersuchungen des TCP weisen auf ein komplexes Zusammenspiel von Feuchte, Temperatur sowie dielektrischem Energieeintrag in den Zeolith hin. Um die physikalischen Ursachen dieses dynamischen Sorptionsphänomens aufklären zu können, wurden dielektrische Erwärmungsexperimente am Zeolith NaY bei unterschiedlicher, aber für jede Probe konstanter Feuchte durchgeführt. Damit war die Berechnung des Imaginärteils der Permittivität für jede untersuchte Feuchte im Temperaturbereich zwischen etwa 100 °C und 300 °C mithilfe der Leistungsbilanzierung möglich. Auf Grundlage der in diesem Kapitel dargestellten Experimente wird schließlich im Kapitel 5 ein physikalisches Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Phänomene physikalisch erklärt und schließlich auch modelliert werden können.

4.5.1 Erwärmung von NaY-Proben mit unterschiedlicher Feuchte im HF-Feld

Um Erwärmungsexperimente bei konstanter Feuchte durchführen zu können, wurde der Zeolith NaY von Grace zunächst in eine Glasampulle ($r_{\text{innen}} = 5 \text{ mm}$, $r_{\text{außen}} = 6,5 \text{ mm}$) eingebracht, bei 10 mbar und 300 °C ausgeheizt (3 h), mit einer definierten Wassermenge beladen und anschließend abgeschmolzen (experimentelle Details siehe Anhang A). Abbildung 22 zeigt eine leere Ampulle mit Beladungshahn sowie eine mit Zeolith gefüllte, abgeschmolzene Ampulle.



Abbildung 22

Leere Ampulle mit Beladungshahn sowie abgeschmolzene Ampulle. Der Zeolith wurde 3 h bei 10 mbar sowie 300 °C ausgeheizt, in Stickstoffatmosphäre mit Wasser beladen und vor dem Abschmelzen auf 77 K abgekühlt.

Die abgeschmolzenen Ampullen wurden vor jedem Experiment für mindestens 8 h bei 300 °C äquilibriert, bevor sie noch im heißen Zustand horizontal im Abstand von etwa 1,5 cm zwischen die HF-Plattenelektroden (Plattenabstand 13 mm) eingebracht und befestigt wurden. Auf diese Weise konnte die Erwärmung bei einer für alle Ampullen gleichen Starttemperatur von 100 °C begonnen werden. Die anschließende Aufheizung erfolgte bei einer konstanten HF-Spannung von 2 kV. Experimente mit vertauschter Anordnung der Proben bzw. vertikaler Aufhängung erbrachten äquivalente Ergebnisse.

Die Erwärmung der Ampullen ist in Abbildung 23 dargestellt. Man erkennt leicht, dass sich die unterschiedlich feuchten Zeolithe in den einzelnen Ampullen unterschiedlich schnell erwärmen. Eine schnelle Erwärmung gefolgt von einem Plateau (Ampulle mit einem Feuchtegehalt von 2,1 Ma.-%) ist dabei ebenso möglich wie eine Erwärmung nach einer scheinbaren Induktionsperiode mit praktisch konstanter Temperatur (Ampulle mit einem Feuchtegehalt von 1,5 Ma.-%). Lediglich die Erwärmung der Ampulle mit einem Feuchtegehalt von 0,3 Ma.-% ist wahrscheinlich durch den Wärmeübertrag anderer Ampullen zu erklären, da diese nicht in allen Vergleichsexperimenten auftrat. Die Ursache für dieses differenzierte Verhalten ist der variierende Wassergehalt der Zeolithe in den einzelnen Ampullen, welcher wiederum den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ'' und damit die eingebrachte Leistung bestimmt. Aufgrund der Komplexität der Temperaturverläufe ist die quantitative Beschreibung des Experiments jedoch erst auf Basis der Modellierung möglich.

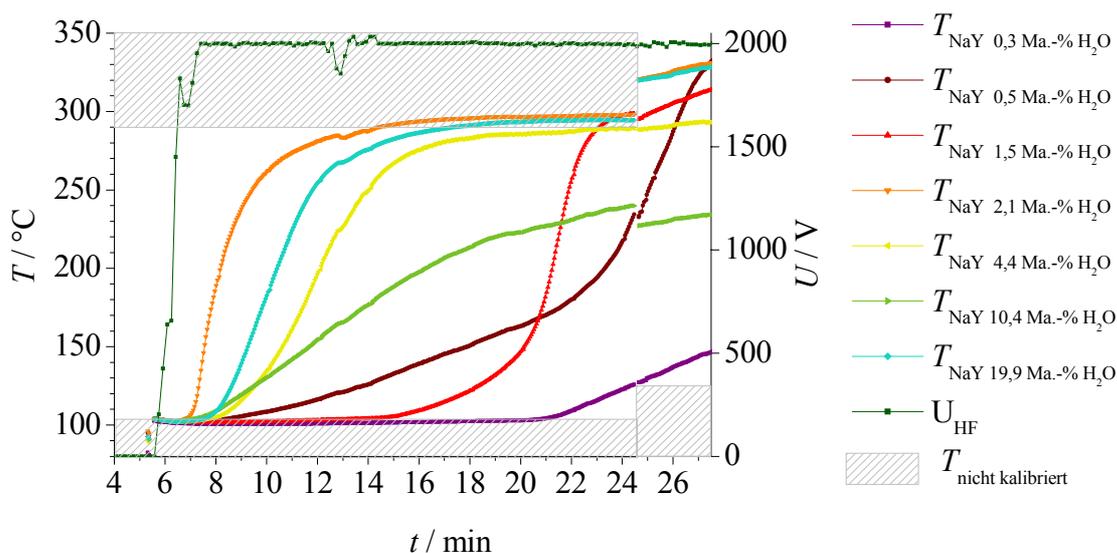
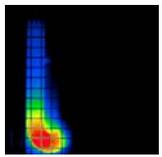


Abbildung 23 Erwärmung von mit NaY-Zeolith gefüllten Ampullen für unterschiedliche Zeolithfeuchten. Die grau schraffierten Flächen weisen auf die Bereiche hin, in denen die IR-Kamera nicht kalibriert war. Die Temperaturen $T_{\text{NaY } x}$ wurden mithilfe der IR-Kamera mit Durchglasfilter aufgenommen und repräsentieren demnach die Temperaturen der Schüttbettoberflächen.



4.5.2 Berechnung von ϵ_r'' aus den experimentellen Messdaten

Mithilfe einer detaillierten Leistungsbilanzierung gemäß

$$P_{\text{HF}} + P_{\text{Ab}} + P_Z + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (4.3)$$

kann eine Aussage bezüglich des dielektrischen Verlustfaktors ϵ_r'' für die einzelnen Proben getroffen werden. Hierbei sind P_{HF} die in das System eingebrachte HF-Leistung, P_{Ab} die durch die Glaswand abgegebene Wärmemenge pro Zeit sowie P_Z und $P_{\text{H}_2\text{O}}$ die für die Erwärmung von Zeolith und Wasser notwendigen Leistungen. Die dielektrische Erwärmung des Glases ist dabei so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Dementsprechend wird die Glaswand selbst schon als ein Teil der Umgebung betrachtet, so dass die zu betrachtende Oberfläche die der Zeolithschüttung ist. Ein weiterer Vorteil dieser Betrachtungsweise ist die Tatsache, dass die mithilfe der IR-Kamera (mit Durchglasfilter) gemessene Temperatur genau der zur Berechnung benötigten Oberflächentemperatur entspricht. Nach Konvention soll dabei die in das System eingebrachte Leistung positiv sein.

Berechnung der durch das Glas abgegebenen Leistung P_{Ab}

Während des Aufheizvorgangs geht im Experiment ein nicht unerheblicher Teil der Wärme durch Wärmestrahlung sowie Wärmeübergang durch das Glas für die Aufheizung der Probe verloren. Um eine, wenn auch vereinfachte Aussage bezüglich der Temperaturabhängigkeit dieses Wärmeverlustes treffen zu können, wurde eine der im Kapitel 4.5.1 beschriebenen Ampullen konventionell auf etwa 500 °C aufgeheizt und anschließend zur Abkühlung direkt an die Elektrode gegangen. Während der gesamten Abkühlphase wurde die Temperatur des Zeoliths mithilfe der IR-Kamera mit Durchglasfilter gemessen.

Prinzipiell sind bei der Auswertung des Experiments sowohl der Wärmedurchgang durch die Glaswand als auch die Wärmestrahlung zu berücksichtigen, die nach dem Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann näherungsweise berechnet werden kann. Da bei einer solchen Berechnung, wie in Abbildung 24 zu sehen ist, der experimentell ermittelte Wärmedurchgangskoeffizient k mit zunehmender Temperatur gegen null geht, ist das kombinierte Modell von Wärmedurchgang und Wärmestrahlung in dieser einfachen Form ungeeignet. Gründe hierfür sind die Nichtbeachtung der Erwärmung des Glases durch eine partielle Absorption der abgestrahlten Energie, die mit steigender Temperatur zunimmt, und die Vernachlässigung der Rückstrahlung vom Glas in das System.

Eine praktikable Lösung bietet hier die Definition eines effektiven Wärmedurchgangskoeffizienten k_{eff} , welcher sich auf komplexe und nicht näher zu definierende Weise aus den unterschiedlichsten Wärmeabgabeprozessen zusammensetzt. Damit erhält man im für die Experimente relevanten Temperaturbereich zwischen 100 °C und 350 °C einen vergleichsweise konstanten Wert.

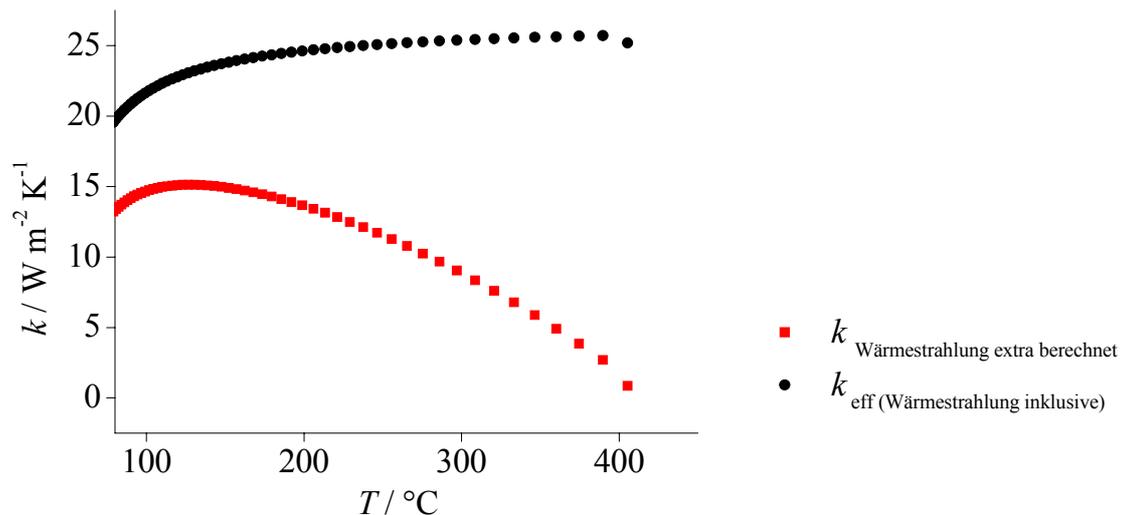


Abbildung 24 Wärmedurchgangskoeffizienten k und k_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur während einer Abkühlphase eines mit Zeolith gefüllten Probenrohrs, ausgewertet nach zwei verschiedenen Modellen.

Der effektive Wärmedurchgangskoeffizient ist mit etwa $25 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ wesentlich größer als der Tabellenwert für Glas vergleichbarer Dicke, der bei etwa $5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ liegt [127]. Dies ist jedoch nicht überraschend, da darin mehrere Arten der Wärmeabgabe an die Umgebung zusammengefasst sind.

Trotz der leichten Abnahme von k_{eff} bei niedrigen Temperaturen wurde als einfache Modellvorstellung sowohl für die Erwärmung als auch für die Abkühlung ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient verwendet. Damit kann P_{Ab} gemäß der Gleichung

$$P_{\text{Ab}} = k_{\text{eff}} \cdot A_{\text{S}} \cdot (T_{\text{außen}} - T_{\text{SO}}(t)) \quad (4.4)$$

berechnet werden, wobei A_{S} die Mantelfläche der zylinderförmigen Schüttung, $T_{\text{außen}}$ die Umgebungstemperatur in genügend großer Entfernung von der Schüttung und $T_{\text{SO}}(t)$ die Temperatur der Schüttbettoberfläche darstellen.

Schätzt man unter Verwendung des Innenradius des Rohrs und der Länge h der zylinderförmigen Zeolithschüttung die Fläche ab, über die die Wärme abgegeben wird, so erhält man die für die Berechnung genutzte Formel

$$P_{\text{Ab}} = k_{\text{eff}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{innen}} \cdot h \cdot (T_{\text{außen}} - T_{\text{SO}}(t)) \quad (4.5)$$

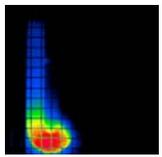
Berechnung der vom Zeolith aufgenommenen Leistung P_{Z} :

Die vom Zeolith durch die Erwärmung aufgenommene Leistung lässt sich allgemein nach

$$P_{\text{Z}} = m_{\text{Z}} \cdot c_{\text{Z}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4.6)$$

berechnen, wobei m_{Z} die Masse und c_{Z} die spezifische Wärmekapazität der betrachteten Zeolithmenge sind. Ändert sich für diese in einem Zeitintervall Δt zwischen zwei Zeitpunkten t^n und t^{n+1} die Temperatur von T^n nach T^{n+1} , so kann die mittlere Leistung gemäß der Formel

$$P_{\text{Z}}^{n \rightarrow n+1} = \rho_{\text{ZS}} \cdot \pi \cdot r_{\text{innen}}^2 \cdot h \cdot c_{\text{Z}} \cdot \frac{T^n - T^{n+1}}{\Delta t} \quad (4.7)$$



berechnet werden, wobei ρ_{ZS} die Dichte der Zeolithschüttung ist. Als Konvention werden in dieser Arbeit alle Indizes, die die Zeitpunkte beschreiben, hoch gestellt.

Berechnung der vom Wasser aufgenommenen Leistung P_{H_2O} :

Unter der Voraussetzung, dass die Feuchte des Zeoliths in Ma.-% angegeben ist, kann die Leistung, welche für die Erwärmung des adsorbierten Wassers aufgewendet werden muss, in äquivalenter Weise wie zum Leistungseintrag in den Zeolith gemäß

$$P_{H_2O} = \frac{\theta_Z \cdot m_Z}{100} \cdot c_{H_2O} \frac{dT}{dt} \quad (4.8)$$

berechnet werden, wobei θ_Z die Feuchte der Zeolithschüttung in Ma.-% und c_{H_2O} die Wärmekapazität des Wassers darstellen. Die Zeolithmasse kann in analoger Weise zu Gleichung (4.7) durch Dichte und Volumen ersetzt werden.

Die entsprechende Betrachtung von Ampullen, bei denen der Zeolith vergleichsweise viel Wasser aufgenommen hat (ca. > 10 Ma.-%), ist schwierig, da hier die maximale Beladungskapazität schon bei Temperaturen erreicht ist, die im Experiment überschritten werden. Die Desorption des Wassers führt dann zu einer Erhöhung des Partialdrucks, der sich wiederum auf die Adsorption auswirkt. Zur Abschätzung des Einflusses dieses Effektes wurde unter der Voraussetzung, dass sich Wasserdampf wie ein ideales Gas verhält, für die Verringerung der Wasserbeladung von 20 Ma.-% auf 19 Ma.-% bei einem begrenzten Ampullenvolumen von 4 cm^3 sowie einer Temperatur von $125 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Druckerhöhung um über 1 MPa berechnet. Der maximale Druck, den die verwendete Ampulle aushält, beträgt etwa 1,6 MPa [128], so dass bereits ein Austrag von 2 Ma.-% Feuchte nicht realistisch ist. Bei Ampullen mit einer Wasserbeladung von über 10 Ma.-% wurde oberhalb von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Wasserkondensation an der Glaswand beobachtet, wodurch für diese Feuchten keine genaue Aussage bezüglich der realen Feuchte des Zeoliths bei hohen Temperaturen gegeben werden kann. Für die weitere Betrachtung und die Modellierung war diese Einschränkung jedoch nicht relevant.

In das System eingebrachte Leistung P_{HF}

Am schwierigsten gestaltet sich die Berechnung der in ein bestimmtes Volumenelement des Systems eingebrachten HF-Leistung. Allgemein kann man diese für ein kleines, homogen gefülltes Volumen V mit konstanter elektrischer Feldstärke durch die Formel

$$P_{HF} = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(T(t), \theta) \cdot V \cdot \bar{E}^2 \quad (4.9)$$

beschreiben. Dabei ist ε_r'' sowohl von der Temperatur T , die zeitlich veränderlich ist, als auch von der Feuchte θ abhängig. Eine genaue Berechnung muss damit die Temperaturabhängigkeit und die (temperaturabhängige) Feuchteabhängigkeit des dielektrischen Verlustes berücksichtigen und dabei alle zu erwärmenden Medien einbeziehen.

Wie in Abbildung 25 (links) dargestellt ist, muss hier speziell eine inhomogene Schüttung, welche aus Zeolith, Wasser, Glas und Luft besteht, betrachtet werden. Da eine genaue Berechnung aufgrund der komplizierten und nicht vollständig definierten Geometrie des Schüttbetts nicht möglich ist, wird ein geeignetes Ersatzbild benötigt, welches die Realität so genau wie möglich wiedergibt, dennoch aber eine Berechnung erlaubt. Am ehesten ist dies mit einer Reihenanordnung der einzelnen Substanzen möglich, wie sie im mittleren Teil von

Abbildung 25 dargestellt ist. Ergänzt wird diese Reihenanzordnung noch durch die Abhängigkeit der einzelnen Schütthöhen x_n vom Abstand y zur senkrecht zu den Kondensatorplatten aufgespannten Ebene durch den Mittelpunkt des Ampullenquerschnitts, wobei sich die einzelnen Reihenanzordnungen gegenseitig nicht beeinflussen (Abbildung 25, rechts).

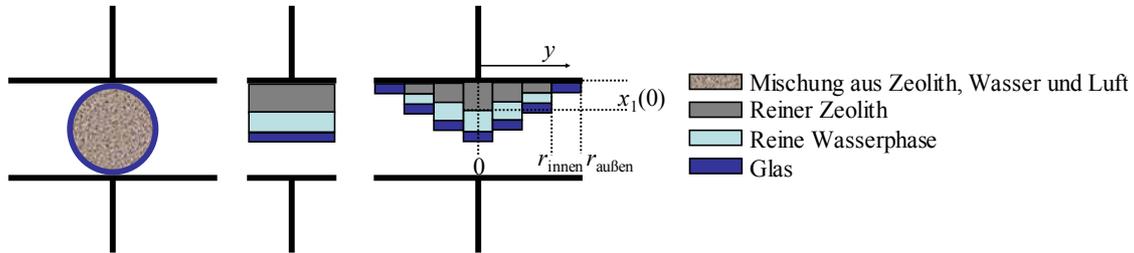


Abbildung 25 Schematischer Schnitt durch eine mit einer Zeolithschüttung gefüllte Ampulle in einem Plattenkondensator. Während links der reale Zustand dargestellt ist, sind in der Mitte das prinzipielle Ersatzschaltbild (Reihenschaltung der einzelnen Komponenten) und rechts dessen Erweiterung für die Geometrie der runden Ampulle dargestellt. Dabei sind r_{innen} und $r_{\text{außen}}$ der Innen- und der Außenradius der Ampulle.

Allgemein lässt sich das Volumen durch Integration gemäß der Formel

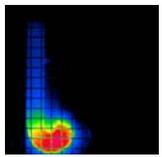
$$V = h \cdot \int x(y) dy \quad (4.10)$$

in Abhängigkeit von x und y berechnen. Da die Höhe h des Ampullenabschnitts in allen Summanden von Gleichung (4.3) vorkommt und das Problem symmetrisch entlang der Probenachse ist, reicht es aus, formal die in den Probendurchschnitt eingebrachte Leistung $P_{\text{HF Fläche}}$, also eine Leistungsdichte, zu berechnen. Unter Beachtung der Tatsache, dass vier verschiedene Materialien betrachtet werden müssen, kann die Flächenleistung nach

$$P_{\text{HF Fläche}}(t) = \sum_{n=1}^4 2 \int_0^{r_{\text{innen}}} \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(T(t), \theta) \cdot x_n(y) \cdot E_n(y)^2 dy + 2 \int_{r_{\text{innen}}}^{r_{\text{außen}}} \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(T(t), \theta) \cdot x_G(y) \cdot E_G(y)^2 dy \quad (4.11)$$

berechnet werden. Dabei sind r_{innen} (= 5 mm) der Innenradius des Glases, $r_{\text{außen}}$ (= 6,5 mm) der Außenradius, x_n die Schichtdicke vom Zeolith (hier $n = 1$ zugeordnet), Wasser (hier $n = 2$ zugeordnet), Stickstoff (hier $n = 3$ zugeordnet) sowie Glas (hier $n = 4$ zugeordnet) und E_n die Feldstärke im jeweiligen Medium, die natürlich ebenfalls von y abhängt. x_G bzw. E_G sind die Schichtdicke des Glases bzw. die darin herrschende Feldstärke. Da schlussendlich eine einzige, alle Stoffe berücksichtigende DK berechnet werden soll, wird an dieser Stelle nur ein ε_r'' verwendet. Der Faktor 2 resultiert aus der Tatsache, dass nur von der Mitte bis zu einem Rand integriert wird und eine Symmetrie hinsichtlich der senkrecht zu den Platten aufgespannten Ebene durch $y = 0$ besteht. Da der Volumenanteil der einzelnen Stoffe in der Probe bekannt und isotrop verteilt ist, ist es möglich, die summarischen Schichtdicken x_n der Stoffe 1-3 als Modellgröße in Abhängigkeit von y nach

$$x_n = 2 \cdot \sqrt{r_{\text{innen}}^2 - y^2} \cdot \frac{V_n}{V_{\text{gesamt}}} \quad (4.12)$$



zu berechnen. Die Wurzel ergibt sich aus der geometrischen Randbedingung, dass es sich um einen Zylinder bzw. einen kreisförmigen Schnitt handelt. Die verschiedenen Volumina werden dabei nach Tabelle 2 berechnet, wobei θ_Z die Feuchte des Zeoliths in Ma.-% ist.

Tabelle 2 Berechnung der unterschiedlichen Volumina in einer feuchten Zeolithprobe.

V_1	V_2	V_3	V_{gesamt}
$V_1 = \frac{m_Z}{\rho_Z}$	$V_2 = \frac{\theta_Z \cdot m_Z}{100 \text{ Ma.-%} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$	$V_3 = V_{\text{gesamt}} - V_1 - V_2$	$V_{\text{gesamt}} = \frac{m_Z}{\rho_{\text{ZS}}}$

Die in Tabelle 2 eingeführten Formelzeichen sind dabei die Dichte des reinen Zeoliths ρ_Z sowie des Wassers $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$. Mithilfe der Wasserverdrängungsmethode wurde ρ_Z zu $2,3 \text{ t m}^{-3}$ bestimmt und ist damit mit dem von Kast [51] angegebenen Literaturwert vergleichbar. Die Dichte der Zeolithschüttung ρ_{ZS} beträgt $0,65 \text{ t m}^{-3}$. Das Volumen V_{gesamt} entspricht dem Innenvolumen des Glasrohres.

Schließlich berechnet sich x_4 noch zu

$$x_4 = 2 \cdot \left(\sqrt{r_{\text{außen}}^2 - y^2} - \sqrt{r_{\text{innen}}^2 - y^2} \right) \quad (4.13)$$

Im Bereich $r_{\text{innen}} < y < r_{\text{außen}}$ ist nur Glas als Komponente präsent, die Luft wird vernachlässigt. Die Strecke x_G im Glas lässt sich nach der Formel

$$x_G = 2 \cdot \sqrt{r_{\text{außen}}^2 - y^2} \quad (4.14)$$

berechnen. Unter der Annahme, dass die Feldstärke E innerhalb eines Kondensators im Radiofrequenzbereich gleich der statischen Feldstärke ist, kann sie aus der Gleichung

$$U_{\text{HF}} \approx U_{\text{statisch}} = \int_{\text{Weg}} E \, ds \quad (4.15)$$

berechnet werden. Mithilfe der Stetigkeitsbedingung der zur Phasengrenze senkrechten Komponente von E (für eine Reihenordnung der Dielektrika) kann man E_n schließlich formal mit der Formel

$$E_n = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_n} \frac{U_{\text{HF}}}{\sum_{i=1}^4 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_i} x_i} \quad (4.16)$$

berechnen, wobei der Index n wie oben den entsprechenden Materialien zugeordnet ist. Die Feldstärke wird parallel zum Integrationsweg angenommen. Für E_G innerhalb des Glases werden die Wegstrecken für Zeolith bzw. Wasser gleich null gesetzt. Der Index n ist in diesem Fall 4.

Die in dieser Formel enthaltenen DK sind gemäß der oben getroffenen Näherung die statischen DK, also der Realteil ε'_r . Dieser ist, wie Literaturrecherchen zeigen, von der Frequenz abhängig. So etwa wird in diversen Veröffentlichungen [129-131] ε'_r für die Zeolithe NaY bzw. NaX in Abhängigkeit von der Frequenz beschrieben. Die aus den Publikationen extrahierten Werte sind in Abbildung 26 dargestellt. Um den Fehler so klein wie möglich zu halten, wurden die DK für die benutzte Frequenz von 13,56 MHz verwendet (grüne Linie).

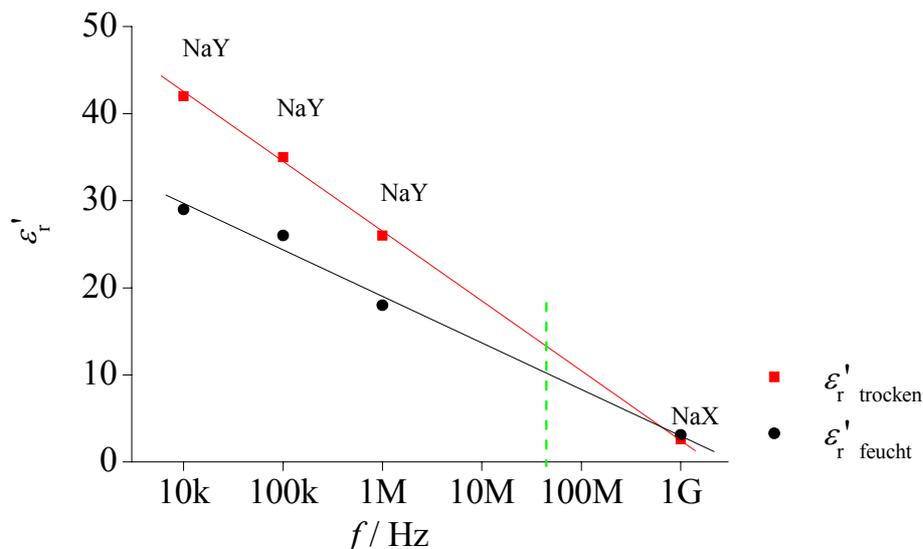


Abbildung 26 Abhängigkeit von ε'_r von der Frequenz für die Zeolithe NaX und NaY nach [129-131] sowie die Abschätzung für 13,56 MHz (grüne Linie). Die Feuchte beträgt in allen Proben mindestens 20 Ma.-%.

In der logarithmischen Darstellung erkennt man einen linearen Zusammenhang zwischen Frequenz und Dielektrizitätskonstante. Danach nimmt ε'_r mit zunehmender Frequenz ab. Die grün gestrichelte Linie zeigt die bei dem Experiment genutzte Frequenz von 13,56 MHz an. Folglich ist ε'_r für den trockenen Zeolith etwa 13, wobei der Unterschied zwischen den beiden Zeolithtypen hier nicht betrachtet werden soll.

Im untersuchten Frequenzbereich ist ε'_r für Stickstoff in guter Näherung 1 [132] und für Wasser 78,3 [133]. Lediglich für Glas wurden nur DK-Werte im statischen Feld gefunden, welche bei etwa 5 liegen [127].

Die HF-Spannung U_{HF} ist während des Experiments konstant bei 2000 V gehalten worden. Unter der Voraussetzung, dass die Feuchte der einzelnen Proben konstant ist, können nun die Integrale der Gleichung (4.11) gelöst werden. Dies war jedoch auch mithilfe des Computer-Algebraprogramms Mathematika nicht analytisch möglich, so dass sich dafür entschieden wurde, die Integrale numerisch mit den im Text bereits angegebenen Kenngrößen zu lösen. Damit vereinfacht sich Gleichung (4.11) zu

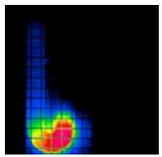
$$P_{HF \text{ Fläche}}(t) = 2 \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(T(t), \theta) \cdot (\xi \cdot IA + 2IB + IC) = Z \cdot \varepsilon_r''(T(t), \theta) \quad (4.17)$$

wobei IA , IB sowie IC für die Integrale stehen und ξ ein dimensionsloser Vorfaktor ist, der sich aus den verschiedenen DK sowie den Volumenanteilen zusammensetzt. Die einzelnen Parameter der numerischen Lösung sind dabei dem Anhang B zu entnehmen.

Nach der Abschätzung von P_{HF} können nun die Gleichungen (4.5), (4.7), (4.8) sowie (4.17) in Gleichung (4.3) eingesetzt werden, woraus ε_r'' nach

$$\varepsilon_r''(T(t), \theta) = \frac{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{eff}} \cdot r_{\text{innen}} \cdot (T_{\text{außen}} - T_{SO}(t)) + \pi \cdot r_{\text{innen}}^2 \cdot \rho_{ZS} \cdot \left(c_Z + \frac{\theta_Z}{100} c_{H_2O} \right) \frac{dT}{dt}}{Z(\theta)} \quad (4.18)$$

berechnet werden kann.



Diese Berechnung wurde für das in Abbildung 23 dargestellte Experiment durchgeführt und das Ergebnis, die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Temperatur und dem Wassergehalt der Probe, in Abbildung 27 dargestellt.

Ein Vergleich mit Literaturwerten ist hier nicht direkt möglich, da die entsprechenden Werte im MHz-Frequenzbereich nicht vorliegen. Nach Charreye et al. [131] beträgt der Imaginärteil der Permittivität ϵ_r'' für einen Faujasit unter Mikrowelleneinstrahlung zwischen 0,3 und 0,5. Die hier gemessenen Permittivitäten sind etwas tiefer, was jedoch aufgrund der geringeren Frequenz nicht verwunderlich ist.

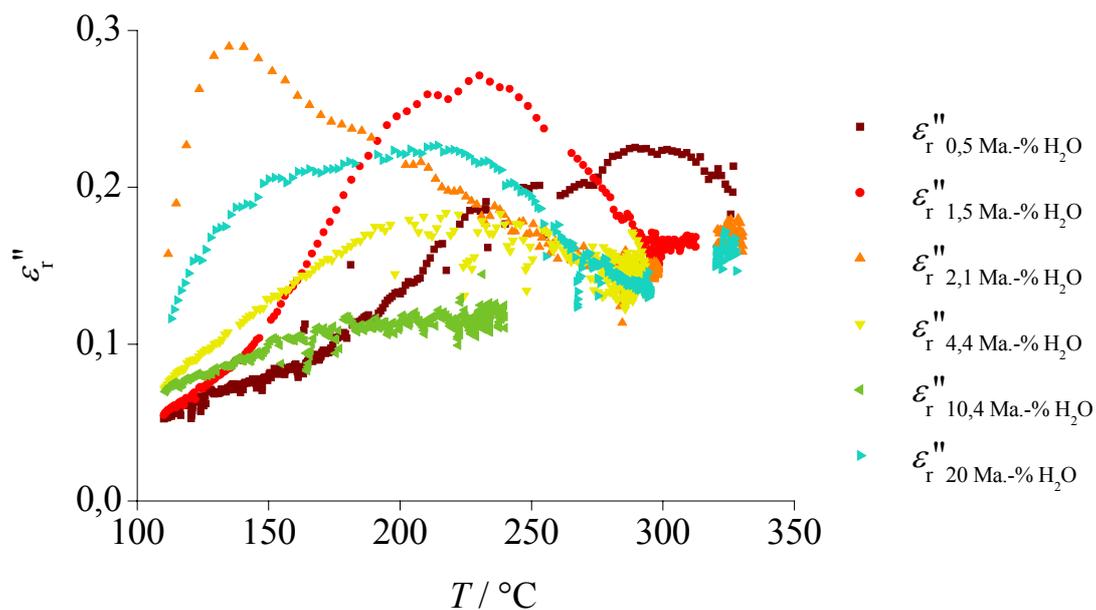


Abbildung 27 Abhängigkeit des Imaginärteils der Permittivität ϵ_r'' von der Temperatur für Proben eines NaY-Zeoliths mit unterschiedlichen Feuchten.

Die Darstellung zeigt im Wesentlichen zwei Phänomene. Das erste ist die Abhängigkeit von ϵ_r'' von der Temperatur. Betrachtet man die drei Ampullen mit 0,5 Ma.-%, 1,5 Ma.-% sowie 2,1 Ma.-% Wasserbeladung, so kann man beim Übergang zu geringeren Feuchten eine Verschiebung des Maximums von ϵ_r'' hin zu höheren Temperaturen feststellen.

Das zweite in Abbildung 27 beobachtbare Phänomen wird besonders deutlich, wenn ϵ_r'' bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Feuchte betrachtet wird. Dazu wurden in Abbildung 28 drei verschiedene Temperaturen ausgewählt, welche unter 140 °C liegen und damit den Start des Experiments charakterisieren. In allen Fällen ist ein ausgeprägtes Maximum des dielektrischen Verlustes festzustellen, das im Bereich von 2 Ma.-% liegt.

Trockener Zeolith hat ein recht niedriges ϵ_r'' von etwa 0,06, welches jedoch immer noch ausreicht, um große Zeolithvolumina mit HF-Energie homogen zu erwärmen. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt der Imaginärteil der DK drastisch an, bis er bei etwa 2 Ma.-% Wassergehalt sein Maximum erreicht. Erhöht man die Wassermenge weiter, so verringert sich ϵ_r'' wieder. Erst bei sehr hohen Beladungen ist erneut ein Anstieg von ϵ_r'' zu verzeichnen. Diese Abhängigkeit der Energieeinkopplung konnte durch äquivalente

Ampullenexperimente sowie durch zahlreiche TCP-Experimente belegt werden, wie beispielsweise im Kapitel 6 auf Seite 94 nochmals diskutiert wird.

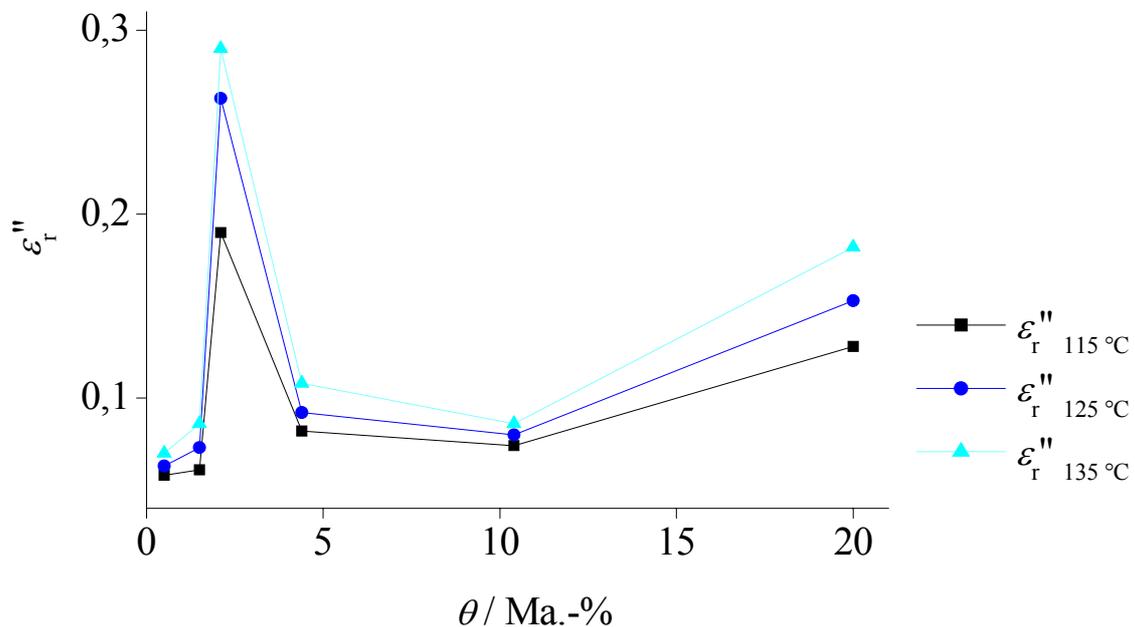
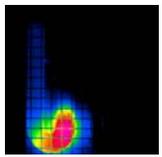


Abbildung 28 Dielektrischer Verlustfaktor ε''_r in Abhängigkeit von der Feuchte des Zeoliths NaY für drei unterschiedliche Temperaturen bis 135 °C. Die Imaginärteile der DK charakterisieren somit den Startbereich der Erwärmung.

Aus den Untersuchungen ergab sich grundsätzlich, dass der Imaginärteil der Permittivität vor allem im Bereich niedriger Wasserbeladungen eine nichttriviale Abhängigkeit sowohl vom Wassergehalt als auch von der Temperatur aufweist. Diese Tatsache bildet, wie im Kapitel „Modellierung des dynamischen Adsorptionsphänomens“ noch genauer diskutiert wird, die Grundlage für das Verständnis und die Modellierung des TCP für den Zeolith NaY.

Es ist hervorzuheben, dass sich die komplexe Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Feuchte für die einzelnen Zeolithtypen unterscheidet, da die spezifische Wechselwirkung des Wassers mit den freien Kationen, die über die Mobilität den dielektrischen Verlust bestimmen, sich von Fall zu Fall unterscheidet.



5 Modellierung des dynamischen Adsorptionsphänomens

Die Untersuchung der temperaturabhängigen Energieeinkopplung in den Zeolith NaY bei unterschiedlichen Feuchten (Kapitel 4.5, Seite 43) zeigte eine komplexe Abhängigkeit auf, deren physikalische Hintergründe in diesem Kapitel näher beleuchtet werden sollen. Auf Grundlage der eigenen Experimente sowie aktueller Literatur wird ein Modell zur qualitativen Erklärung sowie zur Berechnung des Imaginärteils der Permittivität auf der Basis struktureller Überlegungen entwickelt.

In einem zweiten Schritt wird das Modell erweitert, um den im Kapitel 4 untersuchten thermo-chromatographischen Puls (TCP) als dynamisches Adsorptionsphänomen im elektromagnetischen Feld modellieren zu können. Eine qualitative Erweiterung des Modells, bei der verschiedene experimentelle Szenarien untersucht werden, schließt das Kapitel ab.

5.1 Modellierung des Imaginärteils der Permittivität ϵ'' von NaY

Im Experiment konnte durch die Adsorption von etwa 2 Ma.-% Wasser bei etwa 100 °C ein starker Anstieg des Imaginärteils der Permittivität nachgewiesen werden. Da dies durch eine einfache Addition der beiden Komponenten Zeolith und Wasser nicht erklärt werden kann, muss die Steigerung der Dielektrizitätskonstanten (DK) durch die Wechselwirkung beider Phasen hervorgerufen werden. Im ersten Abschnitt soll die hierzu veröffentlichte Literatur näher betrachtet werden, bevor auf dieser Grundlage ein Modell entwickelt wird, mit dessen Hilfe die dielektrische Erwärmung mechanistisch erklärt werden kann.

5.1.1 Dielektrische Erwärmung von NaY-Zeolith: Stand der Literatur

Innerhalb des Zeoliths NaY sind die Natrium-Ionen an definierte, durch Potenzialbarrieren getrennte Aufenthaltsorte gebunden. Um den Aufenthaltsort wechseln zu können, muss das Ion diese energetische Barriere überwinden. Dieser Prozess wird als Hopping bezeichnet und ist durch eine charakteristische Aktivierungsenergie ΔE zur Überwindung der Potenzialbarriere gekennzeichnet. Die Sprungvorgänge sind aufgrund der Wechselwirkungen innerhalb der Zeolithstruktur mit einem Energietransfer zum Kristallgitter verbunden, was makroskopisch als Wärme wahrgenommen werden kann [13,34,45,134].

Nach Schoonheydt und Uytterhorven [135] tragen hauptsächlich die Kationen auf den Positionen SII sowie SIII (vgl. Abbildung 2) zur Leitfähigkeit bei, wobei zwei Hoppingprozesse existieren, welche mit Hoch-Frequenz (HF)- und Tief-Frequenz (LF)-Relaxation bezeichnet werden. Die Platzwechselforgänge sind in Abbildung 29 schematisch dargestellt [13,34].

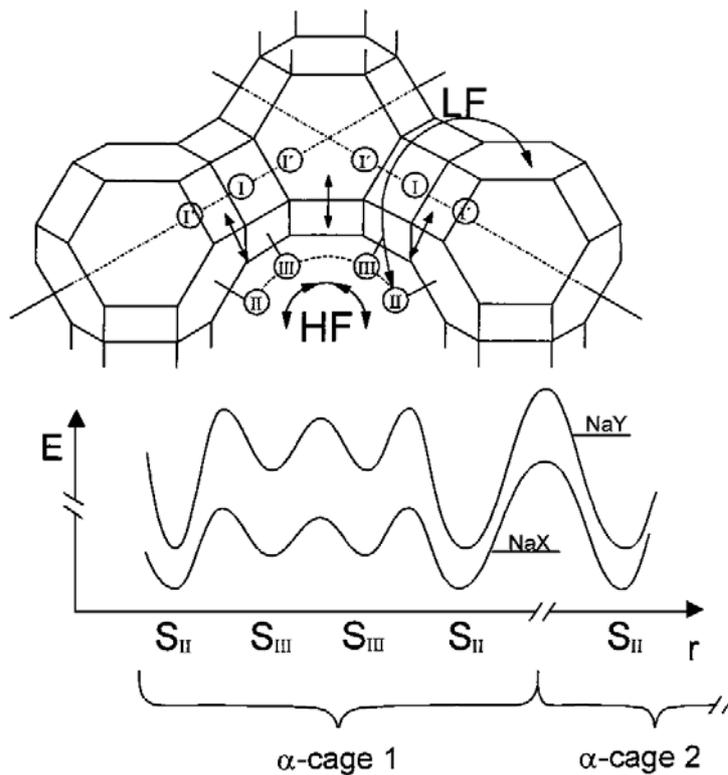


Abbildung 29

Illustration der vorherrschenden Relaxationsprozesse sowie der dazu korrespondierenden Potenzialprofile im Faujasit. Es sind zwei unterschiedliche Prozesse zu beobachten, welche als Hoch-Frequenz (HF)- bzw. Tief-Frequenz (LF)-Relaxation bezeichnet werden (Quelle: [13]).

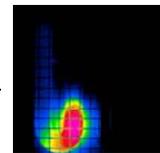
Dieses Wechseln zwischen den unterschiedlichen Plätzen kann als Relaxationsprozess betrachtet werden, wobei die charakteristische Zeit für einen Platzwechsel mit der Wahrscheinlichkeit der Überwindung einer Potenzialbarriere entsprechend der Statistik nach Boltzmann korreliert und durch

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (5.1)$$

beschrieben werden kann [18]. Dabei sind τ die Relaxationszeit (entsprechend einer reziproken Frequenz), τ_0 die sogenannte inverse natürliche Frequenz, E_a die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Durch statistische thermodynamische Betrachtungen [136] sowie Computersimulationen [137] kann nach Nicola et al. [18] τ_0 zu etwa $(3 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ s berechnet werden. Welcher Relaxationsprozess genau betrachtet wird, ist der Arbeit jedoch nicht zu entnehmen.

Springen die Kationen nicht auf den ursprünglichen Platz zurück, so tritt ein effektiver Ladungstransport auf. Deshalb wird dieser Effekt, wie bereits im Kapitel 2.2 diskutiert, nicht als Relaxation, sondern als Leitfähigkeit bezeichnet. Da die beiden Prozesse auf der gleichen physikalischen Ursache beruhen, können sie mit derselben effektiven DK, wie sie in Gleichung (2.16) eingeführt wurde, beschrieben werden.

Nach Simon und Flesch [13] nehmen sowohl im X-Zeolith als auch im Y-Zeolith praktisch nur SII-Kationen an den Platzwechselprozessen teil, wobei die für den Zeolith Y im Vergleich zum Zeolith X erhöhte Aktivierungsenergie durch das Fehlen der Kationen auf den SIII-Plätzen und damit fehlenden Coulomb-Wechselwirkungen erklärt wird. Grund für die Annahme fehlender Übergänge zwischen den SIII-Positionen sind quantenmechanische Berechnungen von Beran und Dubinský [138] aus dem Jahre 1980, wonach die Aktivierungsenergie für den Sprung von einem SIII-Platz zum nächsten SIII-Platz mit etwa



0,2 eV²⁵ nur etwa halb so groß wie der experimentell gefundene Wert von 0,42 eV ist. Dem gegenüber stehen die Arbeiten von Abdoulaye et al. [47] sowie Jansen und Schoonheydt [139], welche die HF-Relaxation von NaX auf die SIII-Kationen zurückführen. An dieser Stelle kann keine der beiden Ansichten bestätigt oder widerlegt werden. Da in der Literatur jedoch die Aktivierungsenergie von 0,2 eV nirgends experimentell bestätigt wurde, wird im weiteren Verlauf der Arbeit der Ansicht Abdoulayes gefolgt und die Relaxation mit einer Aktivierungsenergie von 0,42 eV für Übergänge der SIII-Kationen angenommen.

Simon und Flesch [13] untersuchten unter anderem die Abhängigkeit der Relaxationprozesse von der Temperatur. Sie konnten zeigen, dass sich die mittlere Relaxationszeit mit steigender Temperatur verkürzt, was eine Verschiebung der maximalen DK zu höheren Frequenzen zur Folge hat. Dieses Verhalten wird auch in anderen Veröffentlichungen wie etwa von Frunza et al. [49] aufgezeigt. In Abbildung 30 ist diese Abhängigkeit in Form eines Modulus-Master-Plots (MMP) dargestellt. Die kleine Abbildung gibt die Verschiebung der Modulus-Kurve entlang der logarithmischen Frequenzachse sowie die Intensität für verschiedene Temperaturen an. In der Auftragung von M'' (als reziprokem dielektrischen Verlust) über der Frequenz sind zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse zu erkennen, die bei unterschiedlichen Frequenzen ihr Maximum haben. Dies ist der Grund für die oben eingeführten Bezeichnungen HF- bzw. LF-Relaxation.

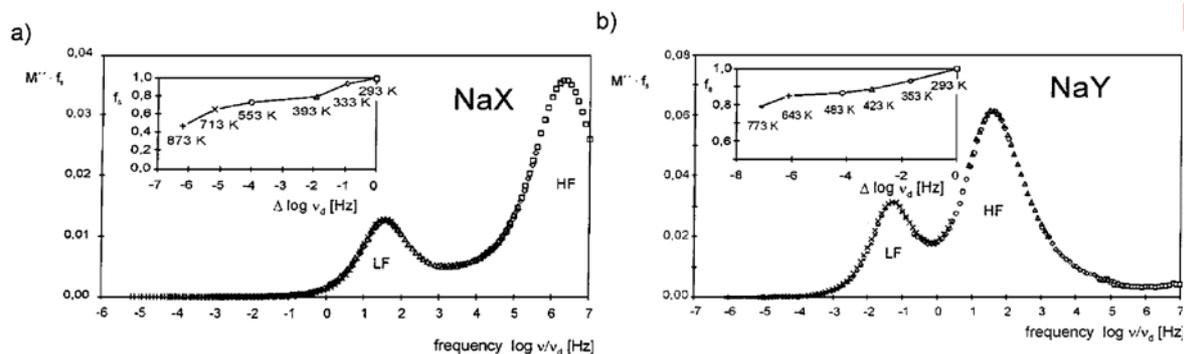


Abbildung 30 MMP von NaX (a) bzw. NaY(b) bei dem die Temperaturabhängigkeit von M'' sowie f mithilfe des integrierten kleinen Diagramms dargestellt wurde. Für die richtige Skalierung von M'' bei höheren Temperaturen muss die Abszisse um den temperaturabhängigen Wert $\Delta \log v_d$ verschoben und die Ordinate mit dem ebenfalls temperaturabhängigen Wert f_s multipliziert werden. Die Peaks verschieben sich also mit zunehmender Temperatur hin zu größeren Frequenzen (Quelle: [13]).

Es liegen also experimentelle Daten für die Zeolithe NaX und NaY für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors vor.

Bevor der Einfluss der Wasseradsorption auf die dielektrische Erwärmung betrachtet werden kann, muss zunächst die Adsorption selbst näher untersucht werden.

Aufgrund seines relativ großen Dipolmoments (1,84 D [Debye] $\approx 6,13 \cdot 10^{-30}$ A s m [28]) wird Wasser vom polaren Zeolith NaY bereits bei sehr kleinen Partialdrücken stark adsorbiert (siehe Abbildung 37). Im Detail ist die Adsorption aufgrund der komplexen Struktur des Adsorbens und wegen der energetisch unterschiedlichen Kationenpositionen in der Struktur aber sehr differenziert. So zeigen Boddenberg et al. [16] am Zeolith Na₅₆Y²⁶ experimentell,

²⁵ An dieser Stelle wird der in den Referenzen gebräuchlichen Konvention gefolgt, wonach die Energien in eV angegeben werden, wobei 1 eV = 96,5 kJ mol⁻¹ gilt.

²⁶ Bezeichnungskonvention siehe Kapitel 4.4 (Seite 41)

dass die ersten 32 Wassermoleküle pro Einheitszelle von den β -cages aufgenommen werden, was bei 8 β -cages pro Einheitszelle vier Molekülen pro β -cage entspricht. Di Lella [20] zeigt in einer Simulation zum einen, dass die Zeolithe Na_{48}Y , Na_{52}Y sowie Na_{76}Y pro β -cage vier Wassermoleküle aufnehmen können, zum anderen aber, dass die Sodalithkäfige zwar bevorzugt, jedoch nicht ausschließlich zuerst gefüllt werden.

Vor allem bei Di Lella wird darauf hingewiesen, dass die Adsorption der Wassermoleküle eng mit den Natriumionen verknüpft ist. Die prinzipielle Korrelation von Wasseradsorption und Kationen ist schon deshalb plausibel, weil der Faujasit mit zunehmender Dealuminierung hydrophober wird. Da derzeit keine Literatur bezüglich Na_{32}Y existiert, kann an dieser Stelle das Adsorptionsverhalten nur abgeschätzt werden. Weil pro β -cage immer noch 4 Kationen vorliegen (statt durchschnittlich 6 beim Na_{56}Y), sollte die Adsorption vor allem im Bereich niedriger Wassermengen äquivalent verlaufen.

Durch die Adsorption von Wasser werden die Platzwechsellvorgänge der Natriumionen offenbar unterstützt. Der Mechanismus ist jedoch komplexer, als dass eine einfache Korrelation zwischen Kationenbeweglichkeit und Wassergehalt auftreten würde. Während etwa Di Lella et al. [20] bei Na_{52}Y sowie bei Na_{48}Y eine Verschiebung der SI-Kationen hin zu SI'-Positionen postulieren (also zu den Wassermolekülen in den β -cages hin), liefert das Modell für Na_{76}Y eine gegenläufige Umverteilung. Abrioux et al. [15] kommen für Na_{56}Y zu dem Ergebnis, dass die SI bzw. SI'-Kationen kaum, die SII-Ionen jedoch deutlich zu SIII-Plätzen hin verschoben werden. Als Grund für die Verschiebung werden elektrostatische sowie sterische Effekte angeführt. Die Ergebnisse von Abdoulaye et al. [47] deuten ebenfalls auf eine Kationenverschiebung von den SII zu den SIII-Plätzen bei steigendem Wassergehalt hin.

Schon in den sechziger Jahren wurden Untersuchungen zum dielektrischen Verhalten der X- bzw. Y-Zeolithe mit partieller sowie vollständiger Wasserbeladung durchgeführt, wobei eine vollständige Interpretation aufgrund der komplexen Verhältnisse aber bis heute nicht gegeben werden konnte [13,43,47,48]. Während Simon und Flesch nur allgemein von einer positiven Auswirkung der Wassermoleküle auf die dielektrische Erwärmung berichten [13], zeigen etwa Abdoulaye et al. eine allgemeine Verschiebung der HF- bzw. LF-Relaxationsprozesse hin zu höheren Frequenzen durch die Zunahme der Menge des im Zeolith adsorbierten Wassers [47]. Frunza et al. [43,49] zeigen neben den beiden eingeführten Relaxationsprozessen noch einen dritten, welcher bei noch höheren Frequenzen zu sehen ist. Die von Frunza et al. der Bulkwasserphase zugeordnete Relaxation zeigt eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, wobei sich das Maximum mit steigender Temperatur zunächst zu höheren Frequenzen, dann aber wieder zurück verschiebt.

Über die für den Platzwechsel notwendigen Aktivierungsenergien der Zeolithe X sowie Y herrscht in der Literatur Uneinigkeit sowohl bezüglich ihrer Größe als auch zu deren Abhängigkeit von der Wasseradsorption [47]. Eine Übersicht der veröffentlichten Aktivierungsenergien wird in Tabelle 3 gegeben.

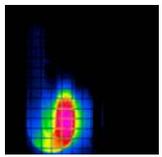


Tabelle 3 Übersicht über die in der Literatur veröffentlichten Aktivierungsenergien für die Kationensprünge in den Zeolithen NaY bzw. NaX im LF- und HF-Bereich.

E_a NaY		E_a NaX		Feucht/Trocken	Referenz
HF / eV	LF / eV	HF / eV	LF / eV		
0,74 (Na ₅₆ Y)	0,83 (Na ₅₆ Y)	0,42 (Na ₈₆ X)	0,7 (Na ₈₆ X)	Trocken	[13]
0,42 - 0,5 (Na ₆₁ Y)	0,48 - 0,58 (Na ₆₁ Y)	0,41 - 0,43 (Na ₈₄ X)	0,47 - 0,54 (Na ₈₄ X)	Feucht	[47]
0,37 (Na ₆₉ Y) 0,76 (Na _{54,7} Y)		0,29 - 0,37 (Na ₈₆ X)	0,51 (Na ₈₆ X)	keine Angabe	[139]
		0,32	0,41	keine Angabe	[140]
		0,41 (Na ₈₆ X) 0,36 (Na ₈₆ X)	0,68 (Na ₈₆ X)	Trocken 15 mg/g	[141]

Neben der Tatsache, dass die Aktivierungsenergie für die LF-Relaxation bei beiden Zeolithtypen höher als für die HF-Relaxation ist, kann man der Tabelle zwei weitere Auffälligkeiten entnehmen.

Zum einen scheint es für die HF-Relaxation des Zeoliths NaY zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien zu geben, wobei nach Nicolas et al. [18] die Energie von 0,75 eV eindeutig den SII-Positionen zuzuordnen ist. Dem gegenüber schreiben Abdoulaye et al. [47] bei ihren Untersuchungen an feuchten Zeolithen die LF-Relaxation den SII-, die HF-Relaxation mit der von ihm gefundenen Aktivierungsenergie von etwa 0,4 eV jedoch den SIII-Kationen zu. Dabei ist zu bemerken, dass der von ihm verwendete Na₆₁Y nach Nicola et al. [18] bzw. Di Lella et al. [20] (Abbildung 3) im trockenen Zustand keine SIII-Kationen besitzen dürfte. Die sich daraus ableitende logische Konsequenz ist die bereits diskutierte Kationenverschiebung von der SII-Position zur SIII-Position.

Zum anderen sind für den Zeolith NaX die HF-Aktivierungsenergien kontinuierlich über einen recht weiten Bereich zwischen etwa 0,3 eV und 0,4 eV gestreut. Nach Matron et al. [141] kann dieses Verhalten mithilfe der Wasseradsorption begründet werden, wobei speziell für geringe Wassermengen (< 4 Ma.-%) die Aktivierungsenergie mit zunehmender Feuchte abnimmt. Die Tatsache, dass bei Matron et al. [141] die Aktivierungsenergien ab etwa 4 Ma.-% Feuchte wieder zunehmen, ist möglicherweise durch den Beitrag der Wassermoleküle in den α -cages zur Aktivierungsenergie zu erklären, da ab etwa 4,5 Ma.-% alle β -cages besetzt sind.

5.1.2 Neues Modell der dielektrischen Erwärmung von NaY

Auf Basis der vielschichtigen Literaturergebnisse, der dafür gegebenen Interpretationen sowie der eigenen, im Kapitel 4 dargestellten Experimente wurde die folgende Modellvorstellung abgeleitet.

Alle in der Literatur veröffentlichten Aktivierungsenergien sind genau dann konsistent, wenn nicht nur nach der Art der Relaxation (HF, LF) sondern auch nach dem Aufenthaltsort der Kationen unterschieden wird. Damit gibt es vier mögliche Varianten der Relaxation, nämlich

- SII_{HF} ,
- SII_{LF} ,
- $SIII_{HF}$ sowie
- $SIII_{LF}$,

die sich in der Art der Kationenplatzwechsel und damit auch in ihren Parametern wie der Aktivierungsenergie oder der Relaxationszeit unterscheiden. Die tatsächlich durchgeführten Platzwechsel hängen offensichtlich von den besetzten Plätzen und damit von der Kationenzahl sowie von der adsorbierten Wassermenge ab, da die Wasseradsorption eine Verschiebung vor allem der SII-Kationen auf noch freie SIII-Plätze verursacht. Entsprechend der oben bereits geführten Diskussion muss die Abbildung 29 noch durch die Relaxationen mit den SIII-Plätzen als Ausgang bzw. Ziel ergänzt werden. Folgt man der Argumentation von Simon und Flesch [13], so müssen lediglich die $SIII_X$ -Relaxationen durch Relaxationen mit verringerter Potenzialbarriere (SII_X -verringertes Potenzial) ersetzt werden. Die Verringerung der Aktivierungsenergie wird dann durch die erhöhte Kationenzahl pro Einheitszelle bzw. durch die adsorbierten Wassermoleküle erklärt.

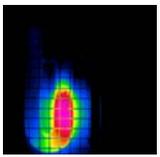
Handelt es sich um einen trockenen NaY-Zeolith, so sind keine SIII-Plätze besetzt, es finden also nur SII_{HF} - sowie SII_{LF} -Platzwechselforgänge statt. Diese besitzen jeweils eine von der Temperatur nahezu unabhängige Aktivierungsenergie von 0,74 eV bzw. 0,83 eV, welche man stets in den entsprechenden Publikationen findet [13,18,139]. Die Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie für die Ionenleitfähigkeit von NaY nach Freeman und Stamires [142], die mit 0,72 eV angegeben wird, zeigt die physikalische Äquivalenz auf.

Beim trockenen NaX-Zeolith sind neben den SII-Plätzen auch die SIII-Plätze mit schwächerer Bindung besetzt, wodurch hauptsächlich $SIII_{HF}$ - sowie $SIII_{LF}$ -Hoppingprozesse stattfinden. Da die Energiebarriere zwischen den Positionen SII und SIII nicht mehr überwunden werden muss, ist die Aktivierungsenergie mit 0,42 eV bzw. 0,7 eV im Vergleich zum NaY geringer [13]. Mit zunehmender Wasseradsorption nimmt die Aktivierungsenergie, durch elektrostatische und sterische Effekte bedingt, ab²⁷, was die Ursache für die breite Verteilung der Aktivierungsenergien für NaX in Tabelle 3 darstellt.

Beim Zeolith NaY führt eine Wasseradsorption zu einer Verschiebung der Kationen von SII- auf SIII-Positionen und damit zu einem Wechsel des Charakters der Hoppingprozesse, womit eine sprunghafte Verringerung der Aktivierungsenergie einhergeht. Diese ändert sich analog zum Zeolith NaX mit weiter zunehmender Feuchte, was eine nun kontinuierliche Änderung von E_a hervorruft.

Das Modell stimmt auch mit den im Kapitel 4.2.3 (Seite 35) zusammengefassten Aussagen überein, nach denen nur eine mittlere Kationenzahl pro Einheitszelle bei der Wasseradsorption zu einem signifikant höheren Energieeintrag und damit zu einer starken selektiven Erwärmung führt. Sind zu viele Kationen pro Einheitszelle im Zeolith vorhanden, so sind die

²⁷ Nach Matron [141] nimmt die Aktivierungsenergie ab ca. 4 Ma.-% wieder zu.



SIII-Plätze bereits im trockenen Zustand besetzt, wohingegen bei einer zu geringen Kationenanzahl die SIII-Plätze nicht besetzt werden können.

Da die dielektrische Erwärmung bei einer festen Frequenz hauptsächlich durch einen Relaxationsmechanismus verursacht wird, kann sie mithilfe von Gleichung (5.1) beschrieben werden, wobei der größte Energieeintrag im Bereich der Resonanz zwischen der Relaxationsfrequenz und der Frequenz des von außen angelegten Feldes liegt. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5.1) ist die bei Simon und Flesch [13] veröffentlichte Vergrößerung der Relaxationsfrequenz mit zunehmender Temperatur sofort plausibel. Durch die Wasseradsorption wird die Aktivierungsenergie, die die Kationen für einen Platzwechsel benötigen, verringert, was ebenfalls eine Erhöhung der Frequenz bedeutet und von Abdoulaye et al. [47] experimentell bestätigt wurde.

Unter der Annahme, dass nur ein Relaxationsmechanismus dominiert, kann der Platzwechsel der Kationen auch als ein sich umorientierender Dipol aufgefasst werden. In diesem Fall kann man den Imaginärteil der Permittivität nach Debye mit

$$\varepsilon_r''(\tau) = \frac{(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (5.2)$$

berechnen. Dabei sind $\varepsilon_{r \text{ stat}}$ und ε_r^∞ die Dielektrizitätskonstanten im statischen Fall sowie bei unendlich hohen Frequenzen. Da die Experimente bei einer festen Frequenz durchgeführt wurden, ist ε_r'' von τ und nicht wie sonst üblich nur von ω (bzw. f) abhängig. Nach dem Einsetzen von Gleichung (5.1) erhält man die Gleichung

$$\varepsilon_r''(\tau) = \varepsilon_r''(T, E_a) = \frac{(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty) \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}}}{1 + \left(2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \right)^2} \quad (5.3)$$

Geht man näherungsweise von einem konstanten τ_0 aus, so kann man die beiden Parameter E_a und $(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty)$ auch analytisch in Abhängigkeit von der gemessenen maximalen DK $\varepsilon_{r \text{ max}}''$ im Resonanzfall sowie dessen Temperatur $T(\varepsilon_{r \text{ max}}'')$ gemäß der Gleichungen

$$E_a = k_B \cdot T(\varepsilon_{r \text{ max}}'') \cdot \ln \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_0} \right) \text{ sowie} \quad (5.4)$$

$$(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty) = 2 \cdot \varepsilon_{r \text{ max}}'' \quad (5.5)$$

berechnen, indem man die erste Ableitung von Gleichung (5.3) nach der Temperatur Null setzt.

5.1.3 Diskussion der eigenen experimentellen Ergebnisse

Die Erwärmung einer Probe mit konstanter Feuchte führt zu einer Verkleinerung der Relaxationszeit $\tau(T)$, was sich nach Gleichung (5.3) direkt in einer Änderung der Permittivität ε_r'' niederschlägt. Ist $\tau(T)$ größer als der reziproke Wert der eingesetzten Kreisfrequenz (z.B. $[2 \pi 13,56 \text{ MHz}]^{-1}$), so führen sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Wasseradsorption bei einer festen Frequenz von 13,56 MHz zu einer Vergrößerung von ε_r'' , bis das

Maximum bei $\tau(T) = (2 \cdot \pi \cdot 13,56 \text{ MHz})^{-1}$ erreicht ist. Eine weitere Erwärmung führt gemäß der Theorie dann wieder zu einer Abnahme von ε_r'' .

Dieses Verhalten wurde auch im Kapitel 4.5 (Seite 43) dargestellten Experiment beobachtet. In Abbildung 31 wurde exemplarisch der Verlauf des dielektrischen Verlustes als Funktion der Temperatur für das abgeschmolzene Probenrohr mit einer Feuchte von 1,5 Ma.-% dargestellt und mit der Modellierung (Gleichung (5.3)) verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Mess- und Modellierungskurve.

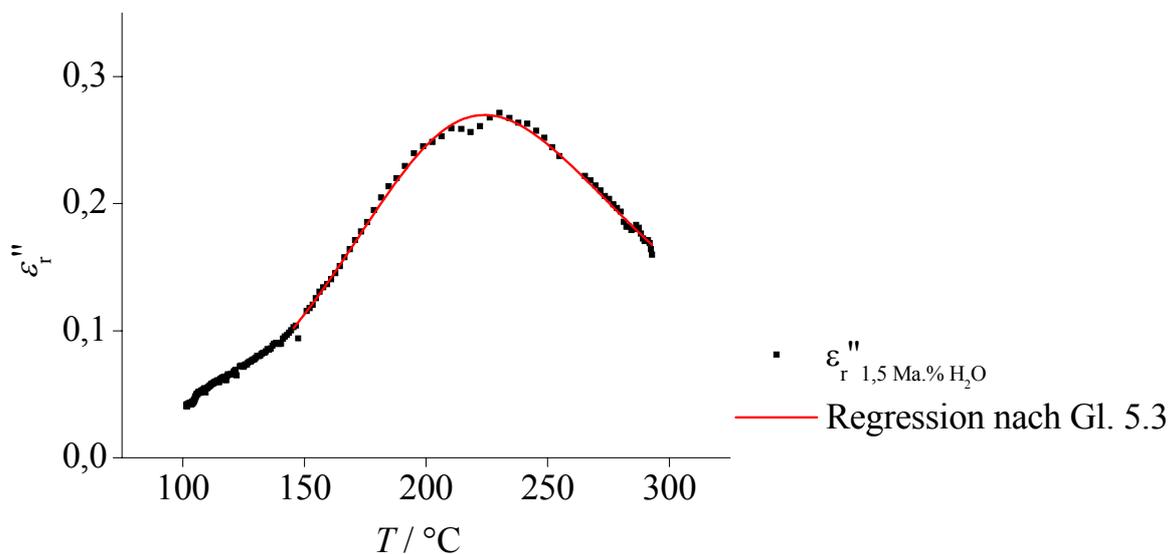


Abbildung 31 Imaginärteil der Permittivität ε_r'' in Abhängigkeit von der Temperatur sowie deren Regression nach Gleichung (5.3). Der Zeolith besaß eine Feuchte von 1,5 Ma.-%.

Da die Kationen durch die Wasseradsorption auf SIII-Plätze verschoben wurden, handelt es sich gemäß des entwickelten Modells um eine SIII-Relaxation, die durch den Vergleich mit Simon und Flesch [13] als HF-Schwingung identifiziert werden konnte. Für die drei Parameter ergeben sich aus der Modellierung folgende Werte:

- $(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty) = 0,54 \pm 0,01$
- $\tau_0 = \tau_{0\text{IIIHF}} = (2 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ s}$
- $E_a = (0,37 \pm 0,01) \text{ eV}$.

Die ermittelte Aktivierungsenergie, die den vorherrschenden SIII_{HF}-Platzwechselfvorgängen zugeordnet wurde, liegt genau im erwarteten Bereich der Aktivierungsenergie der HF-Relaxation feuchter Zeolithe (siehe Tabelle 3). Für die anderen beiden Parameter sind nur wenige Literaturvergleiche möglich. Bei Jansen und Schoonheydt [139] ist $(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty)$ für unterschiedliche Faujasite für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der den eigenen Experimenten ähnlichste Wert von $(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty) = 0,23$ ist der eines Na_{48,2}Y bei einer Temperatur von 267 K und liegt zumindest in der gleichen Größenordnung. τ_0 wurde, wie oben beschrieben, bei Nicolas et al. [18] mit $(3 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ s}$ abgeschätzt. Der ermittelte Wert liegt also im erwarteten Bereich.

Die Permittivität ist in Abbildung 32 anschaulich in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie sowie der Temperatur dargestellt, wobei die schwarz dargestellten Werte aus [13] für eine Frequenz von 13,56 MHz abgeleitet und die rot dargestellten aus eigenen Experimenten entnommen sind.

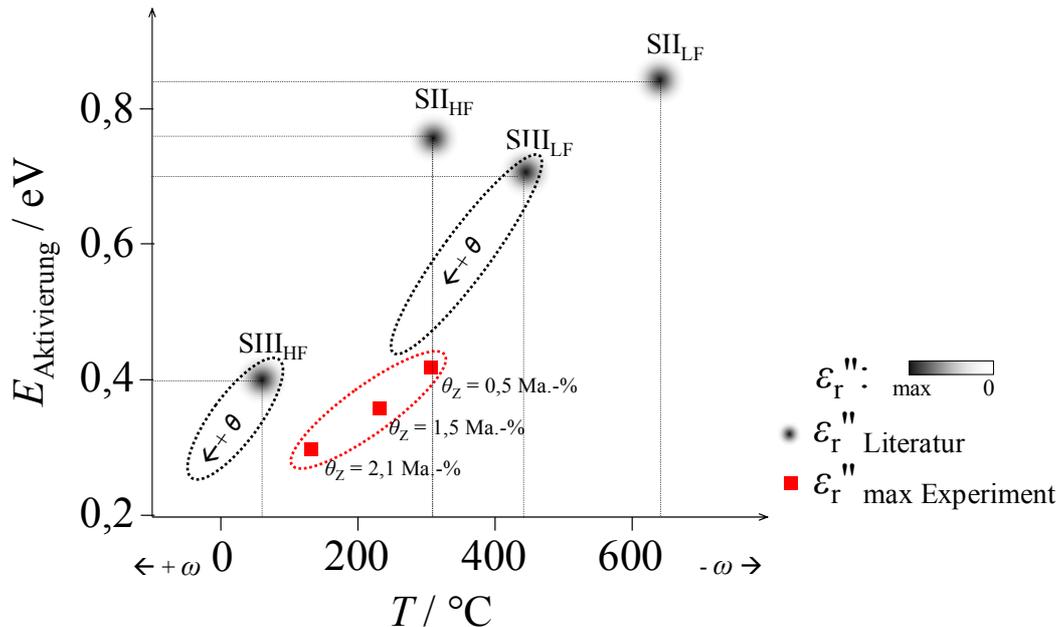
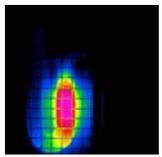


Abbildung 32 ε_r'' in Abhängigkeit von der zum Kationensprung notwendigen Aktivierungsenergie sowie von der Temperatur bei einer Frequenz f von 13,56 MHz für den Zeolith X bzw. Y. Je nach Aufenthaltsplatz des Kations (SII bzw. SIII) und Sprungart (HF bzw. LF) weist das daraus resultierende ε_r'' bei unterschiedlichen E_a und T -Parametern ein Maximum auf (schwarz: nach [13], rot: eigene experimentelle Werte). Die mit Pfeilen versehenen Angaben „ $\pm \omega$ “ zeigen die erwartete Verschiebung der x-Achse bei einer Frequenzänderung, während die Angabe „ $\leftarrow +\theta$ “ die zu erwartende Verschiebung der SIII-Maxima bei einer Zunahme der Feuchte bis ca. 4 Ma.-% aufzeigt.

Da beim NaY die SII-Plätze bei Wasseradsorption zugunsten der SIII-Plätze verlassen werden, kann für erstere keine Feuchteabhängigkeit angegeben werden. Geht man weiterhin davon aus, dass eine Wasseradsorption die Aktivierungsenergie der SIII-Kationen verringert, so wird sich die maximale Permittivität der SIII-Relaxationen dann gleichzeitig zu tieferen Temperaturen hin verschieben.

Die in den eigenen Experimenten gemessenen maximalen Permittivitäten besitzen zwar genau die Aktivierungsenergien der SIII_{HF}-Relaxationen feuchter Zeolithe, jedoch liegen die Literaturwerte bei niedrigeren Temperaturen. Diese experimentell beobachtete Verschiebung zu höheren Temperaturen lässt sich erklären, wenn man das jeweilige Si/Al-Verhältnis der verwendeten Zeolithe betrachtet.

In Abbildung 32 ist die SIII_{HF}-Relaxation als Literaturwert des Zeoliths NaX dargestellt. Es sind sowohl die SII als auch die SIII-Plätze besetzt, wobei hauptsächlich letztere in Austauschprozesse einbezogen sind. Im Gegensatz dazu werden beim NaY die Kationen durch Wasseradsorption von den SII-Plätzen auf die nun energetisch günstigeren SIII-Plätze verdrängt. Da aber im Gegensatz zum NaX die SII-Plätze dann nicht mehr besetzt sind, geht von diesen Plätzen keine abstoßende Wirkung aufgrund einer Coulomb-Wechselwirkung mit den Kationen mehr aus, was sich in einer im Vergleich zum NaX erhöhten natürlichen Relaxationszeit τ_0 ausdrückt. Ist die von außen angelegte Frequenz in beiden Fällen gleich, so muss für einen maximalen Energieverlust auch die Relaxationszeit $\tau(T)$ im NaY der im NaX entsprechen, was gemäß Gleichung (5.1) durch eine höhere Temperatur erreicht wird. Interessanterweise fällt die Resonanztemperatur der SII_{HF}-Resonanz mit der in eigenen Untersuchungen gefundenen Resonanztemperatur zusammen.

5.1.4 Modellierung des Imaginärteils der Permittivität

Um die Abhängigkeit von ε_r'' von Feuchte und Temperatur modellieren zu können, muss zunächst die Kationenverteilung zwischen den SII- und SIII-Plätzen in Abhängigkeit von der Zeolithfeuchte θ_Z abgeschätzt werden. Hierzu wird eine Besetzungswahrscheinlichkeit B_{SII} für die SII-Plätze in den β -cages eingeführt. Im trockenen Zustand sind nahezu alle Natriumionen auf SII-Plätzen. Vereinfachend soll für B_{SII} eine exponentielle Abhängigkeit von der Feuchte im relevanten Bereich nach $B_{\text{SII}} = \exp[a_{\text{vert}} \cdot \theta_Z]$ angenommen werden. Der Parameter a_{vert} wird mithilfe der Annahme bestimmt, dass $B_{\text{SII}} = 0,5$ ist, wenn die β -cages zur Hälfte ihrer Kapazität mit Wasser gefüllt sind, was beim Na_{32}Y bei $\theta_Z = 0,59$ Ma.-% der Fall ist. Aus dieser Annahme folgt $a_{\text{vert}} = -1,18$ (Ma.-%)⁻¹.

Um ε_r'' in Abhängigkeit von der Zeolithfeuchte θ_Z darstellen zu können, benötigt man eine Korrelation zwischen θ_Z und Aktivierungsenergie E_a . Anhand der eigenen in Abbildung 32 dargestellten experimentellen Ergebnisse lässt sich diese näherungsweise durch eine lineare Regression nach $E_a = 0,46 \text{ eV} - 0,07 \cdot \theta_Z \text{ eV (Ma.-%)}^{-1}$ beschreiben. Der lineare Zusammenhang beruht dabei allein auf empirischen Überlegungen und ist nur bis zu einer Feuchte von etwa 4 Ma.-% gültig. In diesem Bereich wird die Regression aber durch die Ergebnisse von Matron et al. unterstützt [141].

Mit den oben getroffenen Berechnungen, Abschätzungen und Annahmen ist es nun möglich, den durch die HF-Relaxationen verursachten Verlustfaktor ε_r'' in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Zeolithfeuchte nach

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_r''(T, \theta_Z) &= \left(e^{-1,18 \cdot \theta_Z} \right) \cdot \varepsilon_r''(T, E_a)_{\text{IIHF}} + \left(1 - e^{-1,18 \cdot \theta_Z} \right) \cdot \varepsilon_r''(T, E_a(\theta_Z))_{\text{IIIHF}} \\
 &= \left(e^{-1,18 \cdot \theta_Z} \right) \cdot \frac{(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty)_{\text{IIHF}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{0\text{IIHF}} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}}}{1 + \left(2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{0\text{IIHF}} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \right)^2} + \\
 &\quad \left(1 - e^{-1,18 \cdot \theta_Z} \right) \cdot \frac{(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty)_{\text{IIIHF}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{0\text{IIIHF}} \cdot e^{\frac{0,46 \text{ eV} - 0,07 \frac{\text{eV}}{\text{Ma.-%}} \cdot \theta_Z}{k_B \cdot T}}}{1 + \left(2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{0\text{IIIHF}} \cdot e^{\frac{0,46 \text{ eV} - 0,07 \frac{\text{eV}}{\text{Ma.-%}} \cdot \theta_Z}{k_B \cdot T}} \right)^2}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

zu beschreiben (Abbildung 33). Dabei wurden aus Werten von Simon und Flesch [13] nach Gleichung (5.4) $\tau_{0\text{IIIHF}}$ zu $5 \cdot 10^{-15}$ s sowie aus den unterschiedlichen M'' von NaY und NaX aus Abbildung 30 der Faktor $(\varepsilon_{r \text{ stat}} - \varepsilon_r^\infty)_{\text{IIIHF}}$ zu etwa 0,2 abgeschätzt. Insofern liegen der Modellierung experimentelle Messwerte zugrunde.

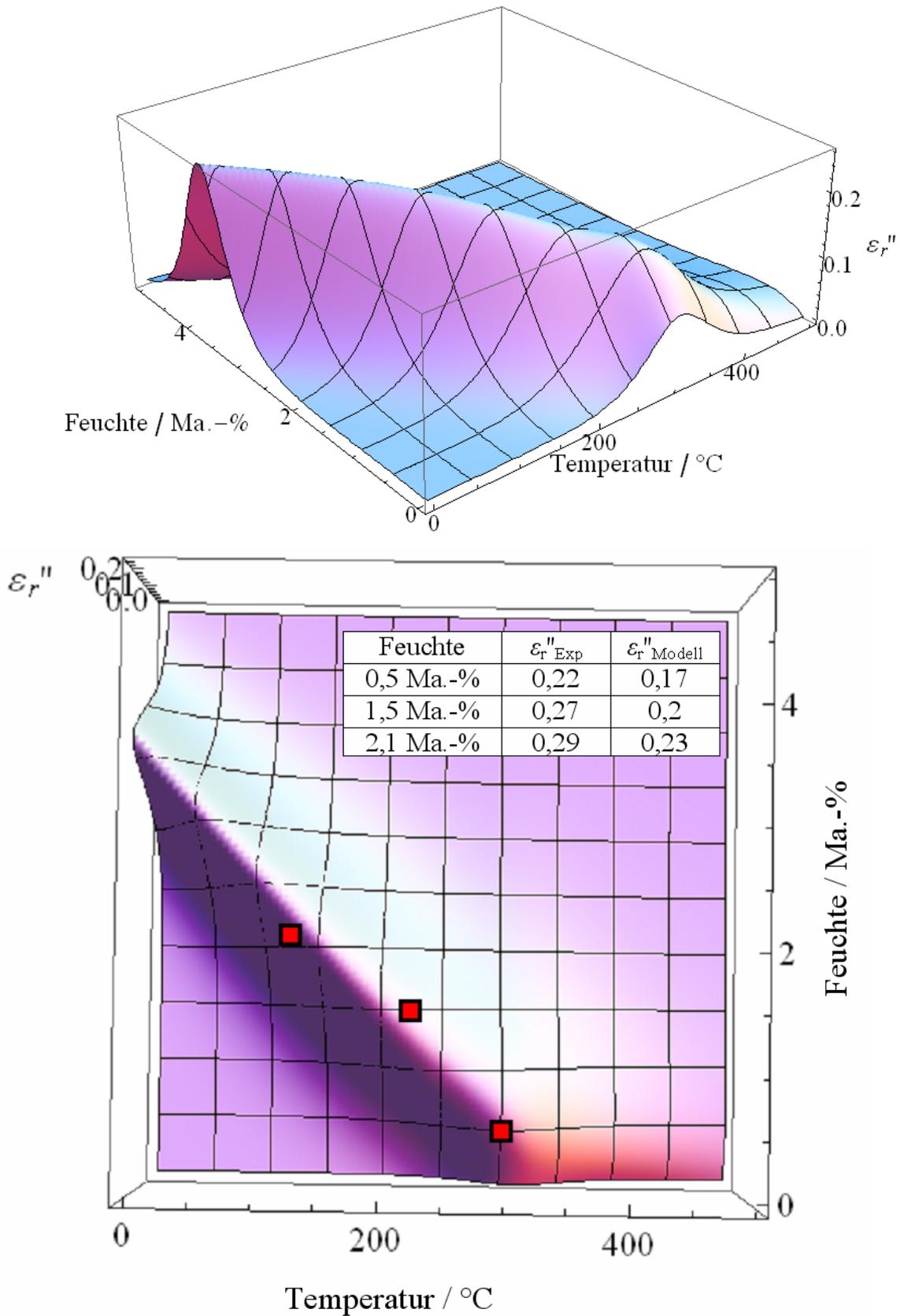
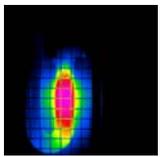


Abbildung 33 Zwei Ansichten der dreidimensionalen Modellierung des Imaginärteils der Permittivität ϵ_r'' in Abhängigkeit von der Feuchte sowie der Temperatur. Unten wurden zudem die experimentellen Werte (rote Quadrate) zum Vergleich eingetragen und die dazugehörigen sowie die bei diesen Parametern modellierten ϵ_r'' tabellarisch angegeben.

In Abbildung 33 unten wurden zudem die experimentell bestimmten maximalen DK zum Vergleich in das Diagramm eingezeichnet (rote Quadrate) und die dazugehörigen sowie die bei diesen Parametern modellierten Werte für ε_r'' in Tabellenform hinzugefügt. Sowohl die durch das Modell gelieferte Abhängigkeit des Maximums für ε_r'' von der Feuchte und der Temperatur, als auch die prinzipielle Zunahme von ε_r'' mit zunehmender Feuchte stimmen mit dem Experiment überein.

Die Visualisierung bestätigt zudem die im Kapitel 4.3.1 auf Seite 36 (Abbildung 18) bereits festgestellte Abhängigkeit der dielektrischen Erwärmung von der Temperatur und der Feuchte, wonach mit zunehmender Starttemperatur die notwendige Wasserzugabe geringer wird. Zudem ist der temperaturabhängige Schwellenwert der Feuchte für eine dielektrische Erwärmung sehr gut zu erkennen. An dieser Stelle sei die Selektivität der dielektrischen Erwärmung im TCP in den Vordergrund gestellt. Natürlich ist auch bei kleineren dielektrischen Verlustfaktoren prinzipiell noch eine dielektrische Erwärmung möglich.

In analoger Weise können auch die LF-Relaxationen modelliert werden. Da diese jedoch, wie bereits in Abbildung 32 dargestellt wurde, für trockenen und gering befeuchteten Zeolith erst bei sehr viel höheren Temperaturen für die verwendete Frequenz experimentell relevant werden (die $SIII_{LF}$ -Relaxation wird wahrscheinlich analog zur $SIII_{HF}$ -Relaxation zu höheren Temperaturen verschoben), können die LF-Relaxationen für die weitere Modellierung vernachlässigt werden.

Vergleicht man die Modellrechnung mit den Messwerten, so erhält man Abbildung 34.

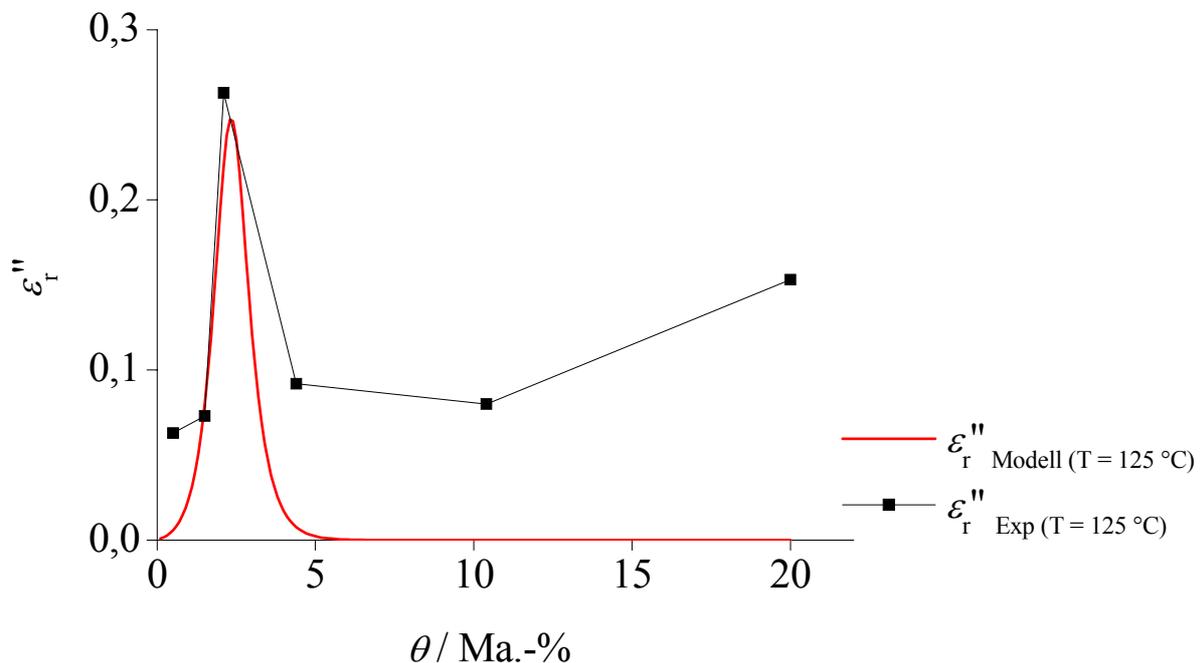
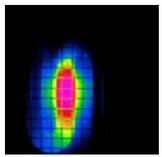


Abbildung 34 Vergleich der Messwerte von ε_r'' mit dem Ergebnis der Modellrechnung in Abhängigkeit von der Zeolithfeuchte bei einer Temperatur von 125 °C. Der gemessene Peak bei etwa 2 Ma.-% Wasser stimmt sehr gut mit der modellierten HF-Relaxation überein. Das Modell ist nur bis zu einer Feuchte von etwa 4 Ma.-% ausgelegt.

Angesichts der guten Übereinstimmung der experimentellen Messwerte mit dem Resultat der Modellierung kann davon ausgegangen werden, dass die in der Modellierung getroffenen Annahmen für die Beschreibung der dielektrischen Verluste im HF-Bereich bei nicht zu hohen Wasserbeladungen im Wesentlichen zutreffend sind. Da das Modell nur die Wechsel-



wirkung des Wassers mit den Kationen auf den verschiedenen Positionen bis zu einer Feuchte von etwa 4 Ma.-% beinhaltet und nicht die Bulkphase des Wassers beschreibt, ist es nur bis zu einer Feuchte von etwa 4 Ma.-% anwendbar. Es liefert demzufolge nicht das erneute Ansteigen des dielektrischen Verlustes bei hohen Feuchten. Für die Beschreibung und Modellierung des TCP ist der Bereich hoher Feuchten jedoch weniger relevant. Die Zunahme bei hohen Wasserbeladungen im Zusammenhang mit der Bulkphase wird beispielsweise bei Frunza [49] diskutiert.

Zusammenfassend konnte auf der Basis einer Literaturrecherche ein Modell zur dielektrischen Erwärmung, beschrieben durch den Imaginärteil der Permittivität, in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Zeolithfeuchte entwickelt und anhand der eigenen experimentellen Werte verifiziert werden.

5.2 Modellierung des TCP

Nachdem die selektive dielektrische Erwärmung des Zeoliths NaY beschrieben wurde, soll in diesem Kapitel der thermo-chromatographische Puls in seinem Temperatur- und Feuchteverlauf modelliert werden.

5.2.1 Ziel der Modellierung

Grundlage für die Modellierung bildet ein typisches TCP-Experiment, welches in Abbildung 35 dargestellt ist. Die genauen experimentellen Parameter sind dabei dem Anhang A zu entnehmen.

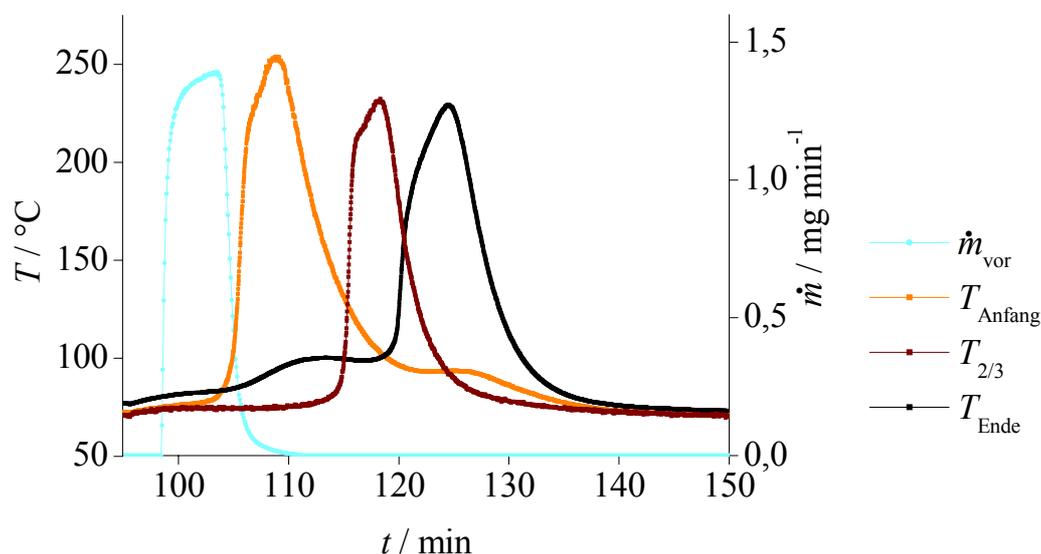


Abbildung 35 Typischer TCP durch ein NaY-Zeolithschüttbett (Masse 4 g) mit einem Stickstoffstrom von 140 ml min^{-1} . Der Puls wurde bei einer konstanten HF-Leistung von 60 W durch eine fünfminütige Sättigung des Stickstoffstroms mit Wasser initiiert. Dargestellt sind der Massefluss des Wassers vor der Probe \dot{m}_{vor} sowie die Temperaturen am Probenanfang, nach 2/3 sowie am Ende der Probe T_{Anfang} , $T_{2/3}$ und T_{Ende} .

Der trockene Zeolith (Vortrocknung durch einen TCP mit einer Spitzentemperatur von ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde in diesem Experiment zunächst mit einer HF-Ausgangsleistung von 60 W (U_{HF} ca. 2000 V) bis zur Gleichgewichtstemperatur von etwa $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde er für fünf Minuten mit wassergesättigtem Stickstoff befeuchtet, woraufhin sich der

TCP bildete. Anhand des Temperaturverlaufs am Probenanfang T_{Anfang} kann man die typischen Merkmale des Pulses erkennen:

- Gleichgewichtstemperatur des trockenen Zeoliths bei etwa 75 °C (Minute 95)
- Temperaturanstieg beginnt langsam (Minuten 103-105)
- Erwärmung in zwei aufeinander folgenden Phasen
 - o Phase I: steiler Temperaturanstieg (Minuten 105-106)
 - o Phase II: moderater Temperaturanstieg (Minuten 107-109)
- Abkühlung mit stark abnehmender Abkühlungsrate (Tailing, Minuten 109-150).

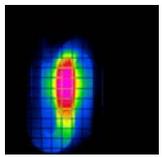
Die Schulter im Temperaturverlauf während der Abkühlung (Minuten 120-130) ist auf die Geometrie der experimentellen Anordnung zurückzuführen, da sich die beiden Schenkel des U-Rohrs während des Pulsdurchlaufs durch Wärmestrahlung gegenseitig etwas erwärmen können. Durch eine Änderung der Parameter sowie der Geometrie des Experiments ist eine gewisse Veränderung der Pulsform (besonders der Abkühlphase) möglich, was jedoch für das Phänomen nicht relevant ist und deshalb nicht Gegenstand der Modellierung sein soll.

Im Folgenden soll nur ein Volumenelement (VE) des rohrförmigen Schüttbetts betrachtet werden, in dem zu allen Zeiten t eine homogene Feuchte- sowie Temperaturverteilung vorliegen soll. Damit hat das VE die Form eines flachen, näherungsweise isotropen Zylinders mit einer Masse der darin enthaltenen Zeolithschüttung m_{ZS} sowie einem Durchmesser, der dem Innendurchmesser des Probenrohrs d_{innen} entspricht. Um die über den Gasstrom eingebrachte Feuchte beschreiben zu können, soll im Folgenden exemplarisch ein vorderes VE der Schüttung zur Modellierung herangezogen werden. Im realen Experiment konnte allerdings am Beginn der Schüttung kein typischer Pulsverlauf realisiert werden, was vermutlich durch die großen Wärmeverluste über die Anstromfläche sowie durch den Kühleffekt durch das zu allen Zeiten mit Umgebungstemperatur einströmende Gas zu erklären ist. Daher wird für die Modellierung ein VE betrachtet, welches zum einen weit genug vorn liegt, um die eingehende Feuchte noch näherungsweise mit der Feuchte am Probenanfang beschreiben zu können, andererseits aber nicht das erste ist, da der Gasstrom bereits die Temperatur des vorherigen Volumenelements angenommen haben soll. Wählt man pro Volumeneinheit eine Zeolithmenge von 0,05 g, was etwa einer Schüttbettlänge (Höhe des zylinderförmigen VE) von 2 mm entspricht, so erfüllen das zweite bzw. dritte VE die genannten Voraussetzungen. Im weiteren Verlauf wird das dritte VE betrachtet, da der Temperatursensor 1 im zu modellierenden Experiment etwa in diesem Bereich der Schüttung platziert war. Um den Temperaturverlauf in den modellierten Graphen besser hervorzuheben, wird er, abweichend von Abbildung 35, nicht orange, sondern rot gekennzeichnet.

Ziel der Modellierung ist ein zeitabhängiger Temperaturverlauf, welcher etwa dem des ersten Temperatursensors in Abbildung 35 gleicht.

5.2.2 Kreisprozess als Grundlage der Modellierung

Der TCP kann als ein Kreisprozess aufgefasst werden, der sich in einem Feuchte-Temperatur-Diagramm darstellen lässt. Dieser Diagrammtyp wurde auch schon bei der Berechnung bzw. Modellierung der dielektrischen Permittivität sowie bei diversen TPD-Experimenten zur Bestimmung der temperaturabhängigen dynamischen Wasserbeladung genutzt.



Der Kreisprozess, die temperaturabhängige dynamische Wasseradsorptionskapazität von NaY (vgl. Abbildung 38) sowie der Maximalwert des in Abbildung 33 dargestellten Imaginärteils der Permittivität $\varepsilon_r''(\theta, T)$ sind in Abbildung 36 dargestellt. Dabei ist die Adsorptionskapazität im Bereich hoher Feuchten nicht ganz maßstabsgerecht, weswegen sie unterbrochen dargestellt ist.

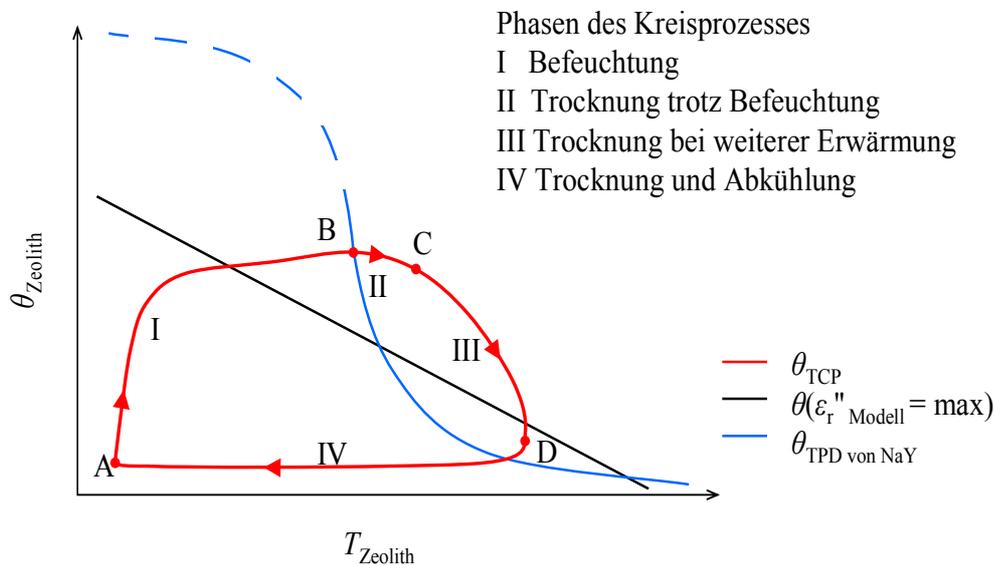


Abbildung 36 Schematische Darstellung des Kreisprozesses der Zeolithfeuchte θ_{TCP} in einem TCP, aufgeteilt in 4 Phasen (rote Pfeile symbolisieren die Richtung). Weiterhin eingezeichnet ist die Zeolithfeuchte, bei der ε_r'' nach dem im Kapitel 5.1 eingeführten Modell maximal wird ($\theta(\varepsilon_r''_{Modell} = \max)$) sowie die dynamische Wasseradsorptionskapazität $\theta_{TPD \text{ von NaY}}$. Letztere ist im oberen Feuchtebereich nicht maßstabsgerecht eingezeichnet, weswegen sie unterbrochen dargestellt ist.

Am Startpunkt des Kreisprozesses (A) ist das betrachtete Volumenelement trocken und bei Umgebungstemperatur bzw. bei der Gleichgewichtstemperatur (Basistemperatur) des trockenen Zeoliths im HF-Feld. Zu Beginn der ersten Phase (I, *Befeuchtung*) wird der Gasstrom mit Wasser gesättigt, welches vom Zeolith langsam aufgenommen wird. Die Geschwindigkeit der Aufnahme wird dabei vor allem durch diffusive Prozesse bestimmt. Dabei steigt die Temperatur T des VE durch die Adsorption des Wassers leicht an (Aktivierungsenergie als relevanter Parameter). Mit zunehmender Feuchte des Zeoliths θ_Z steigt der Imaginärteil der Permittivität ε_r'' des Zeoliths, was zu einem erhöhten HF-Energieeintrag und damit zu einer schnelleren Erwärmung führt. Auch nach der Überschreitung des Maximums von ε_r'' ist der Energieeintrag noch größer als die Wärmeverluste, so dass die Temperatur weiter ansteigt. Übersteigt die Zeolithfeuchte die für diese Temperatur im Gleichgewicht charakteristische Wasseradsorptionskapazität (B), so beginnt das Wasser trotz weiterer Befeuchtung langsam wieder aus dem Zeolith zu desorbieren. Diese zweite Phase (II, *Trocknung trotz Befeuchtung*) existiert demzufolge nicht, wenn der ankommende Gasstrom schon vor Erreichen des Gleichgewichtspunkts auf „trocken“ umgestellt wird. Die dritte Phase (III, *Trocknung bei weiterer Erwärmung*) beginnt mit dem Umschalten auf einen trockenen Gasstrom (C). In dieser Phase trocknet der Zeolith bei weiterem Temperaturanstieg, da der Energieeintrag durch den mit zunehmender Austrocknung ansteigenden dielektrischen Verlust zunimmt und somit die steigenden Wärmeverluste aufgrund des steigenden Temperaturunterschieds mit der Umgebung kompensiert. Nachdem die Permittivität erneut ihr Maximum durchlaufen hat, nimmt der dielektrische Energieeintrag

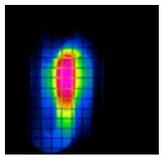
wieder ab, bis die durch Wärmeverluste dem System entzogene Energie gleich dem Energieeintrag ist (D). Die Spitzentemperatur im TCP ist erreicht, die vierte Phase (IV, *Trocknung und Abkühlung*) beginnt. Zu diesem Zeitpunkt liegt die im Zeolith adsorbierte Wassermenge noch immer über der Adsorptionskapazität bei der momentanen Temperatur, was eine weitere Desorption und damit eine weitere Verringerung von ε_r'' mit sich bringt. Die Desorption sowie die Abnahme des Energieeintrags führen zur Abkühlung, was zu einer weiteren Verringerung von ε_r'' führt. Die Abkühlung verstärkt sich also selbst, bis die Temperatur des getrockneten Volumenelements die Gleichgewichtstemperatur im HF-Feld erreicht hat und der Kreisprozess geschlossen wird (A).

Insgesamt zeigt der Kreisprozess die Komplexität des TCP, da zu jedem Zeitpunkt neben den äußeren Parametern wie der Feuchte des ankommenden Gasstroms auch die aktuelle Feuchte sowie die aktuelle Temperatur in einem VE den weiteren Verlauf dieser Parameter direkt mitbestimmen. Für eine Modellierung muss daher eine iterative Verfahrensweise gewählt werden, wobei zwischen zwei Zeitpunkten der Berechnung bestimmte, weiter unten genauer charakterisierte Parameter konstant gehalten werden. Die damit verbundene Ungenauigkeit kann dadurch minimiert werden, dass die Zeitschritte sehr klein gewählt werden. Für die Modellierung müssen demzufolge rekursive Formeln aufgestellt werden, mit deren Hilfe die relevanten Werte zum Zeitpunkt t^{n+1} aus den bekannten Werten zum Zeitpunkt t^n errechnet werden können.

5.2.3 Modellierung von Adsorption, Desorption und Diffusion des Wassers

Zur besseren Übersicht sollen alle für die Modellierung relevanten Feuchten an dieser Stelle aufgeführt und erläutert werden. Mit θ_Z wird die im Zeolith adsorbierte Wassermenge bzw. die Feuchte des Zeoliths beschrieben. Der Gasstrom, der auf ein Volumenelement trifft, weist eine gewisse Feuchte auf, die durch die relative, die absolute Feuchte oder äquivalent durch den Wasser-Partialdruck beschrieben werden kann. Vermittelt durch die Adsorptionsisotherme entspricht der Wassergehalt des Gasstromes einer bestimmten Gleichgewichtsbeladung des Zeoliths bei der entsprechenden Temperatur. Diese mit θ_{Gas} bezeichnete Gleichgewichtsfeuchte des Zeoliths wird als Maß für den Wassergehalt des Gasstroms verwendet, obwohl sie sich auf die Zeolithmasse bezieht und deshalb ebenfalls in Ma.-% angegeben wird. Durch diese Einbeziehung der Adsorptionsisothermen in die Betrachtung werden bei der weiteren Modellierung alle Feuchten auf den Zeolith bezogen.

Die Feuchte, die der Zeolith unter Normaldruck bei einer bestimmten Temperatur und gesättigtem Gasstrom unter den Bedingungen eines TPD-Experiments aufnehmen kann, wird mit θ_{TPD} bezeichnet. Da die Werte durch dynamische TPD-Experimente bestimmt wurden, sind diese Daten einem kinetischen Einfluss unterworfen, der beispielsweise mit der Aufheizrate korreliert. Es handelt sich also nicht um Gleichgewichtswerte wie bei einer Adsorptionsisotherme. Für das dynamische Phänomen des TCP besteht darin jedoch unter bestimmten Bedingungen (wie z.B. in Phasen schneller Temperaturänderungen) eine bessere Analogie als im Fall der Gleichgewichtsexperimente, die zu den Werten θ_{Gas} führen. Der Zielwert für die aktuelle Gleichgewichtseinstellung, der im Folgenden als θ_{max} bezeichnet wird, kann in diesem speziellen Fall also nicht nur über θ_{Gas} , wobei für jede Temperatur eine separate Adsorptionsisotherme benötigt wird, sondern auch unter der Voraussetzung eines feuchtegesättigten Gasstroms über θ_{TPD} bestimmt werden. Damit sind θ_{TPD} sowie θ_{Gas} zwei



Möglichkeiten, um die gleiche physikalische Größe auszudrücken, wobei erstere für dynamische Bedingungen und letztere für Gleichgewichtsbedingungen günstiger ist. Da zudem weder die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme bekannt ist, noch der Gasstrom die gesamte Zeit mit Wasser gesättigt wird, muss zur Berechnung von θ_{\max} vorzugsweise für jeden iterativen Schritt neu der passende Ausdruck gewählt werden. Ist θ_{TPD} zu einem bestimmten Zeitpunkt kleiner als θ_{Gas} , so ist aufgrund der Dynamik und der Wasseradsorptionsfähigkeit des Zeoliths eher θ_{TPD} als Zielwert anzusehen. Ist θ_{Gas} hingegen kleiner, so ist dieser Wert aufgrund der Verfügbarkeit des Wassers als Zielwert anzusehen. Die Feuchte, die das Volumenelement tatsächlich anstrebt, θ_{\max} , ist damit näherungsweise stets der kleinere Wert von θ_{Gas} und θ_{TPD} .

Berechnung der Feuchte des ankommenden Gasstroms θ_{Gas}

Die der Feuchte des ankommenden Gasstroms im Gleichgewicht entsprechende Zeolithbeladung bei der Temperatur der entsprechenden Adsorptionsisotherme wird mit θ_{Gas} bezeichnet. Wie die weitere Diskussion zeigen wird, ist bei einem typischen TCP vor allem der Wert relevant, der sich auf die Adsorptionskapazität von NaY bei 20 °C bezieht. Bei höheren Temperaturen ist entweder die Gasphasenkonzentration des Wassers im Zustrom bereits Null oder der Wert θ_{TPD} aus den oben diskutierten Gründen relevant. Eine Adsorptionsisotherme für NaY wurde beispielsweise von Bellat et al. [143] veröffentlicht (Abbildung 37). Bei einer molaren Masse des Zeoliths von 12224 g mol⁻¹ entsprechen 5 Ma.-% Wasserbeladung etwa 34 H₂O-Molekülen pro Einheitszelle. Einhundert Wassermoleküle pro Einheitszelle sind damit einer etwa 14 Ma.-%igen Wasserbeladung äquivalent. Dieser Wert liegt immer noch unter der Aufnahmekapazität des Zeoliths bei vollständiger Füllung des Porenraums.

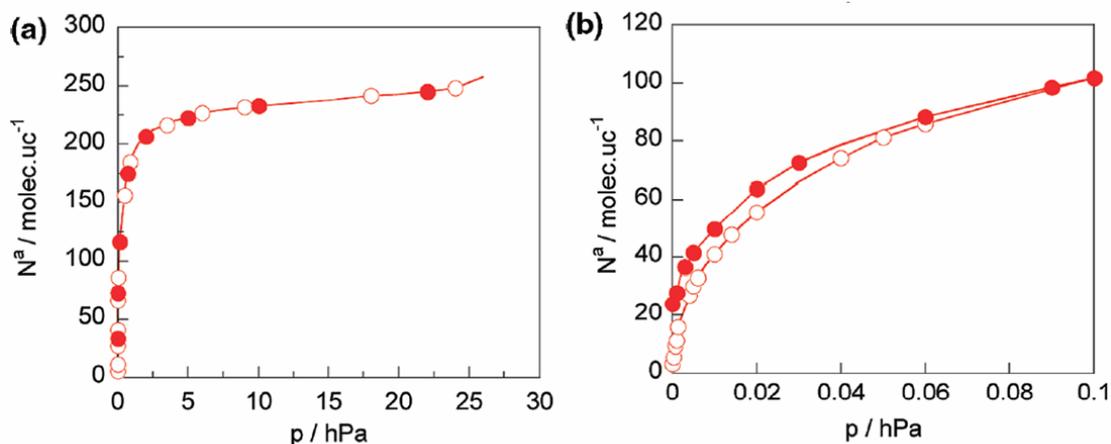


Figure 4. (a) Adsorption–desorption of water in NaY at 298 K: (○) adsorption; (●) desorption and readsorption. (b) Adsorption–desorption of water on NaY at 298 K in the low pressure range: (○) adsorption; (●) desorption and readsorption.

Abbildung 37 Wasseradsorptionsisothermen des Zeoliths NaY bei 298 K für verschiedene Partialdruckbereiche. Die dargestellte Korrelation zwischen Partialdruck und adsorbierten Wassermolekülen pro Einheitszelle (im Adsorptionszweig) bildet die Grundlage für die Größe θ_{Gas} (Quelle: [143]).

Für die Modellierung wurde die zunächst empirisch erscheinende Annahme getroffen, dass θ_{Gas} am Anfang der Probe näherungsweise gleich θ_{Gas} zu Beginn des dritten VE ist, die Feuchte des Gasstroms sich also nur geringfügig während des Durchflusses durch die ersten beiden VE verringert. Es kann jedoch mithilfe der Modellierung gezeigt werden, dass die

Feuchte eines VE während des TCP-Durchlaufs zu keinem Zeitpunkt mehr als 2 Ma.-% beträgt (vgl. Abbildung 52). Bei einer Masse von 50 mg pro VE nehmen die ersten beiden VE also maximal 2 mg H₂O auf, so dass der Gasstrom bei Erreichen des dritten VE noch über 70 % der Gesamtwassermenge des für 5 min mit Wasser beladenen Gasstroms²⁸ beinhaltet. Nimmt man näherungsweise während dieser fünf Minuten eine konstante Wasseraufnahme der ersten beiden VE an, so sinkt der Wasserdampfpartialdruck nur geringfügig. Da zudem der Partialdruck des im zu modellierenden Experiment verwendeten feuchten Gasstroms etwa 13 hPa betrug, der entsprechende Datenpunkt also im flachen Ast der Adsorptionsisotherme lag und somit eine geringfügige Abnahme des Partialdrucks nur einen unwesentlichen Einfluss auf die adsorbierbare Wassermenge ausübt, ist die getroffene Annahme gerechtfertigt.

Bedingt durch Totzeiten in den Gasleitungen, durch partielle Rückvermischung sowie durch Wechselwirkungseffekte in den beiden vorangehenden Volumenelementen ist eine „Verschmierung“ des Rechteckimpulses zu erwarten, die im Experiment bereits im Zustrom deutlich zu sehen ist. Dieses Tailing des Wasserpulses wurde in der Modellierung durch die Annahme

$$\theta_{\text{Gas}}^{n+1} = \begin{cases} (\theta_{\text{Gas}}^n - \theta_{\text{Gas max}}^n) \cdot e^{-\kappa_{\text{Verz}} \cdot \Delta t} + \theta_{\text{Gas max}}^n & \forall t_{\text{Gas an}} < t < t_{\text{Gas an}} + t_{\text{Dauer}} \\ \theta_{\text{Gas}}^n \cdot e^{-\kappa_{\text{Verz}} \cdot \Delta t} & \forall \text{sonst} \end{cases} \quad (5.7)$$

berücksichtigt, wobei $\theta_{\text{Gas max}}$ die maximal erreichbare Feuchte des Gasstroms²⁹ (im Modell wurde $\theta_{\text{Gas max}} = 25$ Ma.-% verwendet), κ_{Verz} eine willkürlich gewählte Geschwindigkeitskonstante, $t_{\text{Gas an}}$ der Beginn der Befeuchtung der Luft sowie t_{Dauer} die Dauer der Befeuchtung sind. Letztere wurde wie bei der experimentellen Durchführung mit 5 min angesetzt.

Ermittlung der Feuchte $\theta_{\text{TPD}}(T)$ gemäß der TPD

Mit θ_{TPD} wird die Feuchte bezeichnet, die der Zeolith bei einer bestimmten Temperatur und unter Normaldruck im Rahmen eines (dynamischen) TPD-Experiments aufnimmt. Es handelt sich damit also nicht um einen Gleichgewichtswert im Sinne einer Isothermen. Sie wurde bei zwei unterschiedlichen Partialdrücken³⁰ im TPD-Experiment gemessen (siehe dazu Kapitel 3.1.6) und in Abbildung 38 als Funktion der Temperatur dargestellt.

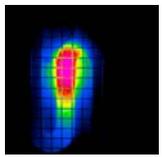
Da für die genutzte Aufheizrate (5 K min⁻¹) nur eine schwache Abhängigkeit der dynamischen Gleichgewichtsbeladung vom Wasserdampfpartialdruck besteht (max. 1,7 Ma.-% bei 390 K), kann für θ_{TPD} die Abhängigkeit vom Partialdruck bei der Modellierung vernachlässigt werden. Wie die Übereinstimmung in Abbildung 38 zeigt, kann θ_{TPD} sehr gut durch die empirische Regressionskurve

$$\theta_{\text{TPD}} = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + e^{\frac{T - A_3}{A_4}}} \quad (5.8)$$

²⁸ etwa 7 mg im Referenzexperiment, Abbildung 35

²⁹ angegeben als die entsprechende Zeolithbeladung im Gleichgewicht bei Zimmertemperatur

³⁰ ohne Wasserbeladung, also bei < 5 Pa sowie bei etwa 25 hPa



beschrieben werden, wobei $A_1 = (0,079 \pm 0,003) \text{ Ma.-%}$, $A_2 = (27,28 \pm 0,01) \text{ Ma.-%}$, $A_3 = (388,5 \pm 0,1) \text{ K}$ und $A_4 = (33,72 \pm 0,04) \text{ K}$ die der Regression entnommenen Parameter sind.

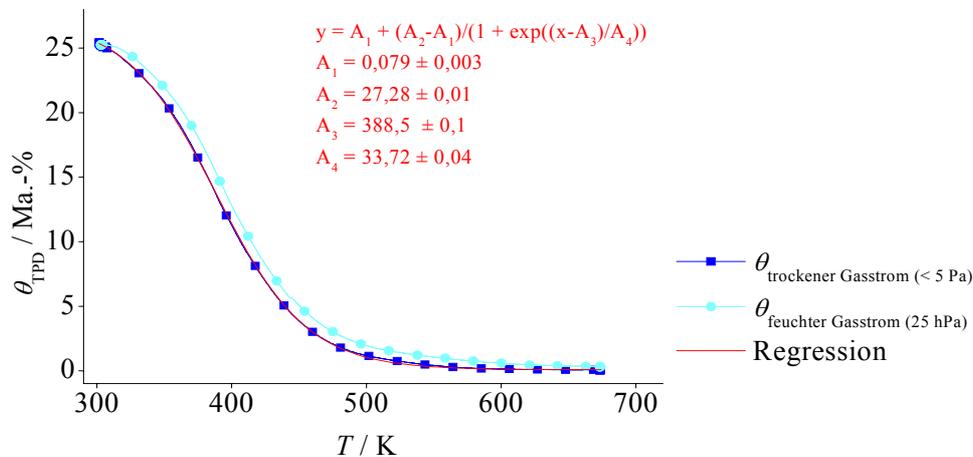


Abbildung 38 Wasserbeladung einer NaY-Zeolithprobe in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei unterschiedliche Wasserdampfdrücke im Gasstrom. Die Wasserbeladung hängt wesentlich stärker von der Temperatur als vom Partialdruck ab. Demzufolge konnte der Druckeinfluss bei der Modellentwicklung später vernachlässigt werden. Zudem ist die Regressionskurve nach Gleichung (5.8) dargestellt.

Berechnung der vom Zeolith angestrebten Feuchte θ_{\max}

Der Zeolith strebt stets ein Gleichgewicht seiner Feuchte mit der ihn umgebenden Gasfeuchte an, wobei die angestrebte Gleichgewichtsfeuchte von der Temperatur und vom Partialdruck abhängig ist. Wie bereits am Anfang des Kapitels diskutiert, gibt es zur Bestimmung dieser angestrebten Feuchte zwei Möglichkeiten, wobei sich θ_{\max} zum Zeitpunkt t^n durch die Formel

$$\theta_{\max}^n = \begin{cases} \theta_{\text{gas}}^n & \forall \quad \theta_{\text{TPD}}^n \geq \theta_{\text{gas}}^n \\ \theta_{\text{TPD}}^n & \forall \quad \theta_{\text{TPD}}^n < \theta_{\text{gas}}^n \end{cases} \quad (5.9)$$

beschreiben lässt. Diese Fallunterscheidung wurde bereits oben diskutiert.

Berechnung der Feuchte im Zeolith θ_z

Das Volumenelement des Festbetts besteht aus kleinen Kugeln (Durchmesser ca. 2 mm), welche aus Zeolithkristallen und einem unbekanntem Binder bestehen, wobei der Binder für die Modellierung nicht von Bedeutung sein soll. Es wird zur Vereinfachung angenommen, dass die Schüttbettkugeln des VE zu jedem Zeitpunkt eine homogene Feuchteverteilung besitzen. Diese Näherung ist dann gerechtfertigt, wenn man eine Oberflächenbarriere für die Diffusion in die Kugeln annimmt [144-146]. Daher wird die Wasseraufnahme nicht mithilfe der Diffusionsgleichung für eine Kugel berechnet (hier wäre die Diffusion in der Bulkphase limitierend), sondern aus dem allgemeinen Wirkungsprinzip abgeleitet, wonach die zeitliche Änderung der Konzentrationsdifferenz der Konzentrationsdifferenz proportional ist. Diese auch als LDF (**l**inear **d**riving **f**orce) bekannte Näherung [9] wurde ursprünglich von Glückauf eingeführt [147] und kann mathematisch durch eine homogene Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial \Delta \theta}{\partial t} = -\kappa \cdot \Delta \theta \quad (5.10)$$

ausgedrückt werden, wobei κ eine noch zu bestimmende Geschwindigkeitskonstante darstellt. Durch Separation der Variablen und Integration erhält man die Formel

$$\Delta \theta = e^{-\kappa \cdot t} \cdot C, \quad (5.11)$$

wobei C aus dem Anfangswertproblem bestimmt werden kann. Dazu sollen zum Zeitpunkt $t = 0$ die Randbedingungen $\theta_Z = \theta_Z^0$ und $\theta_{\max} = \theta_{\max}^0$ gelten, wodurch sich C zu

$$C = \theta_{\max}^0 - \theta_Z^0 \quad (5.12)$$

und die Zeolithfeuchte zu

$$\theta_Z = (\theta_Z^0 - \theta_{\max}^0) \cdot e^{-\kappa \cdot t} + \theta_{\max}^0 \quad (5.13)$$

ergeben. Die Geschwindigkeitskonstante κ lässt sich dabei aus dem ersten Moment der Diffusion für sphärische Partikel mithilfe des Diffusionskoeffizienten D zu

$$\kappa = \frac{15 \cdot D}{r^2} \quad (5.14)$$

abschätzen, wobei r der Radius der Kugeln ist [148,149]. Setzt man κ in Gleichung (5.13) ein und beachtet die Tatsache, dass die Modellrechnung iterativ durchgeführt werden soll, so lässt sich θ_Z zum Zeitpunkt t^{n+1} durch die Formel

$$\theta_Z^{n+1} = (\theta_Z^n - \theta_{\max}^n) \cdot e^{-\frac{15 \cdot D}{r^2} \cdot (t^{n+1} - t^n)} + \theta_{\max}^n \quad (5.15)$$

beschreiben, wobei im Zeitraum von t^n bis t^{n+1} $\theta_{\max} = \text{konstant}$ gelten soll.

Abschätzung des Diffusionskoeffizienten D

Die Annahme einer Oberflächenbarriere führt im einfachsten Fall aufgrund einer konstanten, zur Überwindung der Barriere notwendigen Aktivierungsenergie zu einem von der Temperatur sowie der Feuchte unabhängigen Diffusionskoeffizienten. Dieses einfache Modell ist jedoch in der Realität nicht zutreffend, wie veröffentlichte experimentelle sowie modellierte Werte zeigen (Abbildung 39).

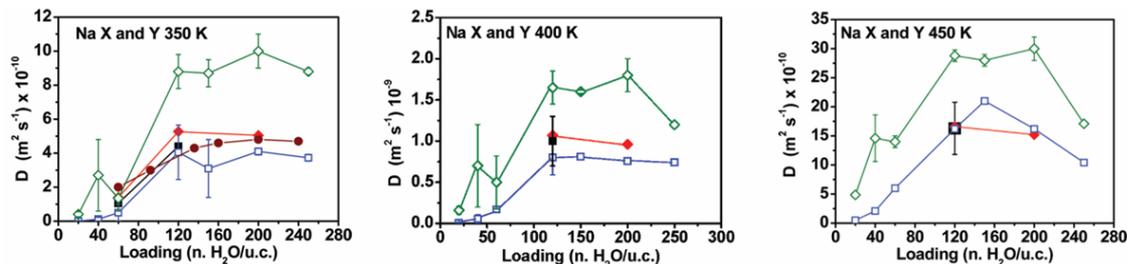
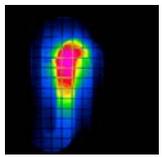


Abbildung 39 Diffusionskoeffizienten von Wasser in den Zeolithen NaX und NaY als Funktion der adsorbierten Wassermenge bei 350 K, 400 K und 450 K nach Demontis et al. [150] sowie Kärger und Ruthven [9]. Dabei sind die gefüllten schwarzen Vierecke experimentelle Daten und die offenen blauen Vierecke Ergebnisse einer Modellrechnung für NaX, die gefüllten roten Diamanten sowie braune Kreise experimentelle Daten und die grünen offenen Diamanten Ergebnisse einer Modellrechnung für NaY.



Eine exakte quantitative Beschreibung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von den relevanten Parametern Temperatur und Feuchte ist aufgrund der Komplexität der Diffusion nicht möglich. Daher wird ein effektiver temperatur- und feuchteabhängiger Diffusionskoeffizient eingeführt, welcher die in Abbildung 39 ersichtlichen Tendenzen (Zunahme von D mit zunehmender Feuchte und Temperatur) auf der Grundlage eines anschaulichen Modells widerspiegeln soll. Eine einfache Regression der veröffentlichten Werte ist an dieser Stelle nicht möglich, da, wie im Kapitel 5.1 bereits näher erläutert wurde, die maximal zulässige Feuchte des Zeoliths modellbedingt 4 Ma.-% beträgt und in diesem Bereich nur ein modellierter Wert zur Verfügung steht.

Im ersten Schritt wurde der Diffusionskoeffizient mithilfe des Modells der Diffusion im Zeolith beschrieben. Nach Kärger und Ruthven [9] herrscht in Faujasiten, zu denen auch der Zeolith vom Typ NaY gehört, die „aktivierte Diffusion“, die auch als „Transition State Theory“ [151,152] oder einfach mit „Hopping“ [153] bezeichnet wird. Grundidee dieser Theorie ist die Annahme, dass das Medium auf mikroskopischer Skala nicht homogen ist, sondern gleichmäßig verteilte Adsorptions- bzw. Sprungplätze besitzt, an denen sich die Teilchen (in diesem Fall Wassermoleküle) bevorzugt aufhalten. Um einen Platzwechsel zu vollziehen muss das Teilchen eine energetische Barriere mit der Aktivierungsenergie E_a überwinden. Bereits im Kapitel 4.3.4, in dem die Abhängigkeit der Durchlaufzeit des TCP durch die Probe von der Spitztemperatur untersucht wurde, konnte das Modell der durch eine Energiebarriere getrennten Adsorptionsplätze zumindest für den Zeolith NaY erfolgreich angewendet werden.

Unter der Annahme eines genügend großen Energietransfers zwischen Adsorbat und Adsorbens (keine Reflexion der Moleküle am Adsorbens) kann der mit D_{Hopping} bezeichnete Diffusionskoeffizient gemäß der Gleichung

$$D_{\text{Hopping}} = l \cdot \sqrt{\frac{E_a}{2 \cdot M}} \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (5.16)$$

berechnet werden [9], wobei l der Weg zwischen zwei Adsorptionsplätzen, M die molare Masse der diffundierenden Teilchen, k_B der Boltzmann-Faktor und T die Temperatur sind. Anschaulich kann der Diffusionskoeffizient als proportional zu einer Schwingungsfrequenz am Aufenthaltsort, welche mithilfe des Modells des harmonischen Oszillators bestimmt werden kann, und einer Wahrscheinlichkeit, die Potenzialbarriere zwischen den Sprungplätzen zu überwinden, die durch den Boltzmann-Faktor repräsentiert wird, aufgefasst werden. Bis auf den Abstand der Sprungplätze l , welcher für die Modellierung mit 1,6 Å abgeschätzt wurde, sind alle Werte bekannt, so dass Gleichung (5.16) bei Vernachlässigung der Feuchteabhängigkeit in der Modellierung verwendet werden kann. Wie im Kapitel 5.2.5 jedoch gezeigt wird, kann der TCP mit diesem Diffusionskoeffizienten nicht adäquat modelliert werden, da dieser bei ca. 350 K, der Temperatur, bei der der Zeolith befeuchtet wird, mit $D_{\text{Hopping}} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ so gering ist, dass auch bei einer Wasserbeladung über längere Zeit hinweg keine relevante Wasseradsorption möglich wäre. Da weder die einfache Skalierung auf den in Abbildung 39 dargestellten Größenbereich noch die Einbeziehung einer Abhängigkeit von der Feuchte, auf die im späteren Verlauf des Kapitels noch näher eingegangen wird, noch eine Kombination von beiden eine adäquate Modellierung des TCP

ermöglichten, wurde als nächstes versucht, ein alternatives Modell zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten zu entwickeln.

Die verwendeten porösen Schüttbettkugeln bestehen aus vielen, einige Mikrometer großen Zeolithkristallen [51,154], die mittels Binder in eine stabile Kugelform gebracht worden sind. Neben der aktivierten Diffusion zwischen den nahe beieinander liegenden Sprungplätzen wird die Diffusion von Wasserdampf folglich durch das vom Zeolith dominierte, komplexe Porensystem beeinflusst. Die mittlere freie Weglänge von Molekülen in einem Gas unter Standardbedingungen liegt bei etwa 50 nm [127] und ist damit um ein Vielfaches größer als die Porendurchmesser im Zeolith, die in der Größenordnung von einem Nanometer liegen. Unter dieser Randbedingung muss die Diffusion im Porenraum nach Knudsen beschrieben werden. Für lange zylindrische Poren kann die Knudsen-Diffusion nach der Gleichung

$$D_{\text{KnudsenM}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{2}{3} \cdot r_{\text{Pore}} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (5.17)$$

berechnet werden [9], wobei ε die Porosität, τ die Tortuosität, R die universelle Gaskonstante und M die molare Masse des diffundierenden Teilchens sind. Der Faktor $\varepsilon \cdot \tau^{-1}$ liegt für Zeolithe in der Größenordnung von etwa 0,1 [9,51,155,156], so dass sich für den Diffusionskoeffizienten von Wasser in einer Pore mit 0,74 nm Durchmesser nach Knudsen die Zahlengleichung

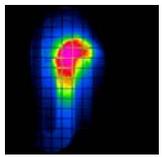
$$D_{\text{KnudsenM}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{T} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{K}^{0,5}} \quad (5.18)$$

ergibt. Der danach berechnete Diffusionskoeffizient ist jedoch beispielsweise bei $T = 350 \text{ K}$, verglichen mit den Werten aus Abbildung 39, um den Faktor 30 für eine Wasserbeladung von ca. 25 Ma.-% und um den Faktor 500 bei einer Wasserbeladung von ca. 1 Ma.-% größer. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Tatsache, dass im Modell nach Knudsen der Porendurchmesser groß im Vergleich zum diffundierenden Molekül sein muss [9]. Dies ist bei Wassermolekülen (kritischer Durchmesser etwa 0,27 nm [51,124,125]) im verwendeten NaY (Porendurchmesser etwa 1 nm) aber nicht der Fall, so dass noch eine sterische Komponente, die durch einen Korrekturfaktor s_{sterisch} beschrieben wird, die Diffusion gemäß

$$D_{\text{KnudsenS}} = \frac{D_{\text{KnudsenM}}}{s_{\text{sterisch}}} \quad (5.19)$$

verlangsamt. Für die Modellierung wird der Korrekturfaktor zu 100 abgeschätzt. Damit stimmt D_{KnudsenS} in etwa mit den in Abbildung 39 dargestellten Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 350 K und einer Wasserbeladung von etwa 10 Ma.-% überein. Grund für die Wahl dieses Korrekturfaktors ist die im späteren Teil des Kapitels getroffene Annahme, dass die Knudsen-Diffusion dann am schnellsten ist, wenn die Adsorptionszentren im Zeolith bereits mit Wasser besetzt sind. Eine partielle Trocknung bedeutet demnach eine Abnahme von D_{KnudsenS} . In der Modellierung kann jedoch nur unter Vernachlässigung der Feuchteabhängigkeit ein prinzipieller TCP-artiger Temperaturverlauf mithilfe der sterisch behinderten Diffusion nach Knudsen³¹ abgebildet werden (vgl. Kapitel 5.2.5).

³¹ $s_{\text{sterisch}} = 100$



Ein optimaler TCP konnte jedoch nur dann modelliert werden, wenn der Diffusionskoeffizient, der im Folgenden als effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} bezeichnet wird, additiv aus Knudsen-Diffusion und aktivierter Diffusion zusammengesetzt wurde, wobei beide gemäß der Formel

$$D_{\text{eff}} = A(\theta) \cdot D_{\text{Knudsen}} + B(\theta) \cdot D_{\text{Hopping}} \quad (5.20)$$

durch die Vorfaktoren $A(\theta)$ sowie $B(\theta)$ von der Feuchte abhängig sind. Dieses Modell wird im Folgenden als kombiniertes Diffusionsmodell bezeichnet. Eine einfache Veranschaulichung der Feuchteabhängigkeit ist in Abbildung 40 dargestellt. Danach weist der Adsorber feste Adsorptionsplätze auf, die über enge Kanäle miteinander verbunden sind. Ein Wassermolekül bewegt sich gemäß der Diffusion nach Knudsen so lange durch die Poren, bis es von einem freien Adsorptionsplatz aufgenommen wird. Zwischen den diskreten Plätzen erfolgt die Bewegung dann entsprechend dem Modell der aktivierten Diffusion.

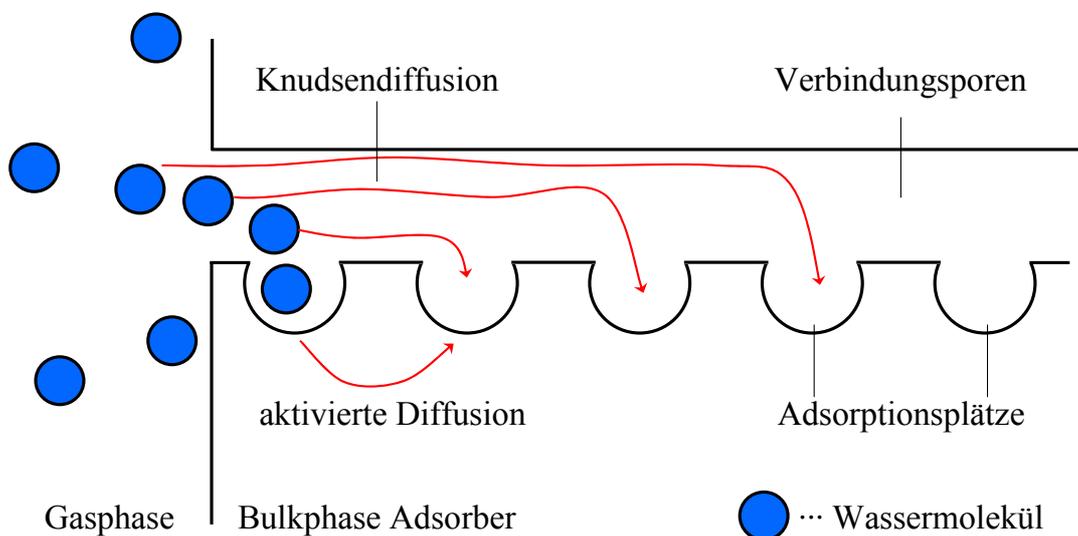


Abbildung 40 Anschauliches Schema des kombinierten Diffusionsmodells im Adsorber, das sich aus einem von Knudsen-Diffusion dominierten Anteil und einem von der aktivierten Diffusion dominierten Anteil zusammensetzt. Zudem wurden aus der Darstellung die Abhängigkeiten der einzelnen Diffusionsmechanismen von der Feuchte abgeschätzt.

Auf Grundlage dieses in der Abbildung dargestellten Modells erfolgte auch eine Abschätzung der Vorfaktoren $A(\theta)$ sowie $B(\theta)$. Zu Beginn der Wasseradsorption liegt ein Ungleichgewicht zwischen der Wasserkonzentration der Gasphase und der im Medium vor. Damit erfolgt die Diffusion im dargestellten eindimensionalen Fall von links nach rechts. Mit zunehmender Füllung der Adsorptionsplätze vergrößert sich für die aktivierte Diffusion der mittlere Weg bis zum nächsten freien Platz und für die Knudsen-Diffusion die Wegstrecke bis zur Adsorption, wobei beide Strecken bei der Besetzung aller Adsorptionsplätze ihr Maximum erreichen. Dies entspricht näherungsweise einer Monolage bezogen auf die diskreten Adsorptionsplätze, was annähernd bei einer kompletten Belegung der gesamten inneren Oberfläche des Zeoliths (etwa $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)³² durch Wassermoleküle der Fall ist. Bei einem kritischen Durchmesser der Wassermoleküle von etwa $2,7 \text{ \AA}$ [51,124,125] entspricht dies je nach angenommener

³² BET-Messung von NaY der Firma Grace

Packungsdichte einer Wasserbeladung von 8 Ma.-% bis 9 Ma.-% bezogen auf die Zeolithmasse. Die Feuchte bei der entsprechenden Wassermenge wird im Folgenden mit θ_{mono} bezeichnet. Steigt die Feuchte des Zeoliths über θ_{mono} hinaus, so kann aufgrund der sich bildenden Wasser-Bulkphase die Diffusion nicht mehr nach diesem Modell beschrieben und berechnet werden. Die Modellierung wird jedoch zeigen, dass unter den für den TCP relevanten Bedingungen θ_Z zu allen Zeiten wesentlich kleiner als θ_{mono} ist.

Zur quantitativen Beschreibung der Diffusion soll zunächst die Feuchteabhängigkeit der aktivierten Diffusion, d.h. der Hoppingprozesse von Sprungplatz zu Sprungplatz über eine Potenzialbarriere, näher betrachtet werden. Im dargestellten eindimensionalen Fall werden die Adsorptionszentren in guter Näherung der Reihe nach aufgefüllt. Ist nur ein Platz besetzt (bei quasi trockenem Adsorber), so entspricht die Sprunglänge zum nächsten freien Platz genau dem Abstand zwischen zwei Plätzen l . Sind die ersten n Plätze belegt, so setzt sich die mittlere Sprunglänge zum nächsten freien Adsorptionsplatz für alle adsorbierten Moleküle aus dem arithmetischen Mittel der Weglängen gemäß

$$l_{\text{Mittel}}^n = \frac{\sum_{i=1}^n i}{n} l \quad (5.21)$$

zusammen. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Feuchte und Sprunglänge wurde zusammen mit den Randbedingungen für die Feuchte durch die Formel

$$l_{\text{Mittel}} = l + \frac{\theta_Z}{\theta_{\text{mono}}} (l_{\text{max}} - l) \quad (5.22)$$

in die Modellierung eingebracht, so dass sich formal für den Vorfaktor $B(\theta)$ die Gleichung

$$B(\theta) = 1 + \frac{\theta_Z}{\theta_{\text{mono}}} \cdot \left(\frac{l_{\text{max}}}{l} - 1 \right) \quad (5.23)$$

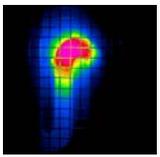
ergibt. Die maximale mittlere Sprunglänge zwischen zwei Adsorptionsplätzen l_{max} ist letztlich ein empirisch zu ermittelnder Parameter. Da die Wassermoleküle den Adsorptionsplatz auch bei voller Besetzung nach einer gewissen Zeit wieder verlassen, steht er mit zunehmender Feuchte einem konstanten Wert zu, der mit 10 nm angenommen wurde. Am Ende der Modellierung wird der Einfluss von l_{max} noch einmal kurz diskutiert werden.

Betrachtet man die Knudsen-Diffusion, so nimmt diese mit steigender Besetzung der Adsorptionsplätze näherungsweise linear zu, bis sie bei einer vollständigen Besetzung der Adsorptionsplätze maximal wird. Wenn dieser Wert mit D_{KnudsenS} angesetzt wird, kann die von der Feuchte abhängige Diffusion nach Knudsen gemäß

$$A(\theta) D_{\text{Knudsen}} = \frac{\theta_Z}{\theta_{\text{mono}}} \cdot D_{\text{KnudsenS}} \quad (5.24)$$

beschrieben werden.

Zusammenfassend kann, ausgehend von Gleichung (5.20), die Diffusionskonstante D_{eff} nach der Gleichung



$$D_{\text{eff}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\theta_Z \cdot \varepsilon}{\theta_{\text{mono}} \cdot \tau \cdot s_{\text{sterisch}}} \cdot r_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} + \left[l + \frac{\theta_Z}{\theta_{\text{mono}}} (l_{\text{max}} - l) \right] \cdot \sqrt{\frac{E_a}{2 \cdot M}} \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (5.25)$$

berechnet werden. Neben dem empirischen Parameter s_{sterisch} , der durch einen Vergleich von Modell und publizierten Werten abgeschätzt wurde, ist l_{max} der einzige Parameter, der nicht aus theoretischen Überlegungen abgeleitet werden konnte.

Das eingeführte Modell weist nicht nur die gewünschten Abhängigkeiten von der Temperatur sowie der Feuchte auf, sondern führt darüber hinaus zu Diffusionskoeffizienten in der in Abbildung 39 dargestellten Größenordnung.

5.2.4 Leistungsbilanz als Grundlage der iterativen Temperaturberechnung

Ziel der Modellierung ist die Berechnung der Temperatur eines Volumenelements in Abhängigkeit von der Zeit. Die Leistungsbilanz wird durch die Gleichung

$$P_{\text{HF}} + P_{\text{Ab}} + P_{\text{Über}} + P_Z + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{Ads}} = 0 \quad (5.26)$$

gegeben. Dabei sind P_{HF} die vom HF-Feld in das VE eingebrachte Leistung, P_{Ab} die durch die Mantelfläche des zylinderförmigen VE abgegebene Leistung, $P_{\text{Über}}$ die durch die Deckflächen des zylinderförmigen VE an den angrenzenden Zeolith abgegebene bzw. aufgenommene Leistung, P_Z , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ und P_{N_2} die vom Zeolith, Wasser und Stickstoff bei der Erwärmung aufgenommenen oder bei der Abkühlung abgegebenen Leistungen sowie P_{Ads} die durch die Wasseradsorption frei werdende bzw. für die Wasserdesorption benötigte Leistung. Die Leistungen, die in das System (d.h. das VE) eingebracht werden und damit zu dessen Temperaturerhöhung beitragen, sollen laut Konvention positiv sein. Zudem wird die Näherung getroffen, dass alle Leistungen in der Zeit von t^n bis t^{n+1} konstant sind, da die daraus resultierende Ungenauigkeit durch die Wahl genügend kleiner Zeitintervalle minimiert werden kann.

Bestimmung von P_{HF}

Die durch die HF-Energie eingebrachte Leistung, die zur dielektrischen Erwärmung führt, lässt sich für das Volumenelement V_{VE} nach Gleichung (2.12) berechnen, wobei ε_r'' von der Temperatur sowie der Feuchte und die Feldstärke von der Wahl des Mediums abhängen. Die HF-Leistung wurde bereits als Leistung pro Fläche im Kapitel 4.5.2 berechnet, so dass an dieser Stelle aufgrund der gleichen Geometrie direkt die Relation

$$P_{\text{HF}} = Z(\theta_Z) \cdot \varepsilon_r''(T, \theta_Z) \cdot h \quad (5.27)$$

aus Gleichung (4.17) übernommen werden kann, wobei h die Höhe des zylinderförmigen Volumenelements ist. Der eingeführte Parameter Z steht dabei für einen Integrale beinhaltenden Term, welche nur numerisch gelöst werden konnten. Folglich muss die Abhängigkeit von der Zeolithfeuchte durch eine Regression der numerisch errechneten Werte erfolgen, was in Abbildung 41 dargestellt ist.

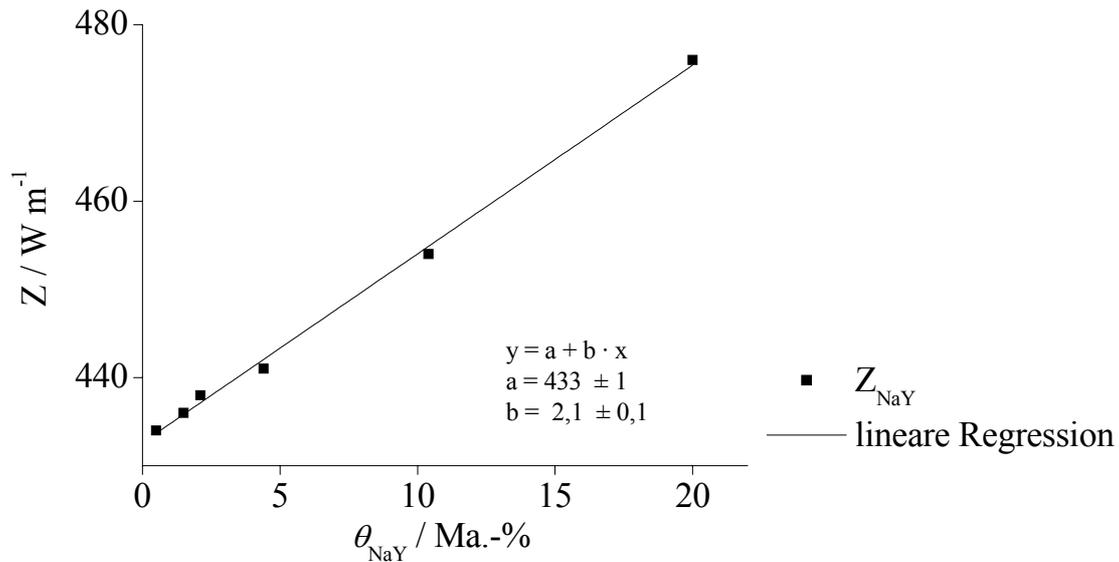


Abbildung 41 Regression des aus einzelnen Experimenten bestimmten Parameters Z zur Berechnung der eingebrachten HF-Leistung.

Damit sowie mit der Dichte der Zeolithschüttung ρ_{ZS} lässt sich die eingebrachte HF-Leistung nach

$$P_{\text{HF}} = \frac{4 \cdot m_{\text{ZS}}}{\pi \cdot d_{\text{innen}}^2 \cdot \rho_{\text{ZS}}} \cdot \varepsilon_r''(T, \theta_Z) \cdot \left(433 \frac{\text{W}}{\text{m}} + 2,1 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{Ma.-%}} \cdot \theta_Z \right) \quad (5.28)$$

berechnen. Der Imaginärteil der Permittivität wurde ebenfalls schon im Kapitel 4.5.2 genauer betrachtet. Es werden im Weiteren nicht die LF-Relaxationen betrachtet, da diese im relevanten Feuchte- und Temperaturbereich nach bisherigen Erkenntnissen keine Rolle spielen. Um die Modellierung auch für hohe Feuchten realisieren zu können, soll über den gesamten Feuchtebereich eine Berechnungsformel für ε_r'' eingeführt werden, die die experimentellen Werte widerspiegelt. Dies wird durch die Addition eines durch das Zeolith-Binder-Gemisch allein hervorgerufenen Anteils ε_{rZ}'' , eines Bulkwasseranteils $\varepsilon_{r\text{Bulk}}''$ und eines Relaxationsanteils $\varepsilon_{r\text{HF}}''$ gemäß der Formel

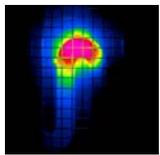
$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_{rZ}'' + \varepsilon_{r\text{Bulk}}'' + \varepsilon_{r\text{HF}}'' \quad (5.29)$$

erreicht. Der Anteil ε_{rZ}'' kann aufgrund des in Abbildung 27 dargestellten Experiments näherungsweise mithilfe der Formel

$$\varepsilon_{rZ}'' = -0,03 + \frac{3 \cdot 10^{-4}}{\text{K}} \cdot T \quad (5.30)$$

beschrieben werden. Die Zahlenwerte sind dabei das Resultat einer linearen Regression auf Basis der Messwerte.

Analog zu der Betrachtungsweise, die bei der Entwicklung der BET-Adsorptionsisotherme zugrunde gelegt wird, wird auch an dieser Stelle bereits die zweite Adsorptionsschicht als Bulkphase beschrieben, d.h. die relevanten Wechselwirkungen der Wassermoleküle mögen sich nicht von denen innerhalb der Bulkphase unterscheiden. Die lineare Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon_{r\text{Bulk}}''$ oberhalb von θ_{mono} wurde aufgrund des in Abbildung 27 dargestellten



Experiments abgeschätzt und die Zahlenwerte durch eine Regression angepasst. Daraus ergibt sich die Formel

$$\varepsilon_{r \text{ Bulk}}'' = \begin{cases} 0 & \forall \theta_Z \leq 9 \text{Ma.-%} \\ \frac{0,0075}{\text{Ma.-%}} \cdot \theta_Z - 9 & \forall \theta_Z > 9 \text{Ma.-%} \end{cases}, \quad (5.31)$$

wobei $\varepsilon_{r \text{ Bulk}}''$ aufgrund einer stets zu geringen auftretenden Zeolithfeuchte bei der Modellierung konstant null war.

Mit $\varepsilon_{r \text{ HF}}''$ aus Gleichung (5.6) lässt sich schließlich ε_r'' berechnen, wobei für die Parameter die im Kapitel 5.1 diskutierten Werte eingesetzt wurden.

In den folgenden beiden Darstellungen (Abbildung 42 und Abbildung 43) wurde ε_r'' in Abhängigkeit von der Feuchte für die Temperaturen 125 °C sowie 230 °C exemplarisch modelliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

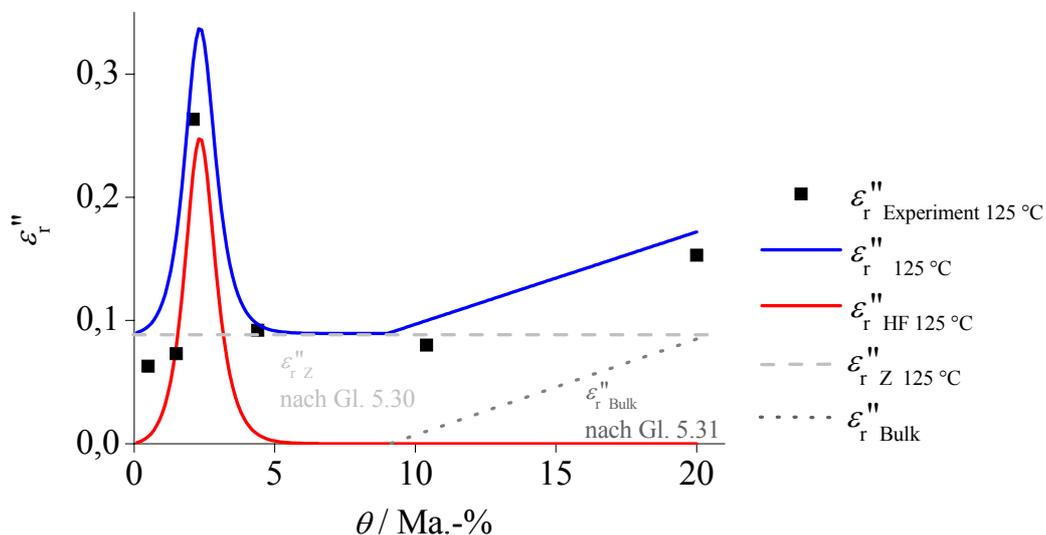


Abbildung 42 Modellierung von ε_r'' , welches sich aus drei Komponenten zusammensetzt, für eine Temperatur von 125 °C. Dabei setzt sich der Imaginärteil der Permittivität ε_r'' additiv aus $\varepsilon_{r \text{ HF}}''$, $\varepsilon_{r \text{ Z}}''$ sowie $\varepsilon_{r \text{ Bulk}}''$ zusammen.

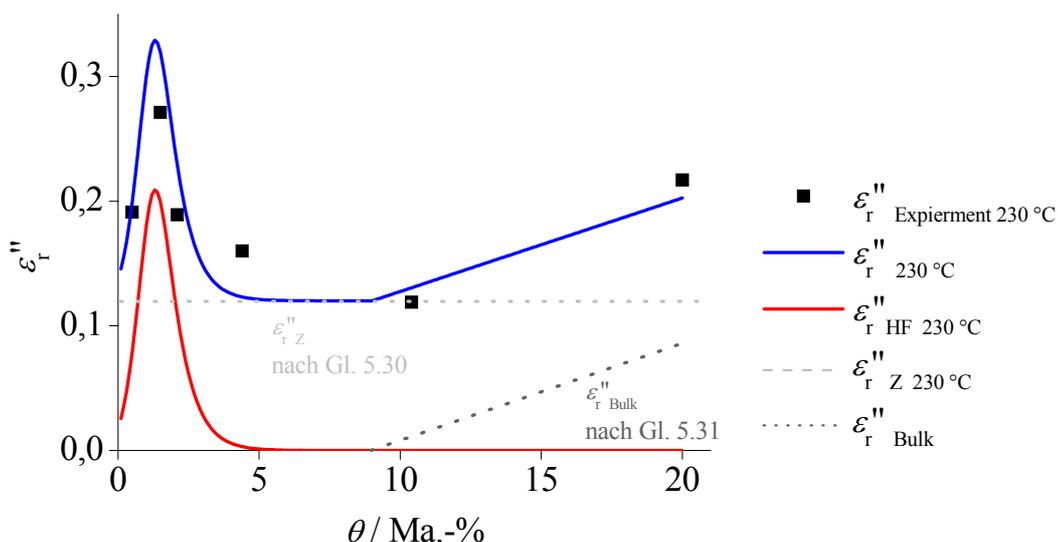


Abbildung 43 Modellierung von ε_r'' , welches sich aus drei Komponenten zusammensetzt, für eine Temperatur von 230 °C. Dabei setzt sich der Imaginärteil der Permittivität ε_r'' additiv aus $\varepsilon_{r \text{ HF}}''$, $\varepsilon_{r \text{ Z}}''$ sowie $\varepsilon_{r \text{ Bulk}}''$ zusammen.

Obwohl das Modell nicht alle experimentell ermittelten Werte genau wiedergibt, beschreibt es den Trend von ε_r'' qualitativ doch recht gut. Zusammenfassend lässt sich die durch das HF-Feld eingebrachte Leistung nach

$$P_{\text{HF}}^{n \rightarrow n+1} = \frac{4 \cdot m_{\text{ZS}} \cdot \left(\varepsilon_{rZ}''(T^n, \theta_Z) + \varepsilon_{r\text{Bulk}}''(\theta_Z) + \varepsilon_{r\text{HF}}''(T^n) \right)}{\pi \cdot d_{\text{innen}}^2 \cdot \rho_{\text{ZS}}} \cdot \left(433 \frac{\text{W}}{\text{m}} + 2,1 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{Ma.}\%} \cdot \theta_Z \right) \quad (5.32)$$

berechnen. Der Leistungseintrag wird zum Zeitpunkt t^n berechnet und bleibt dann für den Zeitraum bis t^{n+1} konstant, wofür er wieder neu berechnet wird. Diese Vorgehensweise wird für alle Leistungsanteile beibehalten.

Bestimmung von P_{Ab}

Die im Kapitel 4.5.2 geführte Diskussion über die durch die Außenwand abgegebene Wärme kann an dieser Stelle in analoger Weise durchgeführt und damit P_{Ab} durch Gleichung (4.4) beschrieben werden.

Um die mittlere Leistung zwischen den Zeitpunkten t^n und t^{n+1} berechnen zu können, wird für den gesamten Zeitraum das arithmetische Mittel von T^n und T^{n+1} näherungsweise für T eingesetzt. Ersetzt man die Oberfläche durch Masse, Durchmesser und Dichte der Zeolithschüttung, so kann die abgestrahlte Leistung durch die Gleichung

$$P_{\text{Ab}}^{n \rightarrow n+1} = \frac{4 \cdot m_{\text{ZS}}}{d_{\text{innen}} \cdot \rho_{\text{ZS}}} \cdot k_{\text{eff}} \cdot \left(T_{\text{außen}} - \frac{T^n + T^{n+1}}{2} \right) \quad (5.33)$$

berechnet werden.

Berechnung der vom Zeolith aufgenommenen Leistung P_Z

Wie schon P_{Ab} wurde auch P_Z im Kapitel 4.5.2 bereits diskutiert. Danach kann die mittlere Leistung zwischen den Zeitpunkten t^n und t^{n+1} mithilfe der Gleichung

$$P_Z^{n \rightarrow n+1} = m_Z \cdot c_Z \cdot \frac{T^n - T^{n+1}}{\Delta t} \quad (5.34)$$

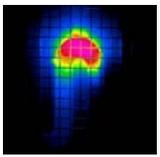
abgeschätzt werden.

Berechnung der vom Wasser aufgenommenen Leistung $P_{\text{H}_2\text{O}}$

Die Leistung $P_{\text{H}_2\text{O}}$ kann, wie im Kapitel 4.5.2 bereits diskutiert wurde, nach Gleichung (4.8) berechnet werden. Unter Vernachlässigung der Wassermenge, die zwischen den Zeitpunkten t^n und t^{n+1} hinzukommt, kann $P_{\text{H}_2\text{O}}$ durch die Formel

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{n \rightarrow n+1} = \frac{\theta_Z \cdot m_Z}{100 \text{ Ma.}\%} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{T^n - T^{n+1}}{\Delta t} \quad (5.35)$$

berechnet werden. Die Näherung ist möglich, da der Fehler durch die Wahl kleiner Zeitintervalle minimiert werden kann.



Berechnung der durch die Wasseradsorption abgegebenen Leistung P_{Ads}

Die bei der Adsorption des Wassers freiwerdende bzw. die bei der Wasserdesorption notwendige Energie kann ebenfalls in Form einer konstanten Leistung zwischen t^n und t^{n+1} angegeben werden. Die mittlere Leistung für dieses Zeitintervall kann nach

$$P_{\text{Ads}}^{n \rightarrow n+1} = -\Delta H_{\text{ads}} \cdot \frac{m_Z}{100 \text{ Ma.}\%} \cdot \frac{\theta_Z^{n+1} - \theta_Z^n}{\Delta t} \quad (5.36)$$

berechnet werden, wobei ΔH_{ads} die Adsorptionseenthalpie darstellt.

Berechnung der vom Gasstrom aufgenommenen Leistung P_{N_2}

Im Modell soll Stickstoff als Trägergas betrachtet werden. Die Leistung, welche der Stickstoffstrom zwischen den Zeiten t^n und t^{n+1} durchschnittlich ein- bzw. austrägt, kann durch die Formel

$$P_{\text{N}_2} = m_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.37)$$

beschrieben werden. Die Masse des Stickstoffs, die das Volumenelement durchströmt, hängt von der Durchflussrate \dot{V}_{N_2} ab und kann unter Verwendung der Parameter Dichte, Durchflussrate sowie Zeitdauer Δt berechnet werden.

Die Bestimmung des Temperaturunterschiedes ist nicht trivial, da davon ausgegangen werden muss, dass der Stickstoffstrom beim Eintritt in das VE nicht die konstante Umgebungstemperatur besitzt, sondern von vorherigen Volumenelementen bereits erwärmt wurde. Zur Vereinfachung wurde eine augenblickliche Erwärmung des Gases angenommen. Damit besitzt das Trägergas immer die Temperatur des Volumenelements, welches es gerade durchströmt. Der Gasstrom muss folglich von der Temperatur des vorangegangenen VE auf die Temperatur des betrachteten VE erwärmt werden.

Einzigste Ausnahme hierbei ist das erste Volumenelement, da das anströmende Gas immer die Umgebungstemperatur besitzt. Nimmt man die Temperatur des Volumenelements zwischen den beiden Zeitpunkten t^n und t^{n+1} näherungsweise als konstant an, so lässt sich die Leistung für das erste VE nach

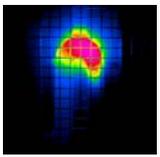
$$P_{\text{N}_2}^{n \rightarrow n+1} = \rho_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2} \cdot (T_{\text{außen}} - T_{\text{VE } 1}^n) \quad (5.38)$$

berechnen, wobei ρ_{N_2} die Dichte und c_{N_2} die Wärmekapazität des Stickstoffs sind. Je höher die Temperatur des ersten Volumenelements ist, desto mehr Energie muss für die Erwärmung des Gasstroms aufgebracht werden, was eine zunehmende Abweichung der realen Gaserwärmung von der Annahme einer augenblicklichen Erwärmung bedeutet.

Um die für die Erwärmung des Stickstoffstroms notwendige Leistung im i -ten VE abzuschätzen, muss gemäß der Formel

$$P_{\text{N}_2}^{n \rightarrow n+1} = \rho_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2} \cdot (T_{\text{VE } i-1}^n - T_{\text{VE } i}^n) \quad (5.39)$$

die Temperatur des unmittelbar vorher vom Stickstoff durchflossenen VE zumindest näherungsweise bekannt sein. Betrachtet man das i -te Volumenelement, VE_i , so herrscht aufgrund der konstanten Geschwindigkeit des TCP die gesuchte Temperatur von VE_{i-1} nach



berechnen, wobei $A_{\text{Über}}$ die Fläche zum vorhergehenden bzw. zum nachkommenden Volumenelement und $\alpha_{\text{Über}}$ den Wärmeübergangskoeffizienten von der Zeolithschüttung in die Zeolithschüttung darstellen. Wie schon beim Stickstoffstrom müssen die Temperaturen der benachbarten VE bekannt sein, um einen korrekten Wärmeübergang zu berechnen. Im Allgemeinen wird für das i -te VE $P_{\text{Über}}$ gemäß der Formel

$$P_{\text{Über}} = \alpha_{\text{Über}} \cdot A_{\text{Über}} \cdot (T_{\text{VE } i-1}^n - T_{\text{VE } i}^n) + \alpha_{\text{Über}} \cdot A_{\text{Über}} \cdot (T_{\text{VE } i+1}^n - T_{\text{VE } i}^n) \quad (5.43)$$

berechnet, wobei der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{Über}}$ mit $2,5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt wurde [127]. Aus Gleichung (5.43) kann schließlich mit der bereits diskutierten Gleichung (5.40) sowie d_{innen} als Durchmesser des Rohres die für die Modellierung genutzte Gleichung

$$P_{\text{Über}}^{n \rightarrow n+1} = \frac{\alpha_{\text{Über}} \cdot \pi \cdot d^2}{4} \cdot (T^{n+1} - 2 \cdot T^n + T^{n-1}) \quad (5.44)$$

abgeleitet werden.

Zusammenfassung

Nachdem alle einzelnen Summanden der Leistungsbilanz berechnet bzw. abgeschätzt wurden, können diese nun in Gleichung (5.26) eingesetzt und bei gegebenen T^n nach T^{n+1} gemäß der Gleichung

$T^{n+1} =$

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta t \cdot m_{\text{ZS}} \cdot \left(k_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot (2 \cdot T^n - 4 \cdot T_{\text{außen}}) + \frac{\varepsilon_r''}{d_{\text{innen}}} \left(-1732 \frac{\text{W}}{\text{m}} - 8,4 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{Ma.}\%} \cdot \theta_Z^n \right) \right)}{-2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot m_{\text{ZS}} + d_{\text{innen}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{innen}}^2 \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot \alpha_{\text{Über}}}{4} - m_Z \left(c_Z + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta_Z^n}{100} \right) + \Delta t \cdot c_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot \rho_{\text{N}_2} \right)} \cdot \rho_{\text{ZS}} \\ & + \frac{d_{\text{innen}} \cdot \pi \cdot \left(-c_Z \cdot m_Z \cdot T^n - \frac{d_{\text{innen}}^2 \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot T^{n-1} \cdot \alpha_{\text{Über}}}{4} - \Delta H_{\text{ads}} \cdot m_Z \cdot \frac{\theta_Z^n - \theta_Z^{n+1}}{100} \right)}{-2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot m_{\text{ZS}} + d_{\text{innen}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{innen}}^2 \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot \alpha_{\text{Über}}}{4} - m_Z \left(c_Z + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta_Z^n}{100} \right) + \Delta t \cdot c_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot \rho_{\text{N}_2} \right)} \cdot \rho_{\text{ZS}} \\ & + \frac{d_{\text{innen}} \cdot \pi \cdot T^n \cdot \left(\frac{d_{\text{innen}}^2 \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot \alpha_{\text{Über}}}{2} - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_Z \cdot \theta_Z^n}{100} + \Delta t \cdot c_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot \rho_{\text{N}_2} \right)}{-2 \cdot k_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot m_{\text{ZS}} + d_{\text{innen}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{innen}}^2 \cdot \pi \cdot \Delta t \cdot \alpha_{\text{Über}}}{4} - m_Z \left(c_Z + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta_Z^n}{100} \right) + \Delta t \cdot c_{\text{N}_2} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \cdot \rho_{\text{N}_2} \right)} \cdot \rho_{\text{ZS}} \end{aligned} \quad (5.45)$$

aufgelöst werden.

Zur besseren Übersicht sind alle verwendeten Formelzeichen und Parameter am Ende der Arbeit zusammengefasst und erklärt.

5.2.5 Ergebnisse der Modellierung

Nachdem die Theorie in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutiert wurde, sollen in diesem Abschnitt der Arbeit die Ergebnisse der Modellierung dargestellt und diskutiert werden. Um den Temperaturverlauf des TCP nach Gleichung (5.45) berechnen zu können, sind Aussagen über die Zeolithfeuchte notwendig, die mithilfe von Gleichung (5.15) getroffen werden können und damit über die Diffusionskonstante vom gewählten Diffusionsmodell abhängen. Im Folgenden werden demnach die Einflüsse der bereits diskutierten Diffusionsmodelle auf den modellierten Temperaturverlauf des TCP aufgezeigt.

Modellierung des TCP in Abhängigkeit vom Diffusionsmodell

Wie im theoretischen Teil bereits erörtert, kann der Diffusionskoeffizient auf verschiedene Arten abgeschätzt werden. Zuerst wurde die Diffusion durch den Zeolith NaY mithilfe der aktivierten Diffusion gemäß Gleichung (5.16) beschrieben. Der mit dieser Annahme gemäß der geführten Diskussion und unter Benutzung der in der Arbeit aufgeführten Parameter modellierte zeitliche Verlauf der Temperatur eines vorderen (z.B. dritten) VE ist in Abbildung 45 dargestellt. In der Abbildung wurden zudem die Zeolithfeuchte θ_Z , die Gasfeuchte, ausgedrückt in der Gleichgewichtsbeladung des Zeoliths bei Zimmertemperatur θ_{Gas} , die unter dynamischen Bedingungen des durchgeführten TPD-Experiments vom Zeolith aufnehmbare Feuchte θ_{TPD} , der Imaginärteil der Permittivität ε_r'' sowie der Diffusionskoeffizient D dargestellt.

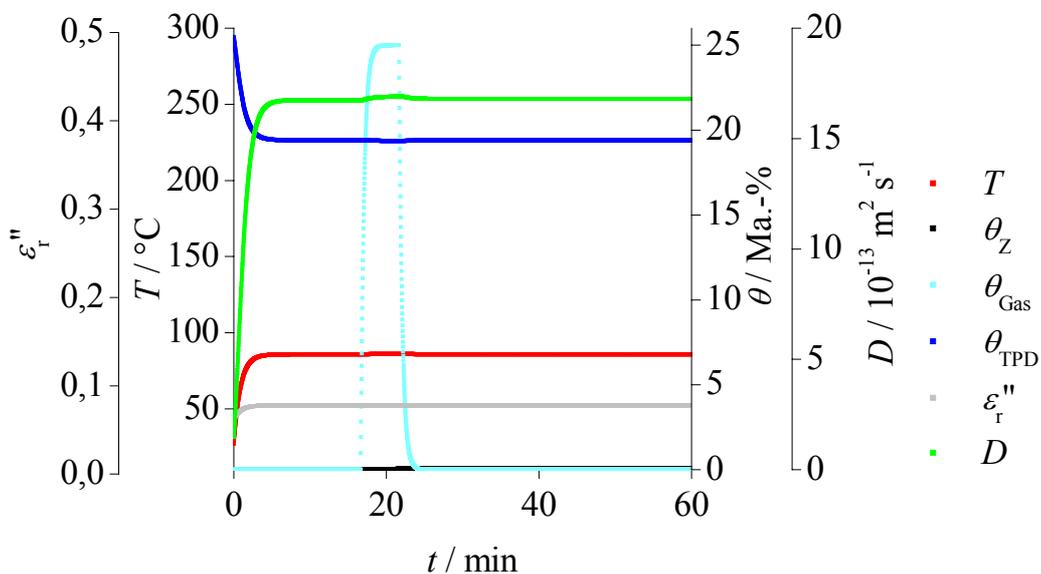
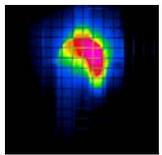


Abbildung 45 Modellierter TCP, bei dem der effektive Diffusionskoeffizient allein nach der berechneten aktivierten Diffusion gemäß Gleichung (5.16) beschrieben wird. Aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten kann innerhalb einiger Minuten im Gegensatz zum experimentellen Befund kein signifikanter Wassereintrag in den Zeolith erfolgen. Dargestellt sind die Temperatur des modellierten VE T , die Zeolithfeuchte θ_Z , die Gasfeuchte ausgedrückt in der Gleichgewichtsbeladung des Zeoliths bei Zimmertemperatur θ_{Gas} , die unter dynamischen Bedingungen des durchgeführten TPD-Experiments vom Zeolith aufnehmbare Feuchte θ_{TPD} , der Imaginärteil der Permittivität ε_r'' sowie der Diffusionskoeffizient D .

Bei der Modellierung fallen zwei Aspekte besonders auf. Zum einen erwärmt sich der trockene Zeolith auf eine Temperatur von etwa 85 °C, was mit der experimentell gemessenen Basistemperatur recht gut übereinstimmt. Damit ist zumindest das erste Kriterium des zu



modellierenden TCP erfüllt. Zum anderen wird während der fünfminütigen Beladungsphase nahezu kein Wasser vom Zeolith aufgenommen, wodurch folglich auch keine Temperaturerhöhung erfolgt. Der Grund hierfür ist der zu geringe Diffusionskoeffizient. Vergleicht man den berechneten Diffusionskoeffizient mit Werten, welche der Literatur entstammen (siehe etwa Abbildung 39), so stellt man fest, dass die Literaturwerte, von denen einige experimentell bestimmt und andere modelliert wurden, um etwa zwei Größenordnungen größer sind.

Ein Versuch, die aktivierte Diffusion mithilfe eines empirischen Faktors so zu skalieren, dass der berechnete Diffusionskoeffizient bei 350 K mit $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in der Größenordnung der Literaturdaten liegt, erbrachte ebenfalls keine befriedigende Modellierung, wie Abbildung 46 zeigt. Grund hierfür ist ein zu stark von der Temperatur abhängiger Diffusionskoeffizient.

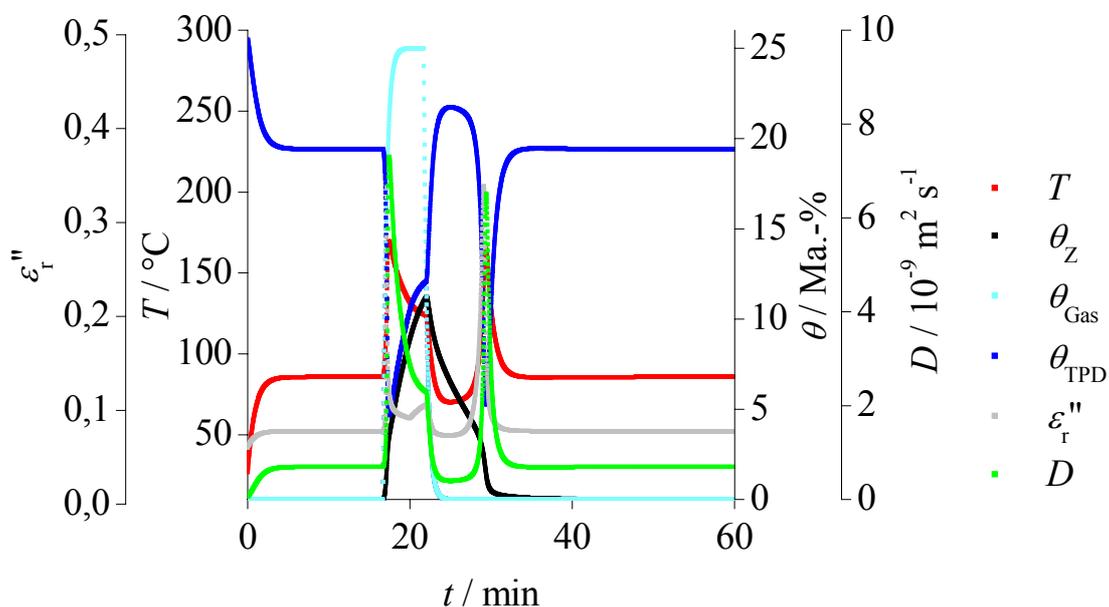


Abbildung 46 Modellierter TCP, bei dem die nach Gleichung (5.16) berechnete aktivierte Diffusion mithilfe eines empirischen Faktors so skaliert wurde, dass der Diffusionskoeffizient bei 350 K in der Größenordnung veröffentlichter Literaturwerte (Abbildung 39) liegt. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Da der TCP auch mithilfe einer zusätzlichen Abhängigkeit des skalierten Diffusionskoeffizienten von der Feuchte nicht modelliert werden konnte, kann die Diffusion offensichtlich nicht oder zumindest nicht ausschließlich adäquat durch die aktivierte Diffusion beschrieben werden.

Als nächste Option wurde die Möglichkeit einer allein auf der Knudsen-Diffusion beruhenden Diffusion untersucht (Gleichung (5.17)). Erwartungsgemäß ergab die Modellierung ohne zusätzlichen sterischen Faktor aufgrund der zu großen Diffusionskonstante nicht das gewünschte Resultat (Abbildung 47).

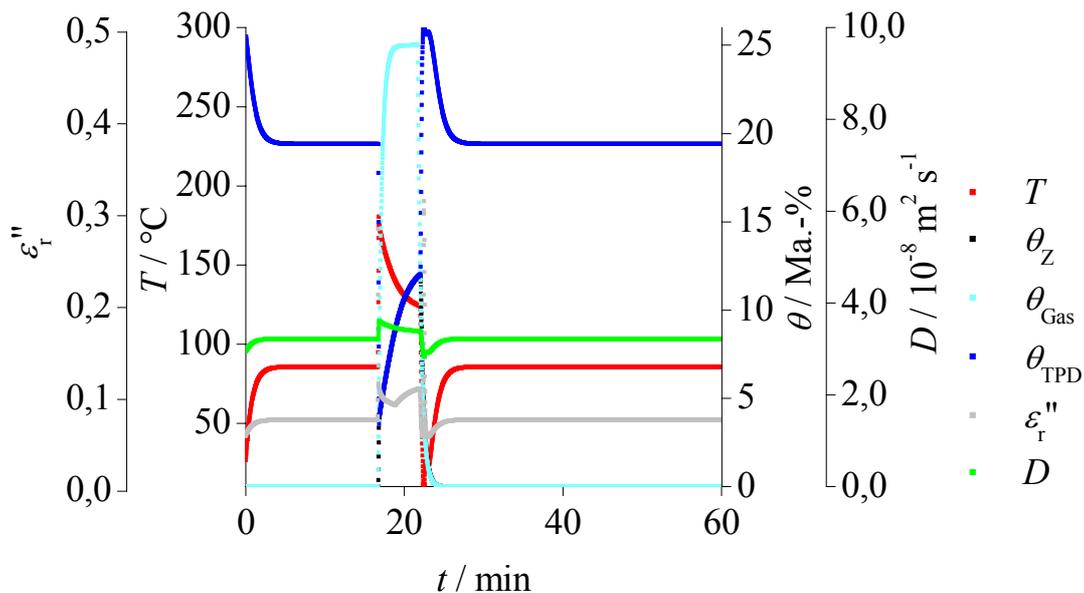


Abbildung 47 Modellierung eines TCP unter Verwendung ausschließlicher Knudsen-Diffusion ohne sterische Behinderung gemäß Gleichung (5.17). Der resultierende Diffusionskoeffizient ist um mehr als eine Größenordnung zu groß. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Wird allerdings, wie im Kapitel 5.2.3 diskutiert, ein zusätzlicher sterischer Faktor angenommen, welcher physikalisch den nur geringen Größenunterschied zwischen Wassermolekül und Porendurchmesser berücksichtigt und damit die Diffusionskonstante in die Größenordnung der experimentellen Referenzen³³ verschiebt, so kann bereits ein TCP-artiger Verlauf modelliert werden (Abbildung 48).

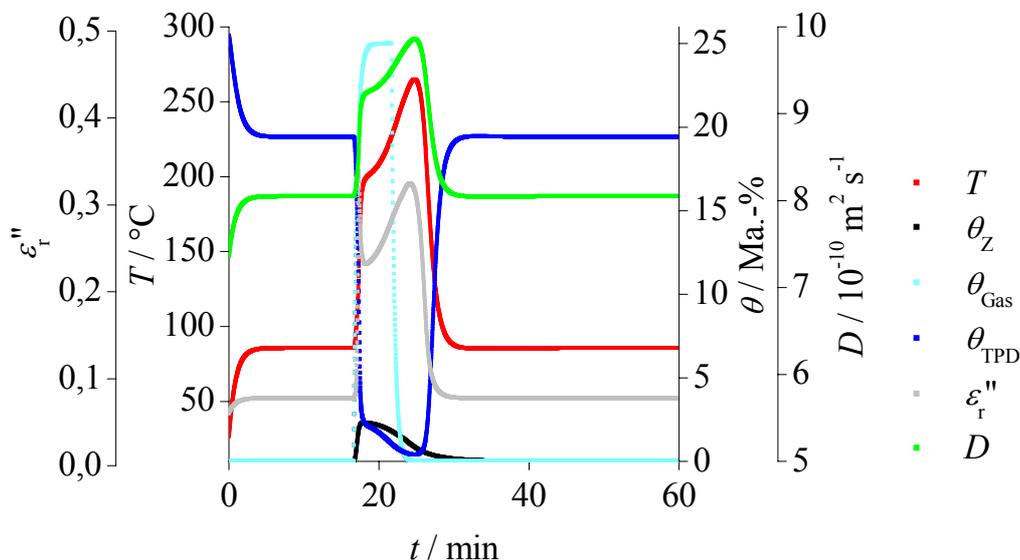
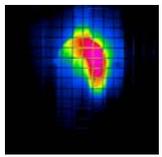


Abbildung 48 Modellierung des TCP, bei dem sich der Diffusionskoeffizient allein aus der sterisch behinderten, feuchteunabhängigen Knudsen-Diffusion nach Gleichung (5.19) ergibt. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Neben der prinzipiellen Pulsform ist bereits die typische Erwärmung in zwei Phasen zu sehen, welche ein weiteres Charakteristikum des Pulses darstellt. Sie ist wesentlich ausgeprägter als

³³ siehe Abbildung 39



im Experiment, was aber aufgrund der vielen angenommenen Vereinfachungen durchaus akzeptabel ist. Jedoch sind der Anfang der Erwärmung noch immer abrupt und die Abkühlung sehr schnell. Zudem beinhaltet der Diffusionskoeffizient keine Feuchteabhängigkeit, da bei deren Beachtung gemäß Gleichung (5.24) trockener Zeolith kein Wasser aufnehmen würde.

In Abbildung 49 wurde zur Modellierung des Temperaturverlaufs die von der Feuchte abhängige aktivierte Diffusion mit der von der Feuchte abhängigen sterisch behinderten Knudsen-Diffusion kombiniert, also der effektive Diffusionskoeffizient gemäß Gleichung (5.25) verwendet.

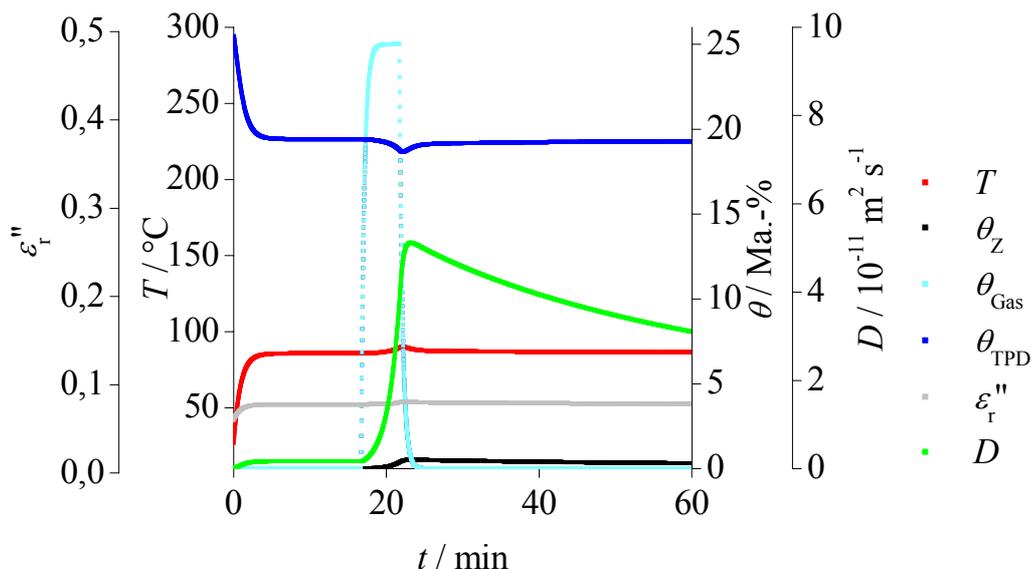


Abbildung 49 Modellierung des TCP, bei dem der Diffusionskoeffizient sich aus einer Addition von Knudsen- und Hoppingprozessen nach Gleichung (5.25) zusammensetzt. Beide Diffusionskoeffizienten sind sowohl temperatur- als auch feuchteabhängig. Die Befeuchtungszeit von fünf Minuten reicht nicht aus, um einen TCP zu initiieren. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Bei der in Abbildung 49 graphisch dargestellten Modellierung, konnte der TCP durch eine fünfminütige Beladung nicht initiiert werden. Gegen Ende der Beladungszeit sieht man jedoch ein allmähliches Ansteigen der Zeolithfeuchte θ_Z sowie einen kleinen Temperaturanstieg. Nach dem Ende der Befeuchtung verlässt das Wasser den Zeolith aufgrund des Partialdruckunterschieds wieder, was bei Umgebungstemperatur wie erwartet lange Zeit in Anspruch nimmt.

Da der Zeolith im realen Experiment immer eine gewisse Restfeuchte zu Beginn des Pulses besitzt, wurde vor der nächsten Modellierung die Zeolithfeuchte θ_Z zum Zeitpunkt $t = 0$ auf einen typischen Wert von 0,1 Ma.-% gesetzt, wobei aber auch bei davon abweichenden anfänglichen Zeolithfeuchten gleichartige Temperaturverläufe modelliert werden können (Abbildung 50). Um bei vollständig trockenem Zeolith einen TCP adäquat zu modellieren, hätte die Wasserbeladungszeit lediglich um etwa eine Minute auf sechs Minuten verlängert werden müssen.

Für die hier dargestellte Modellierung sollten aber die Startbedingungen sowie die Beladungszeit des in Abbildung 35 dargestellten Experiments möglichst exakt eingehalten werden, weshalb der eingangs genannte Wert von 0,1 Ma.-% verwendet wurde.

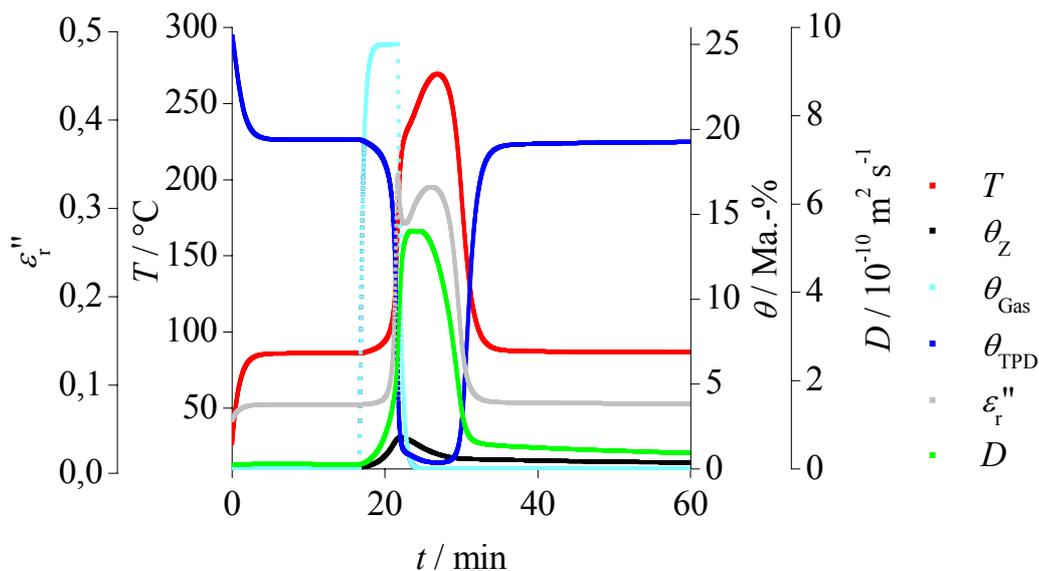
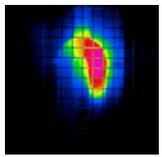


Abbildung 50 Modellierung des TCP, bei dem der Diffusionskoeffizient sich aus einer Addition von Knudsen-Diffusion und Hopping-Diffusion nach Gleichung (5.25) zusammensetzt. Beide Diffusionskoeffizienten sind sowohl temperatur- als auch feuchteabhängig. Im Unterschied zu Abbildung 49 betrug hier die Zeolithfeuchte θ_z statt 0 Ma.-% 0,1 Ma.-%. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Der mithilfe von D_{eff} modellierte Puls weist mit der richtigen Basistemperatur, dem allmählichen Temperaturanstieg zum Beginn des TCP sowie der anschließenden schnellen Erwärmung, die von einem langsameren Temperaturanstieg abgelöst wird, drei der vier charakteristischen Eigenschaften des TCP auf. Damit stellt die nach Gleichung (5.25) berechnete kombinierte Diffusion das beste zur Verfügung stehende Modell für den Diffusionskoeffizienten dar. Die Spitzentemperatur von 270 °C sowie die Dauer des Pulses befinden sich zudem mit dem Experiment in guter Übereinstimmung. Lediglich der langsame Temperaturabfall nach dem TCP konnte nicht adäquat modelliert werden. Der Grund hierfür ist die Annahme eines über den gesamten Temperaturbereich konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten k_{eff} von $25 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Tatsächlich führt die Abkühlung des Schüttbetts zu einer Verringerung von k_{eff} (vgl. Abbildung 24), was einen im Vergleich zur Modellierung langsameren Temperaturabfall bedeutet.

Die Phase des Temperaturanstieges von 120 °C auf 220 °C dauert in der Modellierung exakt eine Minute und ist damit 13 s kürzer als im Referenzexperiment. Eine Ursache hierfür könnte die Wärmekapazität des Glasmantels sein, die bei der vorliegenden Geometrie etwa das Dreieinhalbfache der Zeolithschüttung im Inneren beträgt. Das Glas ist also durch seine Pufferwirkung in der Lage, während der Erwärmung eine erhebliche Wärmemenge aufzunehmen und damit den Aufheizprozess etwas zu verlangsamen. Um diesen Effekt adäquat in der Modellierung widerspiegeln zu können, müssten deshalb zwei unterschiedliche effektive Wärmedurchgangskoeffizienten für die Aufheiz- und Abkühlphasen angenommen werden.

Zusammenfassend können durch die Einführung des kombinierten Diffusionsmodells sowie durch die Anwendung aller sonstigen durchgeführten theoretischen Beschreibungen alle charakteristischen Merkmale des TCP in guter Übereinstimmung modelliert oder zumindest plausibel erklärt werden. Durch die erfolgreiche Modellierung konnte im Umkehrschluss zudem die im Rahmen der Promotion aufgestellte theoretische, hier ebenfalls genutzte



Beschreibung des Imaginärteils der Permittivität ε_r'' , erfolgreich auf ihre Plausibilität getestet und somit verifiziert werden. Schließlich unterstützt die erfolgreiche Modellierung die physikalische Interpretation des Phänomens TCP.

Einfluss des willkürlich gewählten Parameters l_{\max}

Um den TCP möglichst exakt modellieren zu können, wurde ein kombiniertes Diffusionsmodell eingeführt. Der einzige Parameter, der dabei nicht aus theoretischen Überlegungen oder aus Referenzmesswerten abgeschätzt werden konnte, ist dabei die maximale Sprungweite der Wassermoleküle bei der aktivierten Diffusion l_{\max} (siehe Gleichung (5.22)). In der Modellierung wurde sie mit 10 nm abgeschätzt. Eine Verringerung bzw. Vergrößerung um den Faktor 10 soll, wie in Abbildung 51 zu sehen ist, den Einfluss von l_{\max} auf das Modell verdeutlichen.

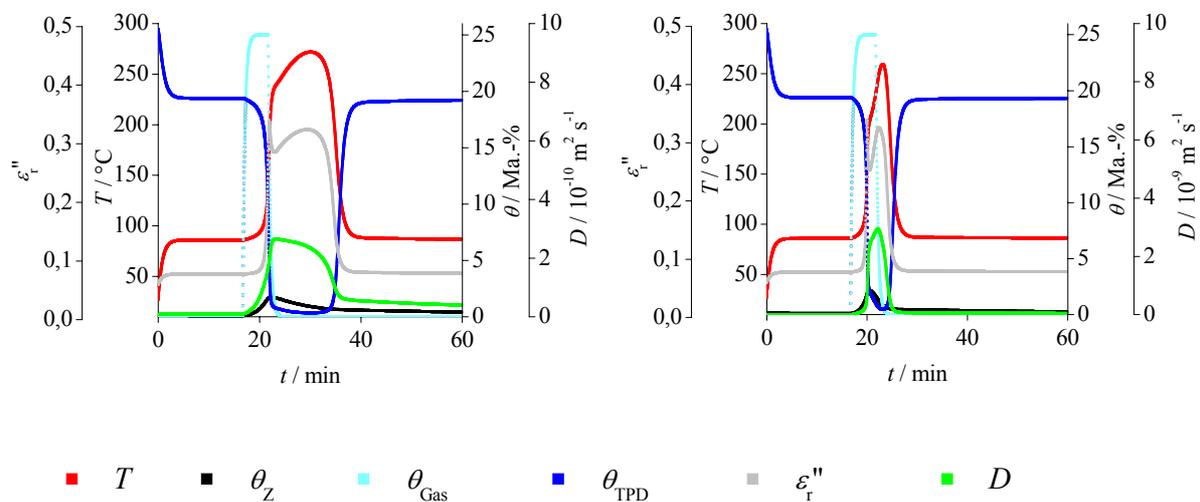


Abbildung 51 Abhängigkeit des Modells vom empirisch abgeschätzten Parameter l_{\max} ; links: $l_{\max} = 1 \text{ nm}$, rechts: $l_{\max} = 100 \text{ nm}$. Mit zunehmender maximaler Sprunglänge vergrößert sich die Diffusionskonstante bei hohen Temperaturen, was zu einer zeitlichen Verkürzung des TCP führt. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Mit zunehmender Sprunglänge vergrößert sich die Diffusionskonstante vor allem im oberen Temperaturbereich, was gut mit der Theorie übereinstimmt. Darüber hinaus beeinflusst der Parameter die wesentlichen Merkmale des TCP nicht wesentlich. Vergleicht man die durch die unterschiedlichen l_{\max} -Werte modellierten Temperaturverläufe mit dem experimentell gemessenen Temperaturverlauf, so kann bei einer maximalen Sprunglänge von etwa 10 nm die beste Übereinstimmung erzielt werden.

Der modellierte Kreisprozess

Trägt man die modellierten Werte der Feuchte als Funktion der Temperatur im TCP graphisch auf (Abbildung 52), so erhält man den in Abbildung 36 bereits qualitativ eingeführten Kreisprozess.

Der im Kapitel 5.2.2 (Seite 66) eingeführte Kreisprozess konnte durch die Modellierung gut wiedergegeben werden. Nachdem der trockene Zeolith wie im Experiment durch die dielektrische Erwärmung seine Basistemperatur erreicht hat (300 K bis 360 K), werden alle vier Phasen des TCP in vorhergesagter Weise durch die Modellrechnung wiedergegeben. In

der ersten Phase lässt sich zudem die zeitliche Abhängigkeit des Prozesses erkennen, da zwischen zwei dargestellten Punkten immer genau eine Sekunde liegt. Die Aufheizung ist im Bereich des maximalen dielektrischen Verlustes ϵ_r'' erwartungsgemäß am größten.

Zudem ergibt sich, dass die Feuchte des Volumenelements zu jedem Zeitpunkt kleiner als zwei Masseprozent ist. Damit wurde der für das Modell von ϵ_r'' maximal erlaubte Feuchtegehalt von etwa 4,5 Ma.-% nie überschritten und die Abschätzung des Beitrags der Bulkwasserphase zum Imaginärteil der Permittivität nicht benötigt.

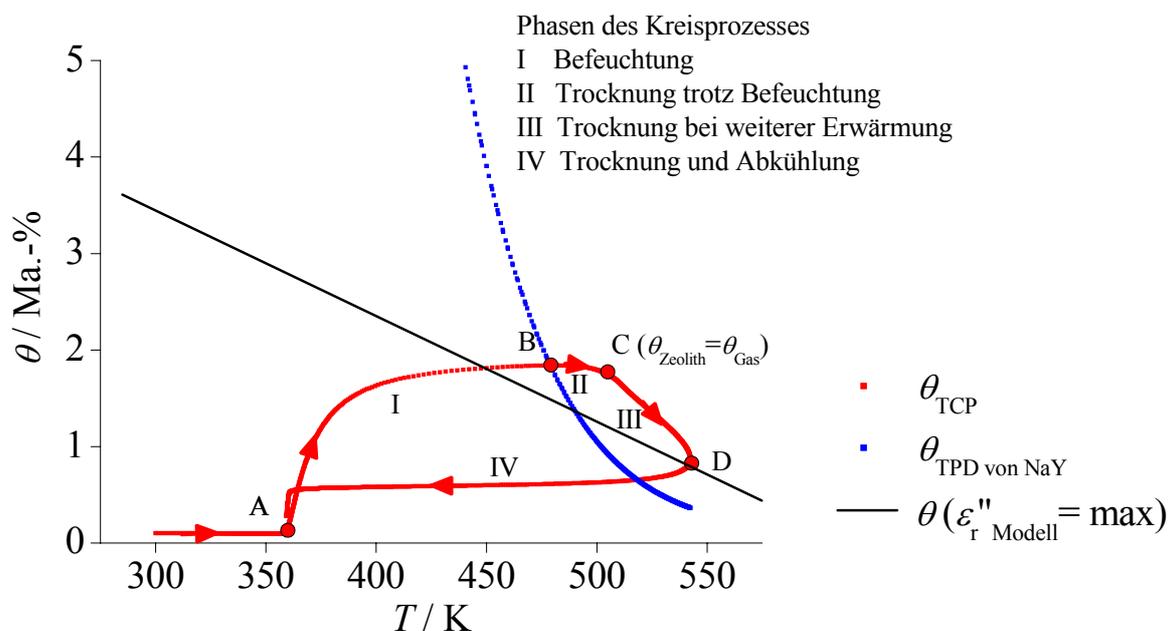
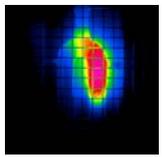


Abbildung 52 Modellierte Darstellung des Kreisprozesses der Zeolithfeuchte θ_{TCP} in einem TCP, aufgeteilt in 4 Phasen (rote Pfeile symbolisieren die Richtung). Weiterhin eingezeichnet ist die Zeolithfeuchte, bei der ϵ_r'' nach dem im Kapitel 5.1 eingeführten Modell maximal wird ($\theta(\epsilon_r''_{\text{Modell}} = \text{max})$) sowie die dynamische Wasseradsorptionskapazität $\theta_{\text{TPD von NaY}}$. Die in Abbildung 36 vorhergesagten Phasen konnten sehr gut modelliert werden.

Grenzen der Modellierung

Um den thermo-chromatographischen Puls adäquat modellieren zu können, wurden viele Annahmen und Näherungen eingeführt, welche an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst werden sollen:

- Annahme einer Oberflächenbarriere, was zu einer zu allen Zeiten homogenen Feuchte- und Temperaturverteilung innerhalb des betrachteten VE führt,
- Annahme eines kombinierten Diffusionsmodells, bestehend aus aktivierter und Knudsen-Diffusion zur Abschätzung eines effektiven, von der Temperatur und der Zeolithfeuchte abhängigen Diffusionskoeffizienten,
- Betrachtung des Glasrohrs als außerhalb des Systems befindliche Komponente,
- Vereinfachung der Leistungsbilanz durch Zusammenfassen der durch die Glasrohrwand abgegebenen Wärmeflüsse unterschiedlicher physikalischer Natur,
- Annahme einer nahezu idealen Rechteckpulsform für die über den Gasstrom zudosierte Feuchte für das modellierte Volumenelement,



- Annahme einer augenblicklichen Erwärmung/Abkühlung des Gasstroms beim Durchfluss durch ein VE,
- Vernachlässigung der LF-Relaxation bei der Modellierung der Permittivität,
- Konstanz vieler Parameter wie z.B. P_{HF} oder θ_{max} innerhalb eines Zeitintervalls der iterativen Modellierung.

Trotz all dieser Annahmen und Vereinfachungen wurde eine sehr gute Übereinstimmung von experimentell gemessenem und modelliertem TCP erreicht, was sich neben den vier charakteristischen Merkmalen des Pulses (siehe oben) auch in der guten Übereinstimmung der Spitzentemperatur sowie der Dauer der Erwärmungs- und in Teilen auch der Abkühlungsphase ausdrückt.

Die Grenzen des Modells werden vor allem bei der Modellierung anderer Szenarien als dem des „idealen“ TCP deutlich. Die hierfür notwendigen Änderungen einiger Parameter waren ursprünglich im Modell nicht vorgesehen oder verletzen damit sogar getroffene Annahmen, auf dessen Grundlage eine Näherung eingeführt wurde. So ist etwa das Modell für eine konstante HF-Spannung (2000 V) entwickelt worden, da die für die Berechnung der Feldstärke notwendigen Integralgleichungen nur numerisch gelöst werden konnten. Um für erweiterte Modellierungen trotzdem eine Veränderung der Leistung abbilden zu können, wurde in der Leistungsbilanz der Imaginärteil der Permittivität um einen Faktor $a_{vor e}$ erweitert, was zu einer linearen Näherung für den Einfluss der elektrischen Leistung führt. Verringert man die im ankommenden Gasstrom mitgeführte Feuchte, so verletzt dies unter Umständen die Annahme, dass so viel Wasser angeboten wird, dass sich die Wassermenge trotz der Wasseraufnahme durch den Zeolith praktisch nicht ändert.

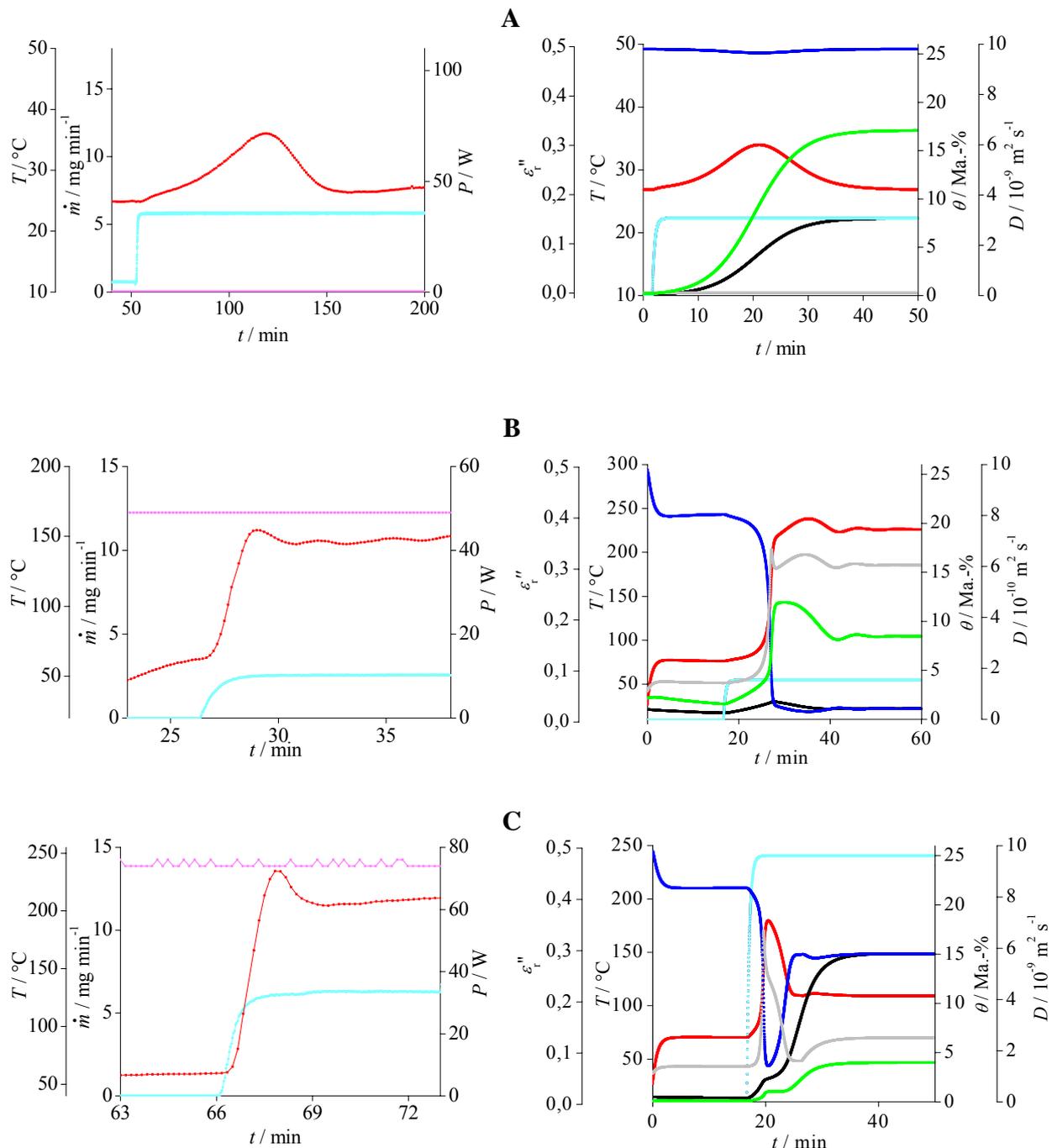
Zusammenfassend ist die Modellierung des TCP sowohl qualitativ als auch quantitativ trotz vieler Vereinfachungen überraschend gut. Mit zunehmender Abweichung von den dafür verwendeten Randbedingungen steigt jedoch naturgemäß die Ungenauigkeit des Modells. Im nächsten Kapitel kann aber gezeigt werden, dass trotz der zum Teil drastischen Änderung der experimentellen Parameter eine zumindest noch qualitativ gute Modellierung auch unter abweichenden Randbedingungen möglich ist.

Modellierung von kontinuierlichen Beladungen

Bricht man die Wasserbeladung nicht nach fünf Minuten, sondern erst nach dem Erreichen eines wie auch immer gearteten Kriteriums zu einem bestimmten Zeitpunkt ab, so lassen sich je nach eingestellten Randparametern verschiedene Szenarien unterscheiden. Im einfachsten Fall (A) ist die HF-Energie während der Beladung ausgeschaltet, so dass die Erwärmung allein durch die Adsorptionenthalpie zustande kommt. Bei eingeschalteter Leistung existiert hingegen neben einem Temperaturanstieg, gefolgt von einem einfachen Plateau im Fall (B), auch die Möglichkeit einer Erwärmung, gefolgt von einer Abkühlung auf eine konstanten Temperatur, welche zwischen der Basistemperatur und der Spitzentemperatur der ersten Erwärmung liegt (C). Unter bestimmten Umständen (mittlerer Leistungseintrag, mittlere Feuchte des einströmenden Gases) ist es zudem möglich, eine stabile Oszillation der Temperatur bei konstanten äußeren Randbedingungen zu etablieren (D). Ursache hierfür ist die erneute Wasseradsorption am Probenanfang, während der TCP die Probe durchläuft. Nachdem der TCP das Schüttbettende erreicht hat, wird nun in die Übergangszone zwischen

erneut beladenem und noch trockenem Zeolith (bei ca. 2 Ma.-% Wasserbeladung) die meiste Energie eingebracht, so dass sich ein neuer TCP etabliert, ohne dass Randparameter geändert werden mussten. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass unter günstigen Randbedingungen mehrere TCPs gleichzeitig dasselbe Schüttbett durchlaufen.

Durch die Anpassung der Parameter anfängliche Zeolithfeuchte, Feuchte des Gasstroms während der Beladung, Dauer der Beladung, Durchflussrate des Gasstroms sowie eingebrachte Leistung ist es gelungen, die Temperaturverläufe der Szenarien (A) bis (D) qualitativ gut zu modellieren. In Abbildung 53 sind neben den vier modellierten Szenarien zum Vergleich auch die experimentellen Temperaturverläufe dargestellt (Details siehe Anhang A).



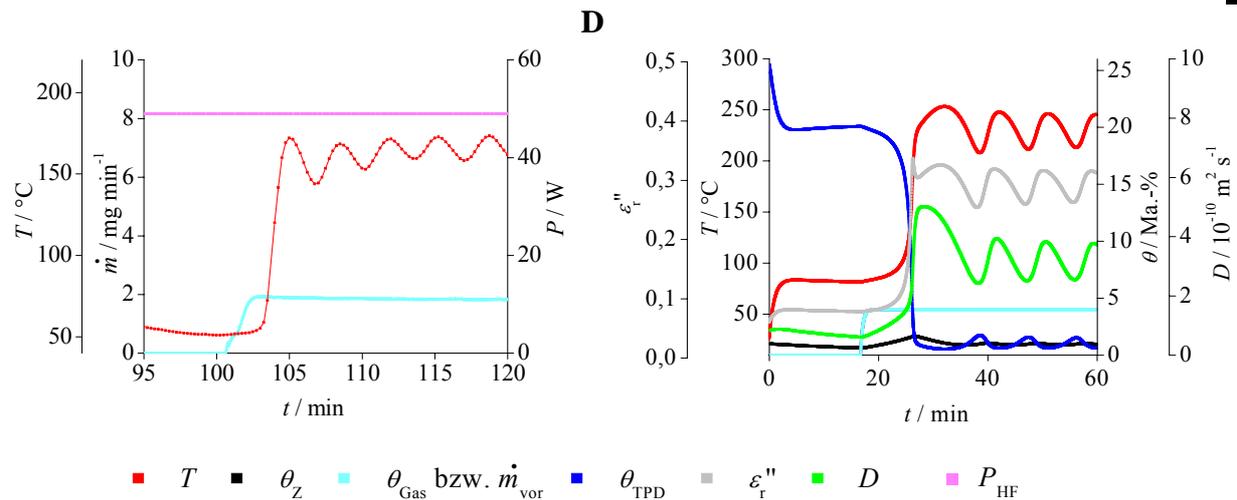
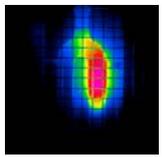


Abbildung 53 Vergleich experimentell ermittelter (links) und modellierter (rechts) Temperaturverläufe bei einer kontinuierlichen Wasserbeladung über den Gasstrom. Durch unterschiedliche Randbedingungen können vier verschiedene Szenarien unterschieden werden: (A) Wasserbeladung ohne eingeschaltete HF-Leistung; (B) HF-Erwärmung mit anschließendem Temperaturplateau; (C) HF-Erwärmung bis zu einer Spitzentemperatur gefolgt von einer Abkühlung mit anschließendem Temperaturplateau zwischen Basistemperatur und Spitzentemperatur; (D) kontinuierliche Oszillation der Temperatur ohne Änderung der äußeren experimentellen Parameter. Die dargestellten Größen sind in Abbildung 45 erklärt.

Auch bei der Modellierung von vom normalen TCP abweichenden Szenarien sind natürlich die bereits beschriebenen Annahmen und Grenzen des Modells zu beachten.

Zusammenfassung

Durch eine Vielzahl theoretischer Herleitungen, Annahmen und Näherungen ist es gelungen, den charakteristischen Verlauf des thermo-chromatographischen Pulses qualitativ sowie größtenteils auch quantitativ im Labormaßstab zu modellieren. Dabei wurden die Möglichkeiten und Grenzen des Modells ausführlich erörtert. Schließlich konnten vier experimentell beobachtete, sich stark voneinander unterscheidende Szenarien bei kontinuierlicher Wasserbeladung unter Eingabe geeigneter Randbedingungen modelliert werden. In allen Fällen konnte eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment konstatiert werden.

Damit wird die Modellierung im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossen. Sollten zu diesem Thema weiterführende Arbeiten etwa in Form eines Projektes durchgeführt und die Modellierung erweitert werden, so sind vor allem eine bessere Abschätzung des durch den Gasstrom hervorgerufenen Wärmetransports sowie eine Erweiterung des Modells hin zu variablen Spannungseingaben notwendige Arbeitspunkte. Zudem sollte das Modell auf mehrere, nacheinander angeordnete Volumenelemente erweitert werden, da nur so der Verlauf des TCP bei seiner Migration durch ein Festbett abgeschätzt werden kann.

6 Applikationsbeispiele für den thermo-chromatographischen Puls

Nachdem im Kapitel 4 eingehend experimentelle Untersuchungen beschrieben wurden und im Kapitel 5 eine Modellierung des TCP erfolgte, sollen im nun folgenden Kapitel mögliche Anwendungen experimentell verifiziert und diskutiert werden. Die entsprechenden Untersuchungen nahmen den größten Teil der Arbeiten während der Promotionszeit ein, werden jedoch in Anbetracht des wissenschaftlichen Charakters dieser Dissertation nur konzentriert dargestellt. Bezüglich der Behandlung der anwendungsnahen und ingenieurtechnischen Aspekte des TCP sei auch auf einige Patentschriften und Publikationen verwiesen [105,106,157-159].

6.1 Vergrößerung des experimentellen Maßstabs

Die Übertragung eines im Labormaßstab gefundenen Effektes auf einen technisch relevanten Maßstab und schließlich die Anwendung in einem technischen Verfahren erfordert die Betrachtung und Lösung einer Reihe von Problemen, die oft unter dem Begriff „Upscaling“ zusammengefasst werden. Für Stoff- und Wärmebilanzen ist es oft wesentlich, dass sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der technischen Systeme (wie z.B. Schüttbetten) dabei ändert, was Konsequenzen für die Prozessrealisierung und Modellierung mit sich bringt. Für den Fall des TCP ist dabei bei einer Änderung der verwendeten Probenmenge vor allem der Querschnitt der Schüttung relevant. Der TCP wurde ursprünglich in einem Schüttbett mit einem Durchmesser von 4 mm (0,5 g Probenmasse) gefunden (vgl. Abbildung 10). Später wurde im Versuchsaufbau 2 der Durchmesser auf 7 mm erweitert und dabei die Probenmenge um etwa den Faktor 10 vergrößert (vgl. Abbildung 11). In diesem Maßstab wurden beispielsweise die Materialuntersuchungen (Kapitel 4.2) durchgeführt. Im nächsten Schritt wurde der TCP im Versuchsaufbau 3 bei einem Durchmesser von 17 mm realisiert (Probenmenge ca. 90 g, vgl. Abbildung 12). In diesem Maßstab wurden einige Versuche durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3), die sich zwar durch einen vergleichsweise hohen Temperaturanstieg, aber auch durch eine im Vergleich zur Versuchsanordnung 2 wesentlich größere Zeitdauer auszeichneten, die ein TCP zum Durchwandern des gesamten Betts benötigte. Aus Gründen der Praktikabilität wurden daher die meisten Untersuchungen mit dem Versuchsaufbau 2 im 5-g-Maßstab durchgeführt.

An dieser Stelle soll die Maßstabsvergrößerung im Versuchsaufbau 4 mit einem Glasreaktor-Durchmesser von 40 mm (ca. 1 kg NaY-Zeolith) vorgestellt werden. Ein typischer Versuch zur Realisierung eines TCP ist in Abbildung 54 dargestellt (Details siehe Anhang A). Die hier dargestellten Temperaturen wurden mithilfe einer IR-Kamera unter Nutzung eines Durchglasfilters³⁴ gemessen und charakterisieren folglich die Oberflächentemperatur des Schüttbetts. Durch die starke Abhängigkeit der Energiedichte der IR-Strahlung von der Temperatur war der detektierbare Temperaturbereich messtechnisch begrenzt. Daher sind hier nur Temperaturen oberhalb von 110 °C dargestellt, obwohl die Basistemperatur bei ca. 50 °C lag.

³⁴ erlaubt die Temperaturmessung eines Körpers durch Glas hindurch

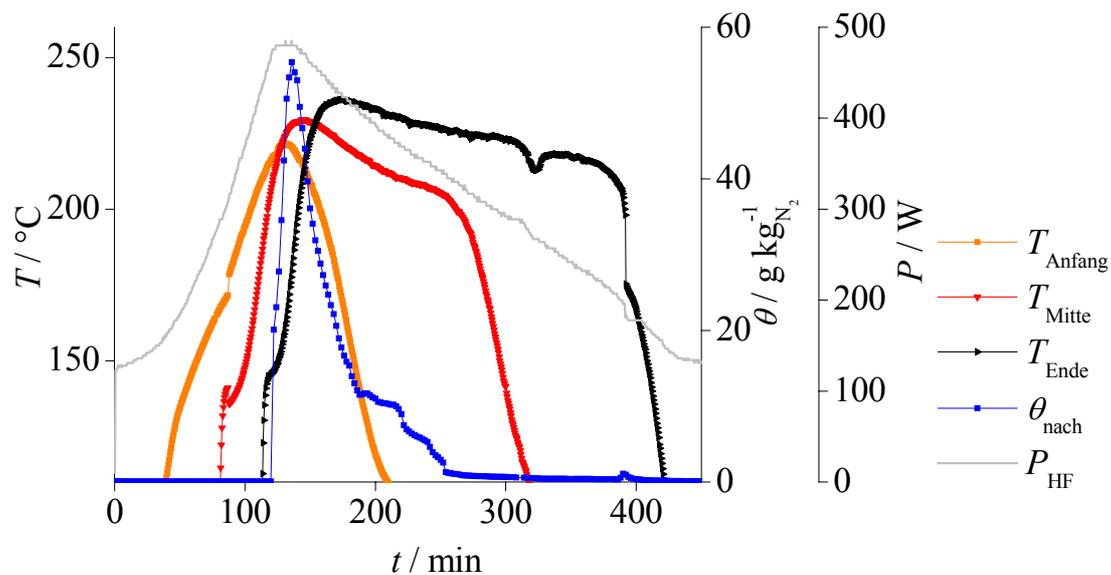
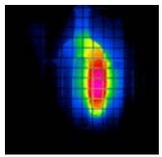


Abbildung 54 TCP im Versuchsaufbau 4 (Probenmasse ca. 1 kg). Durch die messtechnischen Begrenzungen der zur Temperaturmessung verwendeten IR-Kamera konnten nicht zu jeder Zeit alle Temperaturbereiche aufgezeichnet werden. Die Umschaltungen auf andere Messbereiche nach 90 min und 400 min führten zu den sichtbaren Temperatursprüngen. Dargestellt sind die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} , und T_{Ende} , die Gasfeuchte nach Verlassen des Schüttbetts θ_{nach} sowie die HF-Leistung P_{HF} .

Grundsätzlich konnte auch in diesem Maßstab ein TCP etabliert werden. Auffällig im Vergleich zu den Versuchen im kleineren Maßstab sind hier die relativ langen Zeiten, für die an den einzelnen Positionen im Festbett die hohen für den TCP charakteristischen Temperaturen messbar sind. Ein möglicher Grund hierfür ist die länger anhaltende hohe Feuchte im Puls, die sich auch in der langsamen Abnahme der Gasfeuchte im Abstrom (Tailing) widerspiegelt. Möglicherweise kann durch eine Optimierung der Parameter die zeitliche Breite des TCP verringert werden, entsprechende Untersuchungen waren jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Grundsätzlich zeigen jedoch die experimentellen Resultate und die Ergebnisse der Modellrechnungen, dass ein schmaler, das Zeolithbett schnell durchlaufender TCP an eine hinreichend schnelle Wärmeabführung gebunden ist. Diese Bedingung ist besonders im kleinen Versuchsmaßstab und in thermisch wenig isolierten Reaktoren erfüllt. Im größeren Maßstab und bei guter thermischer Isolierung unter Betrachtung des Aspektes der Energieeffizienz ist diese Bedingung jedoch nur schwer zu erfüllen. Das Tailing des TCP ist jedoch auch kein Hinderungsgrund für eine Anwendung des TCP in unterschiedlichen technischen Prozessen.

Mithilfe der an verschiedenen Versuchsanordnungen durchgeführten Experimente konnte die Realisierbarkeit eines TCP für verschiedene Maßstäbe nachgewiesen werden. Damit geben diese Versuche zusammen mit der Modellierung eines technisch relevanten Maßstabs im Kapitel 5.2.5 (Seite 84) zumindest gute Hinweise auf die Durchführbarkeit der im Folgenden diskutierten Beispiele in der Praxis.

6.2 Effiziente Wasserdesorption durch Anwendung eines TCP

6.2.1 Motivation

Die Trocknung von Gasen ist in vielfältigen industriellen Prozessen, die von der Trocknung von Biogas [160,161], von Erdgas [162,163], zur Luftzerlegung [164-166] bis hin zur Lebensmittel-trocknung [167,168] reichen, ein notwendiger Arbeitsschritt. Die zur Entfeuchtung des Gasstroms eingesetzten Technologien basieren dabei entweder auf der Kühlung des Gasstroms und der damit verbundenen Wasserkondensation, auf der Adsorption an porösen Materialien wie Silicagele oder Zeolithe, auf der Absorption, etwa durch die Lösung von Wasser in Triethylenglykol [169,170] oder auf Membranverfahren [171-173].

Für eine möglichst vollständige Wasseradsorption aus dem Gasstrom eignen sich Zeolithe wegen ihrer steilen Adsorptionsisothermen für Wasser besonders gut [16,143,174,175]. Der bei dieser Technik aufwendigste Arbeitsschritt ist die möglichst effiziente Regeneration, also die Trocknung der Adsorberbetten, wobei hierfür neben der Druckwechseladsorption (PSA, **p**ressure **s**wing **a**dsorption) [120] hauptsächlich die Temperaturwechseladsorption (TSA, **t**emperature **s**wing **a**dsorption) [176,177] eingesetzt wird. Um eine gute Durchströmbarkeit des Adsorberbetts zu gewährleisten, werden dabei partikuläre Schüttungen eingesetzt. Der große Nachteil der TSA liegt unter diesen Bedingungen in einem limitierten Wärmeeintrag aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Schüttbetts, was die Erwärmung über die Reaktorwand oder andere Heizelemente erschwert. Die meist angewandte Erwärmung über den Gasstrom (heißes Spülgas) erfordert wegen der geringen Wärmekapazität des Gases hohe Durchflussraten [178]. Die direkte Einkopplung der Energie in das Schüttbett mithilfe eines HF-Feldes (dielektrische Erwärmung) kann eine alternative thermische Regenerierungsmethode darstellen, welche, wie im Folgenden gezeigt wird, durch den TCP besonders energieeffizient realisiert wird.

6.2.2 Trocknung von Zeolith NaY mit unterschiedlicher Wasserbeladung

Nach der Vortrocknung bei 300 °C im Muffelofen für mindestens 5 h wurde der Zeolith NaY in das Probenrohr 2 gefüllt und definiert mit Wasser beladen (siehe auch Anhang A), wobei unterschiedliche Wassergehalte durch Abbrechen der Beladungsphase nach einer bestimmten Zeit realisiert wurden. Der Temperaturverlauf bei einer vollständigen Beladung des Adsorbers ist beispielhaft in Abbildung 55 dargestellt.

Die durch die Wasseradsorption lokal freiwerdende Wärme ist gut an den Temperaturanstiegen zu erkennen. Dabei fällt auf, dass diese Erwärmung in Abhängigkeit vom Ort innerhalb der Probe zu unterschiedlichen Zeiten stattfindet und die durchbrechende Feuchte sehr steil ansteigt. Dies ist dann der Fall, wenn eine Zeolithschicht das in der Gasphase befindliche Wasser zunächst praktisch komplett bis zur Gleichgewichtsbeladung adsorbiert, bevor nach Erreichen der Beladungskapazität eine signifikante Wassermenge die dahinter liegende Zeolithschicht erreicht. Dieses Verhalten ist aufgrund der steilen Adsorptionsisotherme von Wasser an NaY [143] durchaus plausibel. Damit gibt es zu jedem Zeitpunkt vor dem Durchbruch einen klar definierten trockenen sowie einen bereits befeuchteten Bereich des Schüttbetts. Beide Bereiche sind durch eine Zone, in der gerade Wasser adsorbiert wird, getrennt. Diese Zone wird im Weiteren mit *Beladungszone* oder *Beladungsfront* bezeichnet.

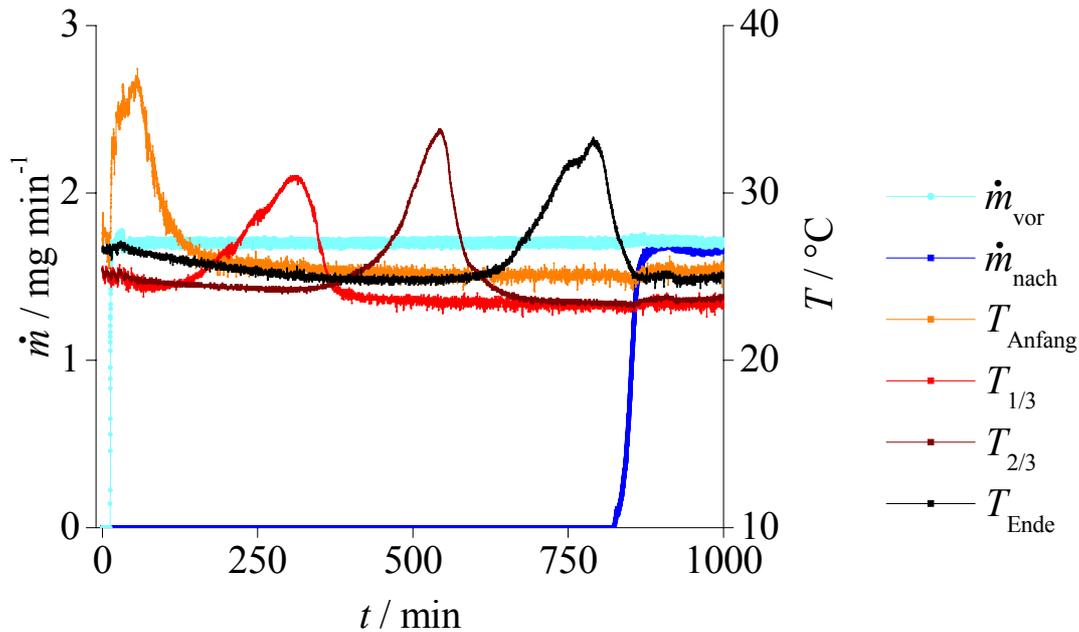
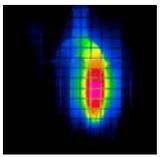


Abbildung 55 Temperaturverlauf während der Beladung des Zeoliths NaY mit Wasser über den Trägergasstrom. Die deutlich sichtbaren Temperaturerhöhungen sind auf die Adsorptionenthalpie des Wassers am Zeolith zurückzuführen. Dargestellt sind die Masseflüsse des Wassers im Gasstrom vor und nach der Probe \dot{m}_{vor} und \dot{m}_{nach} sowie die Temperaturen am Anfang, nach 1/3, nach 2/3 sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , $T_{1/3}$, $T_{2/3}$, und T_{Ende} .

Ein typischer Trocknungsvorgang mittels TCP eines ursprünglich etwa zur Hälfte mit Wasser beladenen Schüttbetts ist in Abbildung 56 dargestellt (Details siehe Anhang A).

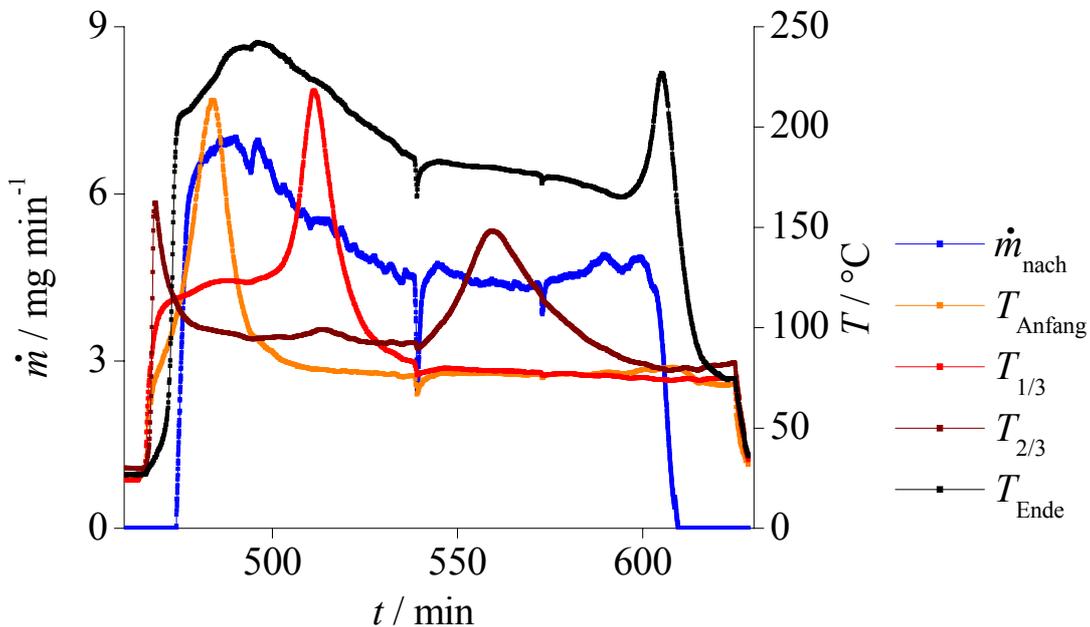


Abbildung 56 Typischer Verlauf einer TCP-Trocknung im HF-Feld (HF-Leistung 100 W), nachdem der Zeolith etwa bis zur Hälfte des Schüttbetts mit Wasser beladen war (Beladungszeit 7,5 h). Zunächst wird die Beladungsfront erwärmt und dort der TCP initiiert. Erst wenn dieser das Ende der Probe erreicht hat, wird ein neuer TCP am Probenanfang initiiert, der das Bett letztendlich trocknet. Dargestellt sind der Massefluss des Wassers im Gasstrom nach der Probe \dot{m}_{nach} sowie die Temperaturen am Anfang, nach 1/3, nach 2/3 sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , $T_{1/3}$, $T_{2/3}$, und T_{Ende} .

Wird das beladene Schüttbett eines NaY-Zeoliths einem HF-Feld ausgesetzt, so koppelt die HF-Energie in Abhängigkeit von der Feuchte unterschiedlich stark in das Schüttbett ein,

wobei die Energieadsorption bei einer Feuchte von etwa 2 Ma.-% am stärksten ist (siehe Kapitel 4.5). Aus diesem Grund steigt in der Beladungszone, die in diesem Experiment zwischen dem zweiten und dem dritten faseroptischen Temperatursensor lag, die Temperatur am stärksten an, was als Indikator für die Entstehung des ersten TCP anzusehen ist. Nachdem der TCP das Ende der Probe erreicht hat, etabliert sich ein zweiter TCP am Beginn der Probe, der das Schüttbett komplett durchläuft und dadurch trocknet. Während dieser Zeit scheint der erste TCP am Ausgang der Probe stehen geblieben zu sein. Grund hierfür ist das durch den zweiten TCP ausgetragene Wasser, das eine vollständige Trocknung und damit eine Abkühlung der heißen Zone am Ende der Probe verhindert. Erst nachdem der zweite TCP ebenfalls das Ende des Schüttbetts erreicht hat, kühlt sich diese Zone wieder ab. Die Feuchte des auf diese Weise getrockneten Schüttbetts wurde sowohl gravimetrisch als auch durch die Analyse des ausströmenden Gases bestimmt und lag im Fall von Abbildung 56 bei etwa $(1,6 \pm 0,2)$ Ma.-%.

6.2.3 Vergleich von HF-Trocknung mittels TCP und konventioneller Trocknung

Um eine Aussage bezüglich der Vor- und Nachteile der HF-Trocknung unter Verwendung eines TCP treffen zu können, wurden Referenzexperimente durchgeführt, wobei hierfür das Zeolithbett zur Trocknung mithilfe eines selbst gebauten Rohrofens (mit PTFE-isoliertem Heizdraht umwickeltes und mit Dämmwolle isoliertes Probenrohr) auf 280 °C aufgeheizt wurde. Alle anderen Versuchsbedingungen wie etwa der Gasfluss und die Schüttbetteigenschaften wurden konstant gehalten.

In Abbildung 57 werden die erreichten Trocknungsgrade in Abhängigkeit von der vorher eingestellten mittleren Wasserbeladung für beide Trocknungsverfahren vergleichend dargestellt.

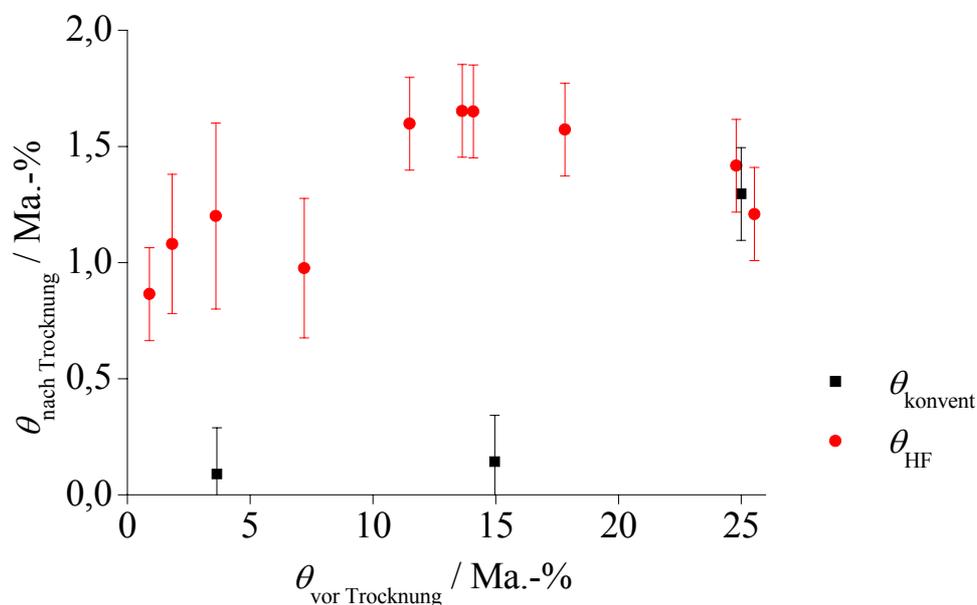
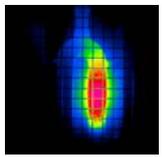


Abbildung 57 Grad der Trocknung in Abhängigkeit der Wasserbeladung für zwei Varianten des Energieeintrags. θ_{konvent} ist dabei die Feuchte nach der Trocknung bei konventionellem Energieeintrag über die Außenwand und θ_{HF} die Feuchte nach der TCP-unterstützten Trocknung im HF-Feld.

Betrachtet man die mithilfe des TCP getrockneten Proben, so kann man näherungsweise keinen Einfluss der anfänglichen Beladungsmenge auf die erreichte Endfeuchte feststellen. Diese liegt im Bereich zwischen etwa 0,8 Ma.-% und 1,8 Ma.-%. Die einheitliche Endfeuchte nach der Trocknung ist insofern plausibel, als in allen Fällen mindestens ein TCP die Probe



vollständig durchlief. Durch den erreichten Grad der Trocknung kann der Zeolith in einem nachfolgenden Gastrocknungsschritt das Prozessgas gemäß der Adsorptionsisotherme nach Bellat et al. [143] theoretisch bis zu einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 1 Pa (ca. 10 ppmv) trocknen, was unter Normaldruck einem Taupunkt unter -60 °C entspricht.

Die Ergebnisse der TCP-Trocknungsexperimente stimmen trotz der in allen Fällen erzielten guten Trocknungswirkung nur bei hohen Wasserbeladungen auch quantitativ hinsichtlich der Restbeladung mit den Trocknungsversuchen mit konventionellem Energieeintrag überein. Bei geringeren Beladungen konnte zwar eine gute Trocknung auf höchstens 1,8 Ma.-% Restfeuchte realisiert werden, jedoch liegt dieser Wert signifikant höher als bei einer Trocknung mit konventionellem Energieeintrag. Eine Ursache hierfür ist wahrscheinlich die gewählte Trocknungstemperatur, die mit 280 °C etwas höher als die Spitztemperatur im TCP war. Insofern wird möglicherweise noch eine bessere Trocknung erreicht, wenn durch die Variation des Leistungseintrags und/oder die Wahl einer Basistemperatur oberhalb der Umgebungstemperatur höhere Spitztemperaturen im TCP erzielt werden. Letztere Variante ist jedoch aus ökonomischer und verfahrenstechnischer Sicht eher auszuschließen.

Der Unterschied in der erzielten Restfeuchte ist für die praktische Anwendung jedoch kaum relevant, da in der Praxis möglichst hohe Beladungen vor der Regeneration angestrebt werden und gerade bei diesen kein signifikanter Unterschied im Trocknungsverhalten gemessen werden konnte. Auf die Trocknung von Gasen mit sehr niedrigem Wasserdampfpartialdruck kann durch diese Experimente nicht geschlossen werden, da die Wasserverteilung innerhalb der Zeolithschüttung auch bei geringen mittleren Beladungen inhomogen ist. Die Regeneration von Zeolithen mit geringer homogener Wasserbeladung, wie sie für die Trocknung von Gasen mit niedrigem Wasserdampfpartialdruck typisch ist, wird aber später noch einmal Gegenstand der Diskussion sein.

Vergleicht man die Zeiten, welche vom Start der Trocknung bis zu dem Zeitpunkt, an dem keine messbare Feuchte mehr im Abstrom nachweisbar war, vergangen sind, so erhält man die in Abbildung 58 dargestellte Abhängigkeit von der Ausgangsfeuchte.

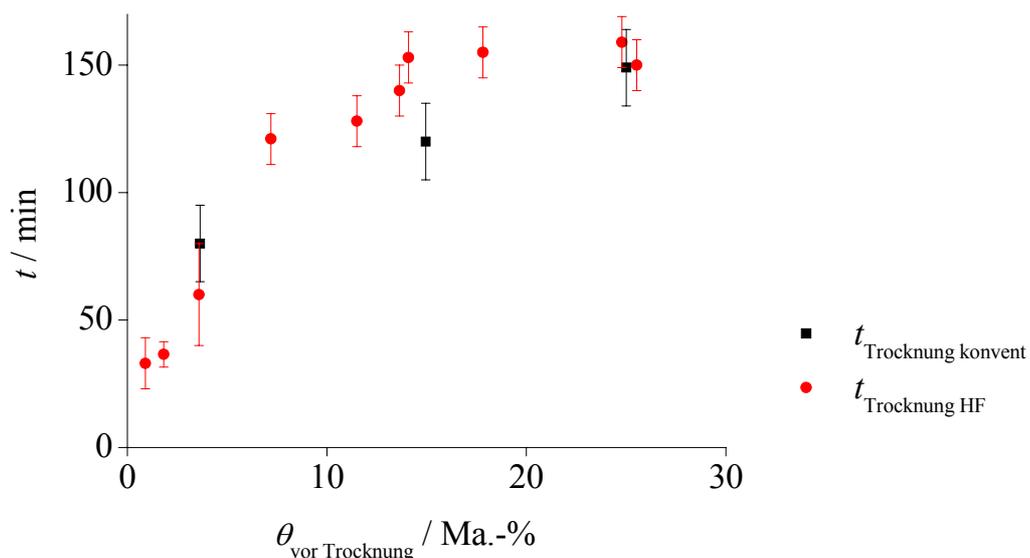


Abbildung 58 Dauer der Trocknung in Abhängigkeit von der ursprünglichen Wasserbeladung für zwei Varianten des Energieeintrags. Dabei sind $t_{\text{Trocknung konvent}}$ die zur Trocknung bei konventioneller Energieeingabe benötigte Zeit und $t_{\text{Trocknung HF}}$ die Zeit, die mithilfe des TCP zur Trocknung im HF-Feld benötigt wurde.

Beide Trocknungsmethoden benötigen etwa die gleiche Zeit, wobei diese ausgehend von einem Basiswert mit steigendem Wassergehalt des Zeoliths zunimmt. Während diese Zunahme für die Erwärmung unter konventionellem Energieeintrag näherungsweise linear ist, scheint die Kurve der Trocknungszeit für die TCP-unterstützte Trocknung abzuflachen. Ursache dieses Verhaltens ist wahrscheinlich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des TCP von der anfänglichen Zeolithfeuchte, wie sie aus Abbildung 59 ersichtlich ist. Die Darstellung stellt den Ort der mit einer IR-Kamera gemessenen Spitzentemperatur des zweiten TCP in Abhängigkeit von der Zeit dar. Es handelt sich dabei um dasselbe Experiment wie in Abbildung 56. Man erkennt trotz etwa gleicher Spitzentemperaturen im TCP einen deutlichen Unterschied der beiden Geschwindigkeiten (ca. Faktor 2) in den unterschiedlich feuchten Bereichen der Zeolithschüttung. Am Ende des Schüttbetts wird der Puls erneut schneller, was aufgrund der dort schon vorher herrschenden hohen Temperatur, die durch den ersten TCP dort initiiert wurde, verständlich ist.

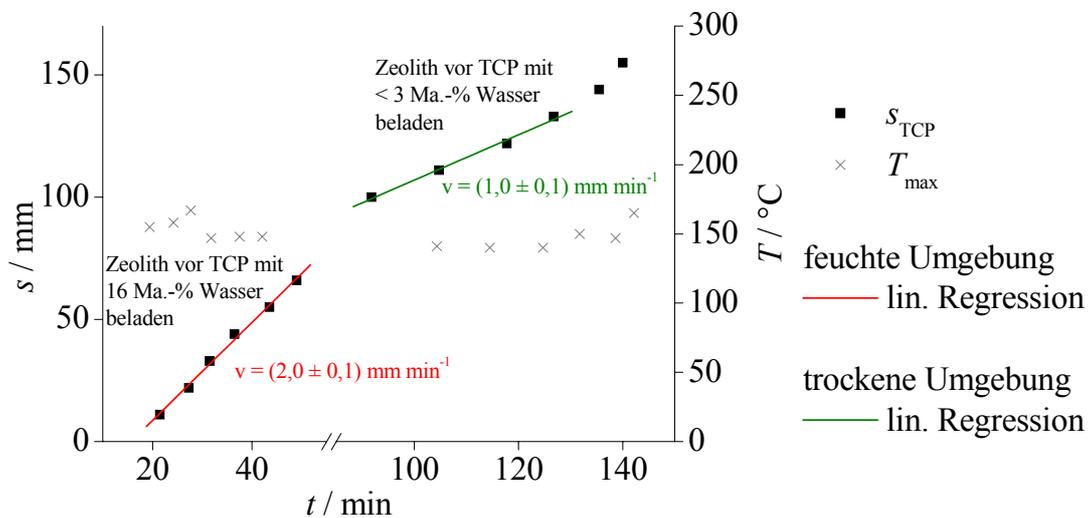


Abbildung 59 Weg-Zeit-Diagramm der Position des TCP s_{TCP} während der Trocknung. Im ersten dargestellten Zeitbereich durchlief der TCP ein feuchtes Festbett (rote lineare Regression), später dann ein Festbett mit geringerem Wassergehalt (grüne lineare Regression). Während der ganzen Zeit blieb die Spitzentemperatur des TCP T_{max} annähernd konstant.

Durch den für Laboruntersuchungen an kleinen Volumina typischen geringen Gesamtwirkungsgrad ist es sinnvoll, die energetische Bilanzierung der Trocknungsexperimente anhand der tatsächlich in der Probe absorbierten HF-Energie durchzuführen.

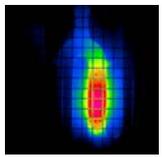
Über die gesamte Zeit des Experiments integriert, gilt die Gleichung

$$\int_t \dot{Q}_{\text{eingegeben}} = \int_t \dot{Q}_{\text{abgegeben}} \quad (6.1)$$

wobei verschiedene Wärmeströme berücksichtigt werden müssen. Diese können, bezogen auf einen bestimmten Bilanzierungszeitraum, in der Form

$$Q_{\text{abgegeben}} = Q_{Ab} + Q_{N_2 \text{ aus}} + Q_{Des} + Q_{H_2O \text{ aus}} + Q_Z + Q_{Glas} \quad (6.2)$$

zusammengefasst werden, wobei Q_{Ab} die durch die Wand des Reaktors abgegebene Wärmemenge, $Q_{N_2 \text{ aus}}$ die durch den Stickstoffstrom ausgetragene Wärmemenge, Q_{Des} die zur Desorption des Wassers notwendige Energie, $Q_{H_2O \text{ aus}}$ die mit dem Wasser ausgetragene Wärmemenge, Q_Z die für die Erwärmung des Zeoliths notwendige Wärmemenge sowie Q_{Glas}



die für die Erwärmung des Glasrohrs notwendige Wärmemenge darstellt. Die Berechnungen wurden in äquivalenter Weise wie im Kapitel 5.2 auf Seite 65 durchgeführt.

Als exemplarisches Experiment für die TCP-gestützte Entfeuchtung wurde erneut die schon in Abbildung 56 dargestellte Trocknung verwendet. Eine Bilanzierung wurde über einen Zeitraum von 9000 s erstellt, so dass neben dem eigentlichen TCP auch die Abkühlphase der Zeolithprobe erfasst wurde. In diesem Fall ist Q_{Glas} also null. Insgesamt wurde eine abgegebene Wärmemenge von $Q_{\text{abgegeben}} = 14,4 \text{ kJ}$ berechnet, was einer durchschnittlichen Leistung von 1,6 W entspricht.

Um die Energieeinträge vergleichen zu können, wurde für das Referenzexperiment eine gleichartig beladene Probe verwendet. Der verwendete PTFE-ummantelte Heizdraht wurde so um die Probe gewickelt und anschließend mit Dämmwolle isoliert, dass keine Konvektion durch die Isolierung hindurch möglich war. Die Energiebilanz kann wieder durch Gleichung (6.2) berechnet werden, wobei hier Q_{Ab} die durch die Ofenoberfläche abgegebene Wärmemenge darstellt. Aufgrund des hohen Wirkungsgrades kann die Heizleistung des Ofens als Vergleichswert auch aus den elektrischen Parametern (Gleichstromquelle 16 V, 813 mA) bestimmt werden, wobei sich ein Wert von 13 W ergibt. Der Trocknungsprozess dauerte vom Zeitpunkt des Einschaltens des Ofens bis zum Ende der Wasserdetektion 7680 s. Mit der errechneten eingebrachten Energie $Q_{\text{eingegeben}} = 99,8 \text{ kJ}$ kann damit eine durchschnittliche Leistung von 12,7 W errechnet werden. Die Abweichung zwischen eingebrachter und bilanzierter Energie beträgt etwa 2 %, was im Rahmen der Messgenauigkeit als sehr gute Übereinstimmung angesehen werden kann.

Damit wurde bei der TCP-unterstützten Trocknung unter Verwendung sonst gleicher experimenteller Parameter lediglich ein Sechstel der Energie der Trocknung mit konventionellem Energieeintrag benötigt (Energieeinsparung: > 80 %). Eine genauere Betrachtung der Terme, die direkt mit dem Wasseraustrag korreliert sind, zeigt, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen, was so auch erwartet wurde. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verfahren liegt in der Größe der „heißen“ Oberfläche, über die der Hauptteil der eingebrachten Wärmemenge verloren ging. Während bei Trocknung mit konventioneller Erwärmung die gesamte Zeit hindurch die gesamte äußere Oberfläche des Ofens eine erhöhte Temperatur aufwies, war die heiße Oberfläche bei der TCP-unterstützten Trocknung zu allen Zeiten vergleichsweise klein.

Unter der Annahme, dass keine Abstrahlungsverluste in die Umgebung sowie keine Erwärmung der Glaswand, der Isolierung oder des Ofens auftreten, ergibt sich für beide Trocknungsarten dieselbe Gleichung:

$$Q_{\text{abgegeben}} = Q_{\text{N}_2 \text{ aus}} + Q_{\text{Des}} + Q_{\text{H}_2\text{O aus}} + Q_{\text{Z}}. \quad (6.3)$$

Die zur Trocknung benötigten Energiemengen können danach zu 6,7 kJ (TCP-HF) bzw. zu 9,6 kJ (konventionell) berechnet werden. Die Energieeinsparung liegt in diesem Fall immerhin noch bei etwa 30 % und ist nur unwesentlich von den unterschiedlichen erzielten Restfeuchten beeinflusst. Ursache für diese Einsparung ist die intelligente Art der Trocknung. Während bei der konventionellen Trocknung die ganze Probe erwärmt und somit ständig Energie durch heißen Wasserdampf und heißes Gas aus dem Schüttbett ausgetragen wird, findet während der Pulstrocknung ein Wärmeübergang vom heißen, getrockneten zum noch

kalten, feuchten Zeolith statt, bis der Puls das Ende des Schüttbetts erreicht. Lediglich die zur Wasserdesorption notwendige Energie muss in beiden Fällen in gleicher Weise aufgebracht werden. Durch den Einsatz von Wärmetauschern könnte ein Teil der bei der konventionellen Trocknung ausgetragenen Wärme zurück gewonnen und dem Durchflussgas wieder zugeführt werden, was aber den technischen Aufwand erhöht und bei nicht kontinuierlichen Trocknungszyklen nur wenig effektiv wäre. Am Ende der Trocknung ist das Bett aber auch bei einer Wärmerückgewinnung komplett erwärmt und muss vor der nächsten Adsorptionsphase abgekühlt werden, was zumindest Zeit kostet. Zudem geht die dabei frei werdende Energie bei nicht kontinuierlichem Betrieb für den Prozess verloren. Diese beiden Nachteile, welche die HF-Trocknung nicht aufweist, können durch eine in Segmenten aufgebaute konventionelle Heizung, die den TCP bei einem entsprechenden anspruchsvollen Steuerungsregime „extern“ erzeugt, zumindest teilweise ausgeräumt werden. Jedoch auch in diesem Fall verbliebe der signifikante Vorteil eines direkten Energieeintrags in das schlecht Wärme leitende Schüttbett bei der TCP-Trocknung als Grundlage einer flexiblen, zeitsparenden Regenerierung.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Bilanzierung nur den reinen Energieverbrauch bei der Trocknung betrachtete und so den bei der Erzeugung der HF-Energie aus elektrischer Netzenergie vorhandenen Verlust von etwa 50 % ausgespart hat. Diesen Verlust eingerechnet, ergibt sich ein Energiemehrverbrauch von 40 % für die TCP-Trocknung für die Berechnung ohne Wärmedurchgang durch die Außenwand. Möglicherweise könnte die bei der Frequenztransformation entstehende Abwärme jedoch genutzt werden, um das Schüttbett vorzuwärmen, so dass durch die Kombination von konventionellem Energieeintrag und HF-Energieeintrag ein energetisch weiter optimiertes Verfahren realisiert werden könnte.

Zusammenfassend zeigt die Bilanzierung für den technisch relevanten größeren Maßstab ein geteiltes Bild. Zum einen konnte im Rahmen der Laborexperimente durch die TCP-unterstützte Trocknung im Vergleich zu Experimenten mit konventionellem Energieeintrag eine reale Energieeinsparung von mehr als 80 % berechnet werden. Zum anderen wurden aber auf der Grundlage theoretischer Berechnungen die Limitierungen bei der Trocknung mithilfe des TCP aufgezeigt. Eine umfassende und dadurch exaktere Bilanzierung ist jedoch grundsätzlich nur für den konkreten Anwendungsfall und die verwendeten Versuchsaufbauten möglich. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden jedoch noch aussichtsreichere Optionen für eine TCP-basierte Trocknung entwickelt und getestet, weshalb die diskutierten Einschränkungen an Relevanz verlieren. Die entsprechenden Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden.

6.2.4 *Trocknung von Zeolithen mit geringer Feuchte*

Im zweiten Schritt wurde das Potenzial des TCP untersucht, Zeolithe mit geringem, homogenem Wassergehalt weiter zu trocknen. Diese Art der Regenerierung ist vor allem im Zusammenhang mit der Trocknung von Gas mit geringem Wasserdampfpartialdruck relevant. Um eine definierte Ausgangsbeladung zu realisieren, wurde die Probe konventionell im trockenen Stickstoffstrom auf 200 °C aufgeheizt und anschließend bei dieser Temperatur mit einem wasserhaltigen Stickstoffstrom bis zum Gleichgewicht beladen. Die resultierende Wasserbeladung betrug $(1,4 \pm 0,5)$ Ma.-% für alle untersuchten Proben. Um die Trocknung mittels TCP zu initiieren, wurde am Eingang der Schüttung eine bestimmte Wassermenge injiziert. Der prozentuale Wasseraustrag bezogen auf die Ausgangsfeuchte ist in

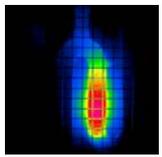


Abbildung 60 für unterschiedliche dosierte Wassermengen dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Streuung im Rahmen der mindestens drei Wiederholungsexperimente, die maßgeblich von der leicht unterschiedlichen Startbeladung herrührt (experimentelle Details im Anhang A).

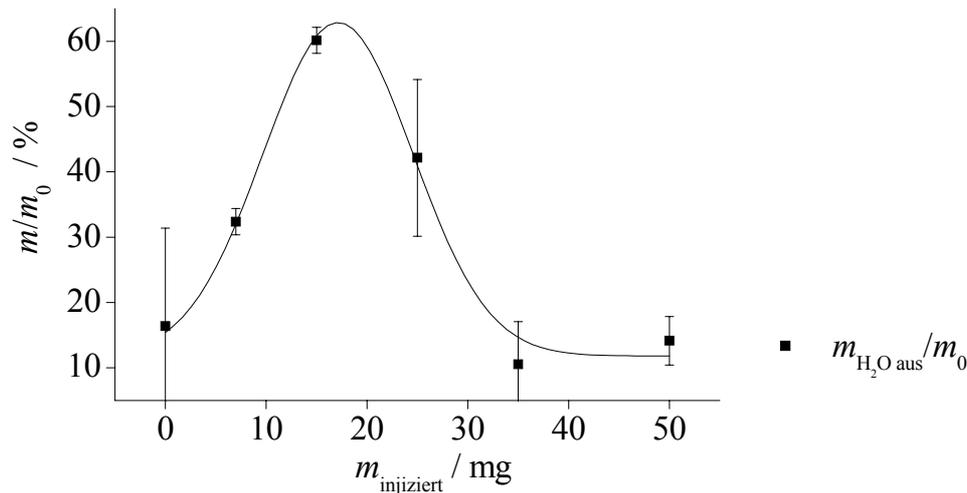


Abbildung 60 Quozient aus durch den TCP ausgetragene Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O aus}}$ und sich vor der Trocknung im Zeolith befindlichen Wassermenge m_0 in Abhängigkeit von der zur Initiierung des TCP injizierten Wassermenge $m_{\text{injiziert}}$. Es existiert ein optimales $m_{\text{injiziert}}$ (etwa 15 mg bis 20 mg), mit der etwa 60 % des vorher adsorbierten Wassers ausgetragen werden können. Die injizierte Wassermenge wurde vor der Berechnung bereits subtrahiert, so dass der Nettoaustrag für die Berechnung verwendet wird.

In Abbildung 60 ist die zusätzlich zur injizierten Wassermenge ausgetragene Feuchte in Abhängigkeit von der injizierten Masse des Wassers dargestellt. Durch die Injektion der optimalen Wassermenge etabliert sich ein TCP, der effektiv bis zu 60 % der vor der Wasserinjektion im Zeolith vorhandenen Feuchte austrägt. Im Ergebnis konnte die Feuchte von 1,4 Ma.-% auf etwa 0,6 Ma.-% reduziert werden. Wird hingegen eine zu geringe Wassermenge zudosiert, so sind die erreichten Spitzentemperaturen im TCP zu gering, um den Zeolith effektiv zu trocknen. Bei großen zugegebenen Wassermengen ist ein Wasserüberschuss vorhanden, der nicht vollständig mit dem TCP durch die Probe transportiert werden kann. Unter diesen Bedingungen kommt es nach dem Durchlauf des ersten TCP zu einem weiteren TCP, der wiederum durch eine zu geringe mitgeführte Wassermenge nur niedrige Spitzentemperaturen erlaubt. Die Messpunkte wurden zur Veranschaulichung durch eine Gaußkurve verbunden.

Für einen Zeolith NaY mit einer homogenen, geringen Wasserbeladung konnte durch die Anwendung des TCP ebenfalls eine Trocknung realisiert werden. Der schließlich erreichte Grad der Trocknung reicht gemäß der Adsorptionsisotherme nach Bellat et al. [143] theoretisch aus, um in einem erneuten Gastrocknungsprozess das Durchflussgas mithilfe des getrockneten Zeoliths bis zu einem Wasserdampfpartialdruck von 0,5 Pa (ca. 5 ppmv) zu trocknen, was einem Taupunkt von weniger als -69°C entspricht.

6.2.5 Trocknung im Gegenstromverfahren mittels eines inversen TCP (ITCP)

Unter Einbeziehung der durch die Trocknungsexperimente und die Modellrechnungen erhaltenen Erkenntnisse soll abschließend ein besonders effizientes Trocknungsverfahren für unvollständig beladene Schüttbetten vorgestellt werden. Dies stellt praktisch keine Einschränkung dar, da in technischen Prozessen Adsorptionsbetten immer so beladen werden, dass kein Durchbruch der zu adsorbierenden Substanz (in diesem Fall Wasser) erfolgt und somit die Beladungskapazität nicht vollständig ausgeschöpft wird. Die Beladung wird also abgebrochen, bevor die Beladungsfront das Schüttbettende erreicht.

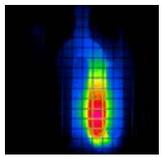
Die innovative Trocknungsvariante ist dadurch gekennzeichnet, dass der TCP bei der Trocknung das Festbett in umgekehrter Richtung bezüglich des Gasstromes bei der Beladung durchströmt. Der Effekt wird aus diesem Grund inverser thermo-chromatographischer Puls (ITCP) genannt.

Bei den bisherigen Trocknungsexperimenten mittels TCP durchlief das ausgetragene Wasser immer auch den gegebenenfalls noch trockenen Teil des Schüttbetts, was einerseits die Zeitdauer der Regenerierung verlängert und andererseits die unbeladene Zone temporär befeuchtet. Da bei unvollständiger Beladung eines NaY-Zeoliths mit Wasser die Absorption von HF-Energie im Bereich der Beladungsfront am größten ist, bildet sich dort, wie auch experimentell nachgewiesen, zuerst ein TCP. Durch ein Umschalten der Gasflussrichtung vor Einschalten der HF-Leistung ist es nun möglich, den TCP, der sich jetzt entgegengesetzt zum Gasstrom im Beladungsmodus bewegt, nur durch das feuchte Schüttbett laufen zu lassen.

Um das Verfahren zu testen, wurde zuerst in der oben beschriebenen Weise ein bei 200 °C ausgeheiztes Schüttbett eines NaY-Zeoliths für 4,25 h bei Umgebungstemperatur unvollständig (ca. 30 % der Maximalbeladung) mit Wasser (Wasserdampfpartialdruck: 17 hPa) beladen. Danach lagen die beiden ersten Temperatursensoren (T_{Anfang} und $T_{1/3}$) im trockenen Teil sowie die beiden letzten ($T_{2/3}$ und T_{Ende}) im feuchten Teil des Schüttbetts³⁵. Vor dem Start der Regenerierung wurde die Flussrichtung des Stickstoffstroms umgekehrt. Nach dem Anschalten der HF-Leistung etablierte sich wie erwartet der Puls im Bereich der Beladungsfront und durchlief nur den vorher mit Wasser beladenen Teil des Festbetts (Abbildung 61, experimentelle Details siehe Anhang A). Während die beiden Temperatursensoren im trockenen Teil des Schüttbetts ($T_{1/3}$ und T_{Anfang} bezogen auf den Gasstrom bei der Regenerierung) während der Trocknung eine konstante Temperatur von knapp 50 °C zeigen, erreichen die Spitzentemperaturen im Puls ($T_{2/3}$ und T_{Ende}) etwa 200 °C.

Der erreichte Grad der Trocknung wurde sowohl durch Wägung als auch durch Gasanalyse bestimmt. Er ist mit 0,6 Ma.-% nach der Wägung bzw. 0,4 Ma.-% entsprechend der Gasanalyse überdurchschnittlich hoch, wenn man die klassischen TCP-Experimente als Vergleich nimmt. Grund hierfür ist die Tatsache, dass der ursprünglich unbeladene Teil des Schüttbetts durch den ITCP nicht temporär befeuchtet wird und somit nicht getrocknet werden muss. Das eingesetzte trockene Trägergas wird in dieser Zone, die bei der Durchströmung zuerst erreicht wird, also zu keiner Zeit befeuchtet. Geht man davon aus, dass sich die Restwassermenge nur im beladenen Teil des Betts befindet, so ergibt sich dort eine Restfeuchte von etwa 1 Ma.-%,

³⁵ Das Schüttbett wurde also quasi von hinten beladen, um die Trocknung mit gewohnter Gasstromrichtung durchführen zu können.



was mit den vorherigen HF-Trocknungsexperimenten mit Anwendung des TCP gut übereinstimmt.

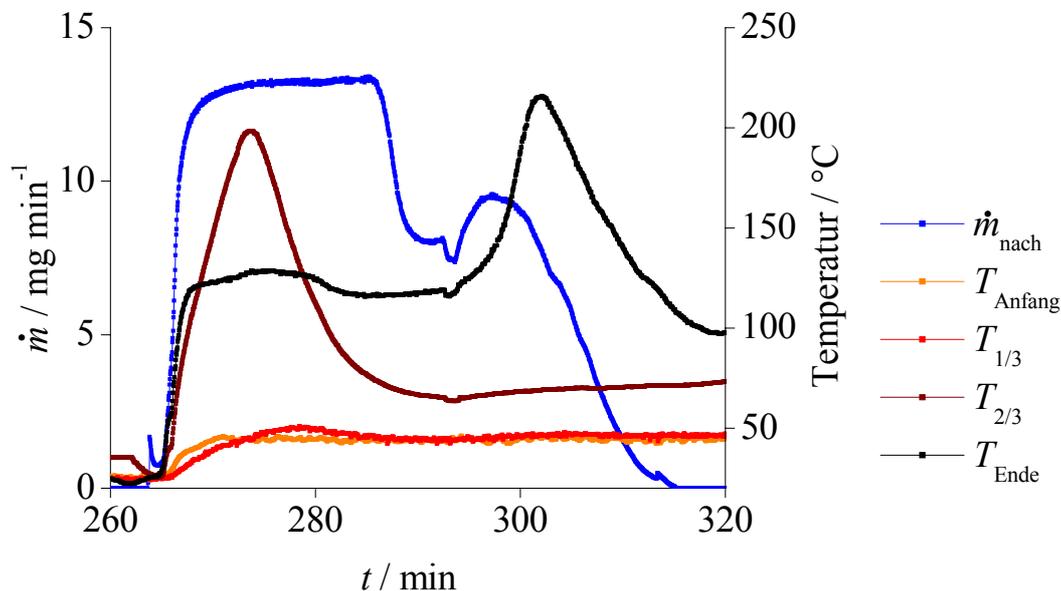


Abbildung 61 HF-Trocknung eines teilweise beladenen Zeolithbetts im Gegenstromprinzip mittels ITCP. Die Probe war von der Mitte bis zum Ende (bezogen auf den Gasstrom bei der Regenerierung) nahezu vollständig mit Wasser beladen. Der ITCP entstand im Grenzbereich zwischen feuchtem und trockenem Zeolith und durchlief nur den beladenen Teil des Schüttbetts, was anhand der fehlenden Aufheizung im Bereich der Temperatursensoren am Anfang sowie nach 1/3 der Probe T_{Anfang} und $T_{1/3}$ zu erkennen ist. Dargestellt sind zudem der Massefluss des Wassers im Gasstrom nach der Probe \dot{m}_{nach} und die Temperaturen nach 2/3 sowie am Ende des Schüttbetts $T_{2/3}$, und T_{Ende} .

Wenn das Adsorberbett mittels ITCP in entgegengesetzter Gastromrichtung anstelle des klassischen TCP entladen wird, so ist die Zeitersparnis vom Beladungszustand abhängig. Sie ist umso geringer, je vollständiger das Bett beladen ist. Bei einer vollständigen Beladung wird schließlich die gleiche Zeit benötigt, da hier der Puls in beiden Fällen das gesamte Bett durchlaufen muss. Im dargestellten Experiment wurde das Bett etwa zu einem Drittel mit Wasser beladen. Durch die Umkehrung der Flussrichtung des Volumenstroms verringert sich die notwendige Zeit von etwa 110 min auf 50 min, was mehr als 50 % Zeitersparnis bedeutet.

Da der gesamte trockene Teil der Probe nicht erwärmt werden muss, ist die Trocknung im Gegenstromverfahren in Abhängigkeit von der Beladung auch energetisch effizienter als die Trocknung mit dem normalen TCP.

Im nächsten Schritt wurde die ITCP-Trocknung in der Versuchsanordnung 4 getestet, um so die Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung zu demonstrieren (Abbildung 62, Details siehe Anhang A). Das Schüttbett wurde dabei von unten nach oben bis zur weiß eingezeichneten Linie mit Wasser beladen und anschließend mit einem von oben nach unten führenden Gasstrom im HF-Feld getrocknet. Der Temperaturverlauf wurde mithilfe einer IR-Kamera mit Durchglasfilter aufgenommen.

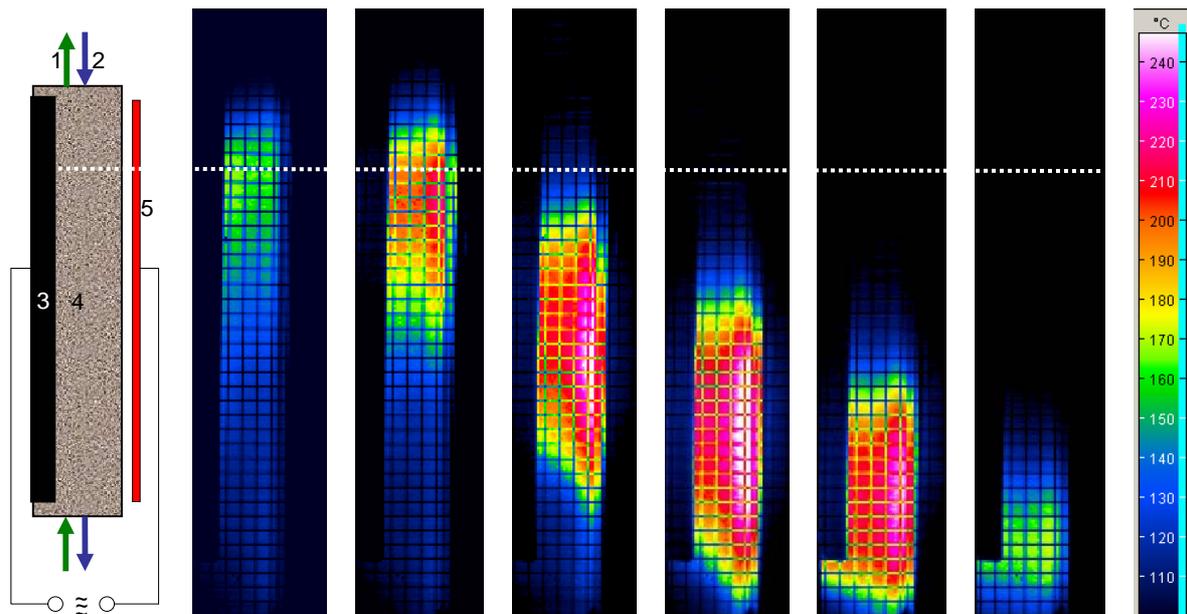


Abbildung 62 Trocknungsvorgang des teilweise (unterhalb der weiß gepunkteten Linie) beladenen Zeoliths NaY (Probenmasse vor der Beladung 1 kg). Die Bilder wurden mit einer IR-Kamera in einem zeitlichen Abstand von 20 min gemessen. Der Versuchsaufbau 4 ist links schematisch dargestellt, wobei (1) die Gasstromrichtung während der Beladung (grün), (2) die Gasstromrichtung während der Trocknung (blau), (3) die „kalte“, an die Krümmung des Glasreaktors angepasste Elektrode (siehe auch IR-Bilder), (4) der Glasreaktor mit Zeolithschüttung und (5) die „heiße“ Elektrode sind.

Das untere Ende der Schüttung wurde nur unzureichend erwärmt, da die Elektroden nicht bis ganz ans Ende der Schüttung reichten (siehe schematische Zeichnung). Schätzt man für diesen Bereich eine maximale Durchschnittstemperatur von 100 °C ab, so ergibt sich für den restlichen Teil der Probe eine Feuchte von etwa 1 Ma.-% nach der Trocknung, was gut mit den Ergebnissen früherer Experimente übereinstimmt.

Die Trocknung des Zeolithbetts mithilfe des ITCP muss mit trockenem Gas erfolgen, da sich sonst die eingetragene Feuchte am Anfang der trockenen Schüttung akkumuliert und dort schließlich ebenfalls ein TCP initiiert wird. Daher ist für eine kontinuierliche Gastrocknung ein Zweibettssystem erforderlich, welches in Abbildung 63 exemplarisch dargestellt ist.

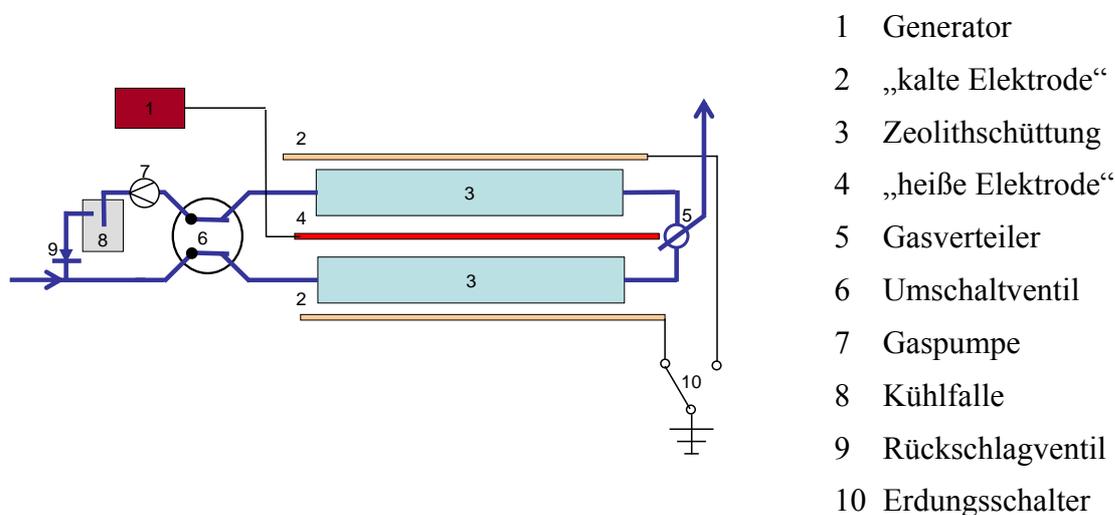
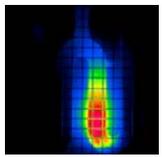


Abbildung 63 Schematische Darstellung einer möglichen technischen Realisierung einer kontinuierlichen Gastrocknung im Zweibettssystem unter Verwendung des ITCP für die thermische Regeneration.



Wenn beide Adsorberbetten (3) trocken sind, erfolgt zunächst eine Trocknungsphase, bei dem der zu trocknende Gasstrom das Umschaltventil (6) wie in der Abbildung 63 dargestellt durchströmt, im in diesem Fall unteren Schüttbett getrocknet wird und schließlich über den Gasverteiler (5) das System im trockenen Zustand wieder verlässt. Vor dem Durchbruch der Feuchte durch das untere Schüttbett wird dieses regeneriert (getrocknet), indem das Umschaltventil (6) um- (Gasflüsse nun über Kreuz) und der Generator (1) eingeschaltet werden. Durch den Erdungsschalter (10) wird nur die untere kalte Elektrode (2) geerdet, so dass sich hauptsächlich zwischen dieser Elektrode und der heißen Elektrode (4) ein HF-Feld aufbaut. Das zu trocknende Gas wird nun zuerst im oberen Schüttbett getrocknet, bevor ein Teil des Gases, angesaugt von der Gaspumpe (7) über den Gasverteiler (5) das untere Schüttbett von nun rechts nach links durchströmt. Aufgrund des HF-Feldes wird ein ITCP an der Grenzfläche zwischen beladenem und trockenem Zeolith etabliert, der nun langsam das Bett trocknet. Der ausströmende, besonders feuchte Gasstrom wird in einer Kühlfalle (8) entfeuchtet, bevor er über ein Rückschlagventil (9) dem Gasstrom wieder zugemischt wird. Ist die Regeneration beendet, können der Generator (1) sowie die Gaspumpe (7) abgeschaltet werden, bis das obere Schüttbett nahezu vollständig mit Wasser beladen ist. Dann müssen der Erdungsschalter (10) und das Umschaltventil (6) um- und der Generator sowie die Gaspumpe (7) erneut eingeschaltet werden, um nun das obere Schüttbett mithilfe des ITCP zu regenerieren.

Durch die dargestellten Untersuchungen konnte das Potenzial des TCP zur Trocknung von Schüttbetten unterschiedlicher Wassergehalte verdeutlicht werden. Aufgrund der klar abgegrenzten trockenen und feuchten Bereiche, wegen des starken Gradienten der Beladungskonzentration im Übergangsbereich sowie aufgrund der Tatsache, dass bei NaY-Zeolith die größte Energieeinkopplung im Bereich niedriger Feuchten stattfindet, kann die Trocknung von teilweise beladenen Schüttbetten mithilfe des ITCP besonders effektiv durchgeführt werden. Die Ergebnisse konnten auch für einen größeren Maßstab verifiziert werden. Auf dieser Basis wurde eine Realisierungsvariante für die praktische Anwendung vorgeschlagen.

6.3 Adsorptiv katalytische Abluftreinigung durch Anwendung eines TCP

6.3.1 Motivation

Verfahrensschritte zur Reinigung von kontaminierten Abluftströmen sind nicht zuletzt durch die kontinuierliche Verschärfung der rechtlichen Bestimmungen [179] Bestandteile vieler technischer Prozesse. Häufigste Verunreinigung ist dabei die Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds VOC), welche bei vielen Produktionsverfahren [180,181], in der Abfallbehandlung [69,182,183] oder bei der Boden- und Grundwasserreinigung [184] auftreten. Die für die Abgasreinigung zur Verfügung stehenden Techniken reichen von klassischen Verfahren wie thermische oder katalytische Oxidation (TNV bzw. KNV), Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithen, Kondensationsverfahren, Membranseparationsverfahren und Biofiltration bis hin zu neuen, sich teilweise noch in der Entwicklung befindlichen Techniken, welche unter anderem nichtthermische Plasmen, Kohlenstoff-Aerosole oder Photokatalysereaktionen nutzen. Für nähere Details sei auf die Übersichtsarbeiten von Kahn und Ghoshal aus dem Jahr 2000 [80] sowie Parmar und Rao aus dem Jahr 2009 [70] verwiesen.

Trotz all dieser bekannten Techniken besteht jedoch nach wie vor eine verfahrenstechnische Lücke im Bereich mittlerer VOC-Konzentrationen (typischerweise zwischen etwa $0,1 \text{ gC m}^{-3}$ und 2 gC m^{-3} , abhängig vom Schadstoffspektrum) sowie für schwankende Schadstoffgehalte, wie sie besonders im Zusammenhang mit diskontinuierlichen Prozessen oder als Resultat von Sanierungsmaßnahmen auftreten. In diesem Bereich arbeiten weder die Adsorptionsverfahren noch die katalytische Oxidation effizient, da entweder ein häufiger Austausch des Adsorberbetts erfolgen muss oder ein zusätzliches Brenngas zum Aufrechterhalten der Arbeitstemperatur des Katalysators notwendig ist. Derzeit werden jedoch diese Verfahren mangels Alternative auch unter den genannten Bedingungen eingesetzt, was mit einem erhöhten Energieaufwand verbunden ist [185].

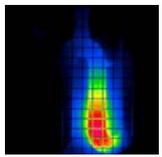
Eine wesentliche Zielrichtung dieser Arbeit war es, diese verfahrenstechnische Lücke durch ein zu entwickelndes neuartiges Kombinationsverfahren, bestehend aus Adsorption zur Aufkonzentrierung der Schadstoffe, dielektrischer Erwärmung zur direkten Aufheizung des Adsorbers und KNV zur Eliminierung der Schadstoffe, zu schließen. Dabei ist die Idee, verschiedene Techniken miteinander zu kombinieren, nicht neu. So ist etwa die dielektrische Erwärmung eines Adsorberbetts zur thermischen Regenerierung eines Adsorbers und damit zur Beseitigung der bereits im Kapitel 6.2 (Seite 96) diskutierten Nachteile einer konventionellen Erwärmung in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben [98,186-189], wobei hierfür hauptsächlich Mikrowellen zum Einsatz kommen. Eine Zusammenfassung der Techniken ist bei Cherbanski und Molga [190] zu finden. Im Unterschied zu den in dieser Arbeit genutzten Radiowellen haben Mikrowellen vor allem den Nachteil einer geringen Eindringtiefe [5], wodurch hauptsächlich Riesel- bzw. Wirbelbettreaktoren oder Reaktoren mit geringem Durchmesser zum Einsatz kommen können [93,190,191].

Bereits Ende der 1980er Jahre wurde eine Kombination von Adsorber und Katalysator in einem Festbett realisiert [192-194] und später auch die Verwendbarkeit kombinierter Schüttbetten für die Abgasreinigung diskutiert [58,66,120,190,195-198]. Bis auf wenige Ausnahmen haben jedoch verfahrenstechnische, physikalisch-chemische und Kostengründe den Einsatz derartiger Kombinationsverfahren bisher verhindert.

Die Idee einer dielektrischen Erwärmung zur Aktivierung eines Katalysators findet sich schon 1983 bei Ovenston und Walls [97] und später auch bei vielen anderen, wie beispielsweise Roussy et al. [199], Thiebaut et al. [200] oder Sridar [201]. Zudem existieren Arbeiten, wie etwa von Gopalakrishnan et al. [95] oder Bond et al. [202], in denen Adsorption, Katalyse und dielektrische Erwärmung miteinander kombiniert sind. In all diesen Fällen ist der Adsorber gleichzeitig der Katalysator (z.B. ein Fe-ZSM-5-Zeolith). Die gezielte Ausnutzung von Selektivitätseffekten der dielektrischen Erwärmung wie beispielsweise die bevorzugte Erwärmung der Katalysator- gegenüber der Adsorberkomponente oder die Einbeziehung des TCP-Prinzips in das Erwärmungsregime ist bisher lediglich in Veröffentlichungen dieser Gruppe beschrieben [105,106,157-159].

6.3.2 Verfahrenskonzept

Ein großer Vorteil des neuen Verfahrenskonzepts, das im Folgenden näher erläutert und in Abbildung 64 schematisch dargestellt ist, wäre die Möglichkeit einer kontinuierlichen Schadstoffeliminierung aus dem Gasstrom in nur einem Schüttbett. In der ersten Phase wird der Gasstrom bei Umgebungstemperatur ohne Energiezufuhr adsorptiv gereinigt (Abbildung 64,



links). Kurz vor der vollständigen Beladung des Adsorbers wird durch das Einschalten der HF-Leistung und die Injektion einer geringen Wassermenge ein TCP initiiert, durch den die im Adsorber gebundenen Schadstoffe desorbiert und direkt am im TCP thermisch aktivierten Katalysator oxidiert werden. Neben den Schadstoffen wird auch das eingebrachte Wasser vom erwärmten Adsorber desorbiert und in Strömungsrichtung bis zur nächsten kalten Zone transportiert, wo dem Wesen des TCP entsprechend der Zyklus von vorn beginnt. Auf diese Weise wird das Schüttbett fortschreitend gereinigt (Abbildung 64, rechts). Während der Reinigungsphase in das Schüttbett eingebrachte Schadstoffe werden zunächst direkt in der katalytisch aktiven Zone oxidiert, mit zunehmender Abkühlung des Schüttbetanfangs dann aber adsorbiert, wodurch eine kontinuierliche Reinigung des Gasstroms gewährleistet ist. Ein weiterer Vorteil des TCP in Kombination mit der in-situ-Oxidation ist die optimale Nutzung der Oxidationswärme. Die in der heißen Zone entstehende Prozesswärme wird durch Wärmeübertragungsprozesse auf die noch kalte angrenzende Adsorbenschicht übertragen, wodurch weniger HF-Leistung zur Aufrechterhaltung des TCP aufgewendet werden muss. Je nach Randbedingungen ist somit unter Umständen sogar eine weitgehend autotherme Regeneration möglich, wobei bei hoher Adsorberbeladung eine ungewollte Überhitzung („Thermal Runaway“ [109,203]) auf jeden Fall verhindert werden muss. Dies erfordert möglicherweise zusätzliche Maßnahmen, zumindest aber eine Kontrolle der Betttemperatur und der maximalen im Schüttbett adsorbierten Schadstoffmenge vor dem Start der Regenerierung.

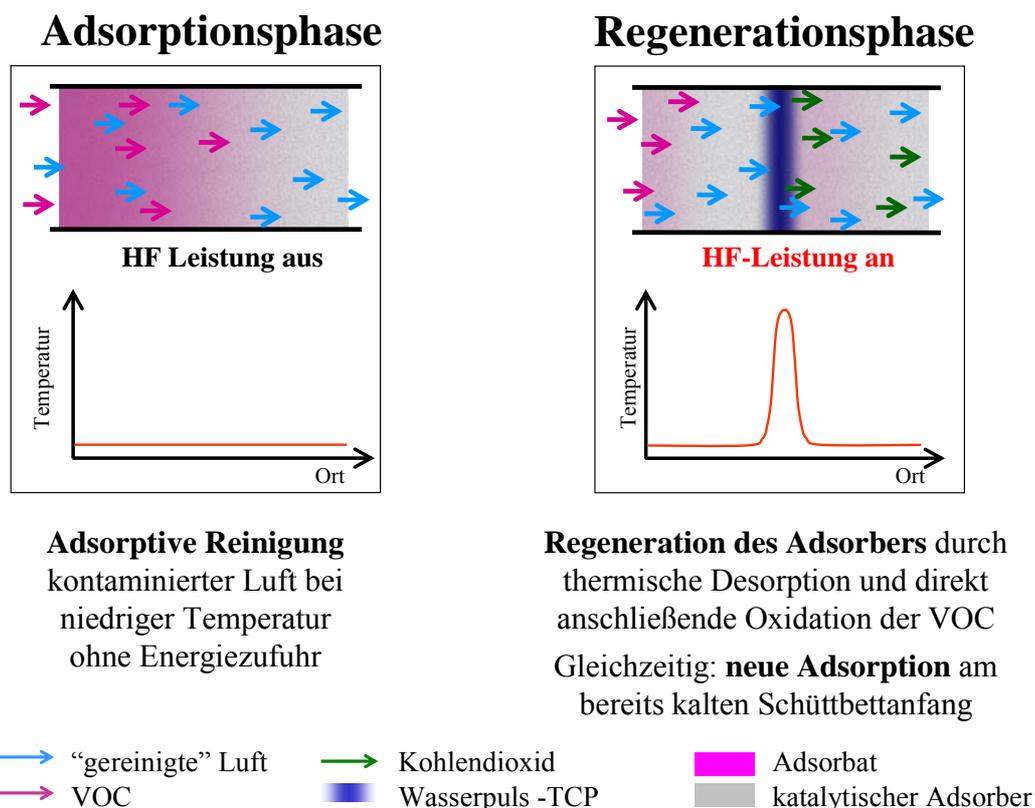


Abbildung 64 Schema der kontinuierlichen adsorptiv-katalytischen Abluftreinigung mithilfe des TCP nach dem neuen, aus zwei Phasen bestehenden Verfahrenskonzept. Durch die Kombination von Adsorption, dielektrischer Erwärmung und katalytischer Oxidation im Schüttbett kann eine kontinuierliche Reinigung in einem Schüttbett realisiert werden.

Für die durchgeführten Experimente wurden als Adsorber der bereits gut untersuchte Zeolith NaY und als katalytisch-aktive Komponente Platin in den Konzentrationen 0,04 Ma.-% sowie

0,35 Ma.-% gewählt³⁶. Als Modellschadstoff wurde Toluol und als Trägergas synthetische Luft (80 % N₂, 20 % O₂) eingesetzt.

6.3.3 Adsorptionsuntersuchungen

Nach der Zeolithpräparation (vgl. Kapitel 3.2.2, Seite 23) wurde im ersten Schritt die Adsorptionsfähigkeit des mit 0,04 Ma.-% Pt beladenen, aktivierten Adsorbers untersucht. Neben dem in der Regel genutzten Toluolpartialdruck von 250 Pa (2500 ppmv, 8,8 gC m⁻³) wurde die für eine Anwendung besonders interessante Kohlenstoffkonzentration von 300 mgC m⁻³ getestet, was einem Toluolpartialdruck von etwa 8,8 Pa (ca. 90 ppmv) entspricht. Nach dem Ausheizen wurde das Schüttbett bis zur Konzentrationsgleichheit des Toluols zwischen Ein- und Ausgangsgasstrom beladen (experimentelle Parameter siehe Anhang A). Die adsorbierte Toluolmenge wurde durch eine Gasanalyse im An- und Abstrom durch Differenzbildung bestimmt.

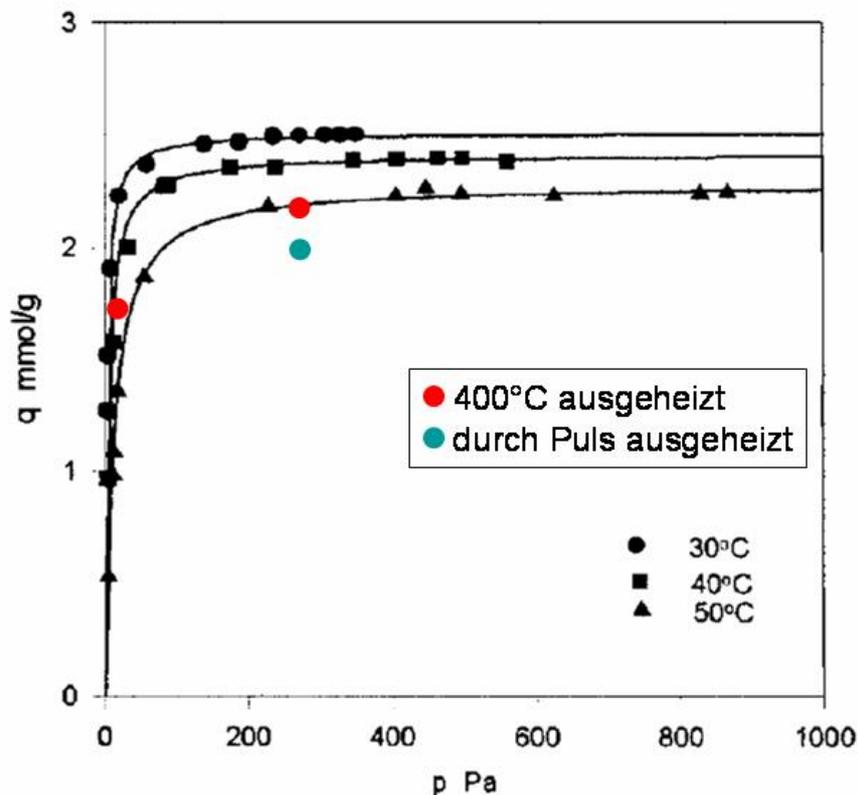
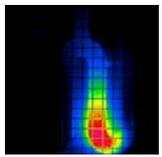


Abbildung 65 Vergleich der eigenen Experimente (bei 25 °C) nach unterschiedlicher Vorbehandlung mit Literaturdaten von Jin und Zhu [204] für die Adsorption von Toluol am Zeolith NaY. Die Abweichung ist wahrscheinlich auf die Mischung des Zeoliths mit Binder sowie die Imprägnierung mit Platin zurückzuführen.

In Abbildung 65 werden die eigenen Ergebnisse mit denen von Jin und Zhu [204] verglichen, wobei die eigenen erzielten maximalen Beladungen für verschiedene Partialdrücke farblich eingetragen wurden. Die Ergebnisse stimmen näherungsweise mit den Literaturdaten überein. Die ermittelten Beladungen sind etwas niedriger, was unterschiedliche Ursachen haben kann. So ist es möglich, dass ein Ausheizen bei 400 °C nicht ausreichte, um mögliche, durch vorherige Experimente hervorgerufene Verkokungen vollständig zu oxidieren, was eine

³⁶ Konzentrationen durch RFA bestimmt



Verblockung der Poren bedeuten würde. Zudem wurde das Si/Al-Verhältnis des Zeoliths bei Jin und Zhu nicht näher spezifiziert. Es kann sich also durchaus von dem des in diesem Experiment genutzten Zeolith Na_{32}Y unterscheiden, was ebenfalls Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität haben könnte. Am wahrscheinlichsten aber ist die Reduktion der Adsorptionskapazität durch den Binder (Jin und Zhu machten keine Angabe bezüglich eines möglichen Binderanteils im Zeolith) sowie durch die Imprägnierung mit Platin. Aus experimentellen Gründen (kürzere Beladungszeiten) wurde für die folgenden Experimente eine Beladungskonzentration von 250 Pa gewählt, was einer Beladung des Gasstroms mit $8,8 \text{ gC m}^{-3}$ entspricht.

Mit Blick auf die für viele Adsorbentien typische Adsorptionsisotherme lassen sich einige verfahrenstechnische Aspekte im Hinblick auf die Anwendung diskutieren. Im linearen Teil der Adsorptionsisotherme³⁷ steigt die Beladungskapazität des Zeoliths linear mit dem Partialdruck, wodurch das bis zur vollständigen Beladung zu reinigende Gasvolumen in diesem Konzentrationsbereich konstant ist. Mit steigendem Toluolpartialdruck flacht die Adsorptionsisotherme ab, die maximal sorbierbare Menge nimmt mit stetig steigender Toluolkonzentration also immer weniger zu. Folglich kann bei einer hohen Schadstoffkonzentration im Vergleich zu einer geringen nur ein kleineres Gasvolumen gereinigt werden. Dies ist Ausdruck der Tatsache, dass bei geringer Beladung die Adsorption im Mittel stärker ist. Die zur Regeneration benötigte Energie ist jedoch nur wenig von der adsorbierten Schadstoffkonzentration abhängig, da das Festbett in jedem Fall auf die zur Regeneration notwendige Temperatur erwärmt werden muss. Deshalb, sowie im Hinblick auf eine mögliche energetische Nutzung des Desorbats, können höhere Schadstoffkonzentrationen und damit höhere Gleichgewichtsbeladungen vorteilhaft sein.

6.3.4 Regeneration des Adsorberbetts mithilfe des TCP

Im nächsten Schritt wurde das mit einer katalytischen Komponente versehene Adsorberbett bei einem Toluolpartialdruck von 250 Pa ($8,8 \text{ gC m}^{-3}$) unterschiedlich lange beladen und anschließend durch einen TCP regeneriert. Analog zur Befeuchtung des Schüttbetts im Kapitel 6.2 (Seite 96) lag bei einer unvollständigen Beladung auch hier keine homogene Verteilung des Adsorbats vor, sondern es können eine mit Toluol gesättigte Zone, eine Beladungszone mit einer Beladungsfront sowie eine unbeladene Zone unterschieden werden. Je nach Beladungsgrad wurde während der Regenerierung (Details siehe Anhang A) ein bestimmter Teil des Toluols zu CO_2 oxidiert, was für unterschiedliche Platinkonzentrationen in Abbildung 66 dargestellt ist. Da das Ziel eine vollständige Reinigung des Schüttbetts war, wurden vor allem geringe Beladungskonzentrationen untersucht.

Prinzipiell ist für Adsorber mit 0,04 Ma.-% Pt der Toluolumsatz zu CO_2 umso höher, je geringer die anfängliche Toluolbeladung war. Diese Abhängigkeit scheint auch für den Zeolith mit 0,35 Ma.-% Pt zu gelten, obwohl hierzu nur zwei unterschiedliche Toluolbeladungskonzentrationen untersucht wurden. Da auch für die niedrige Pt-Konzentration nur eine höhere Beladungskonzentration untersucht wurde, ist an dieser Stelle eine exakte Interpretation schwierig. Zudem streuen die Spitzentemperaturen des TCP je nach Experiment zwischen 250 °C und 350 °C, was sich in unterschiedlichen Pulsdurchlaufzeiten und damit

³⁷ In Abbildung 65 ist der lineare Bereich kaum erkennbar bei sehr geringen Toluolpartialdrücken dargestellt.

Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur von (10 ± 3) min ausgedrückt. Es kann also kaum von gleichen Reinigungsbedingungen für die unterschiedlichen Beladungen gesprochen werden.

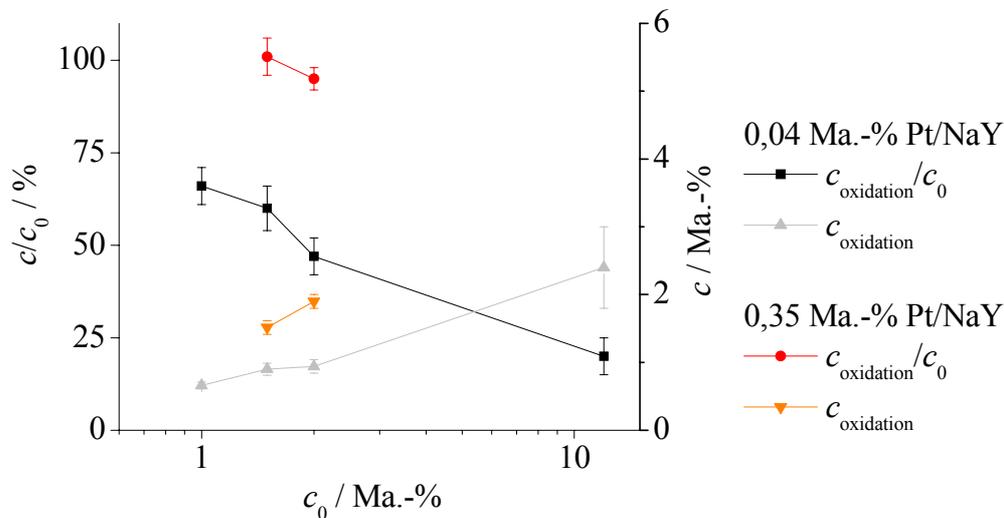
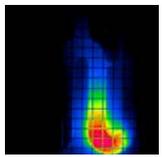


Abbildung 66 Zu CO_2 oxidierte Toluolmenge (ausgedrückt als Beladungskonzentration im Bezug auf das Schüttbett $c_{\text{oxidation}}$) sowie prozentualer Toluolumsatz $c_{\text{oxidation}}/c_0$ in Abhängigkeit von der ursprünglichen Toluolbeladung vor der Reinigung c_0 für zwei verschiedene Platin-konzentrationen.

Bei Vernachlässigung dieser Abweichungen ist die Zeit, in der die Oxidation stattfinden kann, von der Beladung unabhängig und nahezu konstant. Bei einer Reaktionskinetik erster Ordnung würde dies zu einer von der Beladung unabhängigen anteiligen Toluoloxidation (Umsatz) führen, was aber offensichtlich nicht der Fall ist. Die Reaktionskinetik entspricht jedoch auch nicht einer nullten Ordnung, da in diesem Falle die insgesamt oxidierte Toluolmenge von der Beladung unabhängig wäre, diese, wie in Abbildung 66 dargestellt, jedoch mit steigender Beladung zunimmt.

Bei genauerer Betrachtung der Reinigung wird dieses zwischen nullter und erster Ordnung liegende Verhalten der Kinetik plausibel. In Abbildung 66 ist eine Zunahme der Toluoloxidation allein durch die Erhöhung der Katalysatormenge zu erkennen. Dies ist dann der Fall, wenn die Katalysatormenge zumindest bei niedrigem Pt-Gehalt innerhalb der heißen Zone für eine Totaloxidation nicht ausreicht. Die Tatsache, dass zum Zeitpunkt der thermischen Katalysatoraktivierung (Anspringtemperatur ca. 250°C) von den ursprünglich adsorbierten etwa 20 Ma.-% Toluol noch etwa 10 Ma.-% adsorbiert sind, unterstützt diese Erklärung. Da die Platinkonzentration offensichtlich nicht ausreicht, um diese 10 Ma.-% schnell genug zu oxidieren, wird nicht oxidiertes Toluol vom Gasstrom aus der heißen Zone transportiert und, wenn vorhanden, von unbeladenem Zeolith erneut adsorbiert. Während dieser Zyklus bei geringen Beladungsmengen oft wiederholt und somit eine fast vollständige Oxidation realisiert werden kann, wird das Toluol bei einer vollständig beladenen Probe direkt ausgetragen. Der Anteil des oxidierten Toluols nimmt folglich mit zunehmender Beladung ab, was eine Abweichung von der Kinetik erster Ordnung bedeutet.

Der Anstieg der oxidierten Toluolmenge mit zunehmender Beladung, d.h. die Abweichung von einer Kinetik nullter Ordnung, ist plausibel, wenn man berücksichtigt, dass das Potenzial des Katalysators bei geringen Toluolkonzentrationen noch nicht ausgeschöpft ist. Dies führt genau dann nicht zu einem Widerspruch mit der oben geführten Diskussion, wenn man



zwischen der Toluoladsorption während der Beladung und der Readsorption des Toluols während der Regenerationsphase unterscheidet. Während sich der TCP in dem Bereich, in dem das Toluol während der Beladung adsorbiert wurde, befindet, verlässt neben den Oxidationsprodukten CO_2 und Wasser auch Toluol die katalytisch aktive Zone, da hier, wie oben diskutiert, die Katalysatormenge für eine vollständige Totaloxidation zu gering ist. Bei der Readsorption an kaltem, noch nicht beladenem Zeolith tritt dann jedoch eine Konkurrenzadsorption von Toluol und gebildetem Wasser auf. Ein derartiger Effekt wird durch ein Referenzexperiment illustriert, in dem die Adsorption aus einem Trägergasstrom mit Toluol ($p_{\text{Toluol}}: 10 \text{ Pa}$) zu einer maximalen Beladung des Zeolithbetts von ca. 20 Ma.-% führt, dieses bei zusätzlicher Feuchte von 10 Pa Wasserdampf im Beladungsgasstrom aber nur bis zu 6 Ma.-% Toluol aufnehmen kann. Durch die Konkurrenz der beiden Komponenten um Adsorptionsplätze am Zeolith verringert sich also die adsorbierte Toluolmenge. Damit wird in diesem Bereich zwar das gesamte bei Temperaturen oberhalb der Anspringtemperatur des Katalysators desorbierte Toluol oxidiert, verglichen mit dem anfänglich beladenen Bereich jedoch weniger Toluol pro Zeolithmenge zu CO_2 und Wasser umgesetzt. Da sich der Bereich, in dem nur Toluol adsorbiert ist, mit zunehmender Beladung vergrößert, nimmt folglich auch die insgesamt oxidierte Toluolmenge unter der Voraussetzung eines Toluolüberschusses zu (Toluol verlässt am Ende der Regeneration zum Teil das Schüttbett).

Für die betrachtete Totaloxidation ist auch der Aspekt einer zumindest lokalen Sauerstofflimitierung zu berücksichtigen. Zwar ist während der Reaktionszeit die Sauerstoffmenge insgesamt für eine komplette Umsetzung der adsorbierten Kohlenwasserstoffe bis zu einer Beladung von über 10 Ma.-% ausreichend³⁸, auf Basis der CO_2 -Detektion wurde jedoch ein kurzzeitiger O_2 -Verbrauch von maximal 50 % für 0,04 Ma.-% Pt/NaY (bei 1 Ma.-% Toluolbeladung) sowie von über 95 % für 0,35 Ma.-% Pt/NaY (bei 2 Ma.-% Beladung) abgeschätzt. Dies könnte durchaus zu einer lokalen Sauerstofflimitierung in Bezug auf die Toluoloxidation führen.

Vom qualitativen Verlauf her ist das Verhalten der Umsätze in Abbildung 66 also plausibel. Unter Gesichtspunkten der Anwendung ist dabei besonders die Tatsache interessant, dass bei einer Katalysatorkonzentration von 0,35 Ma.-% und einer Toluolbeladung von 1,5 Ma.-% im Rahmen der Messunsicherheit eine vollständige Reinigung, d.h. eine komplette Umsetzung des Toluols, realisiert werden konnte.

Im letzten Schritt der Oxidationsexperimente sollte die kontinuierliche Reinigung eines Abgasstroms in nur einem Schüttbett demonstriert werden. Um einen Toluoldurchbruch im kontinuierlichen Betrieb zu vermeiden, wurden die Platinkonzentration auf 0,5 Ma.-% erhöht und die maximale Toluolbeladung auf 1 Ma.-% abgesenkt. Das Schüttbett wurde über den Eingangsgasstrom kontinuierlich mit einem Toluolpartialdruck von 200 Pa (2000 ppmv, ca. 7 g C m^{-3}) beladen, was bei einem Gesamtfluss von 290 ml min^{-1} theoretisch alle 20 min eine Regenerationsphase erfordert. In Abbildung 67 sind die Regenerierungszyklen 16 bis 20 dargestellt [104] (Details siehe Anhang A).

³⁸ Der Wert wurde bei einer angenommenen Durchlaufzeit des TCP von 15 min und einem Volumenstrom von 450 ml min^{-1} berechnet.

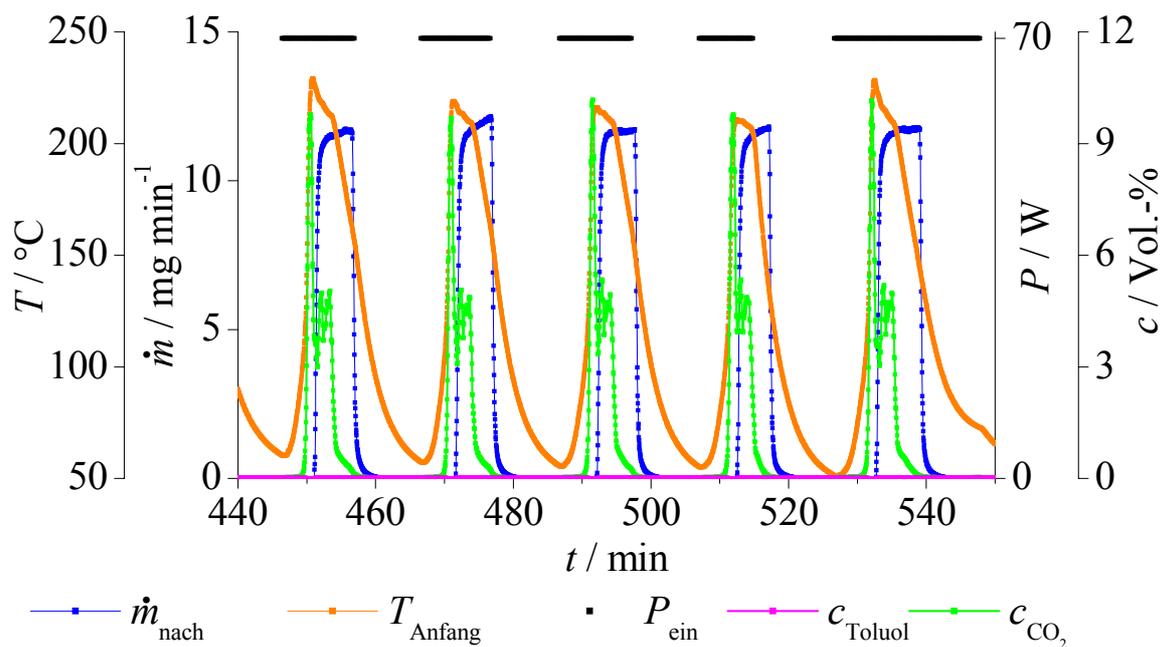
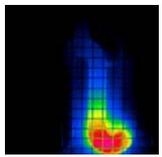


Abbildung 67 Kontinuierliche Reinigung eines mit Toluol beladenen Gasstroms (Toluolpartialdruck 200 Pa) mithilfe von regelmäßig das Schüttbett durchlaufenden TCPs. Zwischen den Regenerationsphasen wurde die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} ausgeschaltet. Unmittelbar nach Anschalten der Leistung wurde eine Wassermenge von 25 μl auf den Probenanfang injiziert. Neben der HF-Leistung sind der Massefluss des Wassers im Gasstrom nach der Probe \dot{m}_{nach} , die Temperatur am Anfang der Probe T_{Anfang} sowie die Konzentrationen für Toluol und Kohlendioxid c_{Toluol} bzw. c_{CO_2} dargestellt.

Das Experiment wurde nach neun Stunden abgebrochen, ohne dass ein Toluoldurchbruch nachgewiesen werden konnte. Die HF-Leistung konnte jeweils zwischen den Zyklen komplett abgeschaltet werden. Das in Abbildung 67 auszugsweise dargestellte Experiment bestätigt eindrucksvoll die Tragfähigkeit des vorgeschlagenen Konzepts.

In weiteren Experimenten konnte zudem eine kontinuierliche Abgasreinigung mit veränderlichen Toluolkonzentrationen realisiert werden, was einen weiteren Schritt in Richtung einer technischen Anwendung bedeutet. Zudem wurde die Möglichkeit aufgezeigt, eine unkontrollierte Oxidation im Schüttbett, ein sogenanntes „Thermal Runaway“ [109,203], durch eine Limitierung des verfügbaren Sauerstoffs einfach und effizient zu unterbrechen. Schließlich konnte die zeitweise autotherme Regeneration von Schüttbetten mit hohen Beladungen unter Ausnutzung der Reaktionswärme ohne Toluoldurchbruch demonstriert werden. In diesem Fall bildet sich ein dem TCP ähnlicher Temperaturpuls aus, der allerdings nicht auf die selektive dielektrische Erwärmung zurückzuführen ist und deshalb nicht im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden soll. Da eine detaillierte Darstellung der hier genannten Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei an dieser Stelle auf bereits publizierte Veröffentlichungen verwiesen [104,158,159].



7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem speziellen, durch Wasseradsorption hervorgerufenen dynamischen Adsorptionsphänomen in mikroporösen Wirt/Gast-Systemen unter dem Einfluss eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes, im vorliegenden Fall mit der Frequenz von 13,56 MHz. Grundlage des Phänomens ist der dielektrische Energieeintrag in das System, welcher in komplexer Weise sowohl von der Feuchte als auch von der Temperatur abhängt. Es konnte gezeigt werden, dass der dielektrische Energieeintrag bei vielen Adsorbentmaterialien durch eine Wasseradsorption signifikant erhöht wird, diese Änderung des dielektrischen Energieeintrags jedoch nicht allein durch die bloße Addition der durch die beiden Komponenten Adsorbent und Wasser hervorgerufenen Effekte erklärt werden kann. Besonders bei den Zeolithen NaY sowie 3A konnte durch die Wasserzugabe ein signifikanter Synergieeffekt in einem bestimmten Feuchtebereich nachgewiesen werden, der zu einer selektiven dielektrischen Erwärmung um bis zu 200 K führt. Die Größe des Temperaturanstiegs hängt dabei stark von den gewählten äußeren Bedingungen ab.

Dosiert man eine kleine Wassermenge im Eingangsbereich auf ein trockenes, durchströmtes Schüttbett, das sich im Einflussbereich eines homogenen elektromagnetischen Feldes befindet, so kann bei Wahl geeigneter Parameter und Materialien die durch die Wasseradsorption befeuchtete Zone selektiv erwärmt werden. Diese im Vergleich zum restlichen Schüttbett heiße Zone bewegt sich aufgrund der Desorption und Readsorption des Wassers langsam in Strömungsrichtung durch das Schüttbett. Die Kombination von Stoffstrom- und Temperaturpuls wird wegen der Analogie zu chromatographischen Verfahren als thermochromatographischer Puls (TCP) bezeichnet.

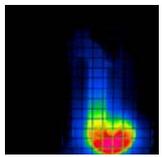
Nachdem der TCP phänomenologisch beschrieben und bei Verwendung verschiedener Materialien in unterschiedlicher Ausprägung nachgewiesen werden konnte, wurden die physikalischen Ursachen durch eine Reihe von Experimenten untersucht und schrittweise die relevanten Bedingungen für die Entstehung von TCPs speziell im Zeolith identifiziert. Nachdem dadurch die fundamentale Rolle der sich im Zeolith befindlichen Kationen aufgezeigt werden konnte, wurden im weiteren Verlauf der Experimente die Einflüsse verschiedener Parameter wie etwa (I) der HF-Leistung, (II) der auf die Probe zur Initiierung des TCP injizierten Wassermenge und (III) des Gasdurchflusses auf die Kenngrößen des TCP wie (i) Spitzentemperatur, (ii) deren Differenz zur Basistemperatur (Gleichgewichtstemperatur des trockenen Zeoliths im HF-Feld) und (iii) Geschwindigkeit des TCP untersucht. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des TCP von der Spitzentemperatur erbrachte für den Zeolith NaY Hinweise auf eine Kinetik der Pulsbewegung, die durch die Verweilzeit der Wassermoleküle an den Sorptionszentren im Zeolith bestimmt wird und vereinfachend unter Einbeziehung der Adsorptionenthalpie entsprechend der Boltzmann-Statistik beschrieben werden kann. Hingegen scheinen für den Zeolith 3A Diffusionsphänomene eine dominierende Rolle zu spielen, was angesichts der geringen Porendurchmesser plausibel ist. Durch weitere Experimente, die mit dem Zeolith NaY durchgeführt wurden, konnten Aussagen bezüglich der Abhängigkeit der dielektrischen Erwärmung von der Anzahl der Kationen pro Einheitszelle sowie von der Zeolithfeuchte getroffen werden.

Auf dieser Grundlage sowie unter Zuhilfenahme vielfältiger Literatur wurde im zweiten Teil der Arbeit ein physikalisches Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Feuchte- sowie die Temperaturabhängigkeit des Imaginärteils der Permittivität ϵ'' erklärt und modelliert werden konnte. Ein Vergleich des Modells mit den experimentell ermittelten Daten erbrachte eine qualitativ sowie auch eine im Rahmen der getroffenen Vereinfachungen quantitativ sehr gute Übereinstimmung.

In einem zweiten Schritt wurden der gesamte zeitliche Temperatur- und Feuchteverlauf eines TCP exemplarisch für ein Volumenelement des Schüttbetts modelliert und die Resultate mit realen Experimenten verglichen. Dabei konnte nur dann eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden, wenn die Diffusion des Wassers innerhalb einzelner Schüttbettkugeln im Bereich niedriger Feuchte durch zwei nebeneinander existierende Prozesse beschrieben wird. Neben dem Wassertransportmechanismus durch diskrete Sprünge von Sorptionszentrum zu Sorptionszentrum (aktivierte Diffusion über Potenzialbarrieren) ist der Wassertransport auch durch die Migration in kleinen Poren bestimmt, welche durch die Knudsen-Diffusion beschrieben wird. Neben dem TCP an sich konnten bei Verwendung der entsprechenden Randparameter auch alle vier experimentell realisierten Szenarien, bei denen das Schüttbett kontinuierlich mit Wasser über den Gasstrom beladen wurde, qualitativ gut wiedergegeben werden. Im einzelnen waren dies (A) eine kurzzeitige Erwärmung ohne HF-Feld aufgrund der Adsorptionenthalpie des Wassers am Zeolith, (B) eine Erwärmung gefolgt von einem Temperaturplateau, (C) eine Erwärmung bis hin zu einer Spitztemperatur gefolgt von einem Temperaturabfall hin zu einer konstanten Temperatur zwischen der Basistemperatur und der Spitztemperatur sowie (D) eine Oszillation der Temperatur ohne Änderung äußerer experimenteller Parameter.

Im dritten Teil der Arbeit wurden einige Applikationsmöglichkeiten des TCP aufgegriffen und anhand von erfolgreichen Modellexperimenten untersucht. Zuvor wurde jedoch die Realisierbarkeit des Pulses nach einer Maßstabsvergrößerung, die als Grundlage für die Anwendung in vielen technischen Prozessen anzusehen ist, ausgehend von ursprünglich 0,5 g Probenmasse bis hin zum kleintechnischen Maßstab mit einer Zeolithmasse von 1 kg dargestellt.

Als erstes Anwendungsfeld wurde die thermische Regenerierung von Trocknungsmitteln in einem Schüttbett mittels TCP, insbesondere die Ausheizung von mit Wasser beladenen Zeolithen untersucht. Das Potenzial hierfür wird beispielsweise im Bereich der Bio- und Erdgastrocknung gesehen. Es konnte für unterschiedlichste Befeuchtungsgrade eine Trocknung realisiert werden, welche im Vergleich zu Experimenten, in denen das Schüttbett konventionell erwärmt wurde, ähnlich schnell, vollständig und, bezogen auf die eingebrachte Energie, effizienter war. Die effiziente Trocknung eines gering beladenen Festbetts wurde interessanterweise durch die Injektion von Wasser als Kopplungsmedium gestartet. Eine besonders elegante Variante der TCP-basierten Trocknung kann durch die Nutzung des ITCP (inverser TCP) realisiert werden, indem die Richtung des Gasstroms vor der Regeneration umgeschaltet wird. Hier wird die bevorzugte Energieabsorption im Bereich niedriger Feuchte zur automatischen Etablierung eines TCP im Bereich der Beladungsfront ausgenutzt, um nur den beladenen Teil des Schüttbetts mithilfe des TCP zu trocknen. Der ITCP konnte auch im kleintechnischen Maßstab erfolgreich demonstriert werden.



Als zweite technisch relevante Applikation wurde eine kontinuierliche Abluftreinigung untersucht, welche auf der Kombination des TCP mit der Schadstoffadsorption sowie der katalytischen Oxidation beruht. Nachdem in der ersten Phase die Abluft adsorptiv gereinigt und die Schadstoffe so im Schüttbett aufkonzentriert werden, wird im zweiten Schritt das Adsorberbett, auf welchem eine katalytische Komponente aufgebracht wurde, mithilfe des TCP regeneriert. Als Modellschadstoff wurde Toluol gewählt. Zunächst wurde in Experimenten zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen die Eignung des Zeoliths NaY aufgezeigt, Abgase mit industriell relevanten Schadstoffkonzentrationen vollständig adsorptiv zu reinigen. Danach wurde das Konzept validiert, mittels eines TCP sowohl die adsorbierten Schadstoffe zu desorbieren als auch den Katalysator thermisch zu aktivieren und einen oxidativen Umsatz der Kontaminanten zu realisieren. In Experimenten zur reaktiven Schüttbettregenerierung konnte eine Abhängigkeit des Oxidationsgrads sowie der oxidierten Toluolmenge vom Beladungsgrad sowie von der auf den Zeolith aufgetragenen Platinnmenge festgestellt werden. Unter Verwendung der dadurch ermittelten optimalen Parameter wurde schließlich eine vollständige und kontinuierliche Abluftreinigung in nur einem Schüttbett realisiert, die über mindestens zwanzig Reinigungszyklen erfolgreich demonstriert werden konnte.

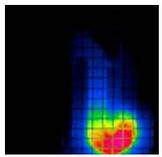
Durch die Entwicklung eines dynamischen, Temperatur und Feuchte als Schlüsselparameter berücksichtigenden Modells der dielektrischen Erwärmung konnten sowohl eigene als auch in der Literatur veröffentlichte Experimente erstmals qualitativ und quantitativ erklärt werden. Vor allem aber gelang es das Phänomen des TCP unter verschiedenen Randbedingungen adäquat zu modellieren. Damit trägt die vorliegende Arbeit entscheidend zum mechanistischen Verständnis der dielektrischen Erwärmung von Zeolithen, speziell der Zeolithe vom Typ Y mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis bei.

Zudem konnte durch die Ablufttrocknungs- bzw. Abluftreinigungsexperimente das große praktische Potenzial einer gezielt eingesetzten, örtlich selektiven dielektrischen Erwärmung mittels TCP aufgezeigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten aus der Vielzahl von durchgeführten Untersuchungen zu diesen Anwendungen nur die wesentlichsten vorgestellt werden. Der Neuheitsgrad und die praktische Relevanz dieser Applikationen drücken sich auch in einer Reihe von angemeldeten und inzwischen teilweise erteilten Schutzrechten aus [105,106,111,205].

Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse eröffnen sich viele unterschiedliche Anknüpfungsmöglichkeiten. So ist eine Erweiterung des physikalischen Modells auf andere Zeolithstrukturen ebenso denkbar wie eine Verfeinerung der Modellierung zur besseren Vorhersage experimenteller Szenarien. Die aus umwelttechnologischer Sicht größte Herausforderung stellt die Weiterentwicklung der im Labormaßstab demonstrierten Applikationsbeispiele bis hin zum Pilotmaßstab und schließlich zu deren praktischer Anwendung dar. Darüber hinaus werden für das Phänomen des TCP vor allem im Bereich der chemischen Reaktionstechnik weitere Potenziale gesehen. Damit ist auch 250 Jahre nach der Entdeckung der Zeolithe durch Cronstedt nicht abzusehen, wann zum letzten Mal ein Zeolith zur Gewinnung neuer Erkenntnisse „Im Feuer vor dem Lötröhrchen wallet und schäumt...“ [1].

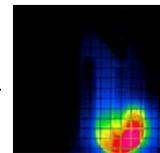
8 Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Cronstedt, *Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungsherkunft und Mechanik*, Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften 1756; übersetzt von A.G. Kästner, Übersetzung publiziert von Georg Christian Grund und Adam Heinrich Holle, Leipzig, 1757.
- [2] R. Dittmeyer, W. Keim und G. Kreysa, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik Band 3*, WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [3] Online-Zitationsdatenbank *ISI Web of Science*, [http:// apps.isiknowledge.com](http://apps.isiknowledge.com), 2009.
- [4] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, W.M. Weigert und E. Weise, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [5] U. Roland, *Dielektrische Erwärmung mit Radiowellen in der Umwelttechnik*, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2008.
- [6] D. Buchenhorst, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.
- [7] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit*, 1986, **20** (4), 117-127.
- [8] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [9] J. Kärger und D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and other Microporous Materials*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992.
- [10] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns und G. Vezzalini, *Mineralogical Magazine*, 1998, **62** (4), 533-571.
- [11] D. Karami und S. Rohani, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, **48**, 1288-1292.
- [12] E. Trif, D. Strugaru, I. Ivan, R. Russu, G. Gheorghe und A. Nicula, *Journal of Thermal Analysis*, 1994, **41** (4), 871-880.
- [13] U. Simon und U. Flesch, *Journal of Porous Materials*, 1999, **6** (1), 33-40.
- [14] J.V. Smith, *Advances in Chemistry Series 101, Molecular Sieve Zeolites-1*, American Chemical Society, USA, 1971.
- [15] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, A. Boutin, A. Di Lella, C. Nieto-Draghi und A.H. Fuchs, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2008, **14** (4-5), 743-754.
- [16] B. Boddenberg, G.U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel und Z. Salimov, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4** (17), 4172-4180.



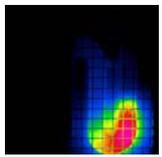
- [17] T. Frising und P. Leflaive, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **114** (1-3), 27-63.
- [18] A. Nicolas, S. Vautour-Vinot, G. Maurin, J.C. Giuntini und F. Henn, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **109** (1-3), 413-419.
- [19] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, M. Jeffroy und A. Boutin, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113** (24), 10696-10705.
- [20] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J.P. Bellat und A.H. Fuchs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8** (46), 5396-5406.
- [21] C. Beauvais, A. Boutin und A.H. Fuchs, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8** (3-4), 485-490.
- [22] F. Kremer und A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [23] W. Dempröder, *Experimentalphysik 2*, Springer Verlag, Berlin, 2002.
- [24] W. Münch, *Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie*, B.G. Teubner, 1987.
- [25] H. Pfeifer, *Elektronik für Physiker*, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
- [26] O. Zinke und H. Brunswig, *Lehrbuch der Hochfrequenztechnik*, Springer Verlag, Berlin, 1965.
- [27] V. Komarov, S. Wang und J. Tang, *Permittivity and Measurement*, in K. Chang, *The Wiley Encyclopaedia of RF and Microwave Engineering*, Wiley, New York, 2005.
- [28] A. Lösche, *Molekülphysik*, Akademie Verlag, Berlin, 1984.
- [29] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc., New York, 1929.
- [30] A.R. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [31] U. Roland und S. Müller, *Schadstoffmobilisierung in kontaminierten Böden durch Thermische in-situ-Bodenerwärmung mit Hochfrequenzenergie*, Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben FKZ 1471052 Leipzig, 1998.
- [32] K.S. Cole und R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, 1941, **9** (4), 341-351.
- [33] A.C. Metaxas und R.J. Meredith, *Industrial microwave heating*, Peter Peregrinus, London, 1983.
- [34] U. Simon und M.E. Franke, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41** (1-3), 1-36.
- [35] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.

- [36] A.K. Jonscher, *The Dielectric Relaxation Law*, Chelsea Dielectrics, London, 1996.
- [37] F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1968.
- [38] A.H. Lorentz, *The theory of electrons*, Teubner, Leipzig, 1909.
- [39] H. Hoffman, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1969, **224** (1-3), 156-171.
- [40] K. Felke, T. Pfeiffer und P. Eisner, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 2009, **81** (2), 1-7.
- [41] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Fort Worth, 1976.
- [42] I.M. Kalogeras und A. Vassilikou-Dova, *Defect and Diffusion Forum/Journal*, 1998, **164** 1-36.
- [43] L. Frunza, H. Kosslick, S. Frunza und A. Schonhals, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106** (36), 9191-9194.
- [44] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [45] A. Abdoulaye, S.S. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini und J.V. Zanchetta, *Microporous Materials*, 1997, **8** (1-2), 63-68.
- [46] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems, Part I*, Wiley, New York, 1987.
- [47] A. Abdoulaye, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren und G. Chabanis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **34** (3), 317-325.
- [48] T. Ohgushi und K. Ishimaru, *Chemical Communications*, 2002, (16), 1714-1715.
- [49] L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, A. Schonhals, C. Krause, F. Stallmach und J. Karger, *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, Pts A - C*, 2004, **154**, 1721-1729.
- [50] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- [51] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [52] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 309-319.
- [53] M. Eriksson, I. Lundstrom und L.G. Ekedahl, *Journal of Applied Physics*, 1997, **82** (6), 3143-3146.



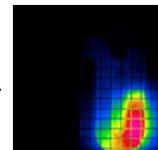
- [54] C.H. Yang, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97** (27), 7097-7101.
- [55] M.H. Simonotgrange, A. Elmchaouri, G. Weber, P. Dufresne, F. Raatz und J.F. Joly, *Zeolites*, 1992, **12** (2), 155-159.
- [56] J.J. Spivey, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987, **26** (11), 2165-2180.
- [57] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides und X. Verykios, *Journal of Catalysis*, 1998, **178** (1), 214-225.
- [58] S.W. Baek, J.R. Kim und S.K. Ihm, *Catalysis Today*, 2004, **93** (5), 575-581.
- [59] J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram und C.W. Wong, *Electrochimica Acta*, 2005, **50** (10), 1973-1983.
- [60] W. Unterberger, H. Gabasch, K. Hayek und B. Klotzer, *Catalysis Letters*, 2005, **104** (1-2), 1-8.
- [61] S.I. Kim, Y. Watabe, T. Aida und H. Niiyama, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2005, **38** (10), 828-834.
- [62] Y.M. Liang, H.M. Zhang, H.X. Zhong, X.B. Zhu, Z.Q. Tian, D.Y. Xu und B.L. Yi, *Journal of Catalysis*, 2008, **260** (2), 392-392.
- [63] M. Ogura, T. Okubo und S.P. Elangovan, *Catalysis Letters*, 2007, **118** (1-2), 72-78.
- [64] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi und K. Eguchi, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008, **81** (1-2), 56-63.
- [65] C.T. Wong, A.Z. Abdullah und S. Bhatia, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **157** (2-3), 480-489.
- [66] J.C. Zhou, D.F. Wu, W. Jiang und Y.D. Li, *Chemical Engineering & Technology*, 2009, **32** (10), 1520-1526.
- [67] N. Burgos, M. Paulis, M. Mirari Antxustegi und M. Montes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **38** (4), 251-258.
- [68] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Orfao und J.L. Figueiredo, *Journal of Catalysis*, 2004, **225** (1), 147-154.
- [69] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. De Rivas, R. López-Fonseca und J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **65** (3-4), 191-200.
- [70] G.R. Parmar und N.N. Rao, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, **39** (1), 41-78.
- [71] E.M. Cordi und J.L. Falconer, *Applied Catalysis A-General*, 1997, **151** (1), 179-191.

- [72] C.B. Zhang, H. He und K. Tanaka, *Catalysis Communications*, 2005, **6** (3), 211-214.
- [73] M. Osada, N. Hiyoshi, O. Sato, K. Arai und M. Shirai, *Energy & Fuels*, 2008, **22** (2), 845-849.
- [74] P. Albers, J. Pietsch und S.F. Parker, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2001, **173** (1-2), 275-286.
- [75] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno und R.L. McCormick, *Applied Catalysis B-Environmental*, 1999, **21** (3), 157-169.
- [76] R.Q. Tan und Y.F. Zhu, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, **58** (1-2), 61-68.
- [77] S. Ordonez, F.V. Diez und H. Sastre, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2001, **31** (2), 113-122.
- [78] T.C. Yu und H. Shaw, *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998, **18** (1-2), 105-114.
- [79] P. Hurtado, S. Ordonez, A. Vega und F.V. Diez, *Chemosphere*, 2004, **55** (5), 681-689.
- [80] F.I. Khan und A.K. Ghoshal, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, **13** (6), 527-545.
- [81] P.M. Hackel, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), 2007.
- [82] K. Schwister, M. Adam, B. Dietzsch, G. Falkenhain, W. Fleischhauer, H. Holz, J. Hopp, J. Janositz, V. Leven, F.-J. Möller, P. Reiser und F. Schäfer, *Taschenbuch der Umwelttechnik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2003.
- [83] S. Schmidt, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [84] R. Senn, *Die Anatomie von Feuchtemessgeräten*, http://www.rotronic.de/content/datenblaetter/fachartikel_anwendungsbeispiele.php, 2005,
- [85] U. Roland, C.P. Renschen, D. Lippik, F. Stallmach und F. Holzer, *Sensor Letters*, 2003, **1** (1), 93-98.
- [86] M. Plank, *Analen der Physik und Chemie*, 1901, **309** (3), 553-563.
- [87] A.W. Vanherwaarden und P.M. Sarro, *Sensors and Actuators*, 1986, **10** (3-4), 321-346.
- [88] W.G. Mcmillan und E. Teller, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1951, **55** (1), 17-20.
- [89] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, VCR, Weinheim, 1991.



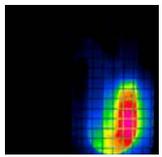
- [90] B. Beckhoff, N. Langhoff, B. Kanngiefer, R. Wedell und H. Wolff, *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*, Springer Verlag, Berlin, 2006.
- [91] K. Juch, *Fa. GRACE DAVISON persönliche Mitteilung*, 2009.
- [92] D. Bathen, C. Hummelt und H. Schmidt-Traub, *Chemie Ingenieur Technik*, 1999, **71** (1-2), 89-93.
- [93] D. Bathen und H. Schmidt-Traub, *Chemie Ingenieur Technik*, 1999, **71** (12), 1359-1363.
- [94] M.D. Turner, R.L. Laurence, W.C. Conner und K.S. Yngvesson, *AIChE Journal*, 2000, **46** (4), 758-768.
- [95] S. Gopalakrishnan, J. Münch, R. Herrmann und W. Schwieger, *Chemical Engineering Journal*, 2006, **120** (1-2), 99-105.
- [96] O. Hempel, *Disseratation Universität Leipzig*, 2003.
- [97] A. Ovenston und J.R. Walls, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1983, **79** (5), 1073-1084.
- [98] M. Richrath, T. Borren, D. Bathen und H. Schmidt-Traub, *Chemie Ingenieur Technik*, 2003, **75** (1-2), 86-90.
- [99] S.I. Al-Mayman und S.M. Al-Zahrani, *Catalysis Letters*, 2002, **78** (1-4), 331-337.
- [100] D. Buchenhorst, U. Roland, F.-D. Kopinke und H. Toufar, *Chemie Ingenieur Technik*, 2003, **75** (8), 1061.
- [101] D. Buchenhorst, H. Toufar, F.D. Kopinke und U. Roland, *Chemie Ingenieur Technik*, 2006, **78** (1-2), 45-51.
- [102] D. Buchenhorst, F.D. Kopinke und U. Roland, *Chemie Ingenieur Technik*, 2006, **78** (5), 548-554.
- [103] J.M. Hill und T.R. Marchant, *Applied Mathematical Modelling*, 1996, **20** (1), 3-15.
- [104] M. Kraus, *Diplomarbeit, Universität Leipzig*, 2006.
- [105] U. Roland, F.-D. Kopinke, D. Buchenhorst und M. Kraus, *Patent DE 10 2006 062 652.4*, eingereicht am 14.11.2006.
- [106] U. Roland, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke und M. Kraus, *Patent DE 10 2006 062 651.6-41*, erteilt am 6.8.2009.
- [107] T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa und T. Kuratomi, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1975, **71** (1), 97-105.
- [108] T. Ohgushi, A. Yusa und T. Takaishi, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1978, **74**, 613-621.

- [109] T. Ohgushi, S. Komarneni und A.S. Bhalla, *Journal of Porous Materials*, 2001, **8** (1), 23-35.
- [110] R. Dimitrijevic, W. Lutz und A. Ritzmann, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67** (8), 1741-1748.
- [111] U. Roland, F.-D. Kopinke, M. Kraus, B. Forkert, F. Holzer und U. Trommler, *Patent 10 2007 041 801.0*, eingereicht am 30.8.2007.
- [112] M. Llano-Restrepo und M.A. Mosquera, *Fluid Phase Equilibria*, 2009, **283** (1-2), 73-88.
- [113] P.C.W. Leung, K.B. Kunz und K. Seff, *Journal of Physical Chemistry*, 1975, **79** (20), 2157-2162.
- [114] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [115] J.J. Pluth und J.V. Smith, *Journal of Physical Chemistry*, 1979, **83** (6), 741-749.
- [116] M.D. Baker, J. Godber, K. Helwig und G.A. Ozin, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92** (21), 6017-6024.
- [117] B. Hunger, S. Matysik, M. Heuchel, E. Geidel und H. Toufar, *Journal of Thermal Analysis*, 1997, **49** (1), 553-565.
- [118] E. Lalik, R. Mirek, J. Rakoczy und A. Groszek, *Catalysis Today*, 2006, **114** (2-3), 242-247.
- [119] Z. Huang, H.m. Guan, W.l. Tan, X.Y. Qiao und S. Kulprathipanja, *Journal of Membrane Science*, 1.5.2006, **276** (1-2), 260-271.
- [120] D. Bathen und M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [121] R.M. Barrer und P.J. Cram, *Advances in Chemistry Series*, 1971, (102), 105-131.
- [122] K. Kotoh, S. Takashima und Y. Nakamura, *Fusion Engineering and Design*, 2009, **84** (7-11), 1108-1112.
- [123] F.M. Mourits und F.H.A. Rummens, *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne de Chimie*, 1977, **55** (16), 3007-3020.
- [124] L. Cheng, P. Fenter, K.L. Nagy, M.L. Schlegel und N.C. Sturchio, *Physical Review Letters*, 2001, **87** (15), 156103.
- [125] A. Kalra, S. Garde und G. Hummer, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, **100** (18), 10175-10180.
- [126] C. Franzen und U.J. Griesser, *Beitragsband zum 11. Feuchtetag 2002 der MFPA an der Bauhaus Universität Weimar*, 2002, **11**, 221-227.



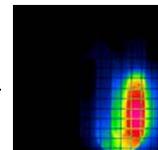
- [127] D. Mende und G. Simon, *Physik - Gleichungen und Tabellen*, Fachbuchverlag Leipzig, 2000.
- [128] Hoppenstedt Wirtschaftsverlag GmbH Darmstadt, *GIT*, 1963, **7** (1),
- [129] J.M. Thiebaut, C. Akyel, G. Roussy und R.G. Bosisio, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 1988, **37** (1), 114-120.
- [130] E. Izci und A. Izci, *Turkish Journal of Chemistry*, 2007, **31** (5), 523-530.
- [131] M. Charreyre, J. Thiebaut und G. Roussy, *Journal of Physics E-Scientific Instruments*, 1984, **17** (8), 678-682.
- [132] M.B. Ewing und D.A. Royal, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, **34** (7), 1089-1106.
- [133] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead und D.M.P. Mingos, *Chemical Society Reviews*, 1998, **27** (3), 213-223.
- [134] J.C. Carru, D. Delafosse und M. Kermarec, *Journal de Physique*, 1989, **86**, 263.
- [135] R.A. Schoonheydt und J.B. Uytterhoevn, *Advances in Chemistry Series 101, Molecular Sieve Zeolites-1*, American Chemical Society, USA, 1971.
- [136] S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F. Henn und J.V. Zanchetta, *Journal of Applied Physics*, 1997, **82** (10), 5057-5062.
- [137] G. Maurin, R.G. Bell, S. Devautour, F. Henn und J.C. Giuntini, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6** (1), 182-187.
- [138] S. Beran und J. Dubsky, *Chemical Physics Letters*, 1980, **71** (2), 300-302.
- [139] F.J. Jansen und R.A. Schoonhe, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1973, **69** (8), 1338-1355.
- [140] U. Lohse, H. Stach, H. Hollnagel und W. Schirmer, *Monatsbericht Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin*, 1970, **12**, 819.
- [141] W. Matron, G. Ebert und F.H. Muller, *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere*, 1971, **248** (1-2), 986-999.
- [142] D.C. Freeman und D.N. Stamiros, *Journal of Chemical Physics*, 1961, **35** (3), 799-806.
- [143] J.P. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J.L. Paillaud, J. Patarin, A. Di Lella und A. Fuchs, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113** (19), 8287-8295.
- [144] P. Kortunov, C. Chmelik, J. Karger, R.A. Rakoczy, D.M. Ruthven, Y. Traa, S. Vasenkov und J. Weitkamp, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2005, **11** (3-4), 235-244.

- [145] C. Chmelik, A. Varmla, L. Heinke, D.B. Shah, J. Karger, F. Kremer, U. Wilczok und W. Schmidt, *Chemistry of Materials*, 2007, **19** (24), 6012-6019.
- [146] R. Staudt, *Transient and Equilibrium Measurement of Sorption of Gases on Zeolites*, Abschlussbericht, DFG-Geschäftszeichen: STA 428/13-1/2, Leipzig, 2006.
- [147] E. Glueckauf und J.I. Coates, *Journal of the Chemical Society*, 1947, (OCT), 1315-1321.
- [148] R. Ash, R.M. Barrer und R.J.B. Craven, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 1978, **74**, 40-56.
- [149] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- [150] P. Demontis, H. Jobic, M.A. Gonzalez und G.B. Suffritti, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113** (28), 12373-12379.
- [151] S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [152] K.J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [153] R. Roquemalherbe und M. Hernandezvelez, *Journal of Thermal Analysis*, 1990, **36** (7-8), 2455-2464.
- [154] M. Simo, S. Sivashanmugam, C.J. Brown und V. Hlavacek, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48** (20), 9247-9260.
- [155] F. Holzer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [156] F. Garciaiochoa und A. Santos, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49** (18), 3091-3102.
- [157] U. Roland, D. Buchenhorst, M. Kraus und F.-D. Kopinke, *Selectivity of Dielectric Heating with Micro- and Radio-Waves*, 2007, 170-173.
- [158] M. Kraus, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke und U. Roland, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, **79**, 1486.
- [159] U. Roland, D. Buchenhorst, M. Kraus und F.-D. Kopinke, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2008, **42** (3), 9-16.
- [160] W. Tentscher, *DVGW energie|wasser-praxis*, 2006, **11**, 32-37.
- [161] B. Krautkremer, *Verfahrensübersicht Biogaserzeugung und Verstromung*, 2003.
- [162] A. Karimi und M.A. Abdi, *Chemical Engineering and Processing*, 2009, **48** (1), 560-568.



- [163] H.W. Liu, Z.L. Liu, J. Zhang, K.Y. Gu und T.M. Yan, *Progress in Natural Science*, 2005, **15** (12), 1148-1152.
- [164] L.Y. Zhu, Z.Q. Chen, X. Chen, Z.J. Shao und J.X. Qian, *Separation and Purification Technology*, 2009, **67** (3), 262-270.
- [165] C.R. Reid und K.M. Thomas, *Langmuir*, 1999, **15** (9), 3206-3218.
- [166] K. Watanabe, N. Austin und M.R. Stapleton, *Molecular Simulation*, 1995, **15** (4), 197-221.
- [167] M. Djaeni, P. Bartels, J. Sanders, G. van Straten und A.J.B. van Boxtel, *Drying Technology*, 2007, **25** (1-3), 225-239.
- [168] M. Djaeni, Dissertation, Wageningen University, The Netherlands, 2008.
- [169] P. Weiland, *Workshop "Aufbereitung von Biogas" 17./18. Juni 2003, FAL Braunschweig*, 2003.
- [170] A. Shoemaker, A. Visser und E. Pfeiffer, *reatment of biogas*, EC-Fair, 2000.
- [171] J. Klingsberg, L.A. Cancellaro und E.O. Butcher, *Journal of Periodontology*, 1961, **32** (1), 38.
- [172] X.H. Ye und M.D. Levan, *Journal of Membrane Science*, 2003, **221** (1-2), 147-161.
- [173] X.H. Ye und M.D. Levan, *Journal of Membrane Science*, 2003, **221** (1-2), 163-173.
- [174] Y. Wang und M.D. Levan, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2009, **54** (10), 2839-2844.
- [175] A. Gorbach, M. Stegmaier und G. Eigenberger, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2004, **10** (1), 29-46.
- [176] H. Ahn und C.H. Lee, *AIChE Journal*, 2003, **49** (6), 1601-1609.
- [177] S.A. Jenkins, S. Waszkiewicz, G.L. Quarini und M.J. Tierney, *Applied Thermal Engineering*, 2002, **22** (7), 861-871.
- [178] R.J. Goldstein, E.R.G. Eckert, W.E. Ibele, S.V. Patankar, T.W. Simon, T.H. Kuehn, P.J. Strykowski, K.K. Tamma, A. Bar-Cohen, J.V.R. Heberlein, J.H. Davidson, J. Bischof, F.A. Kulacki, U. Kortshagen, S. Garrick und V. Srinivasan, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, **48** (5), 819-927.
- [179] R. Schlachta, R. Behm und N. Sedlmaier, Anforderungen der 31. BImSchV, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 2006.
- [180] A.J. Jafari und J.D. Donaldson, *E-Journal of Chemistry*, 2009, **6** (3), 685-692.

- [181] U.B. Celebi und N. Vardar, *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (22), 5685-5695.
- [182] [Anon], *Biocycle*, 2003, **44** (12), 11.
- [183] K.D. Hamel, *Chemical Engineering*, 2003, **110** (9), 54-56.
- [184] U. Roland, F. Holzer, M. Koch, U. Nuchter, D. Lippik, D. Buchenhorst und F.D. Kopinke, *Chemie Ingenieur Technik*, 2008, **80** (5), 573-585.
- [185] U. Korherr, *Fa. Prantner, persönliche Mitteilung durch Dipl.-Chem. Ulrich Korherr*, 2009.
- [186] D. Bathen, *Chemie Ingenieur Technik*, 2004, **76** (11), 1631-1638.
- [187] J. Reuß und D. Bathen, *Chemie Ingenieur Technik*, 2001, **73** (4), 360-363.
- [188] A. Hamer und H.A. Püschner, *Chemie Ingenieur Technik*, 1997, **69** (4), 480-483.
- [189] A. Rousseau, A. Dantier, L. Gatilova, Y. Ionikh, J. Ropcke und Y. Tolmachev, *Plasma Sources Science & Technology*, 2005, **14** (1), 70-75.
- [190] R. Cherbanski und E. Molga, *Chemical Engineering and Processing*, 2009, **48** (1), 48-58.
- [191] D. Bathen, *Separation and Purification Technology*, 2003, **33** (2), 163-177.
- [192] D.W. Agar und W. Ruppel, *Chemie Ingenieur Technik*, 1988, **60** (10), 731-741.
- [193] C. Han und D.P. Harrison, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49** (24B), 5875-5883.
- [194] B.T. Carvill, J.R. Hufton, M. Anand und S. Sircar, *AIChE Journal*, 1996, **42** (10), 2765-2772.
- [195] A. Salden und G. Eigenberger, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56** (4), 1605-1611.
- [196] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.F. Lamonier, R. Cousin, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, B.L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frere, J.M. Giraudon und G. Leclercq, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70** (1-4), 377-383.
- [197] A. Guillemot, J. Mijoin, S. Mignard und P. Magnoux, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, **75** (3-4), 249-255.
- [198] S.Y. Huang, C.B. Zhang und H. He, *Journal of Environmental Sciences-China*, 2009, **21** (7), 985-990.
- [199] G. Roussy, J.M. Thiebaut, M. Souiri, E. Marchal, A. Kiennemann und G. Maire, *Catalysis Today*, 1994, **21** (2-3), 349-355.



- [200] J.M. Thiebaut, G. Roussy, M. Medjram, L. Seyfried, F. Garin und G. Maire, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1992, **89** (6), 1427-1439.
- [201] V. Sridar, *Current Science*, 1998, **74** (5), 446-450.
- [202] G. Bond, J.A. Gardner, R.W. McCabe und D.J. Shorrocks, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2007, **278** (1-2), 1-5.
- [203] F.E. Trigueiro, D.F.J. Monteiro, F.M.Z. Zotin und E. Falabella Sousa-Aguiar, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **344** (1-2), 337-341.
- [204] W. Jin und S. Zhu, *Chemical Engineering and Technology*, 2000, **23** (2), 151-156.
- [205] U. Roland, M. Kraus, F.-D. Kopinke und F. Holzer, *Gebrauchsmuster 20 2008 012 371.2*, erteilt am 4.12.2008.

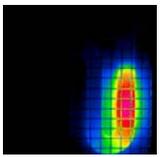
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Indizes und Symbole

Abkürzungen

3A	Zeolith vom Typ A mit einer Porenöffnung von etwa 3 Å
DK	Dielektrizitätskonstante
DSC	differential scanning calorimetry (Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie)
HF	Hochfrequenz
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
KNV	katalytische Nachverbrennung
LDF	linear driving force
Ma.-%	Masseprozent (bezogen auf den Träger bzw. das Adsorbens)
MMP	Modulus-Master-Plot
NaX	Zeolith vom Typ X mit Na ⁺ als eingelagertes Kation
NaY	Zeolith vom Typ Y mit Na ⁺ als eingelagertes Kation
PSA	pressure swing adsorption (Druckwechseladsorption)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Markenname: Teflon [®])
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TCP	thermo-chromatographischer Puls
TGA	thermogravimetrische Analyse
TNV	thermische Nachverbrennung
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TSA	temperature swing adsorption (Temperaturwechseladsorption)
VE	Volumenelement
VOC	volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)

Häufig verwendete, abgekürzte Indizes (unten gesetzt)

0	Ausgangswert
1/3	Ort im Schüttbett, 1/3 der Schüttbettlänge vom Schüttbetтанfang entfernt
2/3	Ort im Schüttbett, 2/3 der Schüttbettlänge vom Schüttbetтанfang entfernt
II _{HF}	HF-Kationensprünge von SII zu SII-Plätzen
II _{LF}	LF-Kationensprünge von SII zu SII-Plätzen
III _{HF}	HF-Kationensprünge von SIII zu SIII-Plätzen
III _{LF}	LF-Kationensprünge von SIII zu SIII-Plätzen
a	Aktivierung



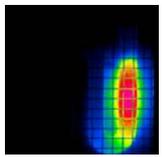
Ab	Abgabe
ac	Wechselstrom
Ads	Adsorption
Anfang	Schüttbetтанfang (definiert durch das einströmende Gas)
aus	ausgetragen
B	Boltzmann
Basis	Basistemperatur
Bulk	Bulkphase
diel	dielektrisch
eff	effektiv
Ende	Schüttbettende (definiert durch das ausströmende Gas)
G	Glas
HF	Hochfrequenz
konvent	konventionell
max	maximaler Wert, in Verbindung mit Temperatur (T_{\max}) auch Spitzentemperatur
mono	Monoschicht
nach	nach der Probe
Ref	Referenzwert aus Literatur
RT	Raumtemperatur
SO	Schüttbettoberfläche
StTe	Starttemperatur
TCP	thermo-chromatographischer Puls
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
Über	Übergang
VE I	i-tes Volumenelement
Vert	Verteilung
Verz	Verzerrung
vor	vor der Probe
Z	Zeolith
ZS	Zeolithschüttung

Häufig verwendete Indizes (oben gesetzt)

n	Zeitpunkt n
n+1	Zeitpunkt n+1
n→n+1	Zeitspanne zwischen n und n+1

Auswahl der verwendeten Formelzeichen

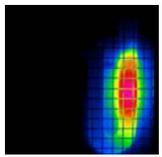
Formelzeichen	Erklärung (in Klammern sind die rechts angegebenen Werte näher beschrieben)	Einheit	verwendeter Wert der in Abbildung 50 dargestellten Modellierung
A	Fläche	m^2	
A_S	Mantelfläche eines zylinderförmigen VE	m^2	
$A_{\text{Über}}$	Deckfläche bzw. Boden des zylinderförmigen VE	m^2	
A_{σ}	Parameter zur Berechnung von σ_{ac}	$\text{s}^{\text{sg}} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	
$A(\theta)$	feuchteabhängiger Vorfaktor der Knudsen-Diffusion	-	
a_{vert}	Parameter zur Abschätzung der Besetzungswahrscheinlichkeit B_{SII}	$(\text{Ma.}\%)^{-1}$	-1,18
$a_{\text{vor } \varepsilon}$	Vorfaktor von ε'_f zur einfachen Simulation einer von 2 kV abweichenden Spannung	-	1
\vec{B}	magnetische Flussdichte	T	
B_{SII}	Besetzungswahrscheinlichkeit der SII-Plätze im Zeolith NaY in Abhängigkeit von der Feuchte	-	
$B(\theta)$	Feuchteabhängiger Vorfaktor der aktivierten Diffusion	-	
c_{N_2}	spezifische Wärmekapazität des Stickstoffs	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,04
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	spezifische Wärmekapazität des Wassers	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	4,2
c_Z	spezifische Wärmekapazität des Zeoliths NaY	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,99
$d_{\text{außen}}$	Außendurchmesser (des Glasreaktors)	m	0,01
d_{innen}	Innendurchmesser (des Glasreaktors)	m	0,007
\vec{D}	elektrische Flussdichte	C m^{-2}	
D_{Hopping}	Diffusionskoeffizient für aktivierte Diffusion (Hopping)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	
D_{KnudsenM}	Diffusionskoeffizient für Knudsen-Diffusion in einem realen Medium	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	
D_{KnudsenS}	Knudsen-Diffusionskoeffizient mit sterischem Korrekturfaktor	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	
\vec{E}	elektrische Feldstärke	V m^{-1}	
E_a	Aktivierungsenergie (der Na^+ -Ionen für SII _{HF} -Übergänge) [der Na^+ -Ionen für SIII _{HF} -Übergänge]	eV	(0,74) [0,46 – 0,07· θ_Z (Ma.-%) ⁻¹]
f	Frequenz des HF-Feldes	Hz	$13,56 \cdot 10^6$
h	Höhe der zylinderförmigen Zeolithschüttung	m	
\vec{H}	magnetische Feldstärke	A m^{-1}	
\vec{j}	Stromdichte	A m^{-2}	
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	
k_{eff}	effektiver Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	25
k_B	Boltzmannkonstante	J K^{-1}	$1,381 \cdot 10^{-23}$
l	Abstand zwischen zwei Adsorptionsplätzen	m	$1,6 \cdot 10^{-10}$



l_{\max}	maximale mittlere Sprunglänge für die aktivierte Diffusion	m	$10 \cdot 10^{-9}$
l_{mittel}	gemittelter Abstand zwischen allen besetzten Adsorptionsplätzen und dem nächsten freien Platz	m	
m_0	Wassermenge im Zeolith zu Beginn des Experiments bzw. der Modellierung	g	
$m_{\text{H}_2\text{O aus}}$	durch TCP aus Zeolith ausgetragene Wassermenge	g	
$m_{\text{injiziert}}$	injizierte Wassermenge zur Initiierung eines TCP	g	
m_Z	Zeolithmasse (des VE)	g	0,05
m_{ZS}	Masse Zeolithschüttung (des VE)	g	0,05
M	Molekulargewicht	g mol^{-1}	
M_{od}	Komplexer elektrischer Modulus	-	
M''	Imaginärteil des elektrischen Modulus	-	
p	Partialdruck	Pa	
\bar{P}	Polarisierung	C m^{-2}	
P_{Ab}	durch Glaswand abgegebene Leistung	W	
P_{Ads}	durch Adsorption (z.B. von Wasser an Zeolith) freigesetzte Leistung	W	
P_{ein}	während eines Experiments in das System eingebrachte Leistung	W	
P_{HF}	dielektrisch eingebrachte Leistung	W	
$P_{\text{HF Fläche}}$	dielektrisch eingebrachte Leistung pro Schüttbettlänge	W m^{-1}	
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	notwendige Leistung zur Erwärmung des adsorbierten Wassers	W	
P_{N_2}	notwendige Leistung zur Erwärmung des Stickstoffs	W	
$P_{\text{Über}}$	Leistung, welche an den Deckflächen des zylinderförmigen VE in Form von Wärme übertragen wird	W	
P_Z	notwendige Leistung zur Erwärmung des Zeoliths	W	
Q_{Ab}	über die Mantelfläche des zylinderförmigen VE abgegebene Wärmemenge	J	
$Q_{\text{abgegeben}}$	vom gesamten Bilanzraum abgegebene Wärmemenge	J	
Q_{Des}	durch Wasserdesorption entzogene Wärmemenge	J	
$Q_{\text{eingegeben}}$	vom gesamten Bilanzraum aufgenommene Wärmemenge	J	
Q_{Glas}	zur Erwärmung des Glases notwendige Wärmemenge	J	
$Q_{\text{H}_2\text{O aus}}$	durch Wasserdampf ausgetragene Wärmemenge	J	
$Q_{\text{N}_2 \text{ aus}}$	durch Stickstoffstrom ausgetragene Wärmemenge	J	
Q_Z	zur Erwärmung des Zeoliths notwendige Wärmemenge	J	
r	Radius (der Schüttbettkugeln)	m	0,001

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Indizes und Symbole

$r_{\text{außen}}$	Außenradius (des Glasreaktors)	m	0,005
r_{innen}	Innenradius (des Glasreaktors)	m	0,0035
R	universelle Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8,3145
s_{Adsorb}	Adsorptionswahrscheinlichkeit	-	
s_{sterisch}	sterischer Korrekturfaktor für Knudsen-Diffusion	-	
s_{TCP}	zurückgelegte Strecke des TCP	m	
s_{σ}	Parameter zur Berechnung von σ_{ac}	-	
t	Zeit (Startpunkt der Modellierung)	s	0
t_{Dauer}	Dauer der Befeuchtung des Gasstroms	s	300
$t_{\text{Durchlauf}}$	Zeit, die der TCP für eine bestimmte Wegstrecke benötigt	s	
$t_{\text{Gas an}}$	Zeitpunkt zu dem die Befeuchtung des Gasstroms beginnt	s	1000
t^n	Zeit zum Zeitpunkt n	s	
t^{n+1}	Zeit zum Zeitpunkt n+1	s	
$t_{\text{Trocknung}}$	Zeitspanne, die zur Trocknung eines Schüttbetts benötigt wird	s	
T	Temperatur	K	
$T_{\text{außen}}$	Temperatur außerhalb des Glasrohrs	K	300
T_{max}	Spitzentemperatur des TCP	K	
T_{SO}	Temperatur der Schüttbettoberfläche	K	
U_{HF}	HF-Spannung	V	
U_{statisch}	Spannung im statischen Feld	V	
v_{Gas}	Geschwindigkeit des Gasstroms	m s^{-1}	
v_{TCP}	Geschwindigkeit des TCP	m s^{-1}	
V	Volumen	m^3	
V_{VE}	Volumen des Volumenelements	m^3	
\dot{V}_{Gas}	Durchflussrate des Gasstroms	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	
\dot{V}_{N_2}	Durchflussrate des Stickstoffstroms	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$ (=140 ml min ⁻¹)
$x(y)$	Dicke der separierten Schüttbettkomponente im Ersatzschaltbild gefüllter Kondensator am Punkt y (vgl. Abbildung 25)	m	
y	Abstand von Mittelpunkt des Glasrohrs parallel zu den Kondensatorplatten (vgl. Abbildung 25)	m	
$\alpha_{\text{Über}}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen zwei VE	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	2,5
δ	Phasenverschiebung zwischen angelegtem Feld und Polarisierung	-	
ΔE	Höhe der Potenzialbarriere zwischen zwei Positionen	eV	
ΔH_{ads}	Adsorptionsenthalpie (von H ₂ O an Zeolith NaY, experimenteller, über Feuchte gemittelter Wert)	J g^{-1}	2055 (=37 kJ mol ⁻¹)
Δt	Zeitschritt (zwischen zwei Zeitpunkten in der Modellierung)	s	1
ϵ_0	dielektrische Feldkonstante des Vakuums	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$	$8,85 \cdot 10^{-12}$

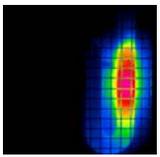


$\varepsilon_{\text{r diel}}$	komplexe Dielektrizitätskonstante (DK)	-	
ε_{r}'	Realteil der DK	-	
ε_{r}''	Imaginärteil der DK	-	
$\varepsilon_{\text{r stat}}$	DK im statischen Feld	-	
$\varepsilon_{\text{r}}^{\infty}$	DK bei unendlich hohen Frequenzen	-	
θ	Feuchte	Ma.-%	
θ_{Gas}	Feuchte des Gasstroms, der den Zeolith NaY durchströmt, ausgedrückt in der zu erwartenden Gleichgewichtsfeuchte des Zeoliths bei 25 °C	Ma.-%	0 (für $t = 0$ s)
θ_{HF}	Zeolithfeuchte nach der TCP-unterstützten Trocknung im HF-Feld	Ma.-%	
θ_{konvent}	Zeolithfeuchte nach der Trocknung bei konventionellem Energieeintrag	Ma.-%	
θ_{max}	angestrebte Gleichgewichtsfeuchte des VE	Ma.-%	0 (für $t = 0$ s)
θ_{mono}	Feuchte im Zeolith NaY, bei der die innere Oberfläche mit etwa eine Monolage Wasser bedeckt ist	Ma.-%	9
θ_{TPD}	Feuchte, die der Zeolith bei einer bestimmten Temperatur und unter Normaldruck im Rahmen eines (dynamischen) TPD-Experiments aufnehmen kann	Ma.-%	25,5 (für $t = 0$ s)
θ_{Z}	Feuchte des Zeoliths	Ma.-%	0,1 (für $t = 0$ s)
κ	Geschwindigkeitskonstante zur Abschätzung der Diffusion	s^{-1}	
κ_{verz}	Geschwindigkeitskonstante zur „Verzerrung“ des Rechteckimpulses der eingetragenen Feuchte	s^{-1}	0,04
ξ	dimensionsloser Vorfaktor in Gleichung (4.17)	-	
ρ	Raumladungsdichte	C m^{-3}	
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Dichte des Wassers	g m^{-3}	10^6
ρ_{N_2}	Dichte des Stickstoffs	g m^{-3}	1251
ρ_{Z}	Dichte des reinen Zeoliths (NaY ohne Porenvolumen)	g m^{-3}	$2,34 \cdot 10^6$
ρ_{ZS}	Dichte der Zeolithschüttung (NaY-Zeolith)	g m^{-3}	$6,5 \cdot 10^5$
σ'	Frequenzabhängiger Anteil von σ_{ac}	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	
σ_0	Gleichstromleitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	
σ_{ac}	Wechselstromleitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	
σ_{HF}	Hochfrequenzleitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	
τ	Relaxationszeit	s	
τ_0	natürliche inverse Frequenz	s	
$\tau_{0\text{IIHF}}$	natürliche inverse Frequenz der SII _{HF} -Schwingung	s	$2 \cdot 10^{-12}$
$\tau_{0\text{IIIHF}}$	natürliche inverse Frequenz der SIII _{HF} -Schwingung	s	$5 \cdot 10^{-15}$
ω	Kreisfrequenz	Hz	$85,2 \cdot 10^6$

Anhang A Zusammengefasste Versuchsbedingungen

Erklärung

Probenpräparation	Unterscheidet sich die Probenpräparation von der im Kapitel 3.3 beschriebenen Weise, wird sie an dieser Stelle näher erläutert.
Versuchsanordnung	An dieser Stelle wird die Nummer der verwendeten Versuchsanordnung angegeben, die ausführlich im Kapitel 3.1 beschrieben sind.
Schüttbettmaterial	An dieser Stelle werden Typ und Firmenname des im Experiment verwendeten Materials angegeben. Eine komplette Bezeichnung ist in Tabelle 1 zu finden
Trocknengewicht	vor dem Einbau in den Versuchsreaktor wurde die Probe im Muffelofen für 8 h bei 350 °C ausgeheizt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Restwassermenge < 1 Ma.-%
Vorbehandlung	An dieser Stelle wird die Art der Vorbehandlung direkt vor dem dargestellten Experiment angeben. Handelt es sich um eine Trocknung, so kann man diese in drei Kategorien einteilen: A: Probe befand sich bereits im Glasrohr, wurde mit N ₂ durchspült, und mithilfe eines TCP im HF-Feld getrocknet. In diesem Fall ist die mittlere Spitztemperatur in Klammern mit einer Genauigkeit von ± 20 K gegeben. B: Probe befand sich bereits im Glasrohr, wurde mit N ₂ durchspült, und konventionell im Rohrofen getrocknet. In diesem Fall sind die Temperatur und die Zeit, nach der keine Feuchtigkeit mehr im Abstrom gemessen wurde, in Klammern angegeben. C: Probe wurde im Muffelofen getrocknet und direkt im Anschluss in das Glasrohr gefüllt. In diesem Fall sind die Temperatur und die Zeitdauer des Ausheizvorgangs angegeben.
Gasart	An dieser Stelle wird das Gas angegeben, das zur Durchführung des Experiments verwendet wurde.
Durchflussrate	An dieser Stelle wird die Durchflussrate des Gases angegeben, das während des Experiments die Probe durchströmte.
eingebrachte Leistung	An dieser Stelle wird die von außen in das System eingebrachte Leistung näher beschrieben: A: die Probe wurde direkt im HF-Feld erwärmt. In diesem Fall ist zudem die vom Generator in das System eingebrachte Leistung in Klammern angegeben. Diese wird jedoch nur zum Teil in die Probe eingebracht. B: die Probe wurde mithilfe eines Rohrofens konventionell beheizt
Art der Wasserzugabe	An dieser Stelle werden die Prozedur der Wasserzugabe zur Initiierung des TCP sowie die Temperatur des Schüttbetts zu diesem Zeitpunkt angegeben A: Wasserzugabe über einen feuchten Gasstrom, in diesem Fall ist der Wasserdampfpartialdruck sowie die Dauer der Befeuchtung in Klammern angegeben B: Wasserzugabe via direkter Injektion auf den Probenanfang RT: Wasserzugabe direkt nach Einschalten der Leistung (Probe bei Raumtemperatur) Basis: Wasserzugabe nach Erreichen einer Basistemperatur
Wassermenge	An dieser Stelle wird die gesamte in die Probe eingebrachte Wassermenge angegeben (z.B. zur Initiierung eines TCP oder zur Wasserbeladung).
sonstiges	An dieser Stelle wird auf Besonderheiten des Experiments eingegangen.
Insgesamt beträgt die Ungenauigkeit, so nicht anders angegeben, maximal ± 5 % des jeweiligen Werts.	



Kapitel 3.1.5 Seite 18	Temperaturmesstechnik (Abbildung 9)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,7 g
Vorbehandlung	mit feuchtem Luftstrom ($p_{\text{H}_2\text{O}}$: 17 hPa) vollständig bei Zimmertemperatur beladen
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	140 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (100 W)
Art der Wasserzugabe	keine Wasserzugabe, da ausreichend Wasser im Schüttbett adsorbiert

Kapitel 4.1 Seite 27	Phänomenologische Beschreibung (Abbildung 10)
Versuchsordnung	1 (Probenrohr in Quarzsandmatrix)
Schüttbettmaterial	NaY (Tricat Zeolites)
Trocknengewicht	310 mg
Vorbehandlung	B (290 °C, 1 h)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	46 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	links: A (200 W) rechts: B
Art der Wasserzugabe	A Basis (23 hPa, 5 min)
Wassermenge	4 mg

Kapitel 4.1 Seite 27	Phänomenologische Beschreibung (Abbildung 11)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,5 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	46 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	links: A ((70 ±5) W) rechts: B
Art der Wasserzugabe	B Basis
Wassermenge	20 mg

Kapitel 4.1 Seite 27	Phänomenologische Beschreibung (Abbildung 12)
Versuchsordnung	3
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	88,7 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(600 ±100) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (110 W)
Art der Wasserzugabe	B RT
Wassermenge	50 mg

Kapitel 4.2.1 Seite 30	Materialuntersuchungen (Abbildung 13)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Unterschiedliche (vgl. Abbildung)
Trocknengewicht	4-5 g
Vorbehandlung	B(200 °C bis 300 °C, 5 h bis 8 h)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(250 ± 50) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (70 W)
Art der Wasserzugabe	B Basis
Wassermenge	20 mg für Zeolithe vom Typ NaY sonst 100 mg

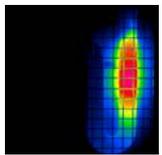
Kapitel 4.2.2 Seite 33	Salzimprägnierung (Abbildung 14)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	γ -Al ₂ O ₃ imprägniert mit unterschiedlichen Salzen verschiedener Konzentration (vgl. Abbildung)
Trockengewicht	4-5 g
Vorbehandlung	B (120°C, mindestens 8 h)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(250 ± 50) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (70 W)
Art der Wasserzugabe	B Basis
Wassermenge	100 µl

Kapitel 4.2.2 Seite 33	Salzimprägnierung (Abbildung 15)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	γ -Al ₂ O ₃ imprägniert mit NaCl unterschiedlicher Konzentration (vgl. Abbildung)
Trockengewicht	4-5 g
Vorbehandlung	B (120°C, mindestens 8 h)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(250 ± 50) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (70 W)
Art der Wasserzugabe	B Basis
Wassermenge	100 µl

Kapitel 4.3.1 Seite 36	Charakterisierung des TCP (Abbildung 17)	
Versuchsordnung	Zeolith NaY: 3	Zeolith 3A: 2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)	3A (Grace)
Trockengewicht	NaY: ca. 87 g	3A ca. 4,5 g
Vorbehandlung	NaY: A (160 °C)	3A: A (240 °C)
Gasart	Stickstoff	
Durchflussrate	NaY: 550 ml min ⁻¹	3A; 275 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	vgl. Abbildung	
Art der Wasserzugabe	NaY: B Basis	3A: NaY: B Basis
Wassermenge	NaY: 100 µl	3A: 20 µl

Kapitel 4.3.1 Seite 36	Charakterisierung des TCP (Abbildung 18)	
Versuchsordnung	Zeolith NaY: 2	Zeolith 3A: 2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)	3A (Grace)
Trockengewicht	NaY: 4,5 g	3A 4,5 g
Vorbehandlung	NaY: A (160 °C)	3A: A (240 °C)
Gasart	Stickstoff	
Durchflussrate	NaY: 170 ml min ⁻¹	3A; 270 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	NaY: A (70 W)	3A: A (70 W)
Art der Wasserzugabe	NaY: B RT	3A: B Basis
Wassermenge	vgl. Abbildung	

Kapitel 4.3.1 Seite 36	Charakterisierung des TCP (Abbildung 19)	
Versuchsordnung	Zeolith NaY: 3	Zeolith 3A: 3
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)	3A (Grace)
Trockengewicht	NaY: ca. 89 g	3A ca. 89 g
Vorbehandlung	NaY: A (200 °C)	3A: A (300 °C)
Gasart	Stickstoff	
Durchflussrate	vgl. Abbildung	
eingebrachte Leistung	NaY: A (110 W)	3A: A (110 W)
Art der Wasserzugabe	NaY: B Basis	3A: B Basis
Wassermenge	NaY: 50 µl	3A: 50 µl
sonstiges	Durch die unterschiedliche Entfernung der faseroptischen Sensoren zur Glaswand zeigten die Sensoren systematische Abweichungen der Spitztemperatur auf, die nachträglich durch die Addition eines für jeden Sensor festen Werts herausgerechnet wurden. Dies war notwendig, um die Pulse, die jeweils nur Teile des Schüttbetts durchliefen, miteinander vergleichen zu können.	



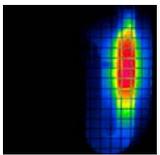
Kapitel 4.3.4 Seite 39	Charakterisierung des TCP (Abbildung 20)	
Versuchsordnung	Zeolith NaY: 1	Zeolith 3A: 2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)	3A (Grace)
Trockengewicht	NaY: 320 mg,	3A: 4,7 g
Vorbehandlung	NaY: B (220 °C, 2 h)	3A: B (220 °C, 2 h)
Gasart	Stickstoff	
Durchflussrate	NaY: 35 ml min ⁻¹	3A: 275 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	je nach gewünschter Spitztemperatur	
	NaY: A: (80 W bis 300 W)	3A: (55 W bis 90 W)
Art der Wasserzugabe	NaY: A RT (23 hPa, 5 min)	3A: B RT
Wassermenge	NaY: 4,5 mg;	3A: 20 µl
sonstiges	Für die beiden Zeolithe wurden jeweils unterschiedlich lange Strecken ausgewertet. Für den Zeolith 3A betrug die betrachtete Strecke für den TCP im HF-Feld 11,3 cm und 18 cm bei konventioneller Erwärmung. Im Zeolith NaY betrug die Strecke in beiden Fällen ca. 14 cm.	

Kapitel 4.4 Seite 41	Vergleich Si/Al-Verhältnis (Abbildung 21)
Versuchsordnung	bei allen Zeolithtypen Anordnung 2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace), Na ₂₄ Y (CWK), Na ₁₆ Y (CWK), US-Y (UOP)
Trockengewicht	bei allen Zeolithtypen (4,2 ± 0,4) g
Vorbehandlung	bei allen Zeolithtypen: A (180 °C)
Gasart	bei allen Zeolithtypen Stickstoff
Durchflussrate	bei allen Zeolithtypen 225 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (zwischen 60 W und 100 W, so dass Spannung konstant 2 kV)
Art der Wasserzugabe	bei allen Zeolithtypen B RT
Wassermenge	bei allen Zeolithtypen 20 µl

Kapitel 4.5.1 Seite 43	Energieeinkopplung (Abbildung 22/Abbildung 23)
Probenpräparation	NaY von Grace wurde in eine Ampulle eingefüllt und bei 300 °C und einem Druck von 10 mbar für drei Stunden ausgeheizt. Anschließend wurde sie mit Stickstoff belüftet, der Glashahnverschluss wieder geschlossen und die Ampulle im Exsikkator abgekühlt. Die Feuchte der Probe wurde eingestellt, indem die Ampulle unter Stickstoffatmosphäre geöffnet und eine definierte Wassermenge zugespritzt wurde. Vor dem Abschmelzen wurde der Zeolith schließlich auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C) abgekühlt, um einen Wasserverlust zu vermeiden.
Versuchsordnung	Glasampullen in Plattenanordnung 2 horizontal mit einem Abstand von 1,5 cm eingebracht
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trockengewicht	0,3 Ma.-% H ₂ O: 3,42 g; 0,5 Ma.-% H ₂ O: 3,77 g; 1,5 Ma.-% H ₂ O: 4,53 g; 2,1 Ma.-% H ₂ O: 3,51 g; 4,4 Ma.-% H ₂ O: 3,59 g; 10,4 Ma.-% H ₂ O: 3,79 g; 19,9 Ma.-% H ₂ O: 3,78 g
Vorbehandlung	Vor jedem Experiment für 8 h bei 300 °C äquilibriert und im noch heißen Zustand horizontal mit einem Abstand von 1,5 cm zwischen heiße und kalte Elektrode geklemmt.
eingebrachte Leistung	A (zwischen 200 W und 350 W, so dass Spannung konstant 2 kV)

Kapitel 5.2.1 Seite 65	Ziel der Modellierung (Abbildung 35)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y
Trockengewicht	4,1 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	140 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (60 W)
Art der Wasserzugabe	A (14 hPa, 5 min)
Wassermenge	7 mg

Kapitel 5.2.1 Seite 84	Ziel der Modellierung (Abbildung 53)
Szenario A - D	<i>Experiment</i>
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y
Gasart	Stickstoff
Szenario A:	<i>Experiment</i>
Trocknengewicht	4,7 g
Vorbehandlung	C (430 °C, 2 h)
Durchflussrate	470 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	keine
Art der Wasserzugabe	A Basis (17 hPa, kontinuierlich)
Wassermenge	5,8 mg min ⁻¹ H ₂ O
	<i>vom Symbolverzeichnis abweichende Modellparameter</i>
$a_{\text{vor } \epsilon}$	0
Szenario B:	<i>Experiment</i>
Trocknengewicht	2,5 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Durchflussrate	400 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (50 W)
Art der Wasserzugabe	A Basis (9,5 hPa, kontinuierlich)
Wassermenge	2,8 mg min ⁻¹ H ₂ O
	<i>vom Symbolverzeichnis abweichende Modellparameter</i>
$a_{\text{vor } \epsilon}$	0,85
$\theta_z(t = 0 \text{ s})$	1 Ma.-%
$\theta_{\text{Gas max}}$	4 Ma.-%
\dot{V}_{N_2}	400 ml min ⁻¹
Szenario C:	<i>Experiment</i>
Trocknengewicht	2,5 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Durchflussrate	400 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (75 W)
Art der Wasserzugabe	A Basis (20 hPa, kontinuierlich)
Wassermenge	6 mg min ⁻¹ H ₂ O
	<i>vom Symbolverzeichnis abweichende Modellparameter</i>
$a_{\text{vor } \epsilon}$	0,78
$\theta_z(t = 0 \text{ s})$	0,5 Ma.-%
$\theta_{\text{Gas max}}$	25 Ma.-%
\dot{V}_{N_2}	400 ml min ⁻¹
Szenario D:	<i>Experiment</i>
Trocknengewicht	2 g
Vorbehandlung	A (200 °C)
Durchflussrate	400 ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (50 W)
Art der Wasserzugabe	A Basis (7 hPa, kontinuierlich)
Wassermenge	2 mg min ⁻¹ H ₂ O
	<i>vom Symbolverzeichnis abweichende Modellparameter</i>
$a_{\text{vor } \epsilon}$	0,92
$\theta_z(t = 0 \text{ s})$	1 Ma.-%
$\theta_{\text{Gas max}}$	4 Ma.-%
\dot{V}_{N_2}	400 ml min ⁻¹



Kapitel 6.16.2 Seite 94	Wasserbeladung vor Trocknung (Abbildung 54)
Versuchsordnung	4
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	(1,0 ± 0,1) kg
Vorbehandlung	C (300 °C, 5 h), anschließend im Exsikkator abgekühlt
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	2,5 l min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (zwischen 100 W und 500 W, so dass Spannung konstant 1,95 kV)
Art der Wasserzugabe	B (1 ml min ⁻¹) Basis
Wassermenge	10 g

Kapitel 6.2 Seite 96	Wasserbeladung vor Trocknung (Abbildung 55)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,6 g
Vorbehandlung	C (300 °C, 5 h)
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(140 ± 10) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	keine
Art der Wasserzugabe	B RT (17 hPa, 17 h)
Wassermenge	1,4 g

Kapitel 6.2 Seite 96	Typisches HF-Trocknungsexperiment (Abbildung 56)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,6 g
Vorbehandlung	C (300 °C, 5 h), anschließend bei Raumtemperatur mit Wasser über den Gasstrom ($p_{\text{H}_2\text{O}}$: 17 hPa, H ₂ O-Eintrag: 1,7 mg min ⁻¹ , Dauer: 7,5 h) beladen
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(140 ± 10) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (102 W)
Art der Wasserzugabe	keine, TCP etablierte sich an Beladungsfront

Kapitel 6.2 Seite 96	Trocknung schwach feuchte Zeolithe (Abbildung 60)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,6 g
Vorbehandlung	C (300 °C, 5 h), anschließend bei (200 ± 10) °C mit 0,8 mg min ⁻¹ H ₂ O ($p_{\text{H}_2\text{O}}$: 8 hPa) in N ₂ vollständig beladen, was einer Wasserbeladung von (1,4 ± 0,5) Ma.-% entspricht
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(140 ± 10) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (102 W)
Art der Wasserzugabe	B
Wassermenge	0 µl bis 50 µl (siehe Abbildung)

Kapitel 6.2 Seite 96	Trocknung durch den ITCP (Abbildung 61)
Versuchsordnung	2
Schüttbettmaterial	Na ₃₂ Y (Grace)
Trocknengewicht	5,6 g
Vorbehandlung	C (300 °C, 5 h), anschließend bei Raumtemperatur mit Wasser über den Gasstrom (17 hPa, 1,7 mg min ⁻¹ H ₂ O-Eintrag, Dauer: 255 min) beladen
Gasart	Stickstoff
Durchflussrate	(140 ± 10) ml min ⁻¹
eingebrachte Leistung	A (102 W)
Art der Wasserzugabe	keine, TCP etablierte sich an Beladungsfront

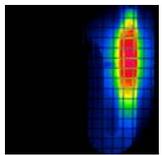
**Anhang B Numerische Lösungen der Integralgleichung (4.17)**

Tabelle 4 Werte der numerischen Integration von Gleichung (4.17).

Feuchte / Ma.-%	ξ	IA / V^2	IB / V^2	IC / V^2	$Z / W m^{-1}$
0,5	144,1	12050	23370	23160	434
1,5	142,8	12210	23640	23160	436
2,1	142,0	12310	23800	23160	438
4,4	139,1	12710	24450	23160	441
10,4	131,3	13830	26290	23160	454
20	118,8	16000	29760	23160	476

Anhang C Experimente zur Regeneration des Adsorberbetts

In diesem Anhang sind die wichtigsten Messwerte der Experimente dargestellt, aus denen sich Abbildung 66 zusammensetzt. Die genauen experimentellen Bedingungen sind dabei Kapitel 6.3 (Seite 107) bzw. Anhang A zu entnehmen.

0,04 Ma.-% Pt/NaY mit 1 Ma.-% Toluol beladen

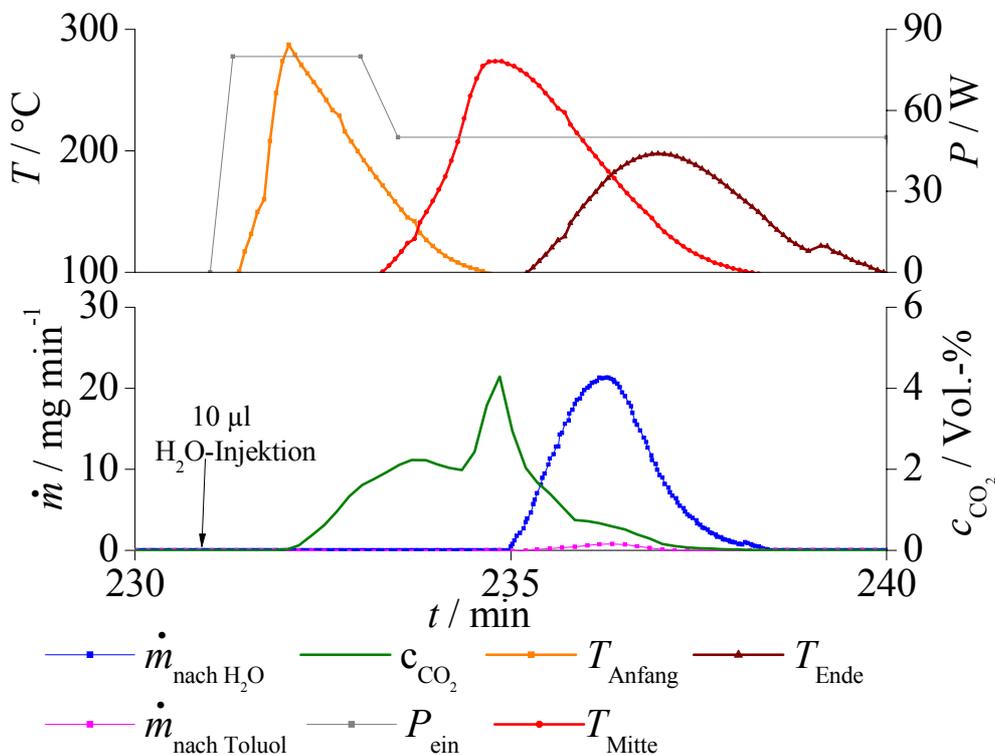
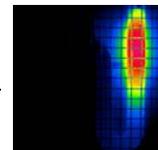


Abbildung 68 Regeneration einer 0,04 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 1 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentration c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .



0,04 Ma.-% Pt/NaY, mit 1,5 Ma.-% Toluol beladen

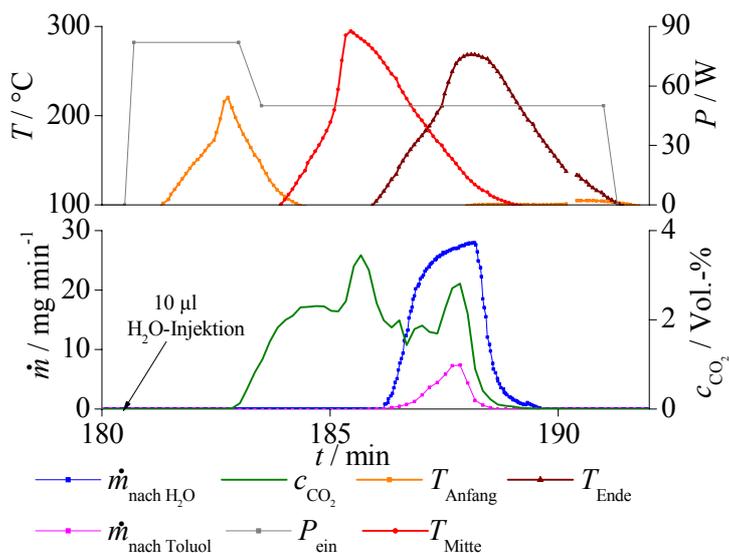


Abbildung 69 Regeneration einer 0,04 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 1,5 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentraion c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .

0,04 Ma.-% Pt/NaY, mit 2 Ma.-% Toluol beladen

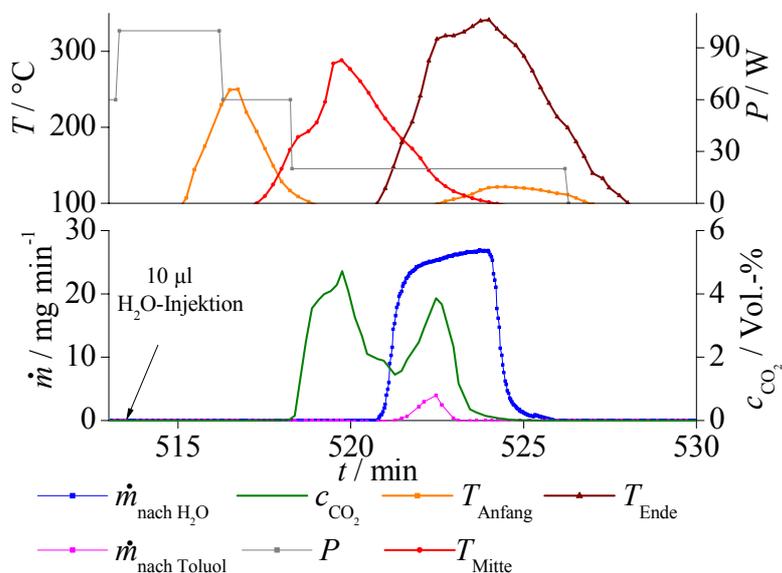


Abbildung 70 Regeneration einer 0,04 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 2 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentraion c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .

0,04 Ma.-% Pt/NaY, mit 12 Ma.-% Toluol beladen

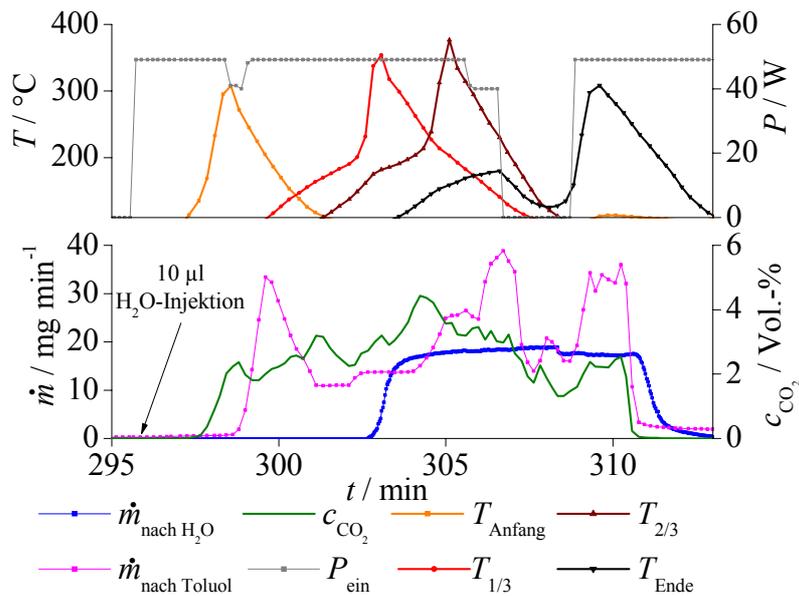


Abbildung 71 Regeneration einer 0,04 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 12 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentration c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .

0,35 Ma.-% Pt/NaY, mit 1,5 Ma.-% Toluol beladen

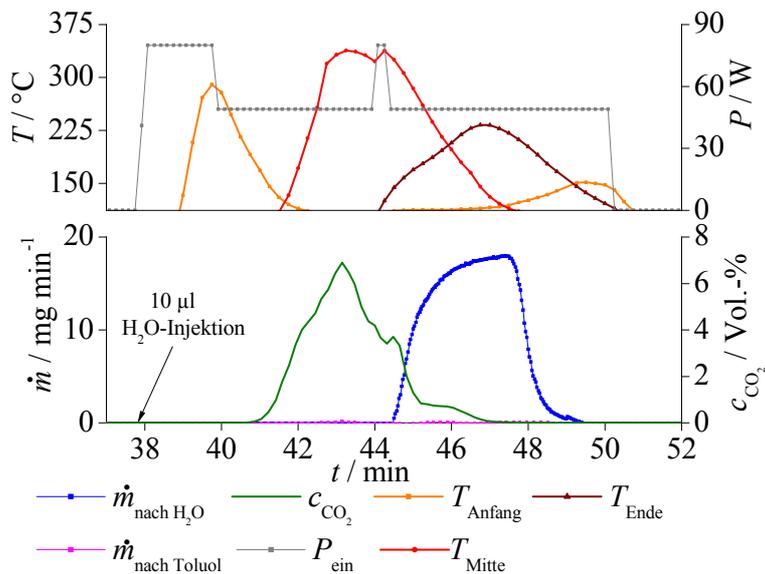
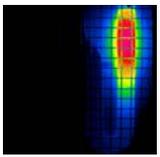


Abbildung 72 Regeneration einer 0,35 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 1,5 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentration c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .



0,35 Ma.-% Pt/NaY, mit 2 Ma.-% Toluol beladen

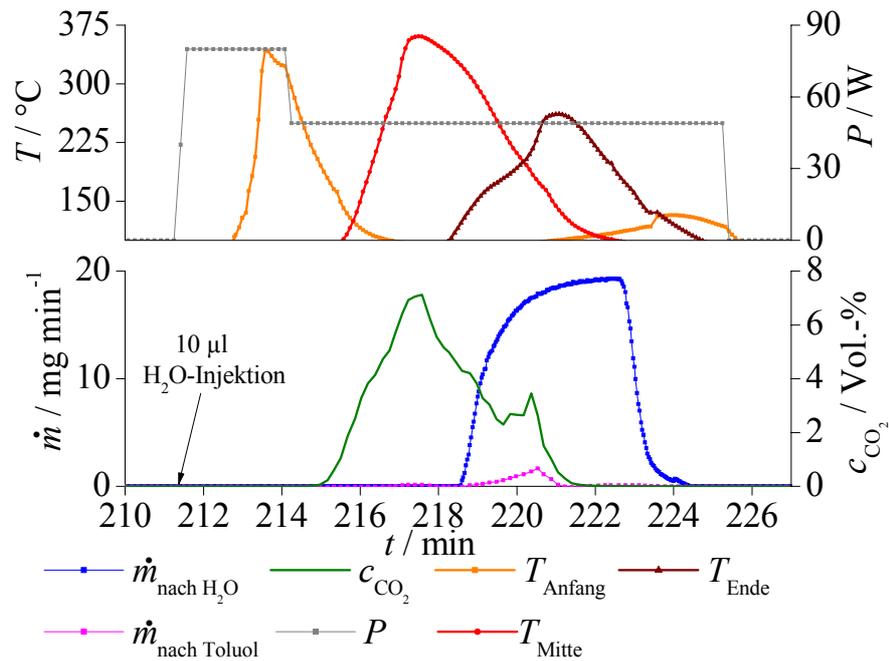


Abbildung 73 Regeneration einer 0,35 Ma.-% Pt/NaY-Probe mithilfe eines TCP im HF-Feld nach der Beladung mit 2 Ma.-% Toluol. Dargestellt sind der Massefluss des Wasser sowie des Toluols nach der Probe $\dot{m}_{\text{nach H}_2\text{O}}$ und $\dot{m}_{\text{nach Toluol}}$, die CO_2 -Konzentraion c_{CO_2} , die in das System eingebrachte Leistung P_{ein} sowie die Temperaturen am Anfang, in der Mitte sowie am Ende des Schüttbetts T_{Anfang} , T_{Mitte} und T_{Ende} .

Erläuterung der fortlaufenden Bilderfolge am Seitenrand

Am oberen rechten Seitenrand ist über die Arbeit verteilt eine fortlaufende Bilderfolge dargestellt, die den mit einer IR-Kamera aufgenommenen Temperaturverlauf des thermochromatographischen Pulses zeigt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern beträgt eine Minute. Das erste Bild (Seite 1) wurde 7 min nach der Wasserinjektion aufgenommen. Das der Bilderfolge zugrunde liegende Experiment wurde im Kapitel 4.1 (Seite 27) näher beschrieben und in Abbildung 12 zusammenfassend dargestellt, aus der auch die Temperaturskala für die Bilderfolge zu entnehmen ist.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Darüber hinaus möchte ich die Gelegenheit nutzen, einigen Menschen meinen besonderen Dank auszusprechen.

Meinen Betreuern Herrn Prof. Dr. Jörg Kärger und Herrn Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke möchte ich dabei zuerst danken, da sie mir die Bearbeitung des Themas ermöglichten und stets mit großem Interesse die Arbeit betreuten.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Ulf Roland für die intensive Betreuung, die unzähligen Diskussionen, die wertvollen fachlichen Ratschläge sowie die Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich beim gesamten Department Technische Umweltchemie für die gute Arbeitsatmosphäre sowie die ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Stellvertretend seien hier Herr Dr. Frank Holzer, Herr Dr. Ulf Trommler sowie Frau Birgit Forkert genannt, die mir in allen Bereichen des Laboralltags stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Auch den Mitarbeitern der Werkstätten des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Dr. Helge Toufar (Süd Chemie), Herrn Dr. Peter Stipp (Fa. Grace), Herrn Dr. Marco Luechinger (Zeochem AG) sowie Herrn Dr. Jochen Jänchen (TH Wildau) danke ich für die kostenlose und unkomplizierte Bereitstellung eines Großteils der untersuchten Proben.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Gewährung des Promotionsstipendiums, ohne das die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Schließlich möchte ich noch meiner Familie, allen voran meiner Frau Gundula für ihre unermüdliche Unterstützung und ihren grenzenlosen Rückhalt danken.

Lebenslauf

Name	Kraus
Vorname	Markus
Geburtsdatum	27.04.1982
Geburtsort	Borna (bei Leipzig)
Familienstand	verheiratet

Schulbildung

09/1988 – 08/1990	POS „Hermann Boehme“, 04600 Altenburg
09/1990 – 08/1992	Grundschule „An der Glashütte 8“, 04600 Altenburg
09/1992 – 06/2000	Gymnasium „Friedrichgymnasium“, 04600 Altenburg Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2001 – 10/2006	Physikstudium an der Universität Leipzig Abschluss: Diplom
-------------------	---

Thema der Diplomarbeit:

„Selektive Erwärmung von Katalysatoren und Adsorbentien im hochfrequenten elektromagnetischen Feld“

Wissenschaftliche Tätigkeiten

10/2006 – 12/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ in Leipzig
01/2007 – 02/2010	Anfertigung der vorliegenden Dissertation gefördert durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

Dynamische Adsorptionsphänomene in mikroporösen Wirt/Gast-Systemen unter dem Einfluss hochfrequenter elektromagnetischer Felder

der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig

eingereicht von

Dipl.-Phys. Markus Kraus

angefertigt am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ in Leipzig

Department Technische Umweltchemie

Februar 2010

Einleitung und Zielsetzung

Zeolithe, die sich durch eine mikroporöse Struktur auszeichnen, werden, vor allem dank ihrer Eigenschaft, im trockenen Zustand bestimmte Stoffe adsorbieren zu können, für unterschiedlichste Anwendungen wie beispielsweise zur Lufttrocknung, zur Abluftreinigung oder zur Stofftrennung verwendet [1]. Ihre Affinität zu den adsorbierten Stoffen bringt es jedoch mit sich, dass für den Vorgang der Trennung von Zeolith und adsorbiertem Stoff, der als Desorption oder im verfahrenstechnischen Kontext als Regeneration bezeichnet wird, Energie aufgewendet werden muss. Dies wird meist durch eine Erwärmung des Zeoliths, der üblicherweise in Form eines gasdurchströmten Schüttbetts vorliegt, realisiert. Da klassische Verfahren zur Regeneration wie das Heizen des Schüttbetts über Heizelemente oder durch ein Heizgas signifikante immanente Nachteile aufweisen, wird seit einigen Jahren über die Möglichkeit eines direkten Energieeintrags in das Schüttbett, vermittelt durch von außen angelegte hochfrequente elektromagnetische Felder, diskutiert, wodurch eine schnelle, homogene und vom Gasstrom unabhängige Erwärmung erreicht werden kann.

Werden Frequenzen im Kurzwellenbereich (ca. 3 MHz bis 30 MHz) verwendet, der gemeinhin mit HF- (Hochfrequenz oder „High Frequency“) Bereich abgekürzt wird, so lässt sich das gewünschte Erwärmungsverhalten prinzipiell auch in technisch relevanten Volumina von einigen Kubikmetern realisieren [2,3]. Die dielektrische Erwärmung von Zeolithen führte jedoch neben dem gewünschten Verhalten auch zu unbeabsichtigten, nicht verstandenen Phänomenen. So stieg die Temperatur während einiger Untersuchungen von Buchenhorst an feuchtem Zeolith vom Typ NaY im durchströmten Festbett im HF-Feld ($f = 13,56$ MHz) nach Erreichen einer konstanten Temperatur plötzlich punktuell um etwa 100 K an, um anschließend wieder auf den ursprünglichen Wert abzufallen [3]. Da die Nutzung von HF-Feldern in den oben genannten Einsatzgebieten ein vollständiges Verständnis der physikalischen Mechanismen unabdingbar voraussetzt und gleichzeitig bei einer gezielten Anwendung des Effektes vielversprechende potenzielle Anwendungsmöglichkeiten identifiziert wurden, bildeten die unverstandenen Sorptionsphänomene den Ausgangspunkt der vorliegenden Promotionsarbeit, die in drei Teile gegliedert ist.

Ergebnisse und Diskussion

Experimentelle Untersuchung des Phänomens

Im ersten Teil der Arbeit wurden die gezielte, reproduzierbare Realisierung des gefundenen Effekts beschrieben und dessen phänomenologische Ursachen charakterisiert. Entgegen der ursprünglichen Deutung des beobachteten Temperaturrückgangs bei Buchenhorst [3] kühlt sich die heiße Zone nicht ab, sondern verschiebt sich in Richtung des Gasflusses. Auf dieser Erkenntnis aufbauend wurde ein gekoppelter Stoff-Wärme-Strom durch das gesamte Adsorbentbett hindurch realisiert, der wegen der Analogie zu chromatographischen Verfahren als thermo-chromatographischer Puls (TCP) bezeichnet wurde [4,5]. In Abbildung 1 ist zur besseren Verdeutlichung ein TCP exemplarisch dargestellt. Die Temperaturen wurden mit Hilfe einer Infrarot-Kamera mit integriertem Durchglasfilter aufgenommen, der es erlaubt, durch das Glas hindurch direkt die Temperatur der Schüttbettoberfläche zu messen.

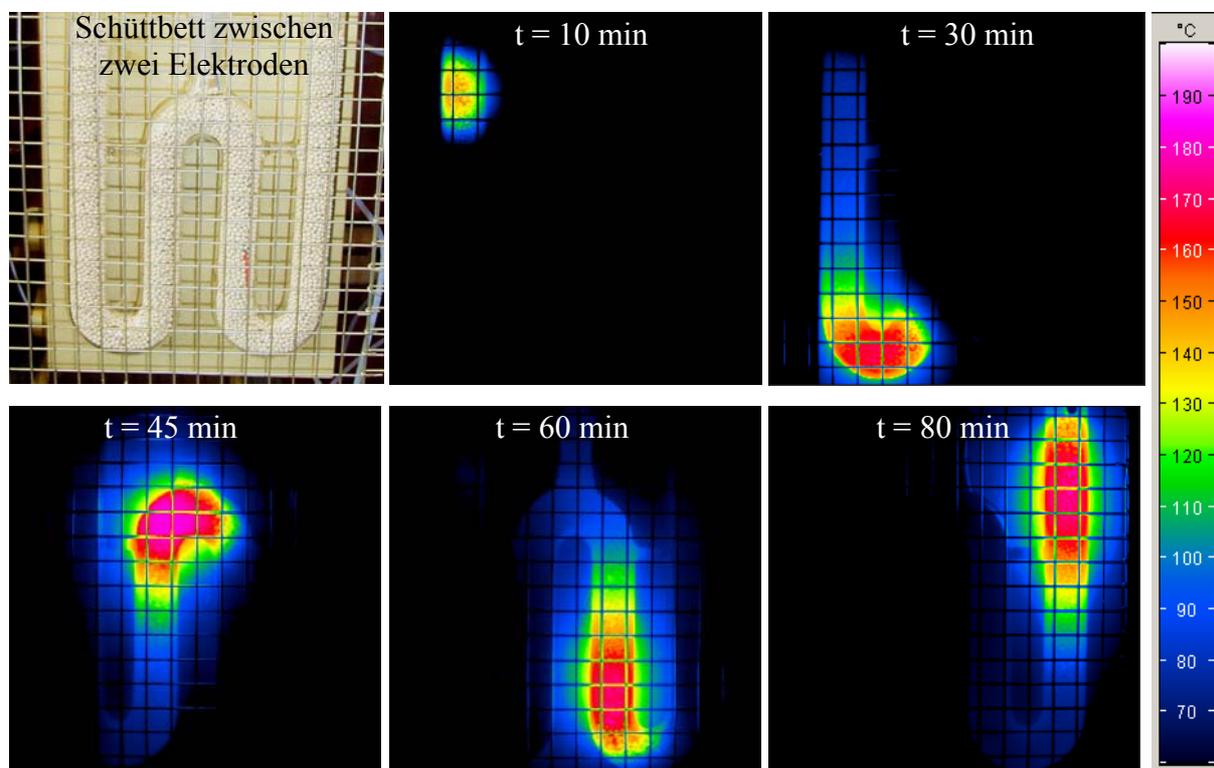


Abbildung 1 IR-Aufnahmen eines thermo-chromatographischen Pulses. Das W-förmige Glasrohr war mit pelletiertem Zeolith NaY gefüllt und zwischen zwei Elektroden angebracht. Zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurden das HF-Feld eingeschaltet und 50 mg Wasser auf den Probenanfang (oben links) injiziert.

Dosiert man eine kleine Wassermenge im Eingangsbereich (links oben in Abbildung 1, definiert durch das einströmende Gas) auf ein trockenes, durchströmtes Schüttbett, das sich im Einflussbereich eines homogenen elektromagnetischen Feldes befindet, so kann bei Wahl geeigneter Parameter und Materialien die durch die Wasseradsorption befeuchtete Zone selektiv um über 100 K erwärmt werden. Die maximale Temperatur wird dabei als Spitzentemperatur bezeichnet. Diese im Vergleich zum restlichen Schüttbett heiße Zone bewegt sich auf Grund der fortlaufenden Desorption und Readsorption des Wassers langsam in Strömungsrichtung durch das Schüttbett.

Nachdem der TCP bei verschiedenen Materialien in unterschiedlicher Ausprägung nachgewiesen werden konnte, wurden die physikalischen Ursachen durch eine Reihe von Experimenten untersucht und schrittweise die relevanten Bedingungen für die Entstehung von TCPs speziell im Zeolith identifiziert. Dadurch konnte die fundamentale Rolle der sich im Zeolith befindlichen Kationen aufgezeigt werden [6]. Im weiteren Verlauf der Experimente wurden für die beiden Zeolithe NaY und 3A (KA) die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter wie etwa (I) der HF-Leistung, (II) der zur Initiierung des TCP auf die Probe injizierten Wassermenge oder (III) des Gasdurchflusses auf die Kenngrößen des TCP wie (i) Spitztemperatur, (ii) deren Differenz zur Gleichgewichtstemperatur des trockenen Zeoliths im HF-Feld (Basistemperatur) und (iii) Geschwindigkeit des TCP untersucht. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des TCP von der Spitztemperatur erbrachte für den Zeolith NaY Hinweise auf eine durch die Verweilzeit der Wassermoleküle an den Sorptionszentren im Zeolith bestimmte Kinetik der TCP-Bewegung, die vereinfachend unter Einbeziehung der Adsorptionenthalpie entsprechend der Boltzmann-Statistik beschrieben werden kann. Hingegen scheinen für den Zeolith 3A Diffusionsphänomene eine dominierende Rolle zu spielen, was angesichts der geringen Porendurchmesser plausibel ist. Durch weitere Experimente, die mit dem Zeolith NaY durchgeführt wurden, konnten Aussagen bezüglich der Abhängigkeit der dielektrischen Erwärmung von der Anzahl der Kationen pro Einheitszelle sowie von den Parametern Zeolithfeuchte und Temperatur des Zeoliths getroffen werden. Hervorzuheben ist dabei die Erkenntnis, dass der Imaginärteil der Permittivität ϵ'' und demnach auch der direkte Energieeintrag in den Zeolith bei einer festen Temperatur eine nichtmonotone Abhängigkeit von der Zeolithfeuchte aufweist, die bei ca. 2 Ma.-% (bei ca. 120 °C) ein Maximum besitzt, das sich zudem mit zunehmender Temperatur zu geringeren Feuchten hin verschiebt.

Modellierung des dynamischen Adsorptionsphänomens

Auf der Grundlage der eigenen experimentellen Ergebnisse sowie unter Zuhilfenahme vielfältiger Literatur wurde im zweiten Teil der Arbeit für den Zeolith NaY ein physikalisches Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Feuchte- sowie die Temperaturabhängigkeit von ϵ'' erklärt und modelliert werden konnte. Demnach beruht die dielektrische Erwärmung von Zeolithen vor allem auf definierten Platzwechselprozessen der eingelagerten Kationen, wobei nicht nur zwischen den beiden mit HF und LF („Low Frequency“) bezeichneten Sprungprozessen, sondern auch nach der Position des eingelagerten Kations in der Zeolithstruktur unterschieden wird. Unter der Annahme, dass bereits eine geringe Wasseradsorption eine Umverteilung der Kationen zwischen den einzelnen Positionen initiiert, kann das dynamische Adsorptionsphänomen erklärt und, betrachtet man die Kationensprünge formal als sich umorientierende Dipole, entsprechend dem Deby-Modell berechnet werden. Ein Vergleich des Modells mit Referenz- sowie mit experimentell ermittelten Daten erbrachte eine qualitativ sowie, im Rahmen der getroffenen Vereinfachungen, auch eine quantitativ gute Übereinstimmung.

In einem zweiten Schritt wurden der gesamte zeitliche Temperatur- und Feuchteverlauf eines TCP exemplarisch für ein Volumenelement des Schüttbetts modelliert und die Resultate mit realen Experimenten verglichen. Dabei konnte nur dann eine gute Übereinstimmung erzielt werden, wenn in der Modellierung die Diffusion des Wassers innerhalb einzelner

Schüttbettkugeln im Bereich niedriger Feuchte ($< 4 \text{ Ma.-%}$) durch zwei nebeneinander existierende Prozesse beschrieben wurde. Neben dem Wassertransportmechanismus durch diskrete Sprünge von Sorptionszentrum zu Sorptionszentrum (aktivierte Diffusion über Potenzialbarrieren) ist demnach der Wassertransport auch durch die Migration in kleinen Poren bestimmt, welche durch die Knudsen-Diffusion beschrieben wird. Neben dem TCP an sich konnten bei Verwendung der entsprechenden Randparameter auch alle vier experimentell realisierten Szenarien, bei denen das Schüttbett kontinuierlich mit Wasser über den Gasstrom beladen wurde, qualitativ gut wiedergegeben werden. Im einzelnen waren dies (A) eine kurzzeitige Erwärmung ohne HF-Feld auf Grund der bei der Wasseradsorption am Zeolith freierwerdenden Adsorptionsenthalpie, (B) eine Erwärmung gefolgt von einem Temperaturplateau, (C) eine Erwärmung bis hin zu einer Spitztemperatur gefolgt von einem Temperaturabfall hin zu einer konstanten Temperatur unterhalb der Spitztemperatur sowie als besonders interessanter Effekt (D) eine Oszillation der Temperatur ohne Änderung äußerer experimenteller Parameter.

Applikationsbeispiele für den thermo-chromatographischen Puls

In Anknüpfung an eine ursprüngliche Intention der Arbeit wurden im dritten Teil einige Applikationsmöglichkeiten für den TCP aufgezeigt und somit die praktische Relevanz der gewonnenen Erkenntnisse anhand von erfolgreichen Modellexperimenten demonstriert. Zuvor wurde jedoch die Realisierbarkeit des TCP nach einer Maßstabsvergrößerung, die als Grundlage für die Anwendung in vielen technischen Prozessen anzusehen ist, ausgehend von ursprünglich $0,5 \text{ g}$ Probenmasse bis hin zum kleintechnischen Maßstab mit einer Zeolithmasse von 1 kg dargestellt.

Als erstes Anwendungsfeld wurde die thermische Regenerierung von Trocknungsmitteln in einem Schüttbett mittels eines TCP, insbesondere die Ausheizung von mit Wasser beladenen Zeolithen untersucht. Das Potenzial hierfür wird beispielsweise im Bereich der Bio- und Erdgastrocknung gesehen. Es konnte für unterschiedlichste Befeuchtungsgrade eine Trocknung realisiert werden, welche im Vergleich zu Experimenten, in denen das Schüttbett konventionell erwärmt wurde, ähnlich schnell und vollständig aber bezogen auf die eingebrachte Energie, effizienter war. Eine besonders elegante Variante der TCP-basierten Trocknung von unvollständig beladenen Schüttbetten kann durch die Nutzung eines ITCP (eines inversen TCP) realisiert werden, indem die Richtung des Gasstroms vor der Regeneration umgeschaltet wird. Da die bevorzugte Energieabsorption im Bereich niedriger Feuchte stattfindet, wird der TCP automatisch in der Grenzschicht zwischen bereits beladenem und noch trockenem Schüttbett etabliert. Durch die umgekehrte Richtung des Gasstroms durchläuft der TCP nur den beladenen Teil des Schüttbetts, das auf diese Weise getrocknet wird. Der ITCP konnte auch im kleintechnischen Maßstab erfolgreich demonstriert werden.

Als zweite technisch relevante Applikation wurde eine kontinuierliche Abluftreinigung zur Entfernung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) untersucht [7]. Dieses Thema hat eine besondere umwelttechnische Relevanz, da zum einen die gesetzlichen Richtlinien eine schrittweise Reduzierung der VOC-Emissionen vorsehen, zum anderen aber bis heute eine verfahrenstechnische Lücke für mittlere (typischerweise zwischen etwa $0,1 \text{ gC m}^{-3}$ und 2 gC m^{-3} , abhängig vom Schadstoffspektrum) sowie

schwankende Schadstoffkonzentrationen existiert, die derzeit nur durch einen vermehrten technologischen und energetischen Aufwand geschlossen werden kann.

Das in der Dissertation vorgestellte und in Abbildung 2 dargestellte Reinigungskonzept soll diese Lücke schließen, indem es Synergieeffekte ausnutzt, die sich aus der Kombination des TCP mit der Schadstoffadsorption sowie der katalytischen Oxidation ergeben. Nachdem in der ersten Phase die Abluft adsorptiv gereinigt und die Schadstoffe so im Schüttbett aufkonzentriert wurden, wird im zweiten Schritt das Adsorberbett, auf welchem eine katalytische Komponente aufgebracht wurde, mit Hilfe des TCP regeneriert, wobei die freiwerdende Oxidationswärme direkt zur Erwärmung noch kalter, beladener Zeolithschichten und zur Aufrechterhaltung der Katalysatortemperatur (so genannter autothermer Betrieb) genutzt werden kann. Als Modellschadstoff wurde Toluol gewählt. Zunächst wurde in Experimenten zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen die Eignung des Zeoliths NaY aufgezeigt, Abgase mit industriell relevanten Schadstoffkonzentrationen vollständig adsorptiv zu reinigen. Danach wurde das Konzept validiert, mittels eines TCP sowohl die adsorbierten Schadstoffe zu desorbieren als auch den Katalysator thermisch zu aktivieren und einen oxidativen Umsatz der Kontaminanten zu realisieren. In Experimenten zur reaktiven Schüttbettregeneration konnte eine Abhängigkeit des Oxidationsgrads und der oxidierten Toluolmenge vom Beladungsgrad sowie von der auf den Zeolith aufgetragenen Platinmenge festgestellt werden. Unter Verwendung der durch die Versuche ermittelten optimalen Parameter wurde schließlich eine vollständige und kontinuierliche Abluftreinigung in nur einem Schüttbett realisiert, die über mindestens zwanzig Reinigungszyklen erfolgreich demonstriert werden konnte.

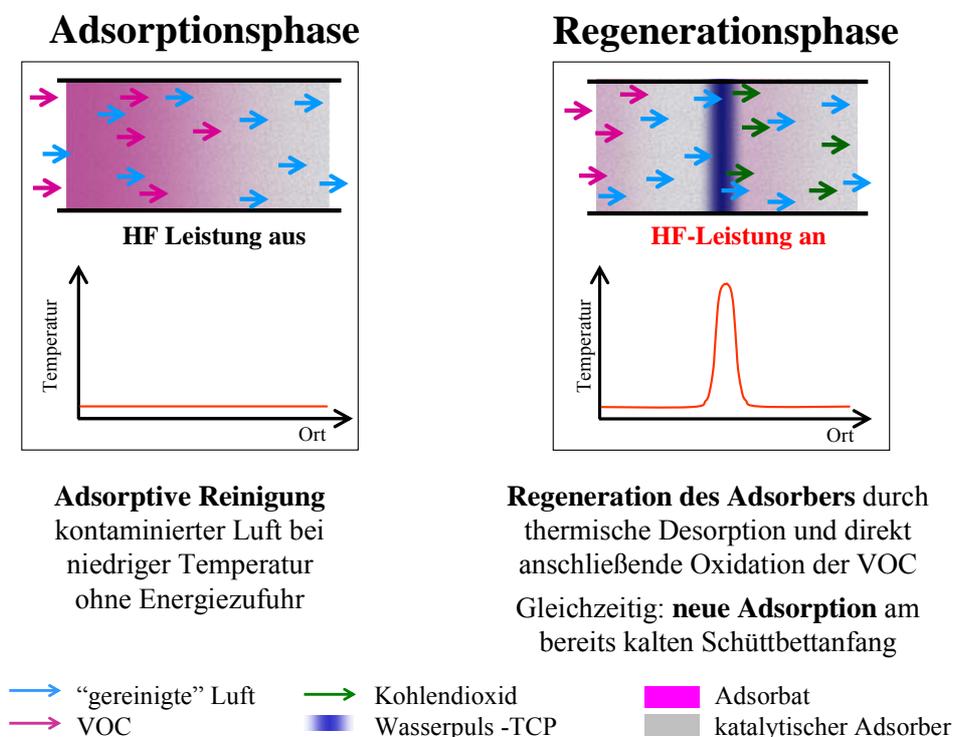


Abbildung 2 Schema der kontinuierlichen adsorptiv-katalytischen Abluftreinigung mit Hilfe des TCP nach dem neuen, aus zwei Phasen bestehenden Verfahrenskonzept. Durch die Kombination von Adsorption, dielektrischer Erwärmung und katalytischer Oxidation im Schüttbett kann eine kontinuierliche Reinigung mit nur einem Schüttbett realisiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Dittmeyer, W. Keim und G. Kreysa, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik Band 3*, WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [2] U. Roland, F. Holzer, M. Koch, U. Nuchter, D. Lippik, D. Buchenhorst und F.-D. Kopinke, *Chemie Ingenieur Technik*, 2008, **80** (5), 573-585.
- [3] D. Buchenhorst, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.
- [4] U. Roland, D. Buchenhorst, M. Kraus und F.-D. Kopinke, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2008, **42** (3), 9-16.
- [5] U. Roland, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke und M. Kraus, *Patent DE 10 2006 062 651.6-41*, erteilt am 6.8.2009.
- [6] U. Roland, M. Kraus, U. Trommler und F.-D. Kopinke, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2008, **42** (4), 45-54.
- [7] M. Kraus, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke und U. Roland, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, **79** 1486