



Technische Universität Graz



# **Regenerierung von Methanierungskatalysatoren mithilfe von Mikrowellen**

von

Rüdiger Georg SCHOBER

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung der  
Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau an der Technischen  
Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer

Dipl.-Ing. Thomas Kienberger  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Graz, im Jänner 2009

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....  
.....  
(Unterschrift)

# KURZFASSUNG

Titel: Regenerierung von Methanisierungskatalysatoren mithilfe von Mikrowellen

Autor: Rüdiger Georg Schober

1. Stichwort: Regenerierung
2. Stichwort: Mikrowellen
3. Stichwort: Methanisierungskatalysator

Die Eigenschaften von holzartiger Biomasse (niedrige Energiedichte, schwieriger Brennstoff) erfordern Verfahren wie die Vergasung, um hohe Wirkungsgrade bei der Strom- und Wärmeerzeugung zu erreichen. Die nachgeschalteten Prozessschritte Gasreinigung, Methanierung und Aufbereitung stellen am Ende ein Erdgassubstitut bereit. Aufgrund der speziellen Gegebenheiten bei der Methanierung von Vergasergas aus Biomasse kommt es zu einer Verkokung des dabei verwendeten Katalysators. Dadurch arbeitet dieser nicht mehr richtig und muss ausgetauscht oder regeneriert werden.

Um herauszufinden ob eine Regenerierung möglich ist, wurde ein Versuchsstand am Institut für Wärmetechnik angepasst und erweitert, um verschiedene Versuche mit den angesprochenen Katalysatoren durchführen zu können.

Die Entscheidung, die Regenerierung mithilfe von Mikrowellen, also mithilfe von elektromagnetischen Feldern, durchzuführen, begründet sich in deren Eigenschaften. Die Verkokungen, die aus Kohlenstoff bestehen, eignen sich gut für die Erwärmung mit Mikrowellen, da sie entweder polare Gebilde oder dünne elektrisch leitfähige Schichten formen.

Die, im Rahmen dieser Diplomarbeit, durchgeführten Versuche, sollten zum einen überprüfen ob sich die verwendeten Katalysatoren ohne diese Verkokungen im Feld der Mikrowelle erwärmen lassen und zum anderen ob die Verkokungen unter reduzierenden Bedingungen zu gasförmigen Produkten reagieren und somit vom Katalysator abgereinigt werden, wodurch dieser dann regeneriert würde.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass es möglich ist die getesteten Katalysatoren zu erwärmen und sie von angelagertem Kohlenstoff zu befreien.

## ABSTRACT

Title: Regeneration of methanation-catalysts by application of microwaves

Author: Rüdiger Georg Schober

1<sup>st</sup> keyword: regeneration

2<sup>nd</sup> keyword: microwave

3<sup>rd</sup> keyword: methanation-catalyst

The properties of woody biomass (low energy density, demanding burning process) make it necessary to use processes like gasification if you want to yield high efficiencies in combined cycles that generate heat and electricity. After the gasification a downstream process chain, consisting of gas cleaning, methanation and purification, you get a substitute to natural gas, which is easy to handle. Within the methanation process there are some difficulties like coke deposition on the catalyst, used in this process. This causes worse operation of the catalyst and requires exchange or regeneration of the catalyst.

In order to figure out if it is possible to regenerate the catalyst an existing experimental setup was modified and extended. This was done on the area of the Institute for thermal engineering. The decision to use microwaves for the energy input was made because of the properties of microwaves. Microwaves are good to heat polar molecules or thin films of conducting materials. The coke depositions therefore tend to form exactly these two structures.

The conducted experiments should show if it is possible to heat the used catalysts without coke deposition and if it is feasible to regenerate those under a reducing atmosphere. Regeneration should take place by reaction of coke with the reducing gases contained in the used atmosphere. If that happens the coke will form gaseous products and the catalyst is freed from its deposits.

The results of the experiments show that it is possible to heat the used catalysts. Further it is possible to free them from their unwanted coke deposition.

# VORWORT

Diese Diplomarbeit wurde am Institut für Wärmetechnik an der Technischen Universität Graz durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt meinem Diplomarbeitbetreuer Herrn Dipl.-Ing. Thomas Kienberger, für dessen fachlichen Rat und seine Unterstützung.

Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl, Vorstand des Instituts für Wärmetechnik, bedanken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium in Graz ermöglicht haben und mit ihnen meiner ganze Familie.

Graz, Jänner 2009

Rüdiger Georg Schober

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>AUGABENSTELLUNG</u></b>	<b>4</b>
2.1	Erweitern des bestehenden Versuchsstandes:	4
2.2	Untersuchung des Verhaltens des Katalysators im Feld der Mikrowelle:	5
2.3	Regenerierungsversuche	6
<b>3</b>	<b><u>THEORETISCHER HINTERGRUND</u></b>	<b>7</b>
3.1	<b>Prozess der Methanierung</b>	<b>7</b>
3.1.1	Stand der Technik der Methanierung (biogener Synthese-Gase)	7
3.1.2	Methanierung	7
3.1.3	Reaktionstechnik	7
3.1.4	Katalysator/Katalyse [vgl. 13]	8
3.1.5	Arten der Katalysatordeaktivierung:	10
3.1.6	Verkokung (Coke-Ablagerungen)	11
3.1.7	Herausforderungen beim Methanieren von Biomassesynthesegas	12
3.2	<b>Mikrowelle</b>	<b>13</b>
3.2.1	Funktionsweise Magnetron	14
3.2.2	Erzeugung der Mikrowellen im Magnetron [vgl. 18]	14
3.2.3	Auskopplung der Energie am Magnetron [vgl. 18]	17
3.2.4	Transport der Mikrowellenenergie [vgl. 19]	18
3.2.5	Erwärmung aufgrund von dielektrischen Verlusten	22
3.2.6	Erwärmung aufgrund von Wirbelströmen	26
3.2.7	Polarisation und die Wechselwirkung mit dem elektrischen Wechselfeld; vgl. [17]	26
3.2.8	Sicherheitstechnische Aspekte: Grenzwerte für die Leckstrahlung	28
3.2.9	Vorteile der Mikrowelle	32
3.2.10	Nachteile der Mikrowelle	32

## **4 VERSUCHSAUFBAU**

**33**

<b>4.1 Ausgangslage bei Beginn der Diplomarbeit:</b>	<b>34</b>
4.1.1 Die Mikrowellenquelle	34
4.1.2 Mikrowellenübertragungstrecke mit manueller Tuning-Einheit	35
4.1.3 Der Mikrowellenresonator	36
4.1.4 Steuerung des Mikrowellenversuchsstandes	38
<b>4.2 Erweiterungen des bestehenden Versuchstandes:</b>	<b>40</b>
4.2.1 Allgemein	40
4.2.2 Befeuchter	41
4.2.3 Abzug für Abluft	43
4.2.4 Durchflussmessung	43
4.2.5 Differenzdruckmessung	43
4.2.6 Gasmessstelle	44
4.2.7 Temperaturmessung im Katalysatorbett	45
<b>4.3 Steuerung bzw. Regelung</b>	<b>47</b>
4.3.1 SPS	47
4.3.2 Gasbeschickung	50
4.3.3 Befeuchtung	52

## **5 EXPERIMENTELLER TEIL**

**53**

<b>5.1 Versuchsdurchführung:</b>	<b>53</b>
5.1.1 Ausgangspunkt für die Versuche	54
5.1.2 Versuchsablauf, Versuchsbedingungen	56
5.1.3 Abbruchkriterien für die Versuche	58
5.1.4 Bewertungskriterien für die Auswertung	59
<b>5.2 Versuchsauswertung</b>	<b>60</b>
5.2.1 Durchgeführte Versuche	60
5.2.2 Bewertung der durchgeführten Versuche:	61
5.2.3 Optische Bewertung der Regenerierungsversuche (Vergleich: vorher/nachher)	62
5.2.4 Abgereinigte Masse bei den Regenerierungsversuchen	63
5.2.5 Untersuchung des Verhaltens von unbeladenen Katalysatoren	64
5.2.6 Versuche mit beladenen Katalysatoren (Regenerierungsversuche)	73
5.2.7 Optische Bewertung der Regenerierungsversuche (Vergleich: vorher/nachher)	89
5.2.8 Abgereinigte Masse bei den Regenerierungsversuchen	92
5.2.9 Zusammenfassung von den Ergebnissen der Versuche	94

<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>96</b>
----------	-------------------------------------	-----------

---

	<b>LITERATUR</b>	<b>99</b>
--	------------------	-----------

---



## Abkürzungsverzeichnis

CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Wasserdampf
SiC	Siliciumcarbid
NiO	Nickeloxid
Ni	Nickel
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid
SiO	Siliciumoxid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
N <sub>2</sub>	Stickstoff
SNG	synthetic/substitute natural gas
Vol%	Volumenanteil in Prozent
Gew%	Gewichtsanteil in Prozent
HF	Hochfrequenz
<i>C</i>	Ausbreitungsgeschwindigkeit [m/s]
<i>f</i>	Frequenz [Hz]
$\lambda$	Wellenlänge [m]
$\lambda_c$	Cut-off Wellenlänge [m]
$\lambda_g$	Wellenlänge der zusammengesetzten Welle [m]
$\bar{\mu}$	Dipolmoment [debye]
Na <sup>+</sup>	Natrium Ion
Cl <sup>-</sup>	Chlor Ion
Q	Ladung [C]
<i>M</i>	Moment [Nm]
- <i>k</i>	Kraft in negativer Richtung [N]
+ <i>k</i>	Kraft in positiver Richtung [N]
<i>E</i>	elektrisches Feld [V/m]
<i>H</i>	magnetisches Feld [A/m]
<i>D</i>	resultierendes elektrisches Feld [V/m]
$\epsilon'$	Dielektrizitätskonstante [As/(Vm)]
$\epsilon''$	Dielektrizitätskonstante [As/(Vm)]

$\delta$	Verlustwinkel [-]
$\varphi$	Phasenwinkel [-]
$R$	ohmscher Widerstand [Ohm]
$\delta_c$	Verlustwinkel eines Kondensators [-]
$S_{eq}$	äquivalente Leistungsflussdichte [W/m <sup>2</sup> ]
SAR	spezifische Absorbptionsrate [W/kg]
ÖNORM	Österreichische Norm
USB	Universal Serial Bus
IN	Normliter
NDIR	Nicht – Dispersive – Infrarotabsorption
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
CPU	Central Processing Unit
PC	Personal Computer
VNC	Virtual Network Connection
$\dot{m}_{Gas}$	Gasmassenstrom [kg/s]

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Prozesskette: Von der Biomasse zu SNG [7].....	2
Abbildung 2-1: Versuchsstand zu Beginn der Erweiterungen .....	5
Abbildung 3-1: Eröffnung eines neuen Reaktionsweges durch Verwendung eines Katalysators. [13].....	8
Abbildung 3-2: Verteilung der kinetischen Energie über den Anteil an Molekülen [13].....	9
Abbildung 3-3: Frequenzen elektromagnetischer Felder [16].....	13
Abbildung 3-4: Schnittmodell eines Magnetrons (nur Hochvakuumdiode, ohne Magnet) [18]....	14
Abbildung 3-5 :Verläufe der Elektronenbahnen bei verschiedenen magnetrischen Flussdichten [18].....	15
Abbildung 3-6 : Verlauf des elektrischen Feldes der umlaufenden Welle [18].....	15
Abbildung 3-7: Dichtemodulierte Elektronenströmung [18] .....	16
Abbildung 3-8: Bahnverlauf eines Elektrons [18] .....	17
Abbildung 3-9: Auskopplung [18].....	17
Abbildung 3-10: Elektrische und magnetische Feldstärkevektoren und Energieflussrichtung (Power flow) [19] .....	18
Abbildung 3-11: Elektromagnetische Welle [20] .....	19
Abbildung 3-12: Synthese einer geführten Welle zwischen 2 leitenden Platten durch 2 ebene Wellen [19].....	20
Abbildung 3-13: Cut-off Kriterium, Darstellung anhand von einem Paar ebener Wellen.....	21
Abbildung 3-14: Cut-off Kriterium, Darstellung anhand von einem Paar ebener Wellen.....	22
Abbildung 3-15: Plattenkondensator gefüllt mit Dielektrikum. Am Kondensator liegt Spannung an und die Dipole richten sich entsprechend dem elektrischen Feld aus. [17] .....	23
Abbildung 3-16: Verschiebung aufgrund des Elektrischen Feldes [17] .....	23
Abbildung 3-17: Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> Ionenpaar, ein polares Gebilde .....	24
Abbildung 3-18: Gitterstruktur von NaCl [21] .....	24
Abbildung 3-19: 2 Atome mit entgegengesetzter Ladung Q (Ionenpaar) bilden ein Dipolmolekül. Das elektrische Feld ändert das Dipolmoment $\mu$ [17].....	25
Abbildung 3-20: Das Wassermolekül (ein Dipol).....	25
Abbildung 3-21: Dipolmoleküle in einem elektrischen Feld E [17].....	26
Abbildung 3-22: Schematische Darstellung der Frequenz von $\epsilon_r'$ und $\epsilon_r''$ im Bereich $0 < \omega < \infty$ [15] .....	28
Abbildung 3-23: Ersatzschaltung Kondensator mit Zeigerdiagramm [24].....	28
Abbildung 3-24: Veränderung der Körpererwärmung (spezifischen Absorbptionsrate) bei Exposition gegenüber elektromagnetischen Wellen gleicher Stärke (10mW/cm <sup>2</sup> ) in Abhängigkeit von der Frequenz. [25] .....	29

Abbildung 3-25: Frequenzverlauf der von der Weltgesundheitsorganisation (ICNIRP) empfohlenen Referenzgrenzwerte für die Intensität hochfrequenter elektromagnetischer Wellen [25].....	30
Abbildung 4-1: Der Versuchsstand vor den Erweiterungen.....	34
Abbildung 4-2: Schnitt durch den Mikrowellenresonator .....	36
Abbildung 4-3: Simulation der E-Feld-Verteilung mit 1W ohne Wirbelgut. [28].....	38
Abbildung 4-4: Steuerungsprogramm für den Mikrowellenreaktor .....	39
Abbildung 4-5: R&I Schema des Versuchsstandes.....	40
Abbildung 4-6: Prinzipskizze des Befeuchters .....	42
Abbildung 4-7: Abzugshaube.....	43
Abbildung 4-8: Schaltbild des Gasanalysators.....	44
Abbildung 4-9: Prinzipskizze der Temperaturmessung mittels Pyrometer .....	45
Abbildung 4-10: X2X-Link von Bernecker und Rainer [29] .....	47
Abbildung 4-11: Visualisierung der SPS im Versuchsbetrieb.....	48
Abbildung 4-12: Temperaturverlauf in der Visualisierung der SPS .....	49
Abbildung 4-13: Festbett (links) und Umwälzung des Katalysators im Resonator (rechts).....	50
Abbildung 4-14: Verläufe des Gasmassenstroms bei zeitgesteuerter Routine (oben) und Temperaturgesteuerter Routine (unten) .....	51
Abbildung 5-1: Vergrößerung; Katalysator TUG2 fabrikneu.....	62
Abbildung 5-2: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_1.....	64
Abbildung 5-3: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_2.....	66
Abbildung 5-4: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_3 1. Teil.....	67
Abbildung 5-5: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_3 2. Teil.....	68
Abbildung 5-6: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_4.....	69
Abbildung 5-7: Blick von oben in den Mikrowellenresonator .....	70
Abbildung 5-8: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_5 1. Teil.....	71
Abbildung 5-9: Leistungen und Temperaturen Versuch V1_5 2. Teil.....	71
Abbildung 5-10: Gasanalyse, geringe Beladung; Versuch V2_1.....	75
Abbildung 5-11: Gasanalyse, geringe Beladung; Versuch V2_2.....	76
Abbildung 5-12: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_2 .....	77
Abbildung 5-13: Gasanalyse, starke Beladung; Versuch V2_3.....	78
Abbildung 5-14: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_3 .....	79
Abbildung 5-15: Schema der kontrollierten Deaktivierung (Deaktiv Safe) .....	80
Abbildung 5-16: Gasanalyse, starke Beladung; Versuch V2_4.....	81
Abbildung 5-17: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_4 1. Teil.....	82
Abbildung 5-18: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_4 2. Teil.....	82
Abbildung 5-19: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_4 3. Teil.....	83

Abbildung 5-20: Gasanalyse, sehr stark beladen; Versuch V2_5 .....	84
Abbildung 5-21: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_5 .....	85
Abbildung 5-22: Gasanalyse, sehr stark beladen; Versuch V2_6 .....	87
Abbildung 5-23: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2_6 .....	88
Abbildung 5-24: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_1).....	89
Abbildung 5-25: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_1).....	89
Abbildung 5-26: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_2).....	89
Abbildung 5-27: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_2).....	89
Abbildung 5-28: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_3).....	90
Abbildung 5-29: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_3).....	90
Abbildung 5-30: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_4).....	90
Abbildung 5-31: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_4).....	90
Abbildung 5-32: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_5).....	91
Abbildung 5-33: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_5).....	91
Abbildung 5-34: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2_6).....	91
Abbildung 5-35: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2_6).....	91
Abbildung 6-1: Qualitatives Diagramm zum Absorbtiionsverhalten des TUG2.....	97

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [14].....	11
Tabelle 3-2: Referenzwerte für die Exposition der Allgemeinbevölkerung durch statische und zeitlich veränderliche elektrische und magnetische Felder [26]. .....	31
Tabelle 5-1: Die für die Versuche verwendeten Katalysatoren.....	60
Tabelle 5-2: Versuchsmatrix der durchgeführten Versuche .....	61

## 1 EINLEITUNG

Wir leben in einer Zeit, in der bewusst wird, dass unser Wohlstand abhängig von verschiedenen Faktoren ist. Ein Wesentlicher davon ist die Energie. Ohne leistbare Energie ist ein Leben, wie wir es jetzt leben, nicht möglich.

Derzeit beziehen wir einen Großteil unserer Energie aus dem Ausland [1]. Um nun diese Abhängigkeit zu verringern, ist es notwendig heimische Energieträger verstärkt zu nutzen bzw. die Nutzbarkeit dieser zu erhöhen. Ein möglicher Ansatz dafür ist die verstärkte Nutzung von holzartiger Biomasse.

Diese Biomasse hat gegenüber anderen Energieträgern, wie z.B.: Öl oder Gas gewisse Nachteile:

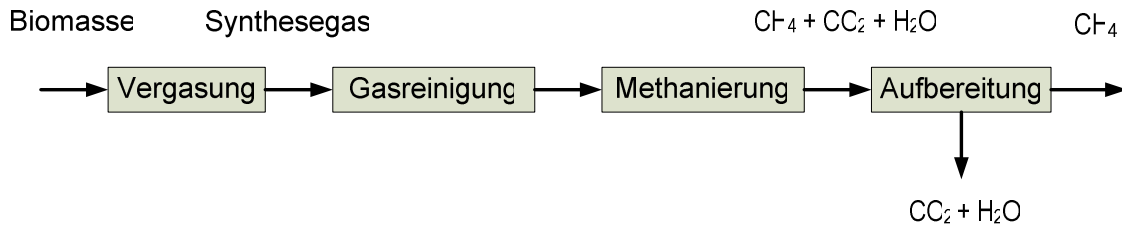
Einer davon ist die wesentlich geringere Energiedichte. Um mit Holz denselben Energieinhalt wie in einem Kilogramm Heizöl Extraleicht zu erreichen, benötigt man die 2 bis 5 fache Menge an Holz, abhängig vom Wassergehalt [2] [3] [4].

Zudem erweist sich holzartige Biomasse auch als schwieriger Brennstoff, da sie unerwünschte Inhaltsstoffe enthält. Von besonderer Bedeutung sind Chlor und Schwefel. Durch diese Elemente erhöhen sich die Anforderungen für die Kesselwerkstoffe beträchtlich. Bei festen Brennstoffen kommt noch hinzu, dass im Gegensatz zu Heizöl oder Erdgas, Asche anfällt.

Zum anderen liegt holzartige Biomasse als Stückgut bzw. Schüttgut vor, wodurch die Manipulation gegenüber Flüssigkeiten bzw. Gasen erheblich aufwendiger wird. Dieser Nachteil wird immer größer, je länger die Transportwege vom Lagerraum zum Brennraum werden.

Um nun konkurrenzfähig gegenüber anderen Brennstoffen zu sein, ist es wichtig zumindest einige der genannten Nachteile zu mindern. Als möglicher Weg wird die Methanierung gesehen. Dabei wird, nachdem der Einsatzstoff thermisch vergast wurde, eine katalytische Umsetzung des gewonnenen Synthesegases vorgenommen. Dieses methanreiche Gas kann nach Abtrennung nicht brennbarer Komponenten ins Erdgasnetz eingespeist werden. Diese

Prozesskette wird dabei nicht nur für Biomasse, als Ausgangsmaterial verwendet, sondern auch, um andere Festbrennstoffe besser nutzbar zu machen. Ein Beispiel dafür wäre die Vergasung von Kohle.



**Abbildung 1-1: Prozesskette: Von der Biomasse zu SNG [7]**

Das bei der Vergasung der Biomasse entstehende Gas besitzt einen eher niedrigen Heizwert. Die Gase weisen, abhängig von der Betriebsweise des Vergasers, Heizwerte im Bereich 2000 bis 14000 kJ/m<sup>3</sup> auf [5]. Im Vergleich zu Erdgas, das mindestens einen Heizwert von 31800 kJ/m<sup>3</sup> besitzt [6], wird klar, dass hier mindestens doppelt so viel Energie für den Transport des Gases benötigt wird.

Die Nutzung des, bei der Vergasung entstehenden Synthesegases, beschränkt sich aufgrund der Eigenschaften wie Toxizität (Kohlenmonoxid) und hoher Wasserstoffanteil (Wasserstoff induzierte Korrosion) auf kompakte Anlagen, weil der Aufwand für einen sicheren Betrieb groß ist. Beispiel dafür wäre die Nutzung in einem Gasmotor oder einer Mikroturbine zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung.

Durch die Methanierung mit anschließender Aufbereitung des Synthesegases erreicht man durch die Steigerung der Energiedichte eine höhere Effizienz beim Transport. Zudem erweist sich ein Gas mit hohem  $\text{CH}_4$  Gehalt sicherheitstechnisch als weniger problematisch, da die oben genannten Sicherheitsrisiken eliminiert worden sind.

Das Endprodukt der abgebildeten Prozesskette ist im Idealfall reines Methan, auch SNG (Substitute Natural Gas) genannt. Es besitzt die Eigenschaften von fossilem Erdgas, wodurch ein Einspeisen in das Erdgasnetz, auch von Seiten der Betreiber, möglich wird [8].

Durch die Einspeisung in ein Gasnetz kann die umgewandelte Biomasse zum einen mit wenig Aufwand verteilt werden und zum anderen in großen hocheffizienten Gas-Kombi-Kraftwerken mitverbrannt werden. Dadurch sind bei der Erzeugung von Strom, betrachtet man die gesamte Prozesskette, höhere Wirkungsgrade als bei einer dezentralen Anlage möglich.

Da, wie schon vorher erwähnt, Biomasse als ein schwieriger Brennstoff bezeichnet werden kann, ergeben sich natürlich auch entsprechende Herausforderungen bei den einzelnen Prozessschritten. Die Herausforderungen der Vergasung, Gasreinigung und Aufbereitung



werden in dieser Arbeit gänzlich außer Acht gelassen. Der Schwerpunkt liegt vielmehr bei den Auswirkungen der Methanierung auf den dort eingesetzten Katalysator.

Bei der Methanierung kann immer wieder beobachtet werden, dass die Reaktivität des Katalysators abnimmt bzw. dieser durch Ablagerungen deaktiviert wird. Durch eine Regenerierung soll nun die Abnahme der Reaktivität bzw. die Deaktivierung mindestens soweit gesenkt werden, dass ein weiterer Betrieb möglich ist. Dadurch können dann die Kosten für einen neuen Katalysator eingespart bzw. die notwendige Neuanschaffung desselben erheblich verzögert werden. Dies führt dann wiederum zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

Das Langzeitziel, der im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuche, ist es nun, eine Regenerierung des Katalysators, im eingebauten Zustand, durchführen zu können. Wobei die Regenerierung so schonend wie möglich für den Katalysator durchgeführt werden soll. Eine Regenerierung bei der die Ablagerungen entfernt werden, aber den Katalysator schädigt (Verlust an aktiver Fläche), ist nicht anzustreben. Es muss ein Kompromiss zwischen Schädigung und Regenerierungserfolg gefunden werden.

Bei entsprechender Regenerierung würden somit die dazu notwendigen Stillstände auf ein Minimum gesenkt und im Endeffekt die Konkurrenzfähigkeit von Biomasse zu anderen Energieformen wesentlich erhöht.

## 2 AUGABENSTELLUNG

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, mithilfe von hochfrequenten elektromagnetischen Wellen Kohlenstoffablagerungen von Katalysatorpartikeln zu entfernen. Aufgrund dieser Ablagerungen kommt es zu einer verringerten Leistungsfähigkeit des Katalysators. Ein Austausch des Katalysators wäre somit notwendig, der durch eine Regenerierung desselben abgewendet werden kann, wodurch die Kosten für die Methanierung gesenkt werden könnten.

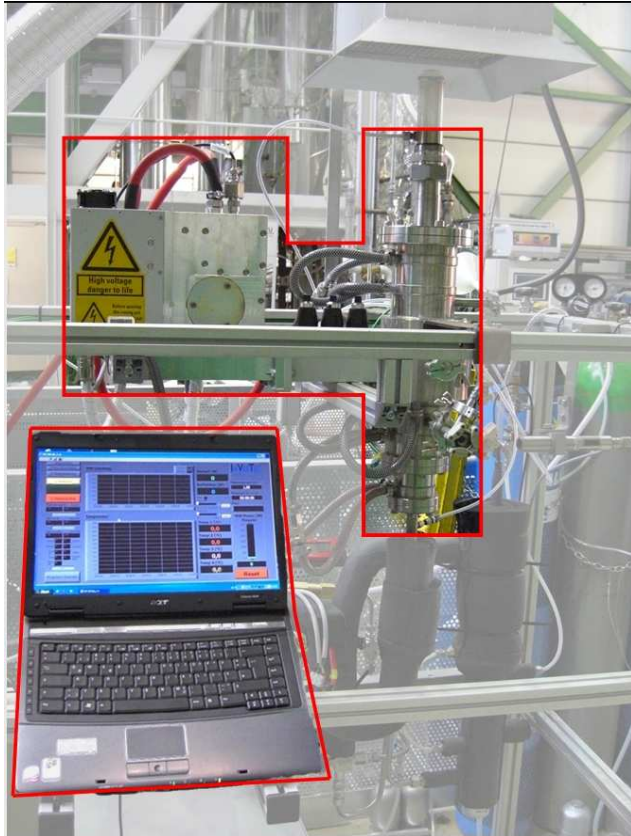
Methanierungskatalysatoren mithilfe von Mikrowellen zu regenerieren hat mehrere Gründe: Zum einen findet bei dieser Form der Erwärmung der Energieeintrag direkt am Gut statt, womit keine zusätzlichen Bauteile erwärmt werden müssen. Laut Theorie kann zum anderen beim Einsatz von Mikrowellen eine selektive Erwärmung des abgelagerten Kohlenstoffs erzielt werden.

Um eine Aussage treffen zu können, ob mit Mikrowellen eine Regenerierung der untersuchten Katalysatoren durchgeführt werden kann, sind verschiedene Tätigkeiten durchzuführen:

- Erweiterung des bestehenden Versuchstandes
- Versuchen bezüglich des Verhaltens des Katalysators im Feld der Mikrowellen
- Regenerierungsversuche

### 2.1 Erweitern des bestehenden Versuchstandes:

Im nachfolgenden Bild sind die Teile des Versuchstandes, die zu Beginn der Diplomarbeit vorhanden waren, hervorgehoben. Die einzelnen Elemente sind der Mikrowellenreaktor, der aus dem Magnetron und dem Quarzröhrenreaktor besteht, und der Laptop, der zur Steuerung benötigt wird.



**Abbildung 2-1: Versuchsstand zu Beginn der Erweiterungen**

Ausgehend von diesem Aufbau der Firma InVerTec ist es notwendig diesen um folgende Elemente zu erweitern, um die gewünschten Versuche überhaupt durchführen zu können:

- Abgasfilterung
- Gasmessstelle
- Durchflussmessung
- Differenzdruckmessung
- Berührungslose Temperaturmessung mittels Pyrometer
- Befeuchtungsanlage
- Gasstrecke zur Beschickung mit den verschiedenen Gasen

Warum der Versuchsstand um die beschriebenen Elemente erweitert wurde, ist in den Kapiteln 4.2 und folgend erläutert.

## **2.2 Untersuchung des Verhaltens des Katalysators im Feld der Mikrowelle:**

Aufgrund der Tatsache, dass über das Verhalten der Katalysatoren im Feld der Mikrowelle wenig bekannt ist, ist es notwendig Versuche durchzuführen, die dies untersuchen. Dabei ist

Augenmerk auf den Zustand des Katalysators zu legen. Die Zustände, die später noch detaillierter erklärt werden, gehen dabei von vollkommen deaktiviert und beladen über zu aktiviert und unbeladen hin zu deaktiviert und unbeladen. Im Laufe eines Versuches durchläuft der Katalysator mehrere dieser Zustände, wodurch nicht für jeden der Zustände ein eigener Versuch durchgeführt werden muss. Als Beispiel dafür wäre die Untersuchung von aktiviertem Katalysator zu nennen. Durch die Beschaffenheit des Versuchsstandes ist es nicht möglich diesen unter inerter bzw. reduzierender Atmosphäre in diesen zu applizieren. Somit beginnt der Versuch mit dem deaktivierten Zustand des Katalysators und wechselt im Laufe des Versuches zum aktivierten Zustand.

Außerdem soll gezeigt werden, ob es möglich ist anhand des Verhaltens des Katalysators in der Mikrowelle abzulesen, ob und wie weit die Regenerierung fortgeschritten ist. Ein solches Verhalten würde bedeuten, dass sich bei der finalen Anlage vielleicht teure Anlagenelemente, wie z.B. ein Gasanalysator einsparen ließen.

All diese Untersuchungen liefern erste Richtwerte. Gefestigte Aussagen können sicherlich nur nach längerer Untersuchung getroffen werden.

Für die beschriebenen Untersuchungen wurden 2 Katalysatoren (TUG 1 und TUG 2) ausgewählt. Beide basieren auf dem Katalysatormaterial Nickel und verwenden zum Siliziumoxid als Trägermaterial. Die Form, sowie ihre chemische Zusammensetzung sind unterschiedlich. Gewählt wurden diese 2 Typen aufgrund guter Betriebserfahrungen beim Prozess der Methanierung.

### 2.3 Regenerierungsversuche

Theoretisch sollten sich die Kohlenstoffablagerungen am Katalysator unter reduzierender Atmosphäre zu anderen Elementen verbinden, dadurch eine Umwandlung in die Gasphase vollziehen, und anschließend einfach wegströmen.

Die ausgewählten reduzierenden Atmosphären für diese Versuche sind:

- Eine  $N_2 / H_2$  Atmosphäre mit einem Anteil von 5 Vol% Wasserstoff
- Verschiedene  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Atmosphären, wobei der Wasserdampfanteil im Bereich von 20 Vol% bis 30 Vol% liegt.

## 3 THEORETISCHER HINTERGRUND

### 3.1 Prozess der Methanierung

#### 3.1.1 Stand der Technik der Methanierung (biogener Synthese-Gase)

Industriell wird die Methanierung bereits angewendet. Ein Beispiel dafür ist die Anlage der Dakota Gasification company auf Basis von Braunkohle [9]. Im Bereich der Methanierung biogener Synthese-Gase existiert eine Demonstrationsanlage in Güssing [10], sowie diverse Forschungsanlagen (Forschungsreaktor an der TU Wien [11], MILENA Projekt [12]).

#### 3.1.2 Methanierung

Aus einem Gemisch von CO und H<sub>2</sub> und anderen Bestandteilen (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, Teere, ...) wird mithilfe eines Katalysators ein Gas mit möglichst hohem CH<sub>4</sub>-Anteil produziert. Der Katalysator ist dabei notwendig um die erforderlichen Reaktionen ablaufen zu lassen.

#### 3.1.3 Reaktionstechnik

Folgende Reaktionen laufen im Wesentlichen bei der Methanierung ab:

Methanierungsreaktion (die Wichtigste):



CO-Konvertierung (Wasser-Gas Shift Reaktion)



CO<sub>2</sub>-Methanierung (eine Linearkombination von (3-1) und (3-2))



Boudouard-Reaktion

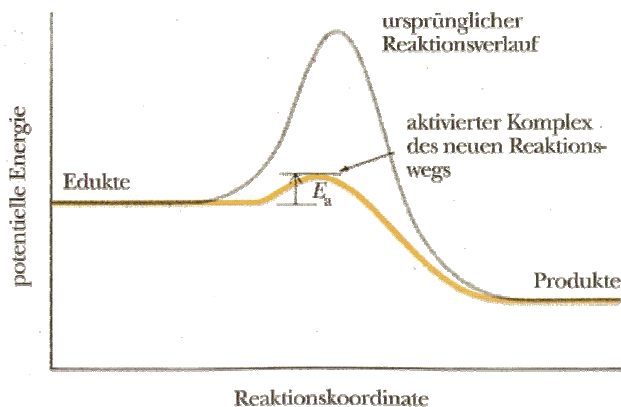


Die Boudouard Reaktion ist eine ungewollte, da sie das für die eigentliche Methanierungsreaktion notwendige CO wieder in CO<sub>2</sub> umwandelt und dabei noch Kohlenstoff am Katalysator ablagert, wodurch diese Reaktion auch zur Verkokung beiträgt. In weiterer Folge wird diese Verkokung meist als Beladung des Katalysators definiert bzw. der Katalysator als beladen bezeichnet.

### 3.1.4 Katalysator/Katalyse [vgl. 13]

Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt, ohne selbst in der Reaktion verbraucht zu werden [13].

Der Katalysator dient zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wird durch eine Verringerung der Aktivierungsenergie erreicht. Die untenstehende Illustration soll dies verdeutlichen.



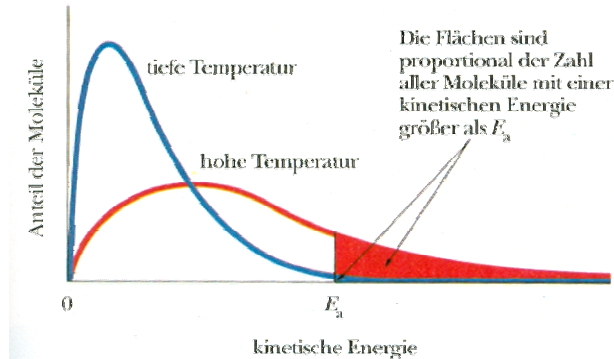
**Abbildung 3-1: Eröffnung eines neuen Reaktionsweges durch Verwendung eines Katalysators. [13]**

Als aktivierten Komplex bezeichnet man die Kombination der beiden Reaktionspartner, die entweder wieder zu Edukten zerfallen, oder zu Produkten weiterreagieren.

Die angesprochene Verringerung der Aktivierungsenergie wird durch eine Eröffnung von neuen Reaktionswegen von Edukten zu Produkten erreicht. Die neuen Reaktionswege erfordern im Falle der Katalysatoren eine geringere Aktivierungsenergie als ursprünglich, wodurch die Reaktion schneller ablaufen kann. Im Detail geschieht dies durch Adsorption des Edukts, womit es meist zu einer Dissoziation des Eduktmoleküls kommt - oder zumindest zu einer Schwächung der Bindungen der Eduktmoleküle führt.

Nichtsdestotrotz ist noch immer eine Aktivierungsenergie notwendig. Diese kann man als Aktivierungsbarriere bezeichnen. Grundlage für die Überwindung der Aktivierungsbarriere ist die Stoßtheorie. In dieser Theorie gibt es nur dann eine Reaktion zwischen 2 Molekülen wenn ihre kinetische Energie reicht um die Bindungen der Reaktionspartner aufzubrechen, also die Energie größer der Aktivierungsenergie  $E_a$  ist.

Um nun zu veranschaulichen welcher Anteil an Zusammenstößen zu einer Reaktion führt, wird die untenstehende Abbildung betrachtet.



**Abbildung 3-2: Verteilung der kinetischen Energie über den Anteil an Molekülen [13]**

In dieser Abbildung sieht man, dass die Anzahl der Moleküle mit einer kinetischen Energie größer der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Dadurch kann man schlussfolgern, dass, für diesen Fall betrachtet, ein Katalysator ähnlich einer Temperaturerhöhung und/oder Verkürzung der Reaktionszeit wirkt.

Eine weitere Bedingung für das Zustandekommen einer Reaktion ist neben der Energie auch die Orientierung beim Zusammenstoß. Wird nicht mit der richtigen Orientierung kollidiert, gibt es keine Reaktion.

Man kann nun die Katalyse in 2 verschiedene Arten einteilen:

1. Die homogene Katalyse
2. Die heterogene Katalyse

Zu 1.: Homogene Katalyse liegt vor, wenn die Edukte in derselben Phase wie der Katalysator vorliegen. Ein Beispiel dafür ist gelöstes Brom in flüssiger Phase, das als homogener Katalysator für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff dient.

Zu 2.: Heterogene Katalyse liegt vor, wenn die Edukte nicht in der gleichen Phase wie der Katalysator vorliegen. Häufig wird diese Katalyse mithilfe von fein verteilten Feststoffen (=Katalysator) in Gasen oder Flüssigkeiten (=Edukte) durchgeführt. Ein Beispiel für diese Anordnung stellt der Methanierungskatalysator dar.

### 3.1.5 Arten der Katalysatordeaktivierung:

Von Katalysatorvergiftung/-deaktivierung spricht man, wenn ein Molekül am Katalysator in einer so festen Adsorption vorliegt, dass dadurch die Oberfläche des Katalysators versiegelt wird und weitere Reaktionen damit verhindert werden. Nur von Katalysatordeaktivierung zu sprechen wäre zu ungenau, weil es nicht nur einen Mechanismus gibt der diesen Effekt herbeiführt. Deshalb hat man sich auf weitere Unterteilungen geeinigt. [14]

Mechanismus	Art	Kurzbeschreibung
Vergiftung	Chemisch	Starke Chemisorption von Molekülen an katalytisch wirkenden Stellen, die dadurch die katalytische Reaktion blockieren
Fouling	Mechanisch	Physikalische Ablagerung von Molekülen der flüssigen/gasförmigen Phase auf der Katalysatoroberfläche bzw. deren Poren
Thermische Alterung	Thermisch	Durch Temperatur verursachter Verlust an Katalysatoroberfläche, Supportoberfläche und Reaktionen der aktiven Phase mit dem Support.
Dampfbildung	Chemisch	Reaktionen der Gase mit dem Katalysator, die flüchtige Produkte bilden.
Dampf-Feststoff und Feststoff-Feststoff Reaktionen	Chemisch	Reaktionen des Fluids, Support, oder Beschleunigers mit der katalytischen Phase, die inaktive Phasen bilden.



Abnutzung/Zerkleinerung	Mechanisch	Verlust an katalytischem Material durch Abrasion. Verlust an interner Oberfläche aufgrund von mechanisch induzierten Zerkleinerungsvorgängen des Katalysatorpartikels.
-------------------------	------------	---

**Tabelle 3-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [14]**

In dieser Tabelle werden die einzelnen Formen der Katalysatordeaktivierung kurz vorgestellt. Die wichtigsten für diese Diplomarbeit sind einerseits die Vergiftung und das Fouling, andererseits die Abnutzung/Zerkleinerung.

Die Thermische Alterung des Katalysators ist bei der Regenerierung der Katalysatoren mithilfe der Mikrowellen sicher auch von belang. Eine Untersuchung der Katalysatoren bezüglich dieses Aspektes würde den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen. Dieser Art der Katalysatordeaktivierung wird somit nur durch Festlegen einer Temperaturobergrenze für das Katalysatormaterial Rechnung getragen. Diese Grenze wurde bei 500°C festgelegt.

### 3.1.6 Verkokung (Coke-Ablagerungen)

Verkokung (Coke-Ablagerungen) wird definiert als Ablagerungen von Kohlenstoff auf der Struktur des Katalysators. Eingeordnet werden kann dieser Vorgang in Fouling bzw. Vergiftung. Eine hundertprozentige Zuordnung zu einem der beiden ist aufgrund der Definition der Coke-Ablagerungen nicht möglich. Generell werden die Coke-Ablagerungen eher dem Fouling zugeschrieben.

Verantwortlich für diesen Vorgang werden folgende Reaktionen gemacht:



Die 1. Reaktion ist endotherm, die beiden anderen exotherm. Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht der beiden letzten Reaktionen somit eher auf der Eduktseite, wodurch es zu keiner Kohlenstoffbildung käme. Die 1. Reaktion verhält sich gegenteilig. Bei höheren Temperaturen neigt diese eher zur Kohlenstoffbildung.

Die Katalysatoren zum Methanieren sind in der Regel Schüttgüter mit poröser Struktur. Durch die Porosität erreicht man bei kleinem Schüttvolumen große Oberflächen und somit große

Reaktionsflächen für die Katalyse. Werden Poren durch die Coke-Ablagerungen verstopft, so sinkt die für die Methanierung verfügbare Reaktionsfläche, wodurch die Reaktionsfähigkeit des Katalysators herabgesetzt wird. Der Umsetzungsgrad sinkt und mit der Zeit kann die geforderte Gasqualität nicht mehr hergestellt werden. Ein Austausch oder eine Regenerierung des Katalysators ist notwendig.

#### **3.1.7 Herausforderungen beim Methanieren von Biomassesynthesegas**

Um unter optimalen Bedingungen methanieren zu können, wird im Synthesegas ein Verhältnis von Wasserstoff ( $H_2$ ) zu Kohlenmonoxid ( $CO$ ) von 3 benötigt. Dieses Verhältnis ergibt sich aus der für die Methanierung wichtigsten Reaktion, der Methanierungsreaktion. (Glg. 3-1). Bei dieser Konstellation kommt es theoretisch zu einer vollständigen Umsetzung des Kohlenmonoxids mit dem Wasserstoff, ohne dass Reste von einem der beiden Reaktanden übrig bleiben.

Unglücklicherweise kommt es bei diesem Verhältnis von  $H_2/CO$  zu Coke-Ablagerungen am Katalysator. Eine Erhöhung des Wasserstoffanteils im Eduktgas würde diese Problematik entschärfen, aber es käme zu einem Rest von Wasserstoff im Produktgas, welcher für die Einleitung in das Erdgasnetz nicht vorhanden sein darf, zudem sinkt der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses. Somit wäre es notwendig eine Abtrennung desselben vorzusehen, wodurch die Anlage zur Methanierung komplizierter werden würde.

Unter Wahrung einer möglichst einfachen Anlage bleibt die Möglichkeit das  $H_2/CO$  Verhältnis bei 3 zu belassen und die Verkokung, sprich die Beladung des Katalysators mit Kohlenstoff, vorerst hinzunehmen, mit der Absicht dieses Problem durch effiziente Regenerierung des Katalysators zu beheben. Bei genau diesem Punkt hackt diese Diplomarbeit ein: Einen Prozess auszuarbeiten, bei dem der Katalysator möglichst schonend und doch schnell regeneriert werden kann.

## 3.2 Mikrowelle

Die Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen. Sie besitzen eine Wellenlänge zwischen 1m und 1mm, dies entspricht einem Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz. [15]

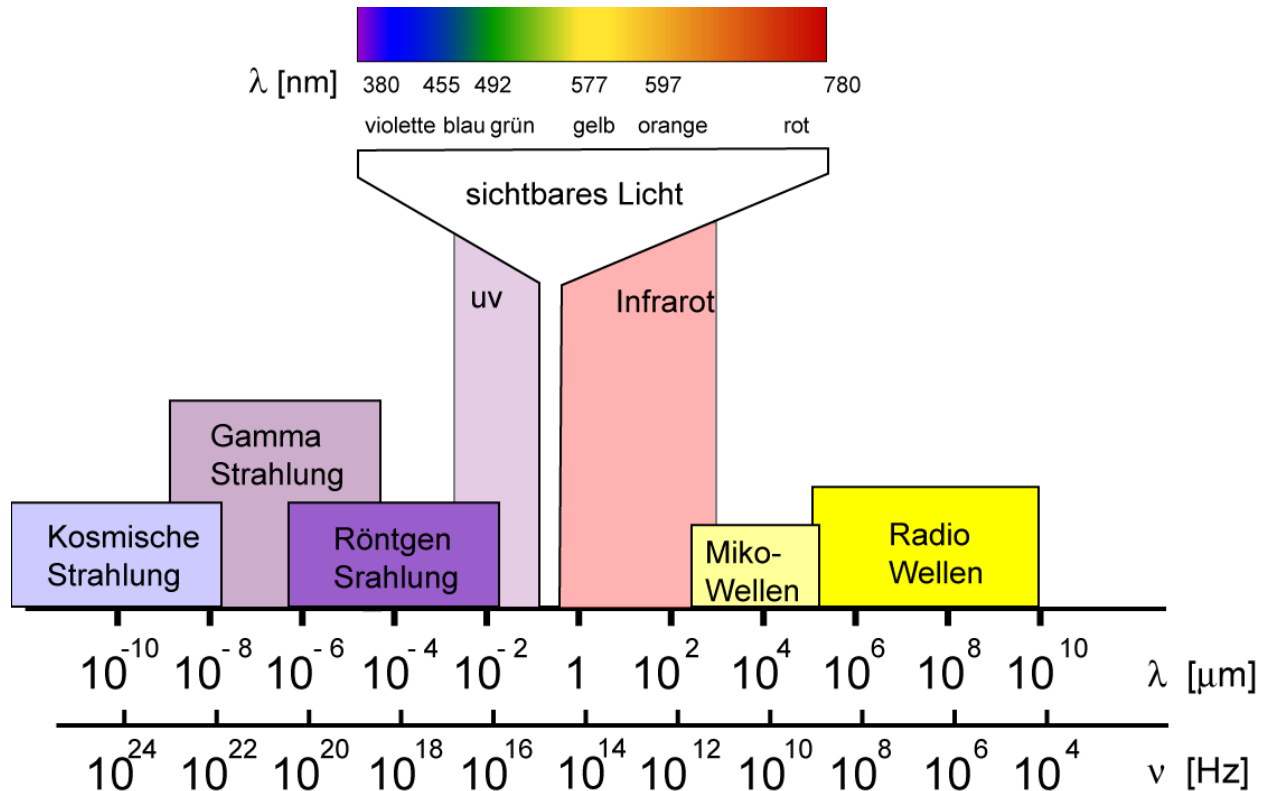


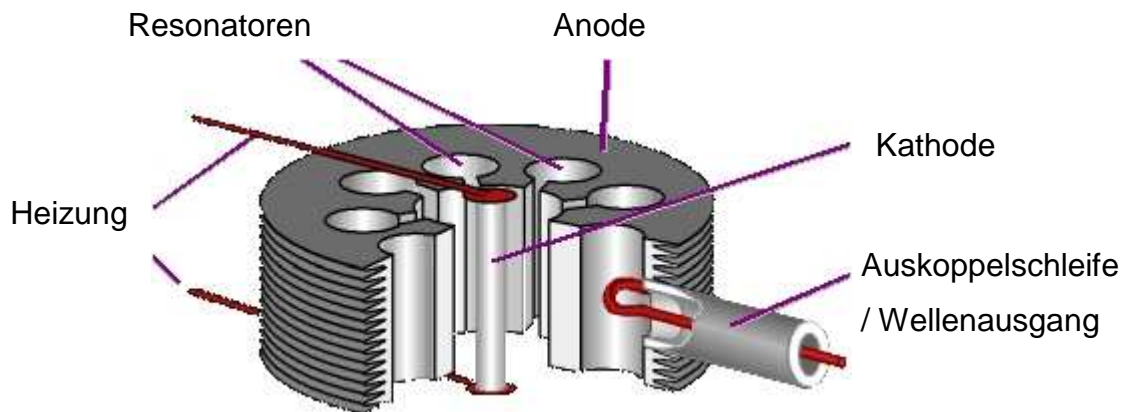
Abbildung 3-3: Frequenzen elektromagnetischer Felder [16]

In industriellen Anwendungen kommen zur Erzeugung von Mikrowellen nur mehr noch Magnetrons zum Einsatz. Andere Konzepte, wie Wanderfeldröhren, Klystron, Sendetrioden und -tetroden haben sich aufgrund der teils komplizierten Handhabung, der höheren Herstellungskosten und des teils komplizierten Aufbaus nicht durchgesetzt. Der Magnetron zeichnet sich durch den übersichtlichen Röhrenaufbau aus. Diesem Aufbau verdankt der Magnetron seine einfache Handhabung und die geringen Herstellungskosten, wodurch er den anderen Systemen überlegen ist. [17]

Der Magnetron, kann je nach Bauweise Gleich- oder Wechselstromleistung in Mikrowellenleistung umformen. Er besteht in der Regel aus zwei Hauptbauteilen: Einer zylindrischen Hochvakuumdiode (Röhre) und einem Permanent- oder Elektromagneten. [17]

### 3.2.1 Funktionsweise Magnetron

Grundsätzlich besteht das Magnetron aus einer in der Mitte angeordneten Kathode und dem Anodenkörper. Ein Querschnitt von einem Magnetron wird in Abbildung 3-4 gezeigt: [18]



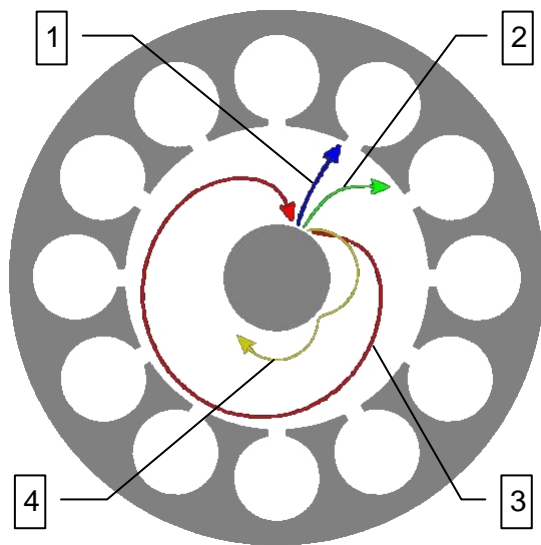
**Abbildung 3-4: Schnittmodell eines Magnetrons (nur Hochvakuumdiode, ohne Magnet)**  
[18]

### 3.2.2 Erzeugung der Mikrowellen im Magnetron [vgl. 18]

Die Erzeugung der Mikrowellen kann man in vier Phasen unterteilen:

1. Erzeugung und Beschleunigung des Elektronenstroms:
2. Steuerung der Elektronengeschwindigkeit
3. Dichtemodulation der Elektronenströmung
4. Energieabgabe an das elektrische Hochfrequenzfeld

**Zu 1.: Erzeugung und Beschleunigung des Elektronenstroms:**



In Blau (1): Wird an der geheizten Kathode (im Zentrum) eine Spannung angelegt, werden die Elektronen rein radial nach außen bewegt.

In Grün (2): Wird zusätzlich zur Kathodenspannung noch ein Magnetfeld angelegt, das senkrecht auf das E-Feld steht, also genau in die Bildebene hineinläuft, so wandern die Elektronen auf Epizykloidenbahnen. Verursacher für diese Ablenkung ist die Lorenz-Kraft.

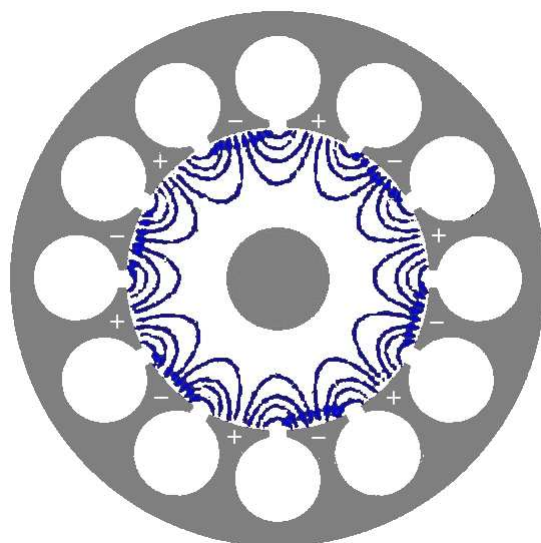
In Rot (3): Wird das Magnetfeld verstärkt, also die Flussdichte erhöht, so kommt es nur mehr zu einem Tangieren des Elektrons an der Anode.

**Abbildung 3-5 :Verläufe der Elektronenbahnen bei verschiedenen magnetischen Flussdichten [18]**

Diese Einstellung wird auch kritische Flussdichte (in Bezug auf das Magnetische Feld) genannt.

In Gelb (4): Steigert man die Flussdichte noch weiter, erreicht das Elektron nie die Anode, wodurch es zu keinem Stromfluss von Seiten der Anode kommt. Dieser Fall ist auch der Betriebsfall.

**Zu 2.: Steuerung der Elektronengeschwindigkeit**



Betrachten wir den Fall der roten Kurve der vorigen Abbildung: Beim Vorbeifliegen verursachen die Elektronen in diesem Fall eine Ladungsverschiebung in der Anode (Gleiche Ladungen stoßen sich ab). Durch dieses Vorbeifliegen entstehen Schwingungen in den einzelnen Resonatoren der Anode.

Diese Schwingungen verursachen eine umlaufende elektromagnetische Welle, deren elektrisches Feld nur im Laufraum zwischen Anode und Kathode wirkt.

In Abbildung 3-6: Das hochfrequente elektrische Feld der umlaufenden Welle und die dazugehörige Ladungsverteilung auf den

**Abbildung 3-6 : Verlauf des elektrischen Feldes der umlaufenden Welle [18]**

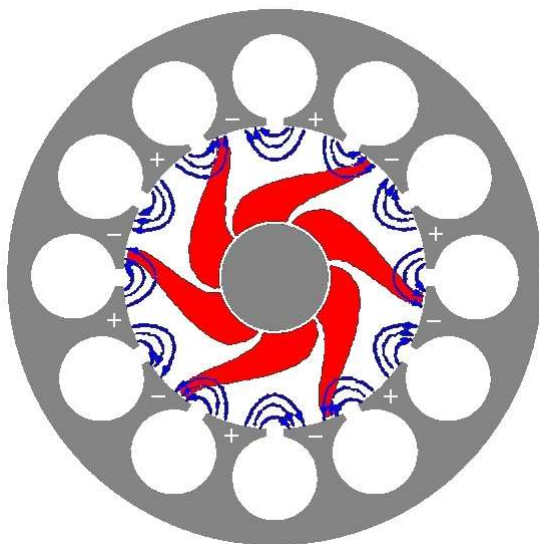
Anodensegmenten zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Die umlaufende Welle verändert demzufolge die Potentiale der Anodensegmente auf Werte, die etwas größer (positiver) oder etwas kleiner (negativer) als das Anodengleichspannungspotential sind.

Die Elektronen, die aus der Kathode in Richtung auf die momentan positiver geladenen Anodensegmente fliegen, werden also zusätzlich beschleunigt. Dadurch wird die magnetische Rechtsablenkung (Lorentzkraft) stärker, und die Elektronen erhalten eine höhere Tangentialgeschwindigkeit.

Andererseits werden die Elektronen, die in Richtung auf die momentan negativer geladenen Segmente fliegen, verzögert. Sie werden nicht so stark nach rechts abgelenkt und erhalten folglich eine kleinere Tangentialgeschwindigkeit.

#### Zu 3.: Dichtemodulation der Elektronenströmung



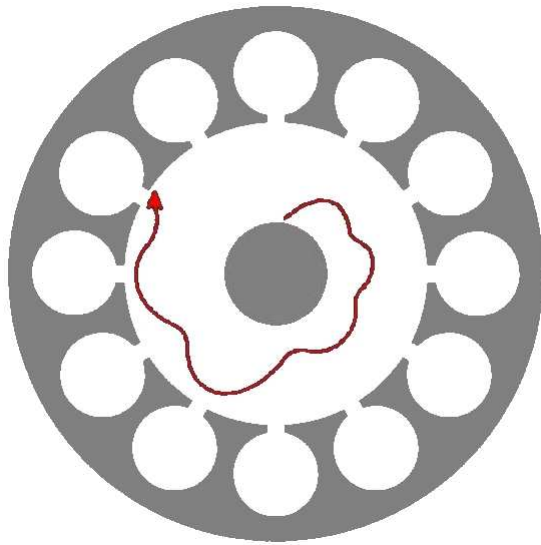
**Abbildung 3-7: Dichtemodulierte Elektronenströmung [18]**

Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der verschiedenen Elektronengruppen kommt es zu Laufzeiteffekten während des Elektronenumlaufes.

Die schnelleren Elektronen holen die langsameren Elektronen ein und es kommt zu einer Elektronenanhäufung in Form eines „Speichenrades“. Zum dargestellten Zeitpunkt befinden sich die Speichen gerade an einem Anodensegment, welches durch das, der Anodengleichspannung überlagerte HF-Wechselfeld, etwas negativer geladen ist. Die Elektronen werden also gebremst und geben diese Energie an das HF-Wechselfeld ab.

Da dieser Zustand nicht statisch ist, weil sowohl die Welle (und somit die Feldverteilung an den Resonatoren) als auch das Speichenrad ständig umlaufen, müssen die Tangentialgeschwindigkeit der Elektronenspeichen und die Umlaufgeschwindigkeit der Welle in Übereinstimmung gebracht werden.

#### Zu 4.: Energieabgabe an das elektrische Hochfrequenzfeld



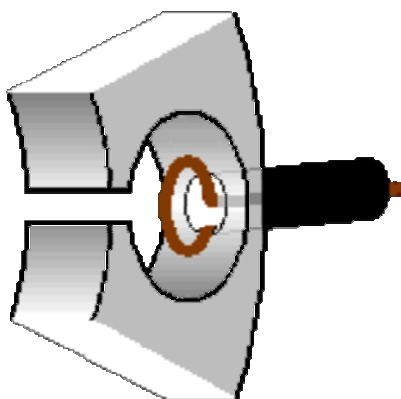
**Abbildung 3-8: Bahnverlauf eines Elektrons [18]**

Die Elektronen werden auf ihrem Weg zwischen Kathode und Anode in der Speiche mehrfach gebremst, bevor sie das jeweilige (dann negativere) Anodensegment erreichen. Bei diesem Abbremsen geben Sie Energie an die hochfrequente Schwingung ab. Über einen längeren Zeitraum betrachtet, beschreibt ein einzelnes Elektron, die in Abbildung 3-8 gezeigte Bahn. Durch die mehrfache Abbremsung des Elektrons wird die Energie des Elektrons optimal ausgenutzt und man erreicht Wirkungsgrade des Magnetrons bis zu 80%.

#### 3.2.3 Auskopplung der Energie am Magnetron [vgl. 18]

Die Hochfrequenzfeldenergie kann dem Magnetron über eine Koppelschleife entnommen werden. Unterhalb von 10 GHz wird diese Schleife aus dem Mittelleiter eines Koaxialkabels geformt. Sie befindet sich innerhalb eines beliebigen Resonators.

Die Koppelschleife wirkt am anderen Ende dann wie eine Antenne und gibt auf diese Weise die Mikrowellenenergie in dem gewünschten Bereich ab.

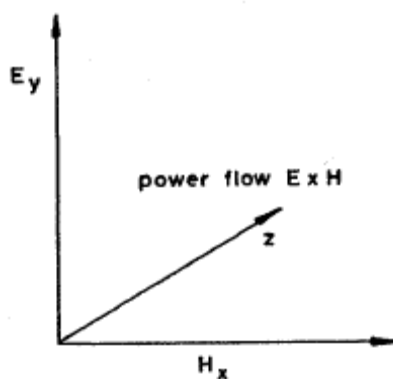


**Abbildung 3-9: Auskopplung [18]**

### 3.2.4 Transport der Mikrowellenenergie [vgl. 19]

Mikrowellenenergie ist nichts anderes als die Energie elektromagnetischer Felder, die mit sehr hoher Frequenz schwingen. Die Ausbreitung dieser Elektromagnetischen Energie erfolgt mit Lichtgeschwindigkeit und zwar unabhängig von ihrer Frequenz. Die beiden Komponenten dieser Felder sind:

- a) das elektrische Feld  $E$ , gemessen in V/m
- b) das magnetische Feld  $H$ , gemessen in A/m



**Abbildung 3-10: Elektrische und magnetische Feldstärkevektoren und Energieflussrichtung (Power flow) [19]**

Diese beiden Komponenten haben Richtung und Amplitude, wodurch sie als Vektor definiert werden können. Weiters steht die elektrische Komponente immer senkrecht zu der magnetischen (siehe Abbildung 3-10). Das zeitliche Schwingverhalten von den beiden ist sinusförmig, was durch oszillierende Zeiger dargestellt werden kann.

Die übertragene Leistungsdichte ergibt sich aus dem Vektorprodukt ( $[V/m] \times [A/m] = [W/m^2]$ ). Grundlage für alle sinusförmigen Wellenausbreitungen ist die bekannte Beziehung:

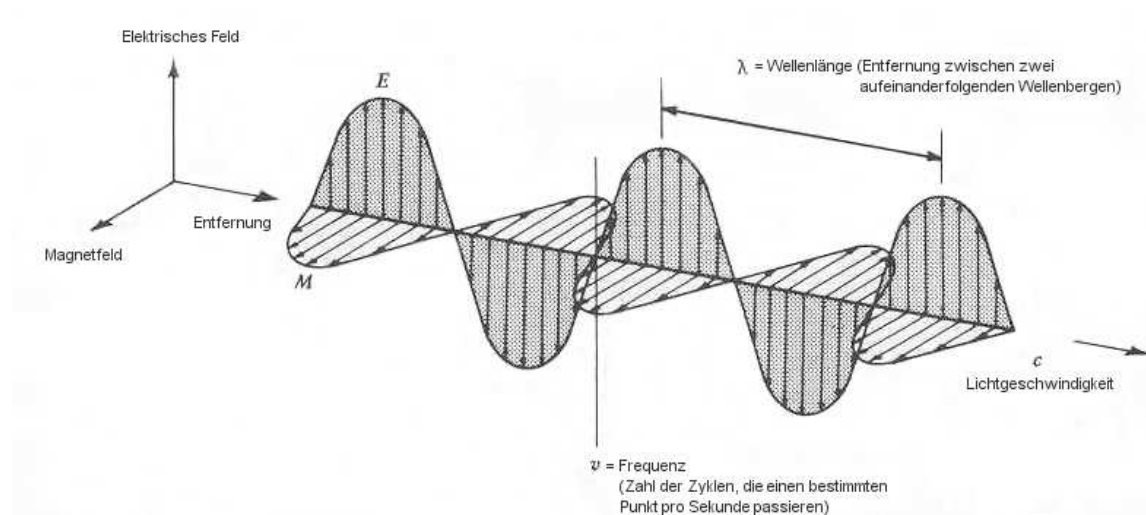
$$C = f * \lambda \quad [m/s] \quad (3-8)$$

Hier bezeichnet  $C$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit,  $f$  die Frequenz der Schwingung der Welle und  $\lambda$  die Wellenlänge, die dem Abstand zwischen zwei gleichen Punkten, gemessen in Ausbreitungsrichtung entspricht.

Der einfachste Weg, in dem sich elektromagnetische Energie ausbreiten kann, ist als eine ebene Welle. Sie besteht aus einem räumlich und zeitlich variierenden sinusförmigen



elektrischen Feld  $E$ , deren Feld vertikal polarisiert ist, und einem magnetischen Feld  $H$ , das horizontal polarisiert ist und ebenfalls sinusförmig ist, in Phase mit dem elektrischen Feld, variiert.



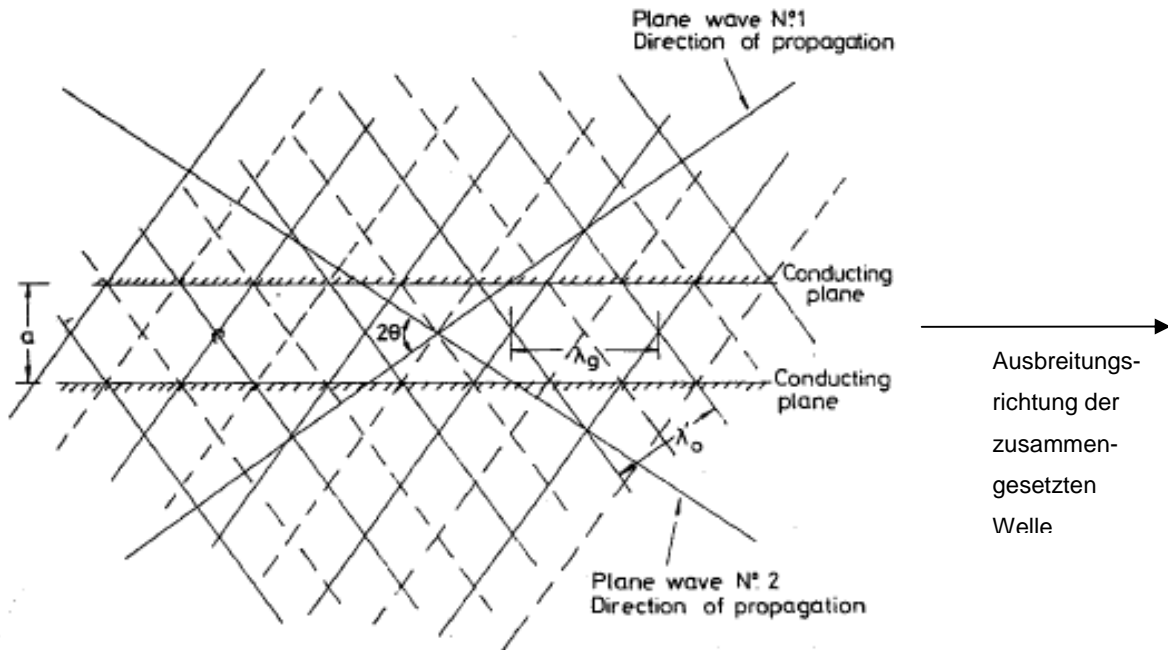
**Abbildung 3-11: Elektromagnetische Welle [20]**

Die zwei Komponenten  $E$  und  $H$  liegen in einer Ebene, ihre Ausbreitungsrichtung verläuft senkrecht zu der Ebene. Theoretisch geht man davon aus, dass die genannte Ebene unendlich und die Erzeugung dieser einen unendlichen Generator voraussetzt, wodurch sie in der Praxis nur eine Annäherung einer realen ebenen Welle darstellen kann.

Real ausgeführte Geräte besitzen metallische Leiter um die elektromagnetischen Felder vom Generator zur Last zu transportieren. In diesen Fällen sind die Felder weitaus komplizierter. Es ist aber immer möglich das aktuelle Feld durch Superposition von zwei oder mehreren ebenen Wellen mit verschiedenen Ausbreitungsrichtungen abzubilden. Diese Technik eignet sich für die Illustration der grundlegenden Eigenschaften von Wellen, die durch Geometrie geführt werden.

Betrachten wir nun ein Paar von ebenen Wellen, um die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in Metallröhren rechteckigen Querschnitts zu beschreiben:

Abbildung 3-12 zeigt die Darstellung eines Paares ebener Wellen, die sich mit gleicher Amplitude und Frequenz ausbreiten, zu einem bestimmten Zeitpunkt. Die Ausbreitungsrichtungen schließen einen Winkel von  $2\theta$  ein. Die elektrischen Felder beider Wellenzüge sind normal zu der Zeichenebene polarisiert. Die durchgezogenen Linien zeigen den Ort, bei dem das elektrische Feld gerade sein positives Maximum (Wellenberg) besitzt. Die unterbrochenen Linien zeigen den Ort bei dem das elektrische Feld gerade sein Minimum (Wellental) besitzt.



**Abbildung 3-12: Synthese einer geführten Welle zwischen 2 leitenden Platten durch 2 ebene Wellen [19]**

Trifft nun eine unterbrochene Linie auf eine durchgezogene so wird das dort herrschende elektrische Feld 0. Dort, wo ein Wellenberg auf einen anderen Wellenberg trifft addieren sich beide Amplituden auf das 2-fache der einzelnen Ausgangsamplitude. Dies gilt auch für zwei aufeinander treffende Wellentäler.

Betrachtet man nun die Abbildung 3-12 noch etwas genauer, so entdeckt man, dass die Maxima des  $E$  Felds zwar jeweils in Richtung der einzelnen Wellen weitergewandert sind, aber die Punkte mit der Feldstärke 0 entlang einer Richtung fortschreiten, die die Winkelsymmetrale der beiden Ausbreitungsrichtungen der einzelnen Wellen bildet. Weiters kann man beobachten, dass es einige Stellen mit der resultierenden Feldstärke 0 gibt. Diese befinden sich im Bild immer entlang von horizontalen Linien im Abstand  $a$ . Da entlang dieser Linien die elektrische Feldstärke 0 ist, ist es möglich an diesen Stellen elektrisch leitende Ebenen einzufügen, ohne dabei das Feld zu beeinflussen. Das  $E$  Feld zwischen 2 solchen Elementen ändert sich sinusförmig in Querrichtung, mit einem Maximalwert in der Mitte. In Richtung parallel zu den Ebenen ändert sich das Feld auch sinusförmig.

Außerhalb der beiden Ebenen kann nun das Feld entfernt werden, womit nur mehr ein Paar ebener Wellen übrig bleibt, durch deren Überlagerung eine einzelne Welle entsteht, die zwischen zwei leitenden Platten geführt voranschreitet.

Eine wichtige Eigenschaft kann man ebenfalls aus der Abbildung 3-12 entnehmen. Die Wellenlänge der entstandenen geführten Welle  $\lambda_g$  ist größer als die der einzelnen Wellen. Durch die Geometrieverhältnisse erhält man:

$$\lambda_g = \lambda_0' / \cos(\theta) \quad [\text{nm}] \quad (3-9)$$

Diese Wellenlänge ist die sogenannte Waveguide-Wellenlänge  $\lambda_g$ .

Angemerkt werden muss, dass bei Beibehaltung des Abstands  $a$  der beiden leitenden Ebenen und Erhöhung der Wellenlänge  $\lambda_0'$  die Bedingung, dass die elektrische Feldstärke in den Ebenen 0 sein muss, nur dann erfüllt werden kann, wenn der Winkel  $2\theta$  vergrößert wird. Dadurch würde sich auch eine Vergrößerung der Wellenlänge  $\lambda_g$  ergeben.

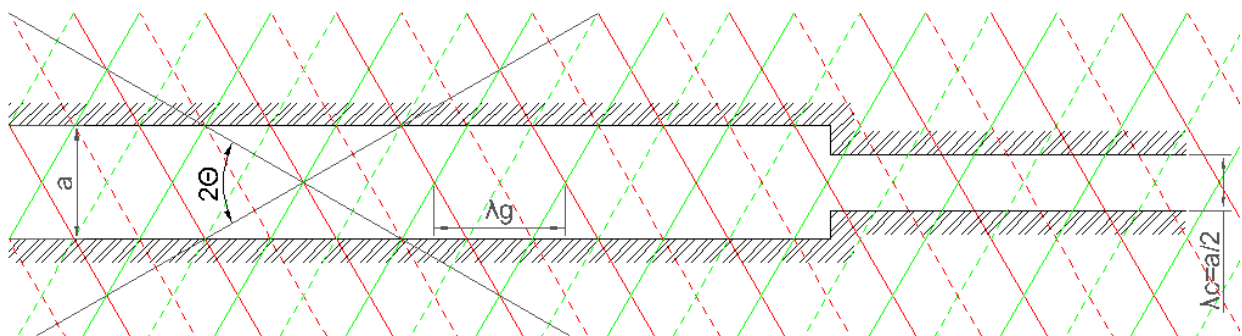
Im Extremfall, bei  $\theta = 90^\circ$ , wird  $\lambda_g$  unendlich. Diese Bedingung tritt auf, wenn die Wellenlänge im freien Raum  $\lambda_0'$  gleich dem doppelten Abstand zwischen den beiden leitenden Ebenen ist.

Dies wird umso deutlicher, betrachtet man die aus der Geometrie in Abbildung 3-12 abgeleitete Gleichung 3-10. Hier erkennt man, dass der Abstand zwischen den beiden Platten bei  $\theta = 90^\circ$  am kleinsten ist.

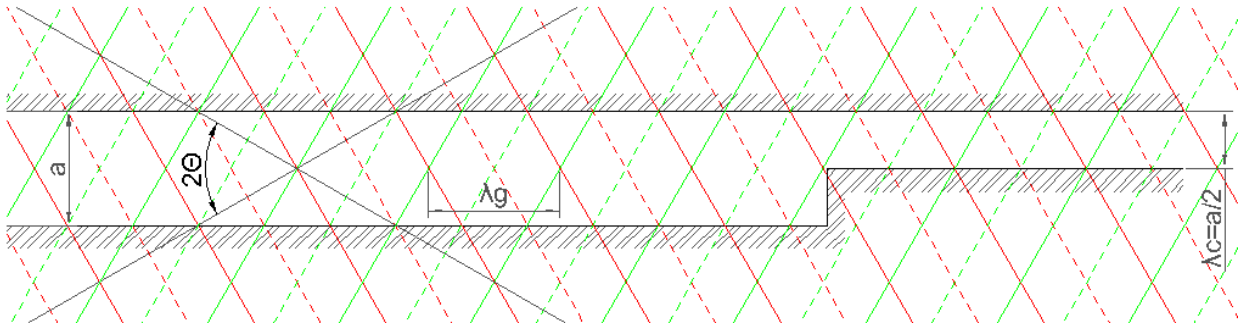
$$a = \frac{\lambda_0'}{\sin(\theta)} \quad [\text{nm}] \quad (3-10)$$

$$\lambda_c = \frac{\lambda_0'}{(2 * \sin(\theta))} \quad [\text{nm}] \quad (3-11)$$

Diese Wellenlänge wird in diesem Fall Cut-off Wellenlänge  $\lambda_c$  genannt. Bei Wellenlängen größer als  $\lambda_c$  kann sich die Welle zwischen den Ebenen nicht ohne hohe Dämpfung ausbreiten, da dann das resultierende  $E$ -Feld der beiden Wellen in der leitenden Platte nicht mehr 0 ist (siehe Abbildung 3-13). Dieser Umstand wird ausgenutzt um Öffnungen in die Mikrowellenreaktoren einzufügen, ohne dass Mikrowellenstrahlung austritt.



**Abbildung 3-13: Cut-off Kriterium, Darstellung anhand von einem Paar ebener Wellen**



**Abbildung 3-14: Cut-off Kriterium, Darstellung anhand von einem Paar ebener Wellen**

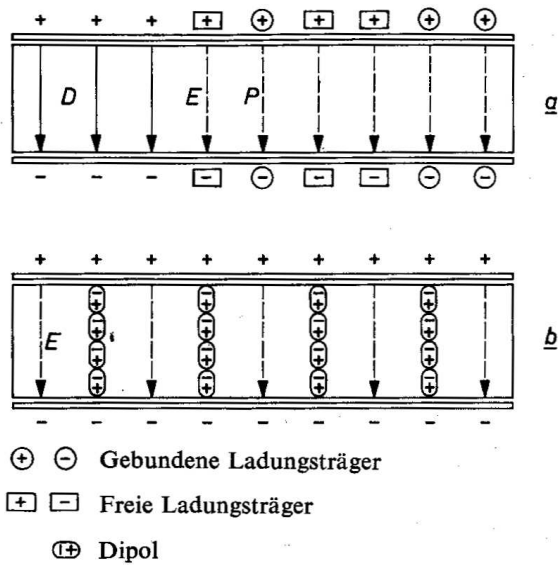
Auch bei der in Abbildung 3-14 dargestellten Verhältnisse kommt es zu keiner weiteren Ausbreitung der zusammengesetzten Welle mehr, da die beiden Wellenberge bzw. -Täler nicht mehr in der Mitte zwischen den Platten aufeinander treffen, wodurch die Voraussetzungen für eine Fortpflanzung der Welle zwischen den Platten nicht mehr gegeben ist.

#### **3.2.5 Erwärmung aufgrund von dielektrischen Verlusten**

Um mit Mikrowellen Material erwärmen zu können, bedient man sich verschiedener physikalischer Mechanismen, die im Folgenden erklärt werden.

#### **Polarisationserscheinungen ;Vgl. [17]**

Der Zusammenhang zwischen einem elektrischem Feld und einem Dielektrika (nicht leitender Stoff) hat seinen Ursprung in der Reaktion der geladenen Partikel auf das anliegende Feld. Die elektrischen Ladungsträger richten sich dabei entsprechend dem anliegenden elektrischen Feld aus. Man spricht daher von Polarisation.



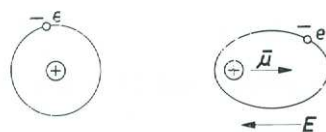
**Abbildung 3-15: Plattenkondensator gefüllt mit Dielektrikum. Am Kondensator liegt Spannung an und die Dipole richten sich entsprechend dem elektrischen Feld aus. [17]**

Man unterscheidet dabei 3 verschiedene Polarisationsarten:

1. Elektronen-Polarisation
2. Atom-Polarisation
3. Dispolarisation

Ad 1.: Durch ein äußeres elektrisches Feld ändern elektrische Ladungsträger ihre Lage. Das Atom besteht bekanntlich aus dem Kern mit seinen positiv geladenen Protonen und den Neutronen und aus den außen kreisenden Elektronen, die negativ geladen sind. Nach außen hin ist das Atom neutral, weil der Schwerpunkt der Gesamtladung in der Mitte liegt.

Ein elektrisches Feld lenkt nun die Elektronen aus ihrer ursprünglichen Bahn ab und induziert ein dem Feld entgegengesetztes Dipolmoment  $\vec{\mu}$ . Dieses Moment ist proportional zu der angelegten Feldstärke  $E$ .

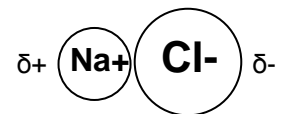


**Abbildung 3-16: Verschiebung aufgrund des Elektrischen Feldes [17]**

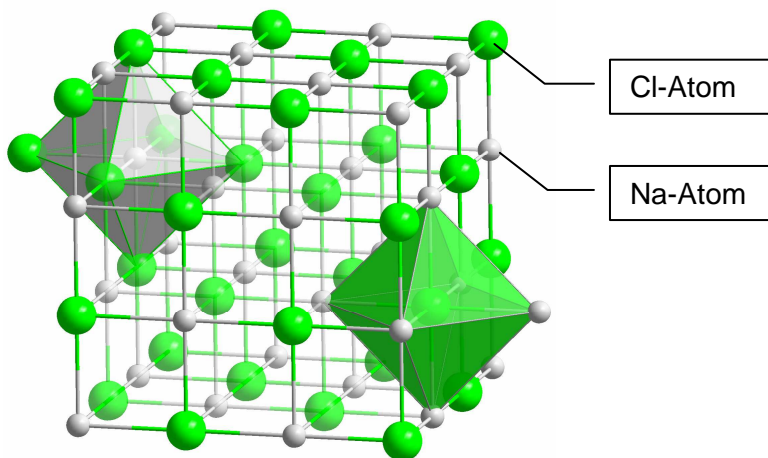
Bei den für den Mikrowellengenerator verwendeten Frequenzen kommt es zu keiner Phasenverschiebung des elektrischen Feldes (Trägheit des Systems zu gering), wodurch diese Form der dielektrischen Verluste unterbleibt und somit keine Erwärmung stattfindet.

Ad. 2.: Eine andere Polarisationsform ist die Atom-Polarisation. Sie tritt bei Molekülen auf, die aus verschiedenartigen Atomen bestehen. Nach außen hin zeigen sie keine Polarität, weil wieder der Schwerpunkt der Gesamtladung in die Mitte fällt, d.h. der Schwerpunkt der positiven Ladung ist genau dort wo der Schwerpunkt der negativen ist. Ein Beispiel hierfür ist Steinsalz NaCl, das aus einem Ionengitter besteht.

Betrachtet man ein einzelnes Ionenpaar  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ , so wird klar, dass diese Konstellation ein stark polares Gebilde ist, darum der Name Dipol. Bei diesem Molekül befindet sich der Ladungsschwerpunkt der negativen und positiven Ladungen nicht mehr an derselben Stelle. Die elektrostatischen Gitterkräfte der benachbarten Ionenpaare schließen die einzelnen Ionenpaare so ein, dass eine Drehung dieser nicht möglich ist.

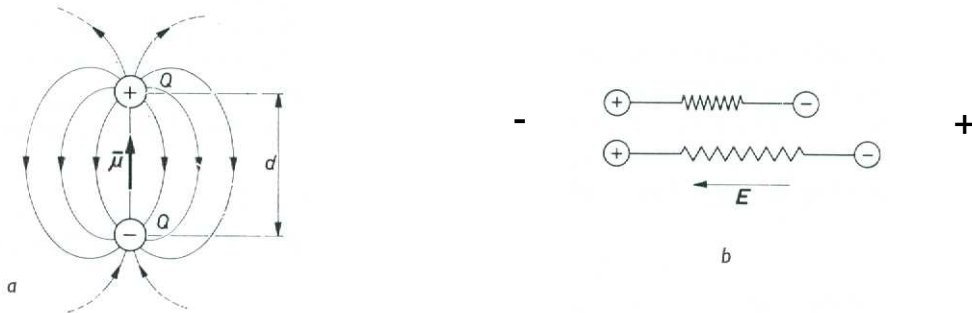


**Abbildung 3-17:  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  Ionenpaar, ein polares Gebilde**



**Abbildung 3-18: Gitterstruktur von NaCl [21]**

Liegt ein äußeres elektrisches Feld an, werden die Atome aus ihrer starren Gleichgewichtslage verschoben (siehe Abbildung 3-19). Die negativen Ionen entgegengesetzt der Feldrichtung und die positiven in Richtung des Feldes.

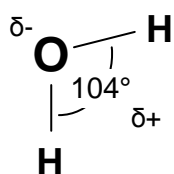


**Abbildung 3-19: 2 Atome mit entgegengesetzter Ladung  $Q$  (Ionenpaar) bilden ein Dipolmolekül. Das elektrische Feld ändert das Dipolmoment  $\mu$  [17]**

In solchen Fällen, beim einzelnen Atom, sowie beim Steinsalzdipol sind die Ladungen elastisch gebunden. Durch ein elektrisches Wechselfeld werden diese zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Die Schwingung erfolgt bei der Betriebsfrequenz, der hier verwendeten Mikrowelle, mit sehr kleiner Dämpfung, womit auch diese Art der Polarisierung nicht entscheidend für die Erwärmung ist.

Ad.3.: In der Natur gibt es noch weitere spezielle Moleküle, die durch ihre Gestalt natürliche polare Gebilde darstellen. Deshalb werden diese polare Moleküle oder Dipolmoleküle genannt. Die negativen und positiven Ladungsschwerpunkte fallen in diesen Fällen nicht zusammen, sondern befinden sich in einem kleinen Abstand  $l$  voneinander getrennt.

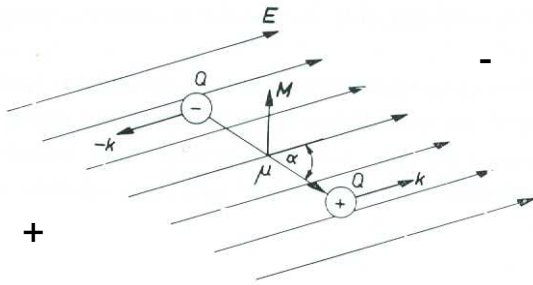
Moleküle mit Elektronenpaar-Bindung neigen zur Bildung von Dipolmolekülen. Bekanntester Vertreter dieser natürlichen Dipolmoleküle ist das Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}$  (siehe Abbildung 3-20). Die Polarität dieses Moleküls rührt von der stärkeren Bindung der Elektronen an das Sauerstoffmolekül, wodurch dort der negative Teil des Dipols gebildet wird. Wie stark ein Dipol ausgeprägt ist, wird durch das Dipolmoment beschrieben. Dieses ist umso größer umso polarer das Molekül ist.



**Abbildung 3-20: Das Wassermolekül (ein Dipol)**

Das Dipolmoment ist für die Praxis von großem Interesse und lässt sich experimentell bestimmen. Aufstellungen der Dipolmomente findet man in [22].

Wird ein Dipolmolekül einem elektrischen Feld ausgesetzt, wirkt darauf meist solange ein Drehmoment, bis es in Feldrichtung ausgerichtet ist. Abbildung 3-21 veranschaulicht dies auf einfachem Wege.



**Abbildung 3-21: Dipolmoleküle in einem elektrischen Feld E [17]**

Das elektrische Feld erzeugt am Molekül ein Drehmoment  $M$ , das von dem Kräftepaar  $-k, +k$  hervorgerufen wird.

Diese Art der Polarisation bezeichnet man als Dispolarisation und sie ist entscheidend für die Erwärmung von Dipolen im Feld der Mikrowellen.

### 3.2.6 Erwärmung aufgrund von Wirbelströmen

Diese Art der Erwärmung tritt bei metallischen Leitern auf. Durch das elektromagnetische Feld werden die Elektronen im Metallgitter verschoben, wodurch sich innerhalb des Leiters ein Stromfluss ausbildet. Aufgrund der hohen Frequenz des elektromagnetischen Feldes kommt es zu einer starken Erwärmung des metallischen Leiters. Besitzt der metallische Leiter spitze Kanten, so kann es vorkommen, dass die durch das elektromagnetische Feld in Bewegung versetzten Elektronen den metallischen Leiter an diesen Spitzen verlassen und Funken bilden. Ein Beispiel hierfür ist Alufolie in einem Mikrowellenherd. [23]

### 3.2.7 Polarisation und die Wechselwirkung mit dem elektrischen Wechselfeld; vgl. [17]

Beobachtet man die Polarisation bzw. dielektrische Verschiebung beim Anlegen eines elektrischen Feldes, so erkennt man, dass sich der rein elastische Polarisationsanteil (vgl. Atompolarisation Seite 23) sofort einstellt, die Drehbewegung der Dipolmoleküle aber Zeit benötigt. Wechselt nun das elektrische Feld  $E$  periodisch mit der Zeit, nach der Beziehung:

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [\text{V/m}] \quad (3-12)$$



So wird sich das resultierende Feld  $D$

$$D = \varepsilon * E \quad [\text{V/m}] \quad (3-13)$$

nicht in Phase mit  $E$  befinden, sondern um einen gewissen Phasenwinkel gegen  $E$  verschoben sein.

$$D = D_0 * \cos(\omega t - \varphi) \quad [\text{V/m}] \quad (3-14)$$

$$D = D_0 * \cos(\varphi) * \cos(\omega t) + D_0 * \sin(\varphi) * \sin(\omega t) \quad [\text{V/m}] \quad (3-15)$$

$$D = D_1 * \cos(\omega t) + D_2 * \sin(\omega t) \quad [\text{V/m}] \quad (3-16)$$

Bei den meisten Dielektrika ist  $D_0$  proportional zu  $E_0$ . Das Verhältnis von  $E_0 / D_0$  ist gewöhnlich frequenzabhängig, weshalb 2 frequenzabhängige Dielektrizitätskonstanten ( $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ) zur Erklärung notwendig sind.

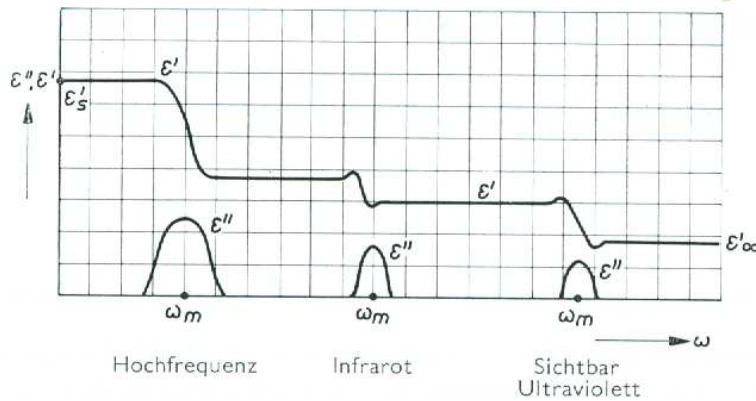
$$D_1 = \varepsilon' * E_0 \quad [\text{V/m}] \quad (3-17)$$

$$D_2 = \varepsilon'' * E_0 \quad [\text{V/m}] \quad (3-18)$$

Das Verhältnis der Beiden Dielektrizitätskonstanten bezeichnet man im Allgemeinen als Verlustfaktor

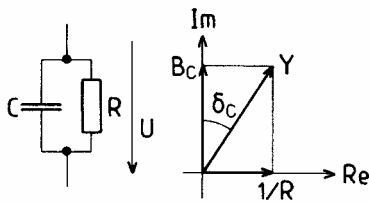
$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan(90^\circ - \varphi) \quad [-] \quad (3-19)$$

Wobei  $\varepsilon''$  als Energieaufnahme (durch „Molekülreibung“) des Dielektrikums im hochfrequenten Wechselfeld zu verstehen ist. Das heißt, dass es Frequenzbereiche gibt in dem ein bestimmter Stoff viel Energie aus dem Wechselfeld entzieht, also gut erwärmbare ist. Nachfolgende Darstellung soll die Frequenzabhängigkeit verdeutlichen.



**Abbildung 3-22: Schematische Darstellung der Frequenz von  $\epsilon_r'$  und  $\epsilon_r''$  im Bereich  $0 < \omega < \infty$  [15]**

Vergleichen kann man diese Konstellation auch mit einem verlustbehafteten Kondensator, wobei die Energieaufnahme aus dem hochfrequenten Wechselfeld hier der Verlustleistung am Verlustwiderstand  $R$ , also dem Realteil entspricht.



**Abbildung 3-23: Ersatzschaltung Kondensator mit Zeigerdiagramm [24]**

Somit kann der Vergleich auch mathematisch ausgedrückt werden:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \equiv \tan(\delta_c) = \frac{1}{2 * \pi * f * R} \quad [-] \quad (3-20)$$

### 3.2.8 Sicherheitstechnische Aspekte: Grenzwerte für die Leckstrahlung

Für die Mikrowellen, also für hochfrequente Strahlung, wurden Grenzwerte festgelegt. Sie sind aufgrund ihrer Eigenschaften auf Körperteile eingeteilt. Diese Einteilung rührt daher, weil die unterschiedlichen Körperteile unterschiedlich gut durchblutet werden. Die Durchblutung trägt maßgeblich dazu bei, die, eventuell durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung verursachte Wärme abführen zu können, um Effekte wie z.B.: die Eiweißgerinnung im Auge zu verhindern, oder die Verengung von Gefäßen zu mildern. [17]

Deshalb sind die Grenzwerte für die am geringsten durchbluteten bzw. für die anfälligsten Körperteile am niedrigsten und somit die entscheidenden. Um einen tieferen Einblick zu erhalten sei hier auf [17] ab Seite 235, oder auf [25] ab Seite 142 verwiesen.

In der Vornorm ÖVE/ÖNORM E 8850 wird ein Referenzwert für die Exposition der Allgemeinbevölkerung durch statische und veränderliche elektrische und magnetische Felder mit einem Wert von  $10 \text{ W/m}^2$  ( $S_{eq}$ ) definiert. Für die berufliche Exposition ist dieser Wert mit  $50 \text{ W/m}^2$  angegeben.

Da es einen Unterschied bedeutet, ob ein Erwachsener oder ein Kind hochfrequenten Feldern ausgesetzt ist, wurde die spezifische Absorptionsrate (SAR) als Vergleich geschaffen. Sie beschreibt die biologische Wirkung (Körpererwärmung) der elektromagnetischen Felder auf den Körper und wird in Watt pro Kilogramm Körpermasse angegeben. [25]

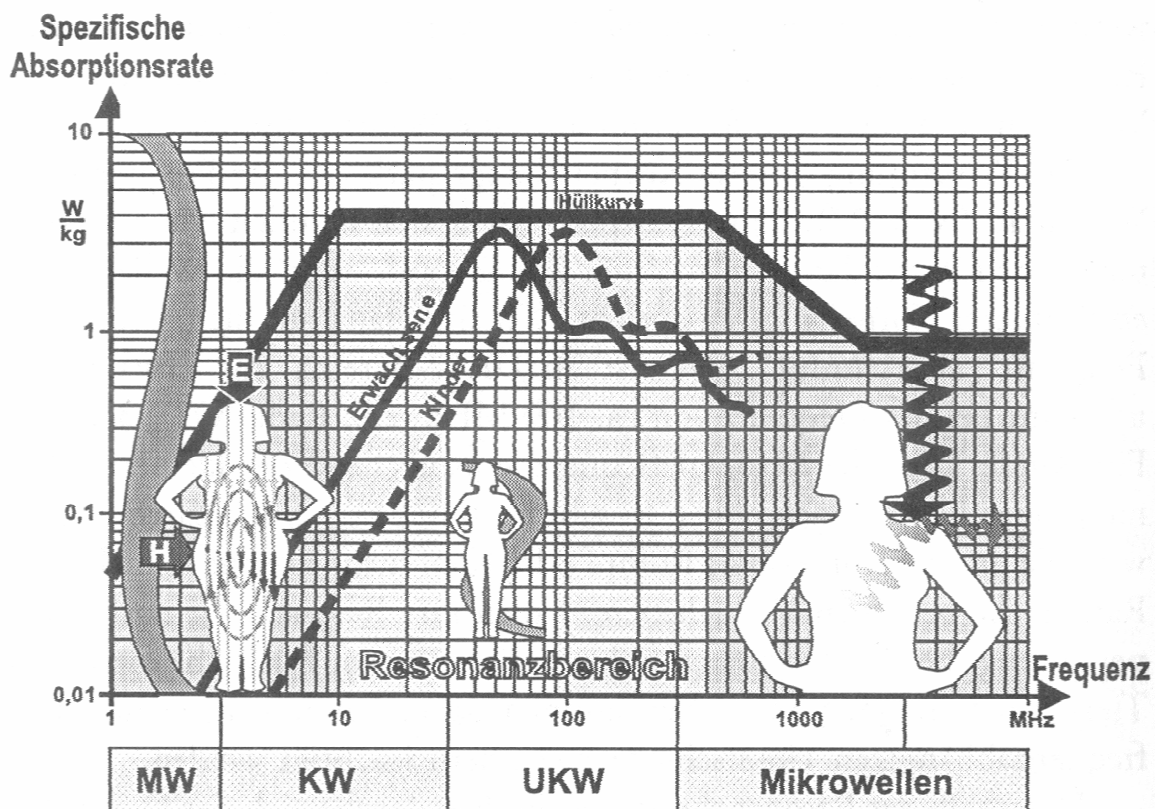


Abbildung 3-24: Veränderung der Körpererwärmung (spezifischen Absorptionsrate) bei Exposition gegenüber elektromagnetischen Wellen gleicher Stärke ( $10 \text{ mW/cm}^2$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz. [25]

Sie berücksichtigt nicht nur Größe der Person sondern auch elektrotechnische Randbedingungen (elektrisch geerdet oder isoliert) sowie die Orientierung (parallel zur Ausbreitungsrichtung der Wellen oder parallel zur elektrischen oder magnetischen Feldkomponente). Durch Berücksichtigung aller verschiedenen Varianten entstand dann eine Hüllkurve, wobei alle möglichen Ergebnisse unterhalb dieser zu finden sind. [25]

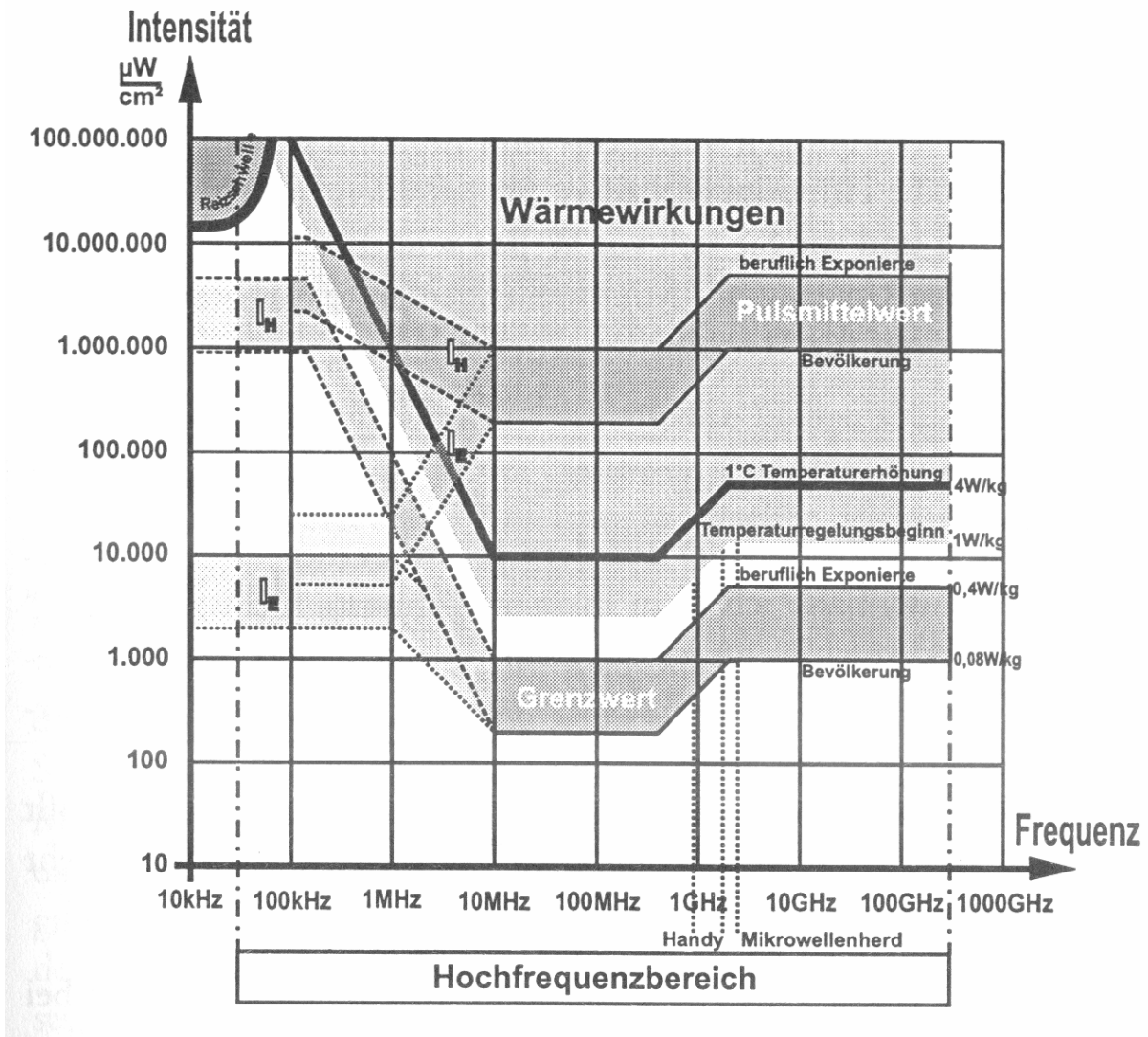


Abbildung 3-25: Frequenzverlauf der von der Weltgesundheitsorganisation (ICNIRP) empfohlenen Referenzgrenzwerte für die Intensität hochfrequenter elektromagnetischer Wellen [25]

Frequenzbereich	<i>E</i> Elektrische Feldstärke (Effektivwert)	<i>H</i> Magnetische Feldstärke (Effektivwert)	<i>B</i> Magnetische Flussdichte (Effektivwert)	<i>S<sub>eq</sub></i> Äquivalente Leistungsfluss- dichte bei ebenen Wellen
	$V \cdot m^{-1}$	$A \cdot m^{-1}$	$\mu T$	$W \cdot m^{-2}$
0 Hz		$3,2 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	—
> 0 Hz bis 1 Hz	$1 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	—
> 1 Hz bis 8 Hz	$1 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4 / f^2$	$4 \times 10^4 / f^2$	—
> 8 Hz bis 25 Hz	$1 \times 10^4$	$0,4 \times 10^4 / f$	$0,5 \times 10^4 / f$	—
> 0,025 kHz bis 0,8 kHz	$250 / f$	$4 / f$	$5 / f$	—
> 0,8 kHz bis 3 kHz	$250 / f$	5	6,25	—
> 3 kHz bis 150 kHz	87	5	6,25	—
> 0,15 MHz bis 1 MHz	87	$0,73 / f$	$0,92 / f$	—
> 1 MHz bis 10 MHz	$87 / f^{1/2}$	$0,73 / f$	$0,92 / f$	—
> 10 MHz bis 400 MHz	28	0,073	0,092	2
> 400 MHz bis 2000 MHz	$1,375 f^{1/2}$	$0,0037 f^{1/2}$	$0,0046 f^{1/2}$	$f / 200$
> 2 GHz bis 300 GHz	61	0,16	0,20	10
<i>f</i> wie in der Frequenzbereichs-Spalte angegeben				

**Tabelle 3-2: Referenzwerte für die Exposition der Allgemeinbevölkerung durch statische und zeitlich veränderliche elektrische und magnetische Felder [26].**

Der in der Vor-ÖNORM angegebene Wert wird ebenfalls von Ely [27] für die schädigende Strahlungsdichte für das männliche Geschlechtsorgan angegeben. Über diesen Werten kann es zu dauerhaften Schädigungen kommen, die Sterilität zur Folge haben. [17]

Nach dem männlichen Geschlechtsorgan, ist das Auge das am meisten gefährdete Organ in Bezug auf Bestrahlung durch Mikrowellen. Hier führt eine Bestrahlung in den meisten Fällen zu grauem Star. Dies ist bedingt durch die Gerinnung von Protein, das in der Linse vorhanden ist. Durch den Umstand, dass die Wärme nicht rasch genug abgeführt werden kann, werden Temperaturen erreicht, die das enthaltene Protein in der Linse gerinnen lassen und dadurch weiße Flecken bilden. [17]

Bei den Versuchen ist Augenmerk auf die Leckstrahlung zu legen, um eine Gefährdung der Umgebung ausschließen zu können. Für diese Zwecke steht ein Leckstrahlungsmessgerät (Mikrowave Survey Meter) von der Firma ETS-LINDGREN zur Verfügung, mit dem die vorhandene Strahlungsleistung ermittelt werden kann.

### 3.2.9 Vorteile der Mikrowelle

- Magnetron (Energiequelle) muss nicht direkt am Reaktor angebaut sein. => räumliche Trennung einfach möglich, dabei nur geringe Verluste an Nutz-Energie
- Wärmeeintrag direkt im Medium, das erwärmt werden soll.
- Keine Bauteile die heißer sein müssen als das zu erwärmende Medium.
- Keine Begrenzung der maximalen Temperatur (z.B.: bei Gasherd durch Gasflamme)
- Mikrowellen-Strahlung relativ einfach abzuschirmen
- Sehr rasche Aufheizung möglich (keine Speichermassen die aufgeheizt werden müssen).
- Keine abzuführenden Abgase aus einer möglichen Verbrennung.
- Schneller Abkühlvorgang der Anlage, da nur das Gut aufgeheizt wurde.
- Heizleistung variabel und genau einstellbar.
- Anpassung der Mikrowellen an das zu erwärmende Gut möglich => selektive Erwärmung

### 3.2.10 Nachteile der Mikrowelle

- Temperaturkontrolle aufwendiger als bei anderen Systemen bzw. kaum möglich
- Nicht jeder Stoff mithilfe von Mikrowellen erwärmbar.
- Leckstrahlung nur mit Messgeräten detektierbar
- Eigenschaften des zu erwärmenden Gutes abhängig von der Temperatur ( $\tan(\delta)$ ,  $\epsilon_r$  ändern sich)
- Heizleistung variiert entlang der Heizstrecke (Feldminima und –maxima)
- Bei Durchlauföfen ist die Größe der Ein- und Auslässe für das Gut durch die Frequenz der Mikrowellen beschränkt (Leckstrahlung).
- Hohe Anlagenkosten (Mikrowellenapplikatoren)
- Schlechter Wirkungsgrad (Wirkungsgrad des Magnetrons <80%)

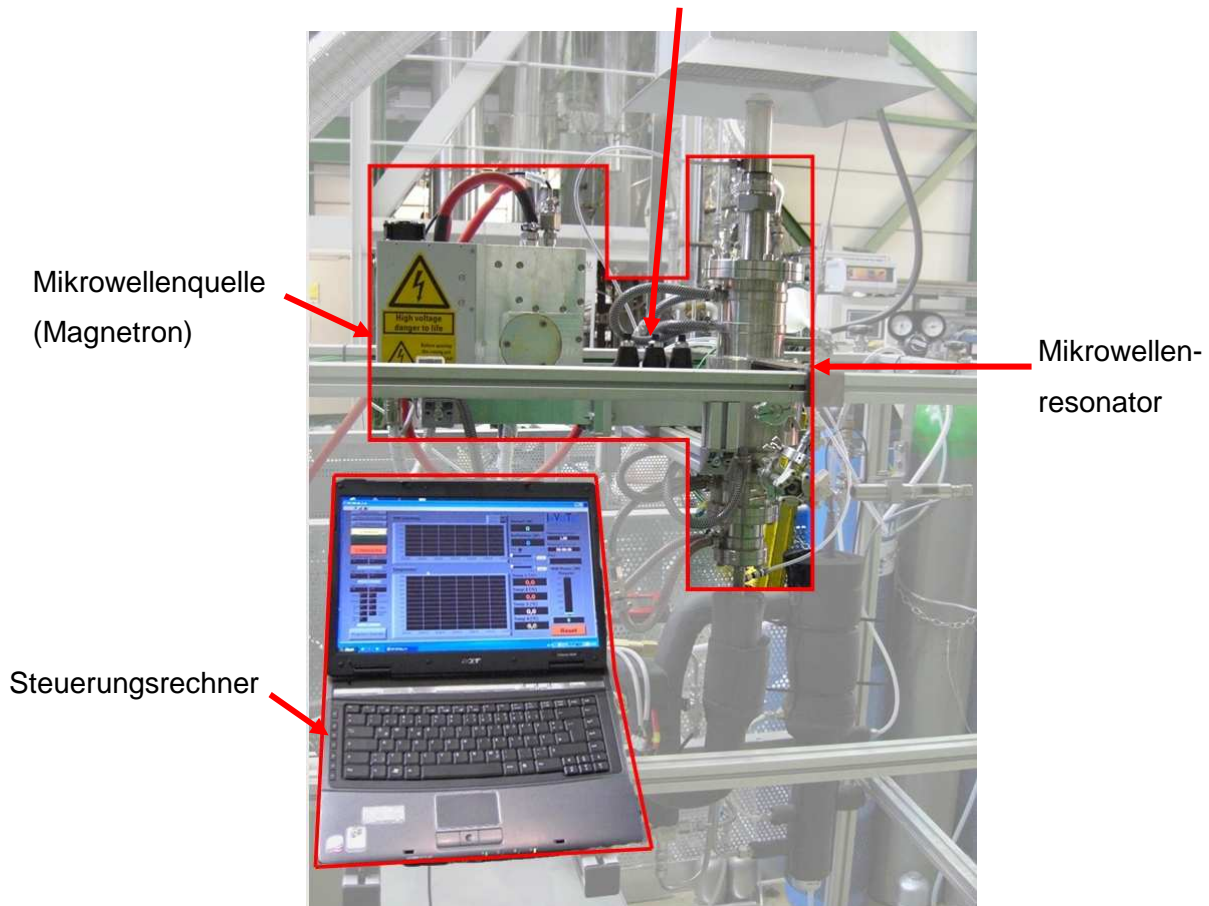
## 4 VERSUCHSAUFBAU

Der für diese Arbeit verwendete Versuchsaufbau ist ein Mikrowellenapplikator zur Erwärmung von mikrowellenabsorbierendem Gut bei der Frequenz von 2,45 GHz. Er besteht aus:

- Mikrowellenquelle
- Mikrowellenübertragungsstrecke mit manueller Tuning-Einheit
- Mikrowellenresonator mit Reaktionsraum aus Quarz
- Alu-Gestell
- Messrechner mit Muegge-Software und Messerfassungssoftware von InVerTec zur Steuerung und Erfassung der Mikrowellenstrahlung und vier Temperatursignalen von Typ K Thermoelementen.

## 4.1 Ausgangslage bei Beginn der Diplomarbeit:

Mikrowellenübertragungsstrecke  
mit manueller Tuning-Einheit



**Abbildung 4-1: Der Versuchsstand vor den Erweiterungen**

Im obigen Bild sind jene Anlagenteile markiert, die zu Beginn betriebsfertig gewesen sind. Man erkennt die Mikrowellenquelle (Magnetron), die Mikrowellenübertragungsstrecke mit manueller Tuning-Einheit, den Mikrowellenresonator und einen PC, der zur Steuerung dient.

### 4.1.1 Die Mikrowellenquelle

Als Quelle für die Mikrowellenenergie dient ein Magnetron. Gemeinsam mit dem Steuerungsrechner ist es möglich dieses mit verschiedensten Parametern zu betreiben. Die Mikrowellenleistung kann dabei stufenlos im Bereich von 50 bis 3000W eingestellt werden. Die Mikrowelle kann kontinuierlich betrieben werden. Ein diskontinuierlicher Betrieb ist ebenfalls möglich. Dabei wird zwischen kurzer und langer Taktung unterschieden:

- Kurze Taktung: Einschaltdauer von 0 bis 24 ms bei Ruhezeiten von 0 bis 250 ms.



- Lange Taktung: minimale Einschaltdauer 15 Sekunden, minimale Ruhezeit ebenfalls 15 Sekunden; beide nach oben nicht begrenzt.

### 4.1.2 Mikrowellenübertragungstrecke mit manueller Tuning-Einheit

Dieses Bauteil ist für die Weiterleitung der Mikrowellen vom Magnetron zum Mikrowellenresonator zuständig. Mit den 3 Tuningstäben kann das elektromagnetische Feld der Mikrowelle beeinflusst werden. Durch diese Beeinflussung können die Zonen im Resonator, die im Bereich einer hohen Feldstärke liegen verschoben bzw. die rücklaufende Mikrowellenleistung minimiert werden.

Befüllt man den Reaktor mit Katalysator, kommt es aufgrund der dielektrischen Eigenschaften der Katalysatorfüllung zu einer Veränderung des Feldbildes im Reaktor. Die Bereiche hoher Feldstärke sind nicht mehr optimal verteilt für die Erwärmung des Katalysators, wodurch die eingebrachte Mikrowellenleistung nicht mehr zur Gänze vom Katalysator aufgenommen werden kann, weshalb ein Teil wieder zurück reflektiert wird. Dieser reflektierte Teil wird rücklaufende Mikrowellenleistung genannt. Verschiebt man die Bereiche der hohen Feldstärken, mithilfe der Tuningstäbe, dahingehend, dass die Absorbierung der eingebrachten Mikrowellenleistung ein Maximum wird, so wird die rücklaufende Leistung minimal sein.

Die rücklaufende Leistung kann, bei ungünstiger Konstellation wieder zurück zur Quelle (Magnetron) wandern. Industrielle Mikrowellenerwärmungsanlagen werden für etwa 10 % reflektierte Leistung (ausgehend von der eingebrachten Leistung) ausgelegt. Diese Leistung wird dann am Magnetron in Wärme umgesetzt, wodurch dieser noch zusätzlich gekühlt werden muss um nicht beschädigt zu werden.

Das, bei diesem Versuchsstand, verbaute Magnetron ist für eine reflektierte Leistung ausgelegt, die der gesamten vorlaufenden Leistung, also den 3000 W, entspricht. Zusätzlich dazu gibt es eine Sicherheitsschaltung, die das Magnetron abschaltet, sollte dieser zu heiß werden. Im Programm der Steuerung erhält man in solchen Fällen eine Fehlermeldung („Cooling Error“).

### 4.1.3 Der Mikrowellenresonator

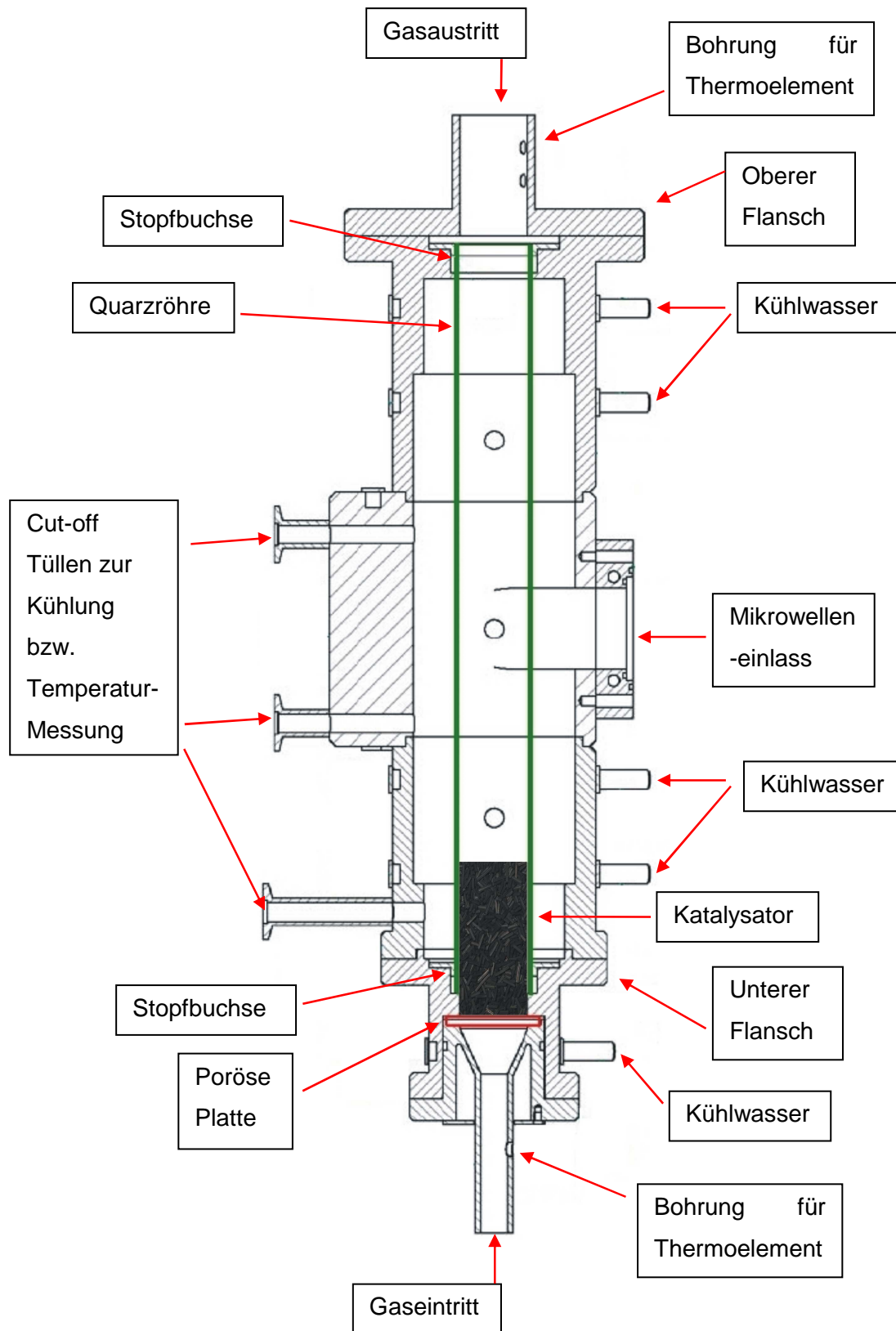


Abbildung 4-2: Schnitt durch den Mikrowellenresonator

Er besteht im Wesentlichen aus einem Zylinder mit mehreren Durchmessern. In der Mitte befindet sich eine Quarzröhre, in der sich das zu behandelnde Gut, der Katalysator, befindet. Im nebenstehenden Bild ist die Einbaulage abgebildet.

Durchströmt wird der Reaktor von unten nach oben. Die Quarzröhre ist dabei mittels Stopfbuchsen gegen den übrigen Ringraum abgedichtet. Zur Kühlung der Quarzröhre strömt Stickstoff im Ringraum zwischen Quarzröhre und Resonatorwand.

Die Wände des Resonators sind aus Edelstahl gefertigt. An der Außenseite befinden sich Ringkammern, die mit Kühlwasser durchströmt werden (Anschlüsse rechts). Dies ist notwendig um die durch die auftretenden Wandverluste entstandene Wärme abzuführen.

Um den Katalysator aus dem Reaktor zu entnehmen wird der untere Flansch mitsamt der Quarzröhre nach unten herausgenommen. Dies ist erst nach Entfernung des oberen Flansches und Lösen der oberen Stopfbuchse möglich.

Am oberen, sowie unteren Ende des Resonators befinden sich Bohrungen für Thermoelemente bei denen die Reaktoreintritts- bzw. Reaktoraustrittstemperatur gemessen wird. Verwendet wird der Thermoelement-Typ K.

Durch das Zusammenspiel von Geometrie des Reaktors und den Eigenschaften der Mikrowellen ergibt sich eine Verteilung des elektrischen Feldes. Dieses elektrische Feld ist für die Erwärmung verantwortlich. Zonen hoher Feldstärke bedeuten hohe Erwärmung, wobei die Verteilung dieser stark vom dielektrischen Verhalten des Gutes abhängt.

Für die Auslegung wurde ohne Gut simuliert und dahingehend optimiert, dass die Zonen hoher Feldstärke innerhalb der Quarzröhre zu liegen kommen.

Wie in der Abbildung 4-3 zu sehen ist, gibt es 4 Zonen hoher Feldstärke. Die Füllhöhe, bis zu der Katalysator eingefüllt wird, bedeckt den Bereich der untersten Zone hoher Feldstärke. In der oberen Hälfte der Füllung befindet sich ein Sichtfenster durch das man bis zur Quarzröhre blicken kann. Dieses Sichtfenster wird auch genutzt um die Temperatur des Katalysators zu messen.

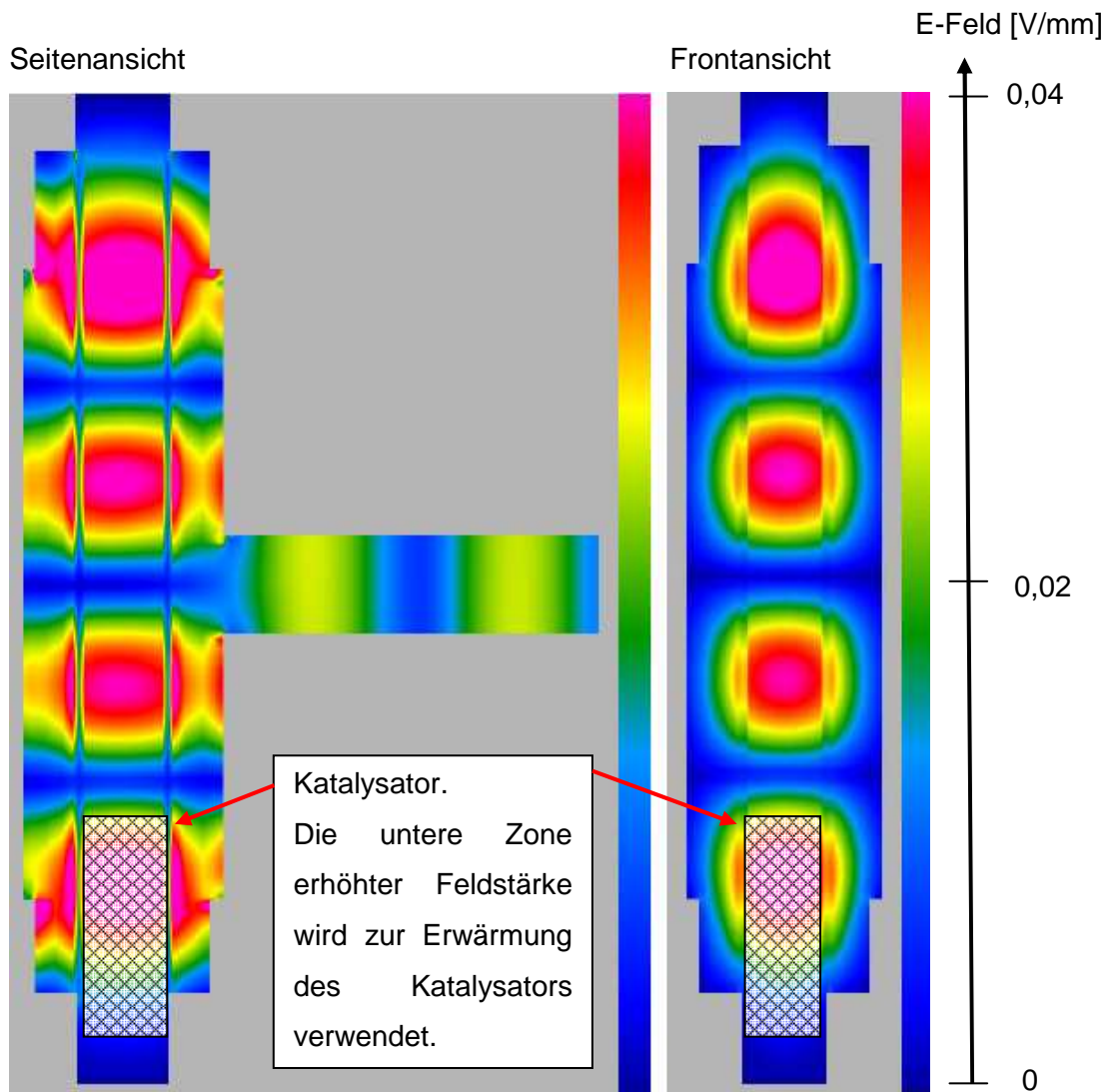


Abbildung 4-3: Simulation der E-Feld-Verteilung mit 1W ohne Wirbelgut. [28]

#### 4.1.4 Steuerung des Mikrowellenversuchstandes

Gesteuert wird der Mikrowellenreaktor mithilfe eines Programms auf dem Steuerungsrechner, manuelle Steuerungseinrichtungen sind nicht vorhanden. Das verwendete Programm basiert auf der Software LabView und wurde ebenfalls von der Firma InVerTec bereitgestellt.

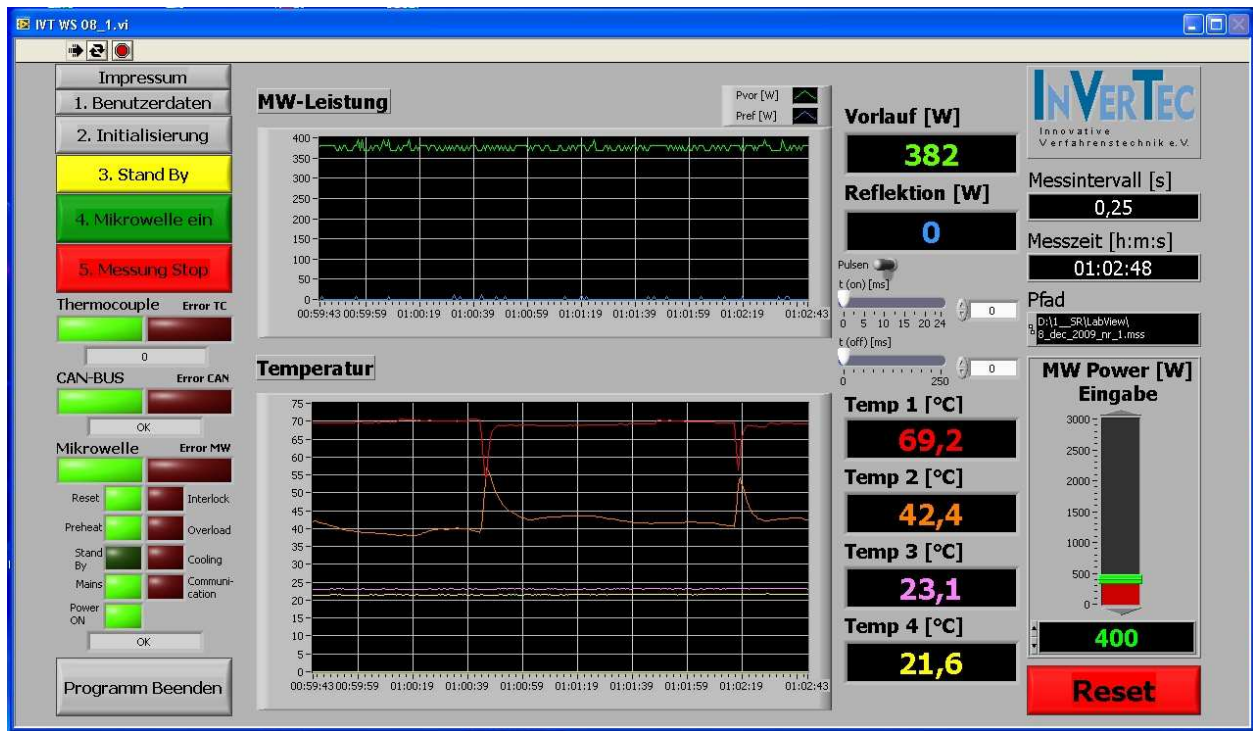


Abbildung 4-4: Steuerungsprogramm für den Mikrowellenreaktor

In dem Programm sind die notwendigen Elemente zur Steuerung implementiert bzw. die notwendigen Informationen dargestellt.

Im oberen Bereich ist der Verlauf der vorlaufenden, sowie der rücklaufenden Leistung dargestellt. Links daneben wird auch noch der aktuelle Wert als Zahl angezeigt.

Im unteren Grafikenster kann man die Verläufe der 4 Thermoelemente erkennen, wobei nur 1 (am Reaktoreintritt, unten) und 2 (am Reaktoraustritt, oben) relevant sind. Ebenfalls ist der aktuelle Wert noch zusätzlich als Zahl rechts daneben angezeigt.

Rechts unten befindet sich das Eingabefeld für die Wahl der eingebrachten Leistung. Mit dem darüber liegenden Schieberegler kann dies ebenfalls erfolgen. Über dem Schieberegler findet man Informationen zum Pfad der Messdatei, zur Messdauer und zur Einstellung des Aufzeichnungsintervalls.

Links befinden sich Schaltflächen zur Programmsteuerung. Darunter die verschiedenen Kontrollen, zur Bestimmung des Zustandes der Mikrowelle.

Erfasst werden die Daten der 4 Thermoelemente, die vorlaufende und die rücklaufende Leistung im vorgegebenen Messintervall. Die Übertragung erfolgt dabei über USB. Am Laptop des Versuchstandes werden diese Daten in einem Textfile niedergeschrieben.

## 4.2 Erweiterungen des bestehenden Versuchstandes:

### 4.2.1 Allgemein

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die bestehende Anlage der Firma InVerTec erweitert. Ein R&I –Schema wurde hierfür angefertigt und umgesetzt.

#### Leitungsschema Gasstrecke Mikrowelle

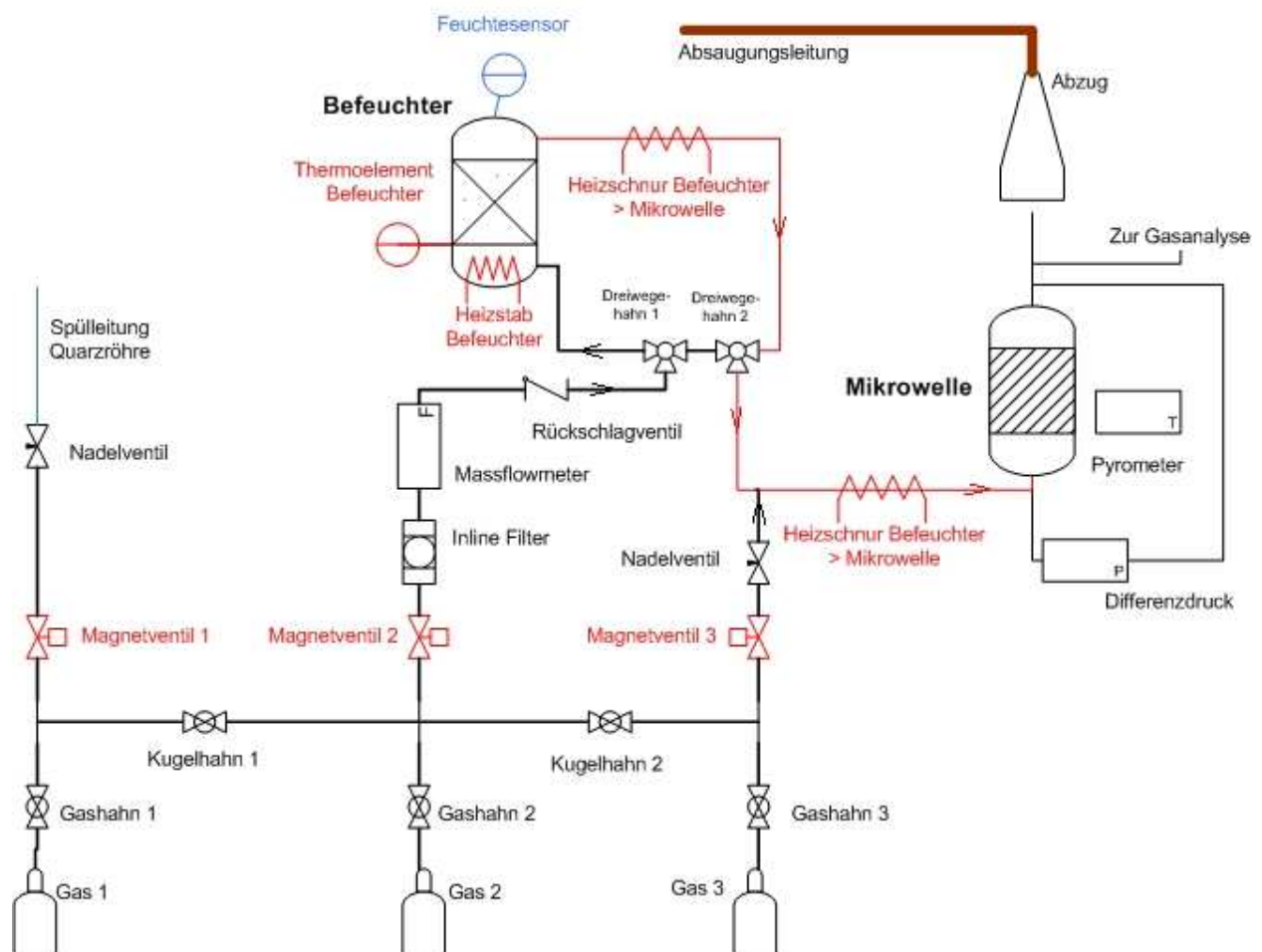


Abbildung 4-5: R&I Schema des Versuchsaufbaus

In diesem Schema kann man 3 Stränge erkennen, die jeweils verschiedene Aufgaben wahrnehmen. Gesteuert werden diese über 3 Magnetventile, die per SPS angesprochen werden. Des Weiteren können diese 3 Stränge miteinander verbunden werden, wodurch die Anzahl an benötigten Gasflaschen reduziert werden kann.

Der Strang des Magnetventil 1 ist für die Durchströmung des Zwischenraums im Reaktor (Reaktorwand – Quarzröhre) zuständig. Der Volumenstrom für diese Aufgabe wird mithilfe eines Nadelventils geregelt.

Das Magnetventil 2 ist verantwortlich für die Durchströmung des Reaktors. Es bestimmt wie viel Gas durch den Reaktor strömt. Die Regelung des Durchflusses wird manuell mithilfe eines digitalen Durchflussmessers bestimmt.

Durch den Umstand, dass der Durchflussmesser empfindlich auf Verunreinigungen im zu messenden Gas reagiert, wurde ein Inline-Filter vorgesehen und eingebaut. Es handelt sich hierbei um einen Sintermetallfilter mit der Filterklasse 1 (0,5 bis 3  $\mu\text{m}$ ).

Das Magnetventil 3 ist zuständig für das Durchmischen des im Reaktor befindlichen Materials. Der Durchfluss wird wiederum mittels Nadelventil eingestellt.

Der Mikrowellenreaktor wird in diesem R&I-Schema nur vereinfacht dargestellt, da an diesem keine zusätzlichen Bauteile nötig waren. Verwendet wurde dieses R&I-Schema als Schaltbild in der Visualisierung der SPS.

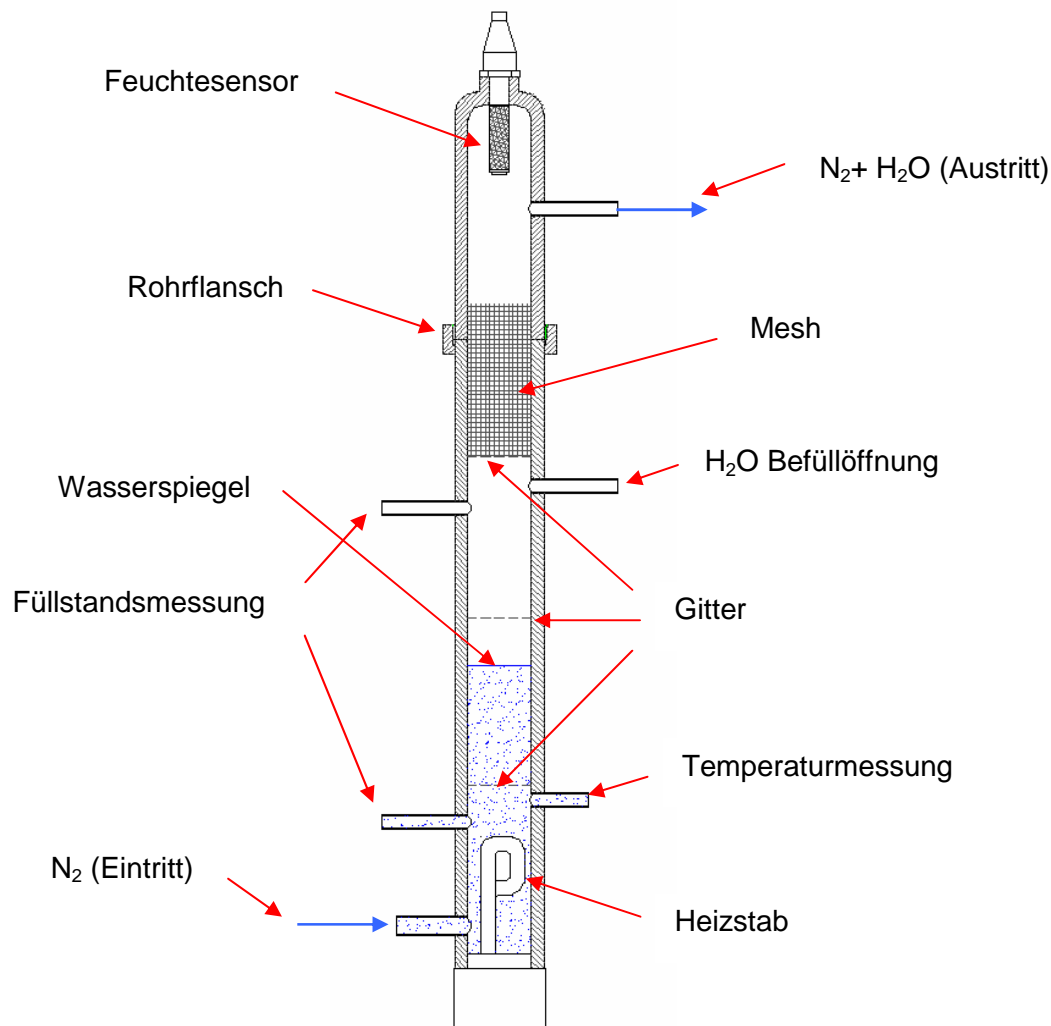
### **4.2.2 Befeuchter**

Der eingebundene Befeuchter wird mithilfe der SPS geregelt. Um auch Experimente mit trockenem Gas durchführen zu können, wurden zwei Stück 3-Wege-Ventile eingebaut, wodurch eine Umgehung des Befeuchters möglich wird.

Die Leitungen vom Befeuchter zum Reaktor sind mit selbstregelnden Heizschnüren begleitbeheizt, wodurch sich eine Temperatur von 90°C am Reaktoreintritt einstellt. Dies soll sicherstellen, dass es zu keinem Auskondensieren von Dampf in den Leitungen kommt.

Beim Umwälzen der Füllung im Mikrowellenreaktor, mittels Gasdruckstoß, verhindert das im mittleren Strang eingebaute Rückschlagventil ein Zurückdrücken des Wassers hin zu dem Massflow-Meter.

Durchströmt wird der Befeuchter von unten mit reinem Stickstoff. Durch die Wasservorlage kommt es zur Aufnahme der Feuchte in den Gasblasen des Stickstoffs. Feinmaschige Gitter unterhalb des Wasserspiegels bewirken eine Verkleinerung der Blasen. Oberhalb des Wasserspiegels sind ebenfalls noch weitere Gitter zur Tropfenabscheidung installiert. Über dem letzten Gitter befindet sich noch ein Drahtgeflecht (Mesh), das den Austrag von Tropfen verhindern soll. Der Ausgang vom Befeuchter befindet sich oben, wobei das ausströmende Fluid vorher noch beim Feuchtesensor vorbeistreicht.



**Abbildung 4-6: Prinzipskizze des Befeuchters**

Im unteren Bereich des Befeuchters wurde ein Heizstab eingebaut, der das Wasser auf die gewünschte Temperatur, bringt. Im oberen Bereich wurde noch zusätzlich ein Stück selbstregelnder Heizschnur verlegt (in Abbildung 4-6: Prinzipskizze des Befeuchters nicht enthalten), wodurch der Feuchtesensor auf einer Temperatur von 85°C gehalten werden konnte, dies um einerseits die Wärmeverluste, und andererseits noch eine Überhitzung des Stickstoff-Dampfgemisches zu erreichen. Die Überhitzung ist deshalb von Belang, da ansonsten Kondensation am Feuchtesensor auftreten könnte, wodurch die Messung fehlerhaft sein würde.

Eine ebenfalls angebrachte Füllstandsanzeige soll verhindern, dass es zu einer Unterschreitung des Minimalfüllstandes kommt.



### 4.2.3 Abzug für Abluft

Als Schlüsselement wurde ein Abzug vorgesehen, der die austretenden Gase absaugt und den entstandenen Staub durch einen eingebauten Filter abscheidet. Der dort abgeschiedene Staub besteht zum einen aus abgelagertem Kohlenstoff und zum anderen aus Katalysatorpartikeln, die durch das Aneinanderreiben beim Umwälzvorgang entstehen.

Aufgrund der Umweltschädlichkeit von diesem Staub wurde beschlossen diesen mit einem dafür geeigneten Filter einzufangen. Man entschied sich für einen Filter mit HEPA 10 Filtration. Dieser bindet Stäube  $>0,0001\text{mm}$ .

Die Größe der Abzugshaube wurde entsprechend dem gewählten Filter dimensioniert und anschließend am Institut gefertigt und montiert. Die Konstruktion der Haube wurde so gestaltet, dass ein Filterwechsel problemlos möglich ist.



**Abbildung 4-7: Abzugshaube**

### 4.2.4 Durchflussmessung

Zur Anwendung kommt ein Durchflussmesser mit einem Messbereich von 0 bis 10 l/min von der Firma Vögtlin. Die Angabe in Normlitern pro Minute weist schon daraufhin, dass das eingesetzte Messprinzip nicht abhängig vom Druck ist. Gemessen wird der Durchfluss über den Massenfluss und nicht über das Volumen. Die Messung beruht dabei auf dem Prinzip eines Hitz-Draht-Anemometers, wobei anhand der Kühlwirkung die Durchflussmenge bestimmt wird. Zu erwähnen ist auch die Lageunabhängigkeit des Messprinzips. Eine Notwendigkeit das Gerät in einer bestimmten Lage einbauen zu müssen (vgl. Einbau eines Rotameters) besteht somit nicht.

### 4.2.5 Differenzdruckmessung

Zur Bestimmung des notwendigen Gasdurchflusses beim Umwälzvorgang wurde ein Differenzdrucksensor implementiert. Wie im R&I Schema zu sehen ist, misst dieser den Druckabfall über den Mikrowellenreaktor. Eine Messung desselben ermöglicht eine gute

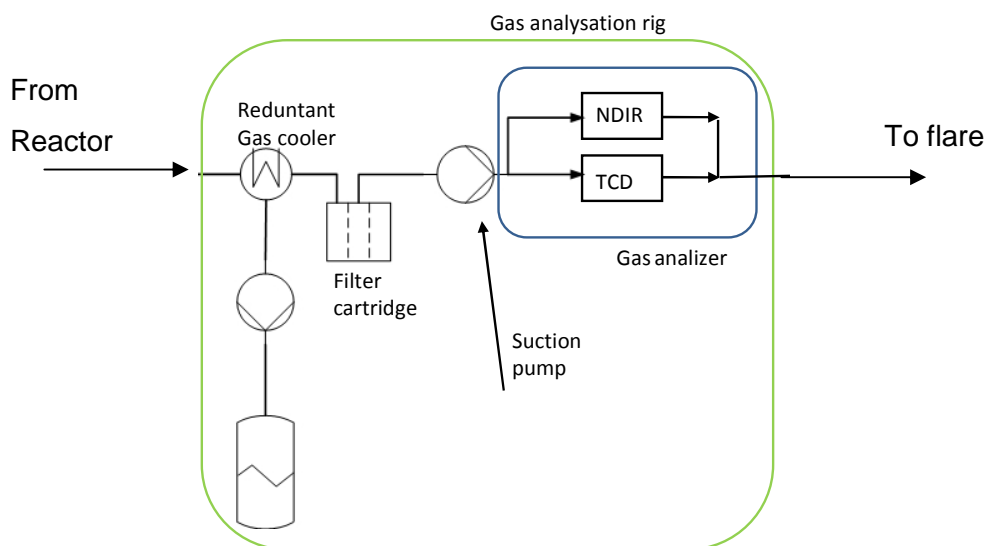
Einstellung des Durchflusses beim Umwälzvorgang, wodurch das Wiederherstellen einer definierten Einstellung möglich wird.

Verbaut wurde ein Sensor der Firma Sensotec mit einem Messbereich von 0 bis 25 mbar, wobei eine Überlastbarkeit bis auf 0,75 bar gewährleistet ist.

Die Abschätzung des Messbereichs wurde mithilfe einer Berechnung durchgeführt. Man bediente sich dabei der Formeln für die Auslegung von Wirbelschichten. Der Umwälzvorgang, bei dem der Katalysator durchgemischt wird, gleicht einer stationären Wirbelschicht kurz vor dem Materialaustrag.

#### 4.2.6 Gasmessstelle

Am Austritt des Mikrowellenresonators ist eine Entnahmestelle für die Analyse des abströmenden Gases vorgesehen. Dieses wird dort von einem Gasanalysator von dort abgesaugt.



**Abbildung 4-8: Schaltbild des Gasanalysators**

Die analysierten Gase sind: Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>).

Zur Anwendung kommt ein Gasanalysator der Marke ABB. Die verwendeten Module waren das Infrarot-Messgerät Uras 26 und der Wärmeleit-Analysator Caldos 17. Das Infrarot-Messgerät ist für die Bestimmung von CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> verantwortlich und arbeitet nach dem NDIR-Verfahren (Nicht – Dispersive – Infrarotabsorption). Die ersten 3 Gase werden nach dem Prinzip der direkten Absorption bei bestimmten Infrarot-Wellenlängen detektiert. Der Sauerstoffgehalt wird, unter Berücksichtigung der gemessenen Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, mithilfe der Sauerstoffionenleitfähigkeit von dotiertem Zirkondioxyd bestimmt.

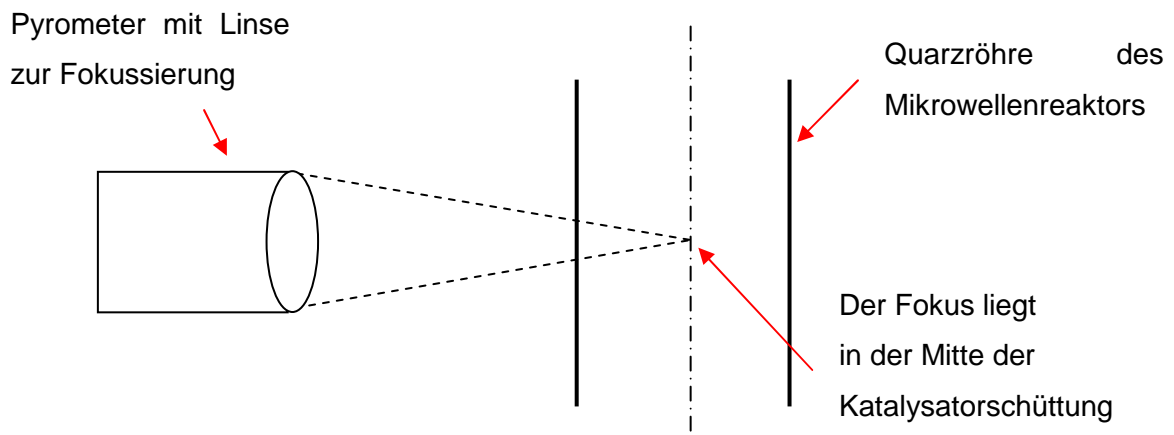
Caldos 17 arbeitet nach dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit und ist zuständig für die Bestimmung des H<sub>2</sub> Gehalts, wobei die Wärmeleitfähigkeit der anderen Gase rechnerisch berücksichtigt wird. Der angegebene Stickstoffgehalt wird rechnerisch durch Subtraktion der gemessenen Gase vom Gesamt-Gasgemisch bestimmt.

Alle gemessenen Gasgehalte sind trocken gemessen, da vor den Analysegeräten der Wasserdampf bei 3°C auskondensiert wird.

### 4.2.7 Temperaturmessung im Katalysatorbett

Die Messung der Temperatur des Katalysators ist nur möglich mit berührungsloser Temperaturmessung, da jegliche metallische Leitung in den Resonatorraum als Antenne für die Auskopplung der Mikrowelleistung in die Umgebung fungieren würde. Solch eine Antenne würde zu einer massiven Überschreitung der Grenzwerte für Mikrowellenstrahlung führen und somit eine Gefahr für die Umgebung darstellen.

Aus diesem Grund wird die Temperatur mithilfe eines Infrarot-Pyrometers gemessen. Über das untere Sichtfenster wird dabei die Temperatur der Katalysator-Schüttung ermittelt.



**Abbildung 4-9: Prinzipskizze der Temperaturmessung mittels Pyrometer**

Da die Quarzröhre, sowie das Quarzglasfenster für die Infrarotstrahlung transparent sind, kann auf diese Weise die Temperatur der Katalysatorschüttung gemessen werden.

Das eingesetzte Pyrometer hat einen Messbereich von 250°C bis 1600°C. Bei einer Temperatur unterhalb der unteren Messbereichsgrenze gibt das Messinstrument einen Wert von 250°C aus. Um den Benutzer über dies zu informieren blinkt die Leuchtzifferanzeige am Gerät. Durch diesen Umstand ist es somit leider nicht möglich Temperaturen im Katalysatorbett von unter 250°C zu erfassen.

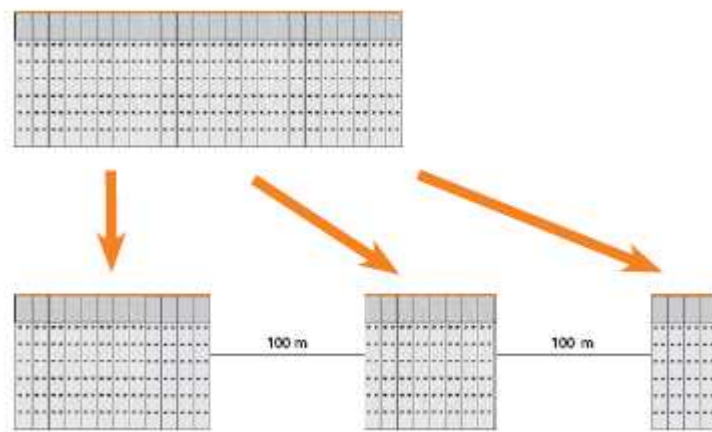
Die Ausgabe des Temperatursignals erfolgt über ein 4-20mA Stromsignal, das dann von der SPS ausgewertet wird.

### 4.3 Steuerung bzw. Regelung

Die Steuerung und Regelung der Anlage wird bewerkstelligt durch zwei verschiedene Systeme. Zum einen durch eine SPS von der Firma Bernecker und Rainer und zum anderen von einem LabView Programm, das mittels PC bedient wird.

#### 4.3.1 SPS

Zum Einsatz kommt hier das System X20 von Bernecker & Rainer. Dieses kennzeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit einer CPU-Einheit nicht nur Module vor Ort, sondern auch Module an anderen Orten kontrollieren zu können. Dies wird möglich durch ein serielles Datenprotokoll, den X2X-Link, der es ermöglicht Module in einer Entfernung von bis zu 100m mit ein und derselben CPU Einheit steuern zu können.



**Abbildung 4-10: X2X-Link von Bernecker und Rainer [29]**

Bei diesem Versuchsstand wird diese Möglichkeit genutzt. Die SPS-Module von dieser Anlage werden mithilfe der CPU eines benachbarten Versuchsstands kontrolliert. Die Bedienung des Teils der SPS, der auf diesem Versuchsstand genutzt wird, erfolgt primär über einen VNC-Client. VNC bedeutet Virtual Network Connection. Dabei gibt es einen Server (auf der SPS), der die Daten bereitstellt und Eingaben verarbeitet, und einen Client der die Daten empfängt und Eingaben tätigt. Die Daten sind in der Regel Bildschirminhalte und die Eingaben Mausbewegungen und -klicks bzw. Tastatureingaben. Mithilfe eines VNC Clients ist es somit möglich einen PC (oder SPS) durch einen anderen PC über eine Datenverbindung zu steuern.

Der VNC-Client läuft dabei auf dem am Versuchsstand verwendeten Laptop. Dadurch werden Kosten für die Steuerung gespart, ohne dass sich der Bedienungskomfort wesentlich verschlechtert, im Gegenteil, sich eher erhöht.

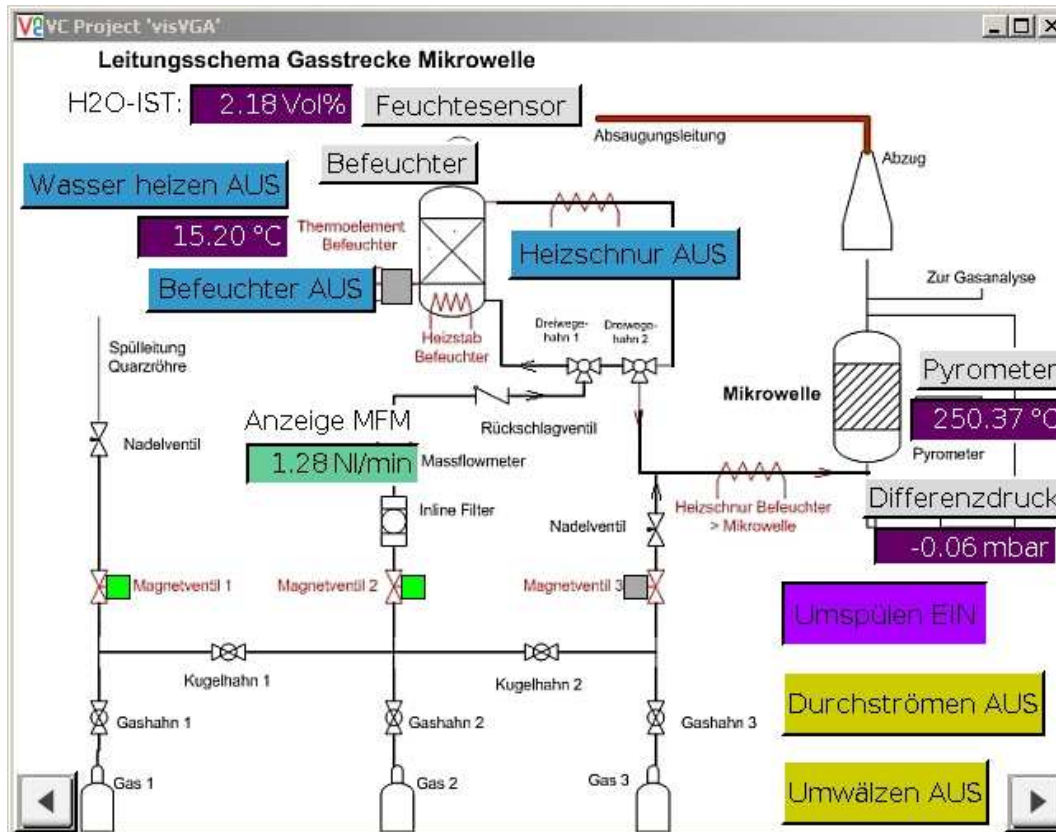


Abbildung 4-11: Visualisierung der SPS im Versuchsbetrieb

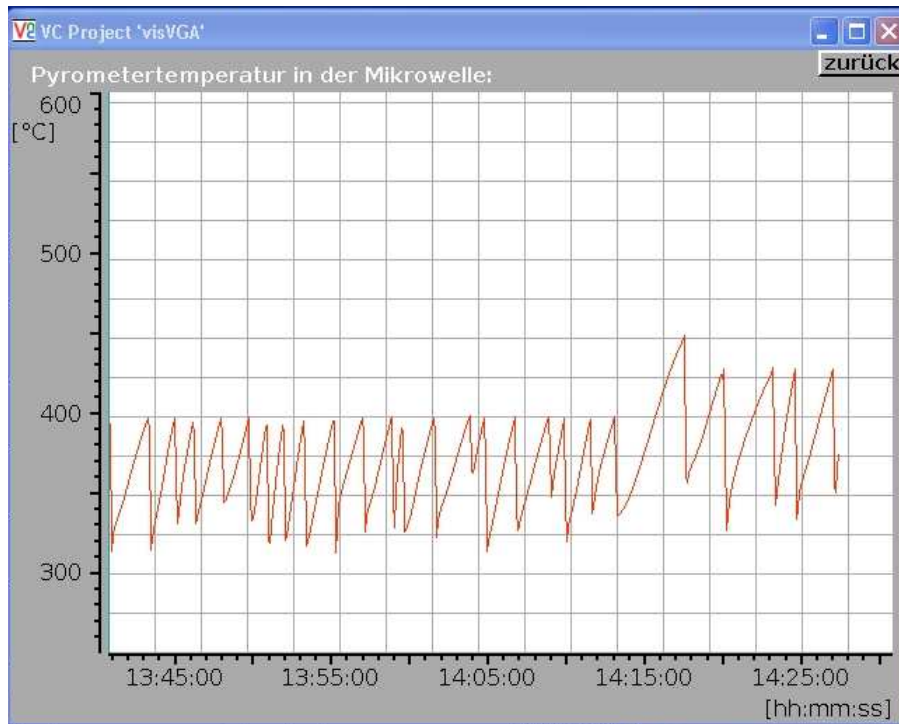
Programmiert wurde die SPS unter Anwendung von Automation Studio V2.6 (Programmierungsumgebung für die SPS). Erstellt wurde der Code für die einzelnen Elemente, eine Visualisierung für den Laptop am Versuchsstand, in der nur die Steuerung der Komponenten des Mikrowellenprüfstands möglich ist, sowie eine Erweiterung bestehender Visualisierung um die zugebauten Anlagenteile auch ohne Computer bedienen zu können.

Weiters wurde eine Datenaufzeichnung in die Steuerung implementiert um die gemessenen Werte zu dokumentieren. Aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Speicherplatzes wurde eine Möglichkeit geschaffen die Aufzeichnung zu aktivieren bzw. still zu legen. Zusätzlich dazu wurde eine Umschaltung zwischen kurzem Aufzeichnungsintervall (0,5 sec.) und langem Aufzeichnungsintervall (5 sec.) eingefügt.

Das Aufzeichnungsintervall von 0,5 sec. wurde wegen dem Umwälzvorgang so kurz gewählt. Würde die Aufzeichnung langsamer laufen, so würden die Temperaturspitzen, die während dem Umwälzvorgang sichtbar sind, unbemerkt bleiben. Eine weitere Verkürzung bringt keine weitere Verbesserung, da der Sensor für die Temperaturmessung nicht schneller arbeitet. Das lange

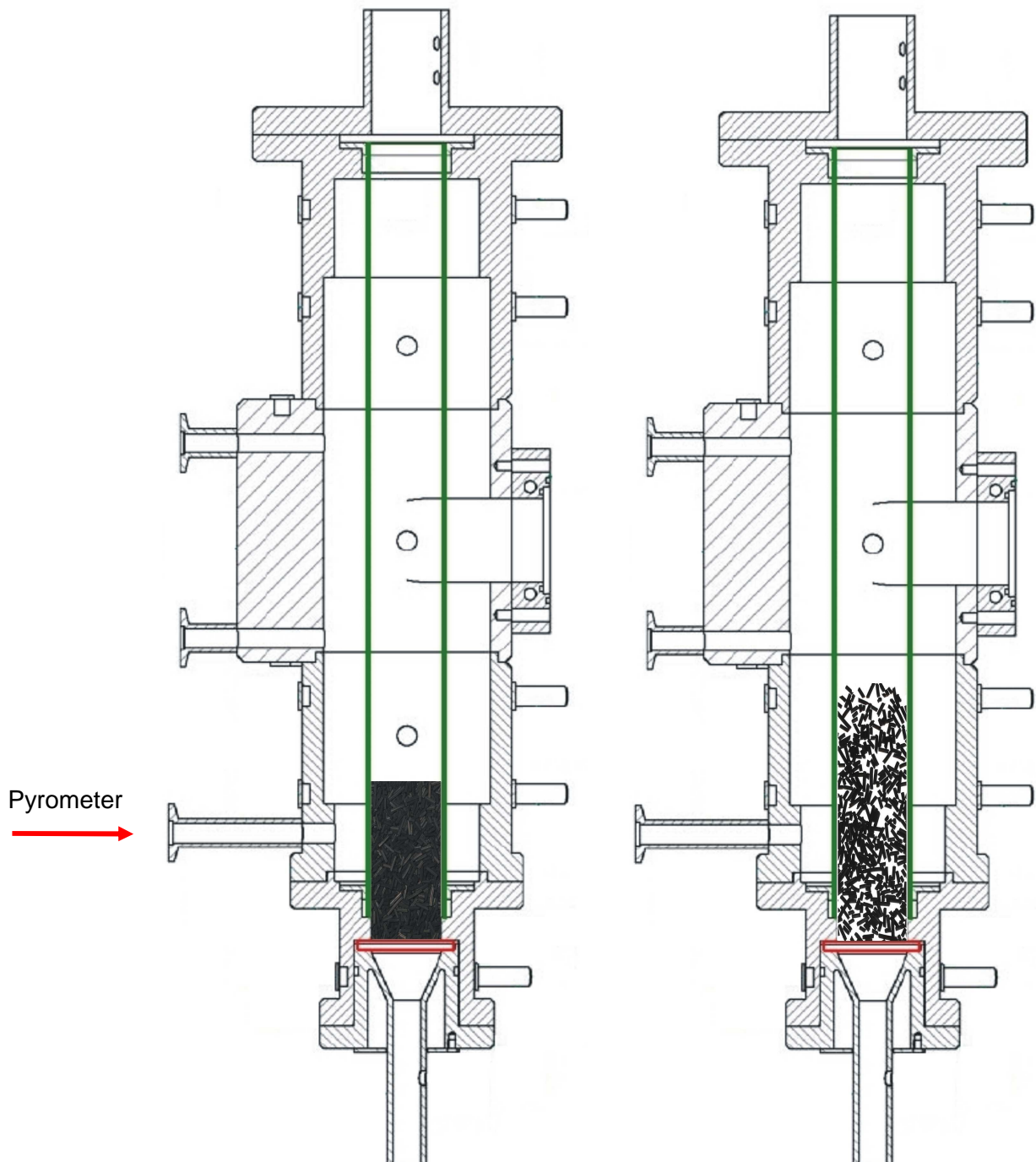
Aufzeichnungsintervall dient zur Überwachung der Anlage nachdem der Versuch beendet wurde.

Zur Abschätzung des Temperaturverlaufes während eines Versuchs wurde in der Visualisierung die Darstellung der Temperaturen der letzten 50 Minuten integriert.



**Abbildung 4-12: Temperaturverlauf in der Visualisierung der SPS**

## 4.3.2 Gasbeschickung



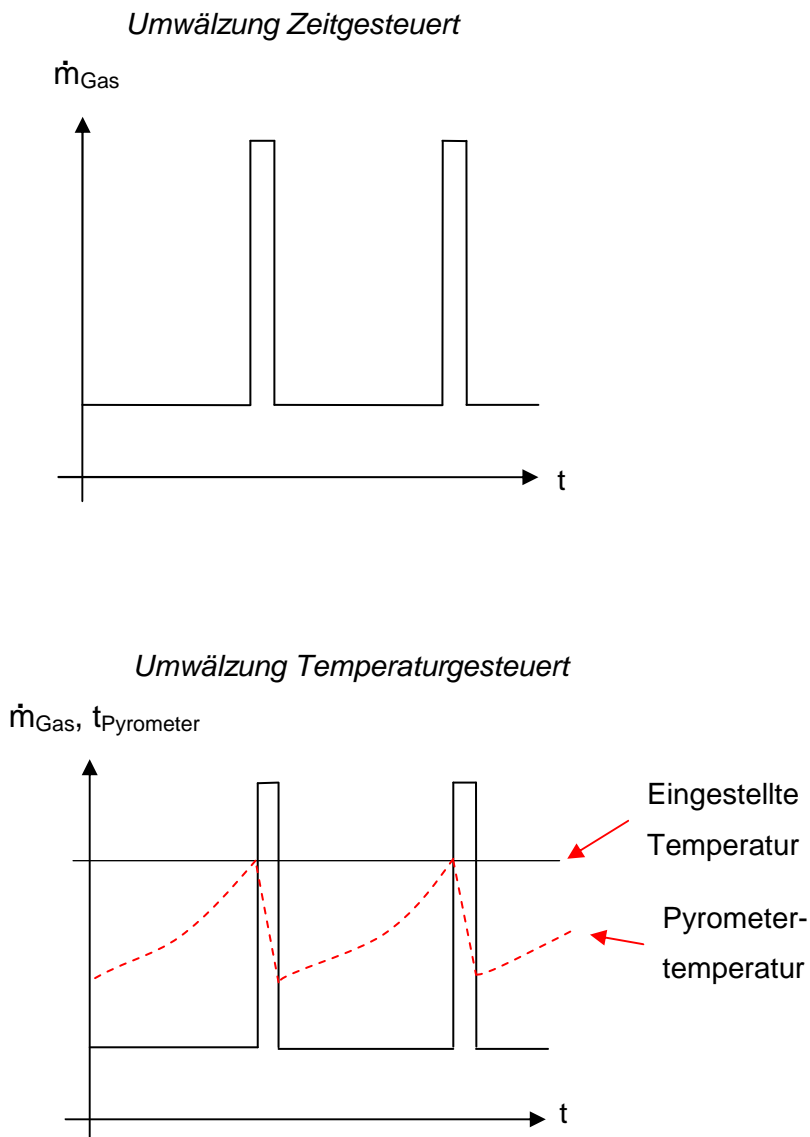
**Abbildung 4-13: Festbett (links) und Umwälzung des Katalysators im Resonator (rechts)**

Um die Beschickung des Mikrowellenreaktors mit verschiedenen Gasen zu ermöglichen, wurden 3 Leitungsstränge appliziert. Die Anordnung der Leitungsstränge ist im R&I Schema (siehe Abbildung 4-5) ersichtlich.



Gesteuert werden die drei Stränge über Magnetventile, welche wiederum über die SPS bedient werden.

Die Steuerung der Magnetventile erfolgt entweder über Schaltflächen oder über Zeit bzw. Temperatur gesteuerte Routinen. Diese Routinen sind direkt in der Visualisierung einstellbar.



**Abbildung 4-14: Verläufe des Gasmassenstroms bei zeitgesteuerter Routine (oben) und Temperaturgesteuerter Routine (unten)**

Eine Routine besteht dabei aus 2 Zeitabschnitten: Der erste ist entweder definiert durch einen Zeitablauf (Zeit gesteuert) oder durch Abwarten bis eine gewisse Temperatur am Pyrometer,

d.h. im Katalysatorbett, gemessen wird (Temp.-gesteuert). Der zweite Teil beinhaltet dann den Vorgang des Umwälzens wobei währenddessen das Magnetventil für die Durchströmung offen gelassen wird.

Die Umwälzung selbst erfolgt durch einen Gasdruckstoß, der das Festbett durch Überschreiten der Fluidisierungsgeschwindigkeit fluidisiert, also durchmischt. In Abbildung 4-13 wird versucht dies zu verdeutlichen.

### **4.3.3 Befeuchtung**

Im Befeuchter befindet sich ein Heizstab mit 400W, welcher über die SPS mittels Solid-state-Relais geschaltet wird. Weiters sind am Befeuchter noch ein Feuchtesensor, ein Thermoelement und Anschlüsse für eine Füllstandsanzeige, sowie zur Befüllung angebracht.

Das oberhalb des Heizstabes angebrachte Thermoelement ist für die Messung der Wassertemperatur zuständig.

Der Aufheizvorgang bzw. das Konstanthalten der Temperatur im Befeuchter wird durch einen in der SPS implementierten Regler übernommen. Die Regelung des Befeuchters basiert auf den Daten des Thermoelements. Die Einstellung der Feuchte passiert somit indirekt über die Wassertemperatur des Befeuchters. Um die notwendige Temperatur für eine gewisse Feuchte einstellen zu können, wurde eine Tabellenkalkulation erstellt in der diese Berechnung durchgeführt werden kann. Die Berechnung stützt sich dabei auf das ideale Gasgesetz und das Gesetz von Dalton.

Zur Beschleunigung des Aufheizvorgangs wurde in der Visualisierung der SPS die Möglichkeit geschaffen den Heizstab manuell einzuschalten.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

Da ein Austreten von Mikrowellenstrahlung in die Umgebung erst bemerkt wird wenn schon erste Schädigungen aufgetreten sind, wurde die Anlage in Bezug auf Leckstrahlung bei jedem Versuch kontrolliert. Kommt es zu einem Austritt von Mikrowellenstrahlung, so ist die erste Auswirkung der Grenzwertüberschreitung eine verminderte Fruchtbarkeit bzw. bei weiterer Erhöhung die Erblindung durch Bildung von grauem Star [24].

Für die ersten Versuche bediente man sich einem inerten, thermisch sehr stabilen, Material: Siliciumcarbid (SiC).

Dieses Material eignet sich für erste Versuche, die den Sinn haben die Bedienung der Anlage zu erlernen, da es eine gute Absorbierung der Mikrowellenstrahlung besitzt. Eventuelle Reaktionen mit den durchströmenden Gasen sind aufgrund der zuvor schon erwähnten Stabilität des Materials ebenfalls nicht zu erwarten.

Nachdem entsprechende Erfahrung mit dem Versuchsstand gesammelt wurde, wurde mit den Versuchen mit Katalysatoren begonnen.

Durch die Aufgabenstellung sind zwei Versuchsreihen definiert:

- Versuche, die das Verhalten von unbeladenen Katalysatoren im Feld der Mikrowelle untersuchen
- Versuche zur Regenerierung der Katalysatoren.

### 5.1 Versuchsdurchführung:

Der Kern der beiden Versuchsreihen besteht in der Behandlung von Methanierungskatalysatoren mit Mikrowellen. Für die Durchführung dieser Versuche sind, neben der Versuchsdurchführung selbst, zusätzliche Arbeitsschritte notwendig, welche in den nachfolgenden Abschnitten noch genauer erläutert wird.

### 5.1.1 Ausgangspunkt für die Versuche

#### *Katalysator:*

Für die Versuche, die das Verhalten des Katalysators im Feld der Mikrowelle untersuchen, dienen Proben die fabrikneu bzw. nur kurz mit Synthesegas beaufschlagt wurden. Mit diesen Versuchen wurde dann das Verhalten des Katalysators im Feld der Mikrowelle im unbeladenen Zustand untersucht. Die Versuche, die das Verhalten im beladenen Zustand untersuchen, werden gleichzeitig mit den Versuchen zur Regenerierung durchgeführt. Für diese diente ein Katalysator, der zuvor mithilfe des instituteigenen Methanierreaktors mit Kohlenstoff beladen wurde. Als Gasquelle diente der institutseigene Vergaser, der mit Holzpellets betrieben wird.

Die kurz mit Synthesegas beaufschlagten Katalysatoren wurden für die Untersuchung der unbeladenen Katalysatoren herangezogen, weil sie im fabrikneuen Zustand mit einer Schutzschicht überzogen sind, die erst bei höheren Temperaturen, wie sie beim Methanieren auftreten, abdampft. Ohne diese Schutzschicht oxidiert der Katalysator an der Luft und liegt dann in derselben Form vor wie die anderen Katalysatoren. Die Beladung mit Kohlenstoff der kurz mit Synthesegas beaufschlagten Katalysatoren ist zudem so gering, dass sie als unbeladen angesehen werden können.

Da der Katalysator in seinem aktiven Zustand als Reinmetall (Nickel) vorliegt und bei Sauerstoffkontakt mit diesem sofort reagiert, liegt der Katalysator bei all diesen Versuchen in einer deaktivierten Form, also oxidiert vor.



Durch das stark hygroskopische Verhalten des Katalysators bindet er das Wasser der Luft, wodurch es zu einer unerwünschten Gewichtszunahme kommt. Deshalb ist es notwendig den Katalysator vorher zu trocknen.

In den ersten Versuchen wurde Katalysator verwendet, bei dem nicht sichergestellt war, ob dieser vollständig oxidiert vorlag. Darum wurde entschieden den Katalysator in einem Ofen noch vollständig aufzuoxidieren. Dazu wurde eine Temperatur von 60°C gewählt. Durch dieses Aufoxidieren kommt es gleichzeitig noch zu einer Trocknung des Katalysators, wodurch 2 Dinge mit einem Arbeitsschritt durchgeführt werden. Um eine vollständige Trocknung zu erreichen, wurde eine Verweilzeit im Ofen von 24h abgeschätzt.

### *Betthöhe der Katalysatorschüttung:*

Die Katalysatoren TUG1 und TUG2 (Details der Katalysatoren siehe Seite 60), die in den Versuchen verwendet wurden, unterscheiden sich in ihrer Schüttdichte. Die Betthöhe in der Quarzröhre sollte nach Möglichkeit aber immer die gleiche Höhe einnehmen. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Füllmengen.

Die minimale Betthöhe ergibt sich aufgrund der Geometrie des Mikrowellenresonators und dem sich dadurch ergebenden Feldbild mit den Zonen hoher Feldstärke (siehe Abbildung 4-3). Außerdem soll die Temperatur im Bett gemessen werden können. Dies geschieht mit Hilfe eines Pyrometers, das durch das unterste Sichtfenster des Reaktors auf die Schüttung ausgerichtet ist.

Für TUG1 ergibt sich für einen unbeladenen Katalysator eine Füllmenge von ca. 75g und für den TUG2, ebenfalls im unbeladenen Zustand, eine Füllmenge von ca. 60g um eine Schütthöhe von ca. 50mm über der unteren Stopfbuchse zu erreichen.

### *Verwendetes Gas:*

Die Versuche wurden unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Folgende Atmosphären wurden verwendet:

- $\text{N}_2 / \text{H}_2$  mit 5 Vol %  $\text{H}_2$
- $\text{N}_2 / \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  Volumenanteil wurde variiert von 20 bis 35 %)

Im Normalbetrieb liegt der Durchfluss zwischen 0,5 und 6 lN/min. Der Umwälzungsmassenstrom ist um ein vielfaches höher. Das verwendete Gas dabei ist Stickstoff, da bei der Umwälzung die Verweilzeit des Gases zu gering für eine Reaktion mit dem Kohlenstoff am Katalysator ist.

Ein weiterer Grund für reinen Stickstoff und nicht für eine Stickstoff/Wasserdampfmischung während des high flow Betriebs, ist die Tatsache, dass der eingesetzte Befeuchter derartig hohe Volumenströme nicht ordentlich verarbeiten kann. Würde dieser hohe Volumenstrom durch den Befeuchter gedrückt, würde auch der Großteil des darin enthaltenen Wassers mitgerissen, und es käme zu keiner ordentlichen Befeuchtung.

Sinn der Umwälzung ist die Vermeidung von Hot-spots in der Katalysatorschüttung die aufgrund der Eigenschaften der Mikrowelle auftreten können. Durch die Umwälzung vermindert sich die Gefahr der Versinterung des Katalysators, da es zu einem Abbau von Temperaturspitzen und einer Vergleichmäßigung in der Katalysatorschüttung kommt. Die dabei auftretende Vermischung trägt dazu bei das gesamte Katalysatormaterial zu regenerieren.

### 5.1.2 Versuchsablauf, Versuchsbedingungen

Um einen definierten Ausgangspunkt zu erreichen, wird der gebrauchte Katalysator zuerst bei 60°C in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre für 24 h aufbewahrt. Die Temperatur wird deshalb so gewählt, weil es einerseits wichtig ist den Katalysator vollständig aufzuoxidieren, und andererseits eine Wasseraufnahme aus der Luftfeuchtigkeit währenddessen zu verhindern, bzw. ihn zur Abgabe dieser zu bewegen. Um eine nachvollziehbare Messung des Gewichts zu gewährleisten, ist eine spezielle Prozedur notwendig.

#### Prozedur der Gewichtsmessung:

- Wiegung des Kats
- 24 h im Muffelofen bei 60°C
- Wiegung des Kats
- Versuchsdurchführung
- Nach dem Versuch: Abkühlung des Kats unter reduzierenden/inerten (Wasserdampf wird abgestellt) Bedingungen (nur mehr reine Durchströmung, kein Umwälzen) bis am Austritt des Mikrowellenreaktors die 60°C Marke unterschritten wurde.
- Katalysator kontrolliert an der Luft oxidieren: Luftzutritt erfolgt hier durch natürliche Konvektion im Raum. Dabei sollte die Temperatur nicht über 60°C steigen. Um dies zu gewährleisten wird bei zu hoher Temperatur der Stickstoffpolster wieder aufgefrischt, somit die inerte Atmosphäre wiederhergestellt und die exotherme Reaktion der Deaktivierung gestoppt, was zur Abkühlung des Katalysatorbetts führt.
- Ausbau des Kats durch Zerlegen des Mikrowellenresonators.
- Wiegung des Kats
- 24 h im Muffelofen bei 60°C
- Wiegung des Kats
- Einfüllen in einen Behälter und verschließen. => Ende des Versuchs

Diese Prozedur zur Gewichtsmessung umreißt den gesamten Versuch im Groben. Der „Versuchsdurchführung“ wird im nächsten Absatz erläutert. Die Prozedur zur Gewichtsmessung und die nachfolgend genannten Punkte zur Versuchsdurchführung, zeichnen einen nachvollziehbaren Verlauf eines kompletten Versuchs nach.

Die nachfolgenden Punkte sollen die Versuchsdurchführung erläutern:

- Der, entsprechend der Prozedur zur Messung des Gewichts, vorbehandelte Katalysator kommt nun in die Quarzröhre des Mikrowellenresonators, welche mitsamt der unteren Stopfbuchse zu diesem Zeitpunkt ausgebaut ist. Dabei ist er Luftatmosphäre ausgesetzt.
- Danach wird die befüllte Quarzröhre wieder in den Resonator eingefügt, die Mikrowellenwirbelschicht wieder komplett zusammengebaut und schließlich betriebsfertig gemacht.
- Herstellen der reduzierenden Atmosphäre: Durch das Einströmen der gewählten Gase von unten bewerkstelligt. Anschließend die Dichtheit und die gewünschte Atmosphäre durch den am Versuchstand angeschlossenen Gasanalysator überprüfen.
- Beaufschlagen des Versuchsmaterials mit Mikrowellenleistung. Am Anfang nur mit minimaler Leistung, um ohne Gefahr bzw. ohne Einfluss auf den Versuch die Leckstrahlung messen zu können. Dies ist notwendig um eine, durch den Umbau eventuell aufgetretene Leckstelle, zu finden, bevor Schaden angerichtet werden kann.
- Die Mikrowellenleistung erhöhen (In der Regel stufenweise). Dabei liegt das Augenmerk auf der Gasanalyse und den Temperatursensoren. Die zurücklaufende Leistung beim Mikrowellengenerator gibt Auskunft über das Katalysatorverhalten in der Mikrowelle (siehe Seite 35).
- Umwälzungen vornehmen: Dies passiert entweder zeitgesteuert, oder abhängig von bestimmten Temperaturen. Notwendig wird dies aufgrund der Eigenschaften der Mikrowelle. Es bilden sich Hot-spots und Bereiche die nicht erwärmt werden. Eine Vermischung dieser zum Zwecke der Vergleichmäßigung und des Abbaus von Temperaturspitzen ist somit sinnvoll. Mit dieser Umwälzung wird einerseits versucht eine Schädigung des Katalysators durch zu hohe Temperaturen zu vermeiden und andererseits das gesamte Kat-Material zu regenerieren.
- Die letzten drei Punkte werden wiederholt bis sich die auf Seite 58 definierten Abbruchkriterien einstellen.

Durch die Umbauarbeiten am Mikrowellenresonator und die Messung der Gaszusammensetzung während des Versuchs ist es möglich, erste Abschätzungen in Bezug auf die Ergebnisse des Versuchs zu machen. Ein Punkt der hier angeführt werden kann ist z. B. der Volumenanteil an kohlenstoffhaltigen Gasen, der Rückschlüsse auf den abgereinigten Kohlenstoff zulässt.

Würde der Katalysator in heißem Zustand, also unmittelbar nach Ende des Versuchs, oxidierende Bedingungen (Luft) vorfinden, besteht die Gefahr, dass der Katalysator zu stark

oxidieren kann. Dies führt zu einer Tiefoxidation, bei der der Sauerstoff so fest an das Nickel gebunden wird, dass eine Regenerierung nicht mehr möglich ist.

Die Phase im Muffelofen nach dem Versuch dient zur vollständigen Aufoxidation des Katalysators. Dies ist wiederum notwendig um einen definierten Punkt zu erreichen, der wiederholbar ist (siehe Seite 54).

### 5.1.3 Abbruchkriterien für die Versuche

*Untersuchungen zum Verhalten im unbeladenen Zustand:*

Bei diesen Versuchen ist mit keiner Reaktion in Bezug auf ein Abreagieren von Kohlenstoff zu rechnen. Die einzige Reaktion sollte die Aktivierungsreaktion des Katalysators sein.



Das Ende des Versuchs wird in den meisten Fällen durch eine sicherheitstechnische Abschaltung des Magnetrons aufgrund von zu hoher rücklaufender Leistung bzw. zu hoher Temperatur im Reaktorraum bestimmt.

Die hohe rücklaufende Leistung bewirkt generell eine starke Erwärmung der ganzen Anlage. Der Magnetron ist von der rücklaufenden Leistung besonders betroffen, da diese eine starke Erwärmung desselben verursacht, die ohne Sicherheitsvorkehrungen unweigerlich zur Zerstörung des Magnetrons führen würde.

Bei Katalysatoren, die auch im unbeladenen Zustand die Mikrowellenleistung gut absorbieren, ist die rücklaufende Leistung geringer, beschränkt man sich auf eine gewisse Versuchszeit. Bei diesen Katalysatoren wird meist eine Aktivierung des Katalysators beobachtet und somit kann in Folge des Versuchs auch untersucht werden, wie sich der Katalysator im unbeladenen, aktivierten Zustand verhält.

*Regenerationsversuche (beladener Katalysator):*

Bei den Regenerationsversuchen sind die Gründe für das Ende des Versuchs bei erfolgreicher Abreinigung der Beladung teilweise dieselben, wie bei den Versuchen mit unbeladenem Katalysator. Generell wird der Regenerationsversuch abgebrochen, wenn am Gasanalysator



keine Reaktion mehr sichtbar ist bzw. der Eintrag der Mikrowellenleistung in das Katalysatorbett nicht mehr zufrieden stellend funktioniert.

### 5.1.4 Bewertungskriterien für die Auswertung

*Untersuchungen zum Verhalten im unbeladenen Zustand:*

Da bei den Versuchen zur Untersuchung des Verhaltens des unbeladenen Katalysators in der Mikrowelle die Absorbierung der Mikrowellenleistung ausschlaggebend ist, werden diese Versuche nur hinsichtlich dieses Gesichtspunktes bewertet.

*Regenerationsversuche (beladener Katalysator):*

Für die Auswertung werden 2 Punkte betrachtet:

- Optische Erscheinung des Katalysators
- Gewichtsverlust bei der Regenerierung

*Optische Erscheinung:*

Hier wird einerseits auf die Farbgebung des Katalysators und andererseits auf sichtbare Ablagerungen an den Katalysatorpellets geachtet.

*Gewichtsverlust:*

Durch Messung des Gewichts des Katalysators vor und nach der Regenerierung, bzw. vor und nach der Temperaturbehandlung im Glühofen, wird eine repräsentative Auswertung möglich.

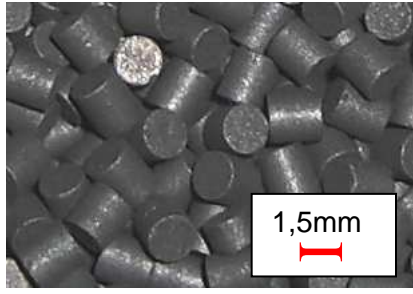
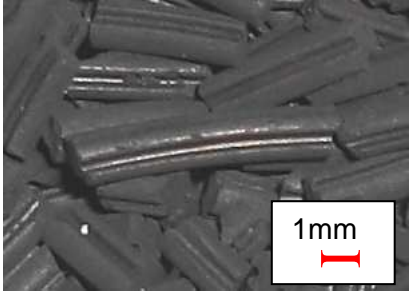
## 5.2 Versuchsauswertung

Während des Versuchs wurde eine Vielzahl von Daten aufgezeichnet. Aufgrund des Aufbaus des Versuchsstandes kommt es zu drei verschiedenen Datenquellen: Eine Messdatei von der Mikrowellensteuerung, eine Messdatei von der SPS am Versuchsstand und eine von der Aufzeichnung der Gasanalyse. Diese Daten werden in einer Tabellenkalkulationsdatei zusammengefügt und anschließend ausgewertet.

Für die Auswertung wichtig sind die Verläufe der Temperaturen im Mikrowellenresonator, sowie die Zusammensetzung am Gasanalysator. Das Absorptionsverhalten des Katalysators kann anhand der vorlaufenden Mikrowellenleistung und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung, sowie aus den Werten der rücklaufenden Leistung bestimmt werden. Wobei rücklaufende Mikrowellenleistung nur dann auftritt, wenn der Katalysator generell nicht gut absorbiert.

### 5.2.1 Durchgeführte Versuche

Katalysatoren mit denen Versuche durchgeführt wurden:

	<b>TUG1</b>	<b>TUG2</b>
		
<b>Korngröße</b>	1,5 x 1,5 mm	1 x 4mm
<b>Zusammensetzung Gew% (fabrikneu)</b>	NiO 64% MgO 13% SiO <sub>2</sub> 23%	Ni 20 – 30% NiO 20 – 30% Rest SiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Form</b>	Tabletten	Extrudat

**Tabelle 5-1: Die für die Versuche verwendeten Katalysatoren**

<b>Untersuchungen zum Verhalten im unbeladenen Zustand</b>		
<i>Katalysator</i>	<i>N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Atmosphäre</i>	<i>N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> Atmosphäre</i>
<b>TUG1</b>	<b>V1_1</b> <b>V1_2</b>	_1)
<b>TUG2</b>	<b>V1_3</b> <b>V1_4</b> <b>V1_5</b>	_1)
<b>Regenerationsversuche mit Kohlenstoffbeladenen Katalysatoren</b>		
<b>TUG2 Katalysator mit geringer Beladung</b> Beladung [g Kohlenstoff/100g Katalysator]:	<b>V2_1</b> 0,4	<b>V2_2</b> 0,4
<b>TUG2 Katalysator mit starker Beladung</b> Beladung [g Kohlenstoff/100g Katalysator]:	<b>V2_3</b> 1,6	<b>V2_4</b> 1,6
<b>TUG2 Katalysator mit sehr starker Beladung</b> Beladung [g Kohlenstoff/100g Katalysator]:	<b>V2_5</b> 6,1	<b>V2_6</b> 2,4 <sup>2)</sup>
Bemerkungen: 1) Die Wasserdampfatosphäre absorbiert die Mikrowellenleistung sehr gut, weshalb auf diese Versuche verzichtet wurde. 2) Der Unterschied in der Beladung kommt aufgrund der Verwendung von zwei unterschiedlichen Katalysatorproben zustande, die aber beide sehr stark beladen waren (siehe Abbildung 5-32 bzw. Abbildung 5-34).		

**Tabelle 5-2: Versuchsmatrix der durchgeführten Versuche**

Untersuchungen am Katalysator TUG1 im beladenen Zustand sind im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht untersucht worden, da diese Proben zu dieser Zeit nicht verfügbar waren.

### 5.2.2 Bewertung der durchgeführten Versuche:

#### Versuche zur Untersuchung des Verhaltens von unbeladenen Katalysatoren

Die Versuche mit unbeladenen Katalysatoren sollen Aufschluss über die Erwärmung des Katalysators im Feld der Mikrowelle geben, wenn dieser keine Kohlenstoffablagerungen aufweist. Zur Bewertung dieser Versuche werden somit die eingesetzte Leistung, die erzielte

Temperatur im Katalysatorbett und die rücklaufende Leistung herangezogen. Die Gasanalyse hat hier keine Bedeutung.

### Versuche mit Kohlenstoffbeladenen Katalysatoren (Regenerierungsversuche)

Anschließend zu den Versuchsbeschreibungen sollen die Versuche auf Ergebnisse untersucht werden. Dies erfolgt auf 2 Arten:

- Optische Bewertung (Vergleich vorher / nachher)
- Abgereinigte Masse (Vergleich vorher / nachher)

### **5.2.3 Optische Bewertung der Regenerierungsversuche (Vergleich: vorher/nachher)**

Die optische Bewertung wird mit bloßem Auge durchgeführt. Es geht dabei um offensichtliche Veränderungen am Katalysatormaterial. Es sollen Oberflächenveränderungen wie Absprengungen, Kraterbildung und Anlagerungen beurteilt werden.

Alle nachfolgenden Fotografien zeigen den Katalysator TUG2 jeweils vor und nach einem Regenerierungsversuch. Um einen Vergleich zum fabrikneuen Katalysator zu zeigen, ist auch dieser dargestellt.

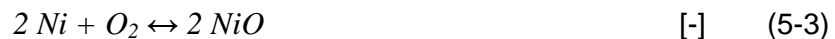


**Abbildung 5-1: Vergrößerung; Katalysator TUG2 fabrikneu**

### 5.2.4 Abgereinigte Masse bei den Regenerierungsversuchen

Die Bestimmung der abgereinigten Masse stellte sich als schwieriger als erwartet heraus. Aufgrund der unvorteilhaften Geometrie der Quarzröhre kam es teilweise bei den Umwälzvorgängen zu einem Anstoßen der Katalysatorpartikel an die obere Begrenzung des Mikrowellenreaktors. Dieses Anstoßen verursachte Abrieb am Katalysatormaterial, der dann bei den Umwälzvorgängen ausgetragen wurde. Dieser Austrag, in Form von grobem Staub, verteilte sich auf dem Versuchsstand, weshalb er unberücksichtigt bleibt. Durch diesen Umstand kommt es natürlich zu einem Gewichtsverlust, der in den Betrachtungen berücksichtigt werden muss.

Ein alleiniger Vergleich zwischen dem Gewicht vor bzw. nach der Regenerierung führt nicht zum Ziel, da es aufgrund der Aktivierung bei der Regenerierung ebenfalls zu einem Gewichtsverlust kommt. Deshalb wurde beschlossen, den regenerierten Katalysator in einem Ofen bei 500°C nachzubehandeln. Bei dieser Temperatur reagiert der Luftsauerstoff mit dem Katalysator und deaktiviert (oxidiert) die noch aktiven Bereiche (Glg.5-20).



Die Veränderung des Gewichts bei diesem Vorgang wurde dann dem gemessenen Gewicht nach der Regenerierung hinzugerechnet. Die verbleibende Gewichts Differenz sollte somit die eigentliche Abreinigung sein.

Um nun zu wissen, wie viel der Kohlenstoff-Beladung tatsächlich abgereinigt wurde, unterzog man die einzelnen beladenen Katalysatorproben einer Behandlung im Ofen (Glühversuch). Die Behandlung im Ofen fand wieder bei 500°C statt. Dabei kommt es wieder zu einer Oxidation der noch aktiven Bereiche, sowie zu einer Reaktion der Kohlenstoff-Ablagerungen am Katalysator mit dem Luftsauerstoff (Glg. 5-21).

Die auftretende Differenz zwischen dem Gewichtsverlust bei Temperaturbehandlung im Ofen ohne Regenerierung und dem Gewichtsverlust bei Temperaturbehandlung mit Regenerierung, stellt nun entweder den aufgetretenen Partikelabrieb, oder eine Restbeladung des Katalysators dar. Aufgrund der bei den Versuchen gemessenen Gase ist es wahrscheinlich, dass es sich größtenteils um Abrieb handelt.

Als Ergänzung muss erwähnt werden, dass der Gewichtsverlust nicht der tatsächlichen Beladung mit Kohlenstoff entspricht, da auch ein völlig unbeladener Katalysator Gewicht bei diesem Versuch verliert. Der Gewichtsverlust liegt bei 0,5 g/100g Katalysator. Dieser Wert muss

noch bei den Glühversuchen abgezogen werden um die Masse an Kohlenstoffbeladung zu erhalten.

### 5.2.5 Untersuchung des Verhaltens von unbeladenen Katalysatoren

Die nachfolgenden Versuche wurden immer unter einer Formiergasatmosphäre durchgeführt. Da, wie später noch gezeigt wird, die Wasserdampfatmosfera den Eintrag an Mikrowellenleistung in den Katalysator um einiges erleichtert, stellt es unter diesen Bedingungen kein Problem dar den Katalysator auf die gewünschte Temperatur von z.B. 450°C zu erwärmen.

#### TUG1: Versuch V1\_1

##### *Versuchsbeschreibung:*

Untersuchung des Verhaltens von TUG1 im Feld der Mikrowelle, wobei nach 15 Sekunden Durchströmen immer ein Umwälzvorgang mit einer Dauer von 2 Sekunden folgte. Der Gasdurchfluss lag dabei bei 3,3 lN/min Formiergas (95 Vol% N<sub>2</sub>; 5 Vol% H<sub>2</sub>).

Die Menge an eingesetzten Katalysator lag bei 75g, dieser lag in deaktivierter Form (im Lieferzustand) vor.

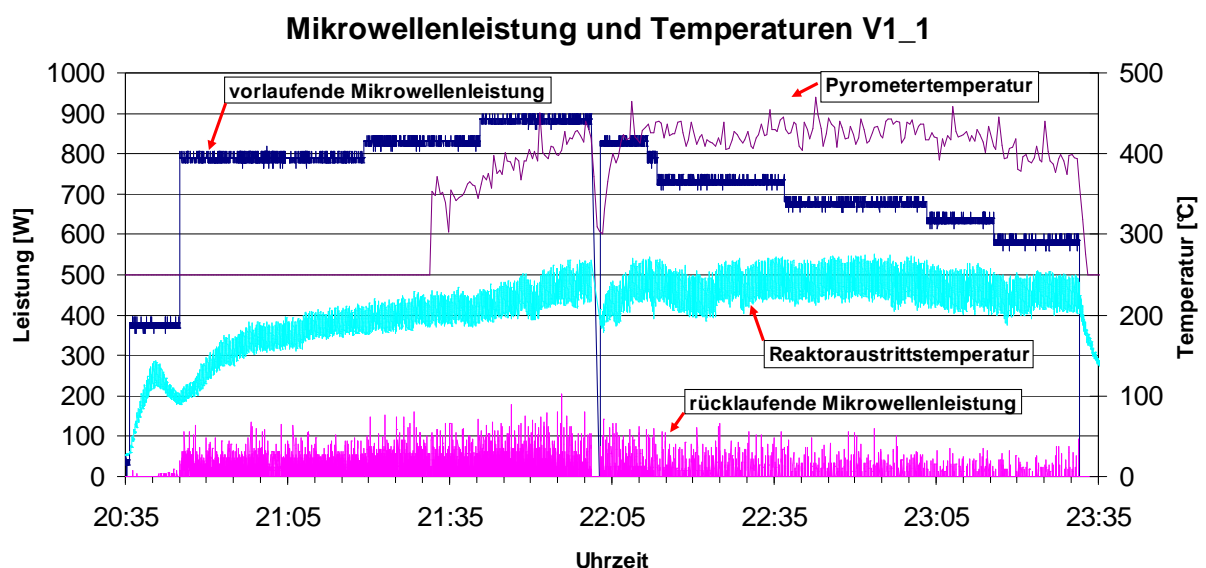


Abbildung 5-2: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_1

Betrachtet man die Kurve für die rücklaufende Mikrowellenleistung, so erkennt man, dass sich diese erhöht, wenn die vorlaufende Mikrowellenleistung auch erhöht wird. Die rücklaufende Leistung hält sich während des ganzen Versuchs im Bereich von 0 bis 130W, mit Spitzen bis 200W. Dieses Niveau verursacht kein Ansprechen der Sicherheitsschaltung für das Magnetron. Anhand der Reaktoraustrittstemperatur ist ersichtlich, dass sich die ganze Apparatur erwärmt. Das Temperaturniveau ist zwar geringer als die Betttemperatur im Katalysator (Pyrometertemperatur), bewegt sich aber dennoch weit über der Temperatur der Umgebung bzw. des Kühlwassers des Reaktors. Die Variation der Reaktoraustrittstemperatur beträgt zum Ende hin 50 K.

Zu der plötzlichen Temperaturerhöhung am Pyrometer um 21:31 Uhr muss erwähnt werden, dass das Pyrometer verstellt war, es blickte nicht auf das Katalysatorbett. Dieser Fehler wurde zu diesem Zeitpunkt erkannt und beseitigt.

Der Einbruch bei der Mikrowellenleistung kurz vor 22:05 Uhr ist durch einen Bedienungsfehler entstanden, wodurch das Programm zur Steuerung der Mikrowelle neu gestartet werden musste.

Die Reaktoraustrittstemperatur variiert weit schneller als die Temperatur am Pyrometer. Dies ist auf ein weit langes Aufzeichnungsintervall von 30 Sekunden bei der Pyrometertemperatur zurückzuführen. Wäre das Intervall gleich lang wie bei der Reaktoraustrittstemperatur (0,25 sec), würde der Verlauf ähnlich dem am Reaktoraustritt sein.

### TUG1: Versuch V1\_2

#### *Versuchsbeschreibung:*

Untersuchung des Verhaltens von TUG1 im Feld der Mikrowelle. Die Versuchsbedingungen entsprechen denselben wie bei V1\_1.

## Mikrowellenleistung und Temperaturen V1\_2

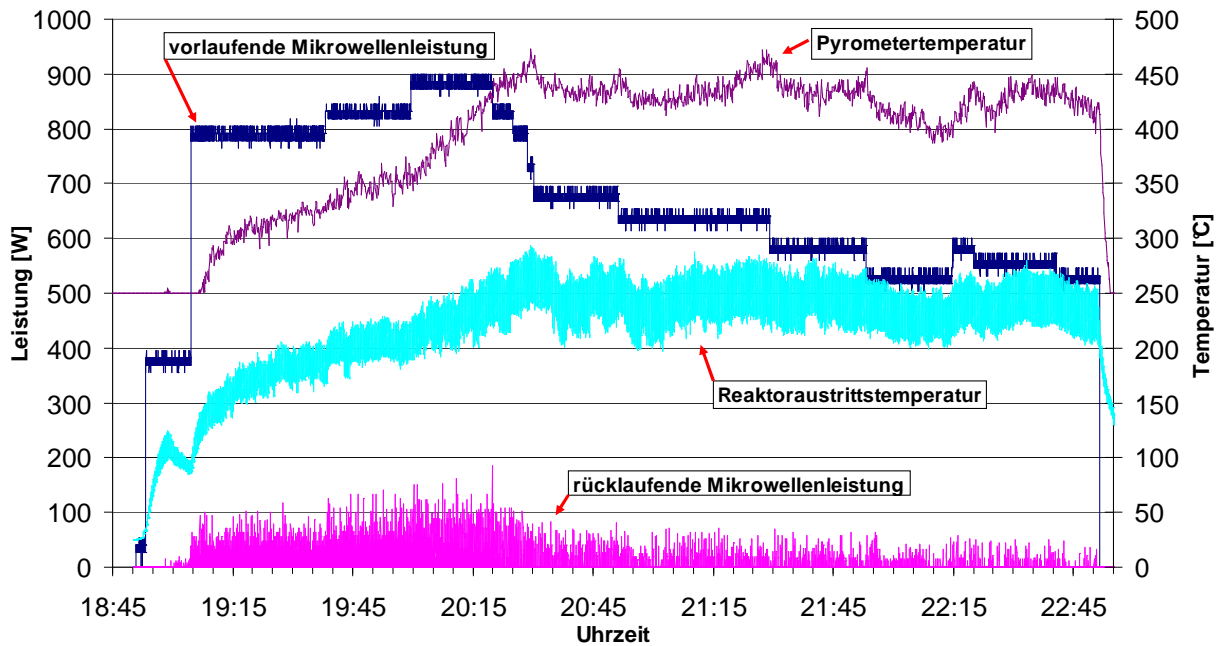


Abbildung 5-3: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_2

Das Diagramm zeigt wieder eine Variation von 55 K in der Reaktoraustrittstemperatur. Bei der Pyrometertemperatur ist in diesem Diagramm schon ein weit dichter Verlauf zu sehen, da das Aufzeichnungsintervall auf 0,5 sec gekürzt wurde. Die im Diagramm eingetragenen Temperaturwerte sind über 7,5 sec gemittelt, wodurch die beim Umwälzen entstehenden Temperaturspitzen geglättet werden.

Anhand der Reaktoraustrittstemperatur ist auch hier die Erwärmung der gesamten Anlage zu sehen. Die rücklaufende Mikrowellenleistung bewegt sich innerhalb des für das Magnetron zulässigen Bereichs.

Die beiden Versuche (V1\_1 und V1\_2) zeigen deutlich, dass sich der Katalysator TUG1 gut in einem Mikrowellenreaktor erwärmen lässt. Eine Beladung mit Kohlenstoff ist für diesen Katalysator keine Voraussetzung, um in der Mikrowelle erwärmt werden zu können.

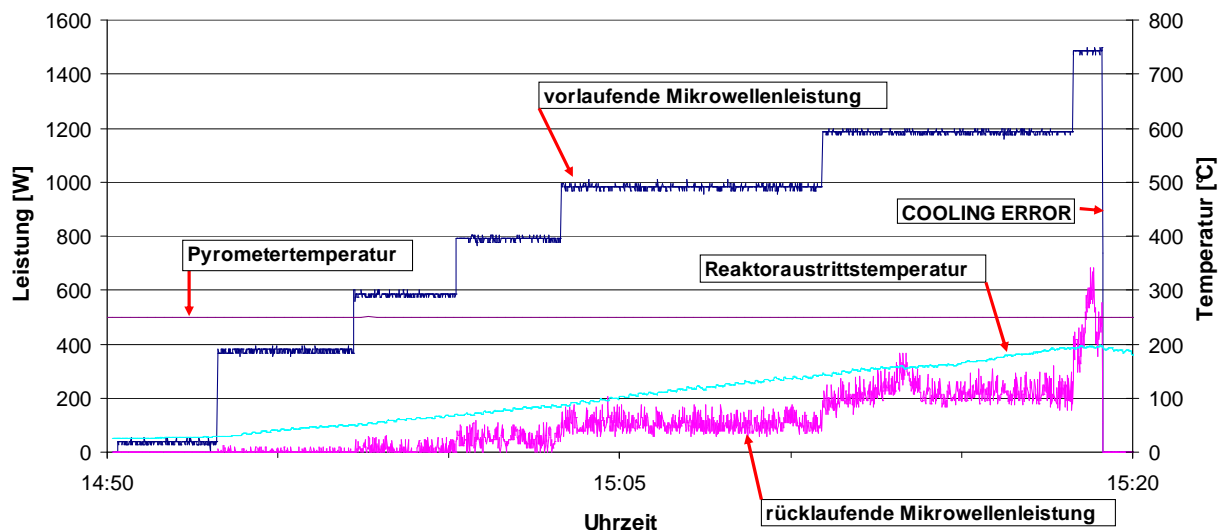


TUG2: Versuch V1\_3*Versuchsbeschreibung:*

Für diesen Versuch wurde der Katalysator TUG2 verwendet. Dieser Katalysator war vermengt mit einer Menge an Aluminiumoxidkugeln. Diese dienten im Methanierreaktor als Inertschüttung. Das Verhältnis von Katalysatorvolumen zu dem Volumen vom Aluminiumoxid war dabei 5,5 zu 1.

Die Zeiten für die Durchströmung und Umwälzung betragen wieder 15 bzw. 2 Sekunden. Der Durchfluss für die Durchströmung lag bei 3,15 NI/min Formiergas (95 Vol% N<sub>2</sub>; 5 Vol% H<sub>2</sub>).

Der eingesetzte Katalysator lag in deaktivierter Form vor. Die Deaktivierung erfolgte dabei nach einem kurzen Einsatz als Methanierungskatalysator, wodurch die Beladung mit Kohlenstoff sehr gering war.

**Mikrowellenleistung und Temperaturen V1\_3 1. Teil**

**Abbildung 5-4: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_3 1. Teil**

Dieser Versuchsteil erstreckt sich über einen Zeitraum von ca. 35 Minuten.

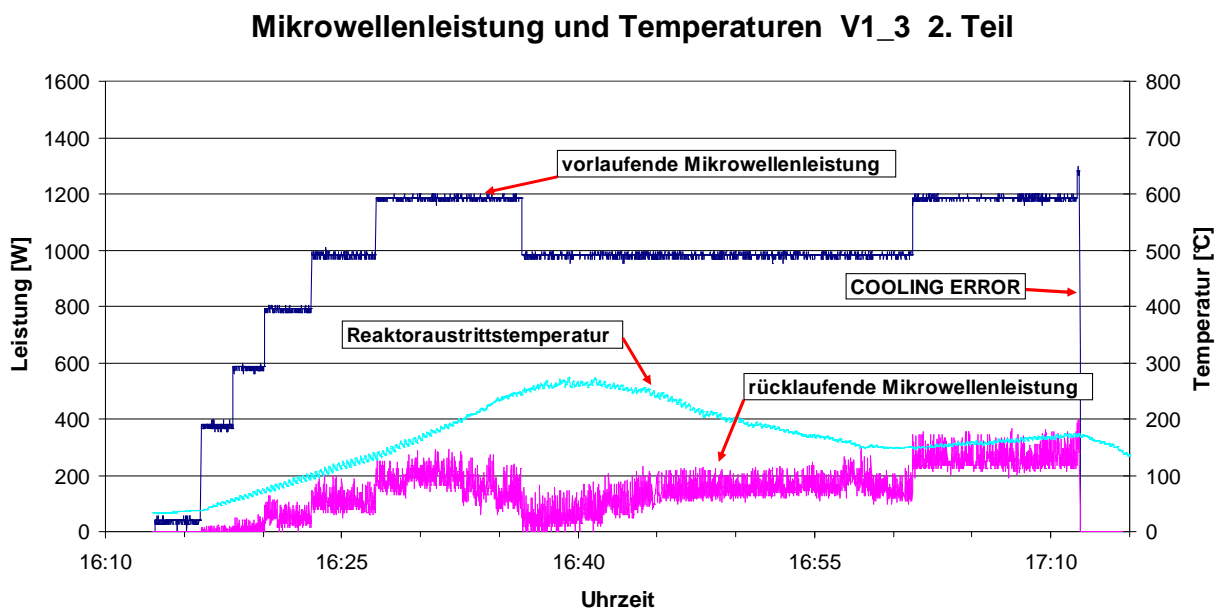
Betrachtet man die Reaktoraustrittstemperatur und vergleicht diese mit den Versuchen mit TUG1, so erkennt man, dass die Schwankung beim TUG2 Versuch wesentlich geringer ausfällt als beim Versuch mit TUG1. Die Schwankungsbreite beträgt hier nur mehr 8 K. Dies lässt darauf schließen, dass hier der Katalysator wenig erwärmt wird.

Würde sich der Katalysator durch den Mikrowelleneintrag aufheizen, so müsste man bei dem Umwälzvorgang, bedingt durch den hohen Gasdurchsatz, einen enormen Temperaturanstieg am Reaktoraustritt verzeichnen. Aufgrund des hohen Gasdurchsatzes kühlt das Gas weniger

aus, wodurch die Temperatur während des Umwälzvorgangs Rückschlüsse auf die Katalysatortemperatur zulässt.

Eine Erhöhung der eingebrachten Leistung bewirkte keine Änderung in der Schwankung der Reaktoraustrittstemperatur. Mit Erhöhung der vorlaufenden Leistung stieg auch die rücklaufende Leistung. Nach einer Dauer von ca. 1 min, bei einer durchschnittlich rücklaufenden Leistung von etwa 500W, schaltete die Mikrowelle mit der Meldung „Cooling Error“ ab.

Daraufhin folgte eine Abkühlpause von einer Stunde. Danach wurde nochmals versucht den Katalysator auf Temperatur zu bringen.

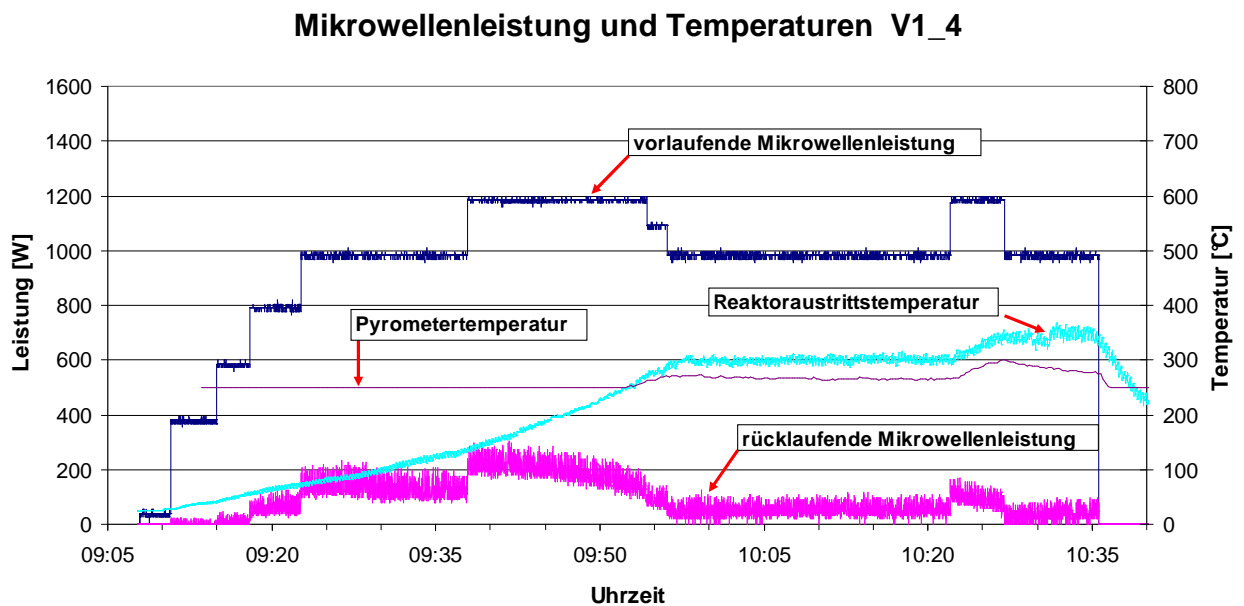


**Abbildung 5-5: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_3 2. Teil**

Beim 2. Teil des Versuchs wurde wieder versucht den Katalysator auf Temperatur, also über die 250°C Marke, zu bringen. Aufgrund der Tatsache, dass die Temperatur im Bett wieder nicht über die untere Messbereichsgrenze von 250°C gesteigert werden konnte, wurde auf die Darstellung der Pyrometer Temperatur im oben stehenden Diagramm verzichtet.

TUG2: Versuch V1\_4*Versuchsbeschreibung:*

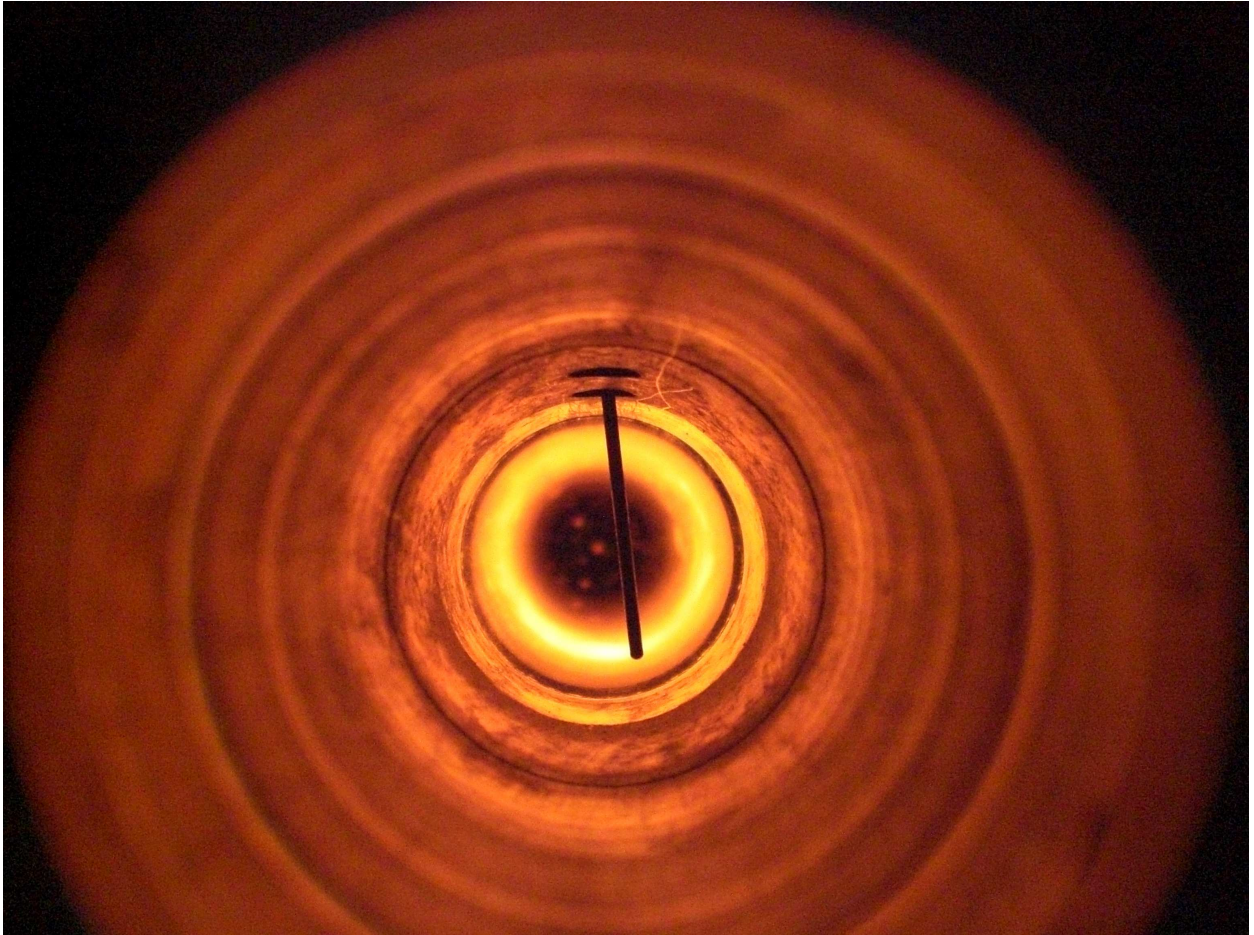
Dieser Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie der Versuch V1\_3. Der Unterschied zum Versuch V1\_3 ist die Stellung der Tuningstäbe. In diesem Versuch wurden die Stellungen der Tuningstäbe verändert um eine bessere Einstellung zu finden, in der der Katalysator mehr Leistung absorbiert.



**Abbildung 5-6: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_4**

Auch dieser Versuch zeigt nur eine mäßige Absorbierung der Mikrowellenleistung durch den Katalysator. Die maximale Varianz in der Reaktoraustrittstemperatur ist mit 20 K größer als bei Versuch V1\_3 mit 16 K. Die Betttemperatur konnte, durch die Umstellung der Tuningstäbe, in diesem Versuch aber auf über 250°C gesteigert werden.

Der Mittelwert der Reaktoraustrittstemperatur bewegt sich im letzten Drittel auf über 300°C, wobei die gemessene Temperatur in der Katalysatorschüttung unterhalb dieses Wertes bleibt. Die Mikrowellenleistung hat somit vorwiegend den Reaktor erwärmt. In Abbildung 5-7 erkennt man die gelb bis orange glühende Quarzröhre.



**Abbildung 5-7: Blick von oben in den Mikrowellenresonator**

### TUG2: Versuch V1\_5

#### *Versuchsbeschreibung:*

Dieser Versuch wurde, wie schon V1\_4 unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie der Versuch V1\_3.

Der Unterschied zum Versuch V1\_3 ist die Stellung der Tuningstäbe. In diesem Versuch wurden die Stellungen der Tuningstäbe noch weiter verändert um eine noch bessere Einstellung zu finden, in der der Katalysator mehr Leistung absorbiert.

Der Versuch gliedert sich wieder in 2 Teile, da es wieder zu einem Abbruch aufgrund einer Überlastung der Mikrowellenquelle (Magnetron) kam.

## Mikrowellenleistung und Temperaturen V1\_5 1. Teil

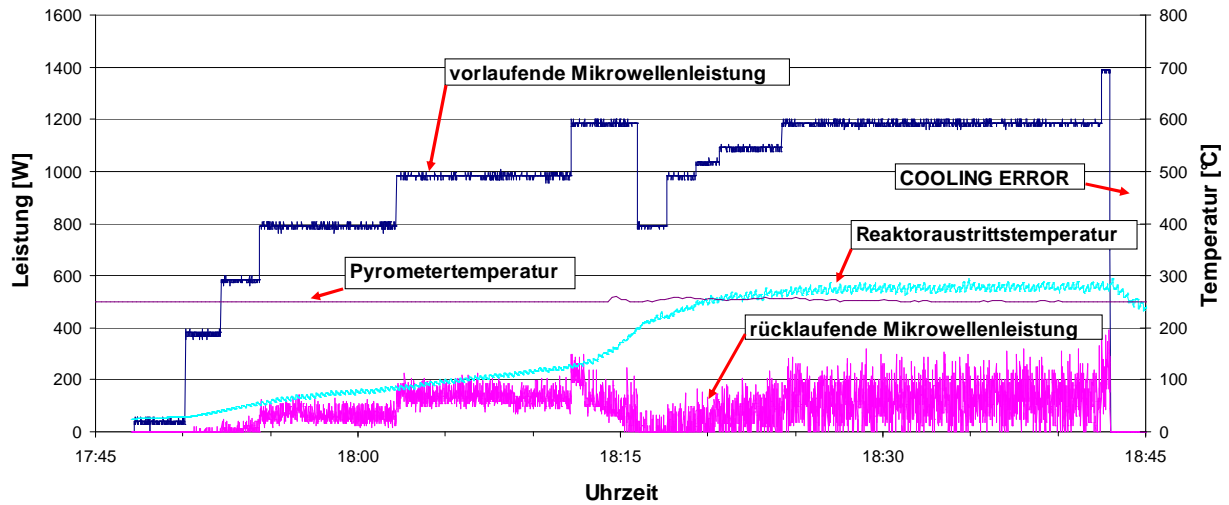


Abbildung 5-8: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_5 1. Teil

Die Variation der Reaktoraustrittstemperatur beschränkt sich bei diesem Versuch auf 15 K. Die Katalysatortemperatur lag mit ca. 250°C höher als bei Versuch V1\_3. In diesem Versuch ist es nicht gelungen die Betttemperatur über die Reaktoraustrittstemperatur zu steigern.

Die Verstellung der Tuningstäbe brachte in diesem Versuch eine Verschlechterung der Absorbierung der Mikrowellen durch den Katalysator gegenüber V1\_4. Bei Versuch V1\_4 erreichte man eine höhere Temperatur am Pyrometer.

## Mikrowellenleistung und Temperaturen V1\_5 2. Teil

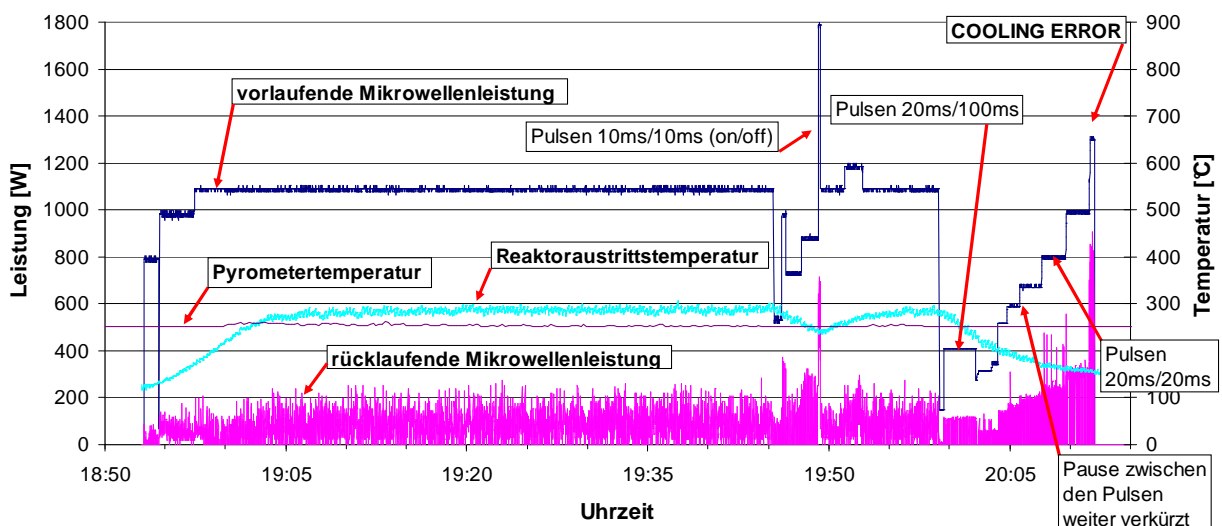


Abbildung 5-9: Leistungen und Temperaturen Versuch V1\_5 2. Teil

Bei diesem Versuch wurde bis zur erneuten Inbetriebnahme des Mikrowellenreaktors anstatt 60 min nur 10 min gewartet. Der Verlauf des Versuchs zeigt, dass die Pause zum Abkühlen lange genug war.

Im letzten Drittel des 2. Teils wurde untersucht, ob es Auswirkungen hat wenn die Mikrowellenleistung nicht konstant, sondern gepulst eingebracht wird. Die Leistung während des Pulsens wurde dabei erhöht um denselben Energieeintrag zu erhalten.

Im Diagramm ist nicht der Verlauf der aktuellen Leistung ersichtlich, sondern der über das Aufzeichnungsintervall gemittelte Wert der Leistung. Dadurch kommt es zu einer Glättung der Kurve, Zacken nach unten sind nicht mehr sichtbar.

Die Erkenntnisse des Pulsbetriebs: Es ist keine Verbesserung des Eintrags an Mikrowellenleistung in den Katalysator ersichtlich. Aus diesem Grund wird für alle weiteren Versuche auf die Verwendung des Pulsbetriebs verzichtet.

### Bewertung und Zusammenfassung

Generell liegt das Niveau der rücklaufenden Leistung bei TUG2 Versuchen weit höher als bei den Versuchen mit TUG1. Die Versuche bei TUG 1 zeigten Verläufe bei denen die rücklaufende Leistung immer wieder auf null zurückging, beim TUG2 war dies nicht der Fall. Das Niveau der eingebrachten Leistung ist dementsprechend geringer (vgl. max. 900W bei TUG1 vs. 1200W bei TUG2).

Der Katalysator TUG2 ist im unbeladenen Zustand schwer zu erwärmen. Nur ein kleiner Teil der aufgebrachten Leistung wird vom Katalysator aufgenommen. Der TUG1 hingegen nimmt mehr Energie aus dem Feld der Mikrowelle auf, wodurch die Aufheizeigenschaften besser sind als beim TUG2. Wichtig für den Erfolg der Aufheizung beim TUG2 ist die Einstellung der Feldverteilung. Leider ist mit der bestehenden Anordnung die richtige Einstellung nicht sehr einfach zu finden, da die dafür entscheidende Betttemperatur erst über 250°C gebracht werden muss, bevor Veränderungen sichtbar werden.

Die beiden Katalysatoren TUG1 und TUG2 zeigen deutliche Unterschiede im Verhalten im Feld der Mikrowelle. Zurückzuführen ist dies, nach Einschätzung eines Experten für Mikrowellentechnik der Firma InVerTec, auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Der Nickelgehalt ist bei beiden ziemlich gleich mit etwa 60 Gew%. Einziger Unterschied ist das Magnesiumoxid des TUG1, das in diesem Fall zur intermediären Phasenbildung mit den anderen Elementen neigt. Diese Phasen sind für die Mikrowellen nicht transparent, wodurch sie sich im Feld der Mikrowellen erwärmen lassen. Die Anordnung des Nickels, so scheint es, ist bei beiden Katalysatoren so ausgebildet, dass sie quasi transparent

für die Mikrowelle ist. Das Trägermaterial der beiden Katalysatoren ist, bis auf die intermediären Phasen des TUG1 auch transparent für die Mikrowellen.

Die bei TUG1 auftretende Erwärmung findet somit nicht am Nickel, sondern am Trägermaterial statt, wodurch es zur Ablösung der Nickelpartikel kommen kann. Ebenso ist die Gefahr der Versinterung erhöht, wenn die intermediären Phasen dermaßen erhitzt werden, dass es zu einer Erweichung der Trägerstruktur kommt. Durch diesen Umstand eignet sich der Katalysator TUG1 schlechter für eine Regenerierung in der Mikrowelle als der TUG2.

Der Katalysator TUG2 besitzt deshalb für die Regenerierung bessere Eigenschaften, da die Mikrowelle den angelagerten Kohlenstoff erwärmt und nicht den ganzen Katalysator.

Die Gaszusammensetzung, die am Austritt gemessen wurde, ist für diese Versuche nicht dargestellt, da die Untersuchung des Absorptionsverhaltens des Katalysators im Feld der Mikrowelle im Vordergrund gestanden ist.

### **5.2.6 Versuche mit beladenen Katalysatoren (Regenerierungsversuche)**

Die Versuche im beladenen Zustand stellen die eigentlichen Regenerierungsversuche dar. Hierbei liegt der Schwerpunkt der untersuchten Daten mehr auf der Gasanalyse als auf der eingesetzten Mikrowellen-Leistung.

Für die Versuchsdurchführung wurden 3 Katalysatorproben, jeweils TUG2, ausgewählt:

- Katalysator 1: ein Katalysator mit geringer Beladung (0,4 gC/100gKat.; kein Abbau der Methanierleistung)
- Katalysator 2: ein Katalysator mit starker Beladung (1,6 gC/100gKat.; merklicher Abbau der Methanierleistung)
- Katalysator 3: ein Katalysator mit sehr starker Beladung (6,1 bzw. 2,4 gC/100gKat.; keine Methanierleistung mehr feststellbar)

Von jeder dieser Proben wurden 2 Versuche durchgeführt, wobei jeweils ein Versuch unter einer N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> Atmosphäre und der andere unter einer N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> Atmosphäre durchgeführt wurde.

Die zusätzlich zu diesen Versuchen durchgeführten Versuche bleiben aufgrund der Übersichtlichkeit unerwähnt. Die Ergebnisse bleiben jedoch nicht ungeachtet, sie fließen später im Kapitel der Bewertung der Versuche mit ein.

Die Reaktionen in den Versuchen werden anhand der folgenden Reaktionen beschrieben.

*Aktivierungsreaktion*



*Aktivierung mit Kohlenstoff*



*Aktivierung mit Kohlenstoffmonoxid*



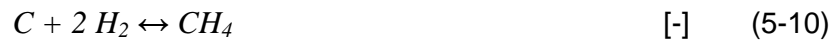
*Heterogene Wassergasreaktion*



*Shift-Reaktion*



*Hydrierende Vergasung*



*Deaktivierungsreaktion*



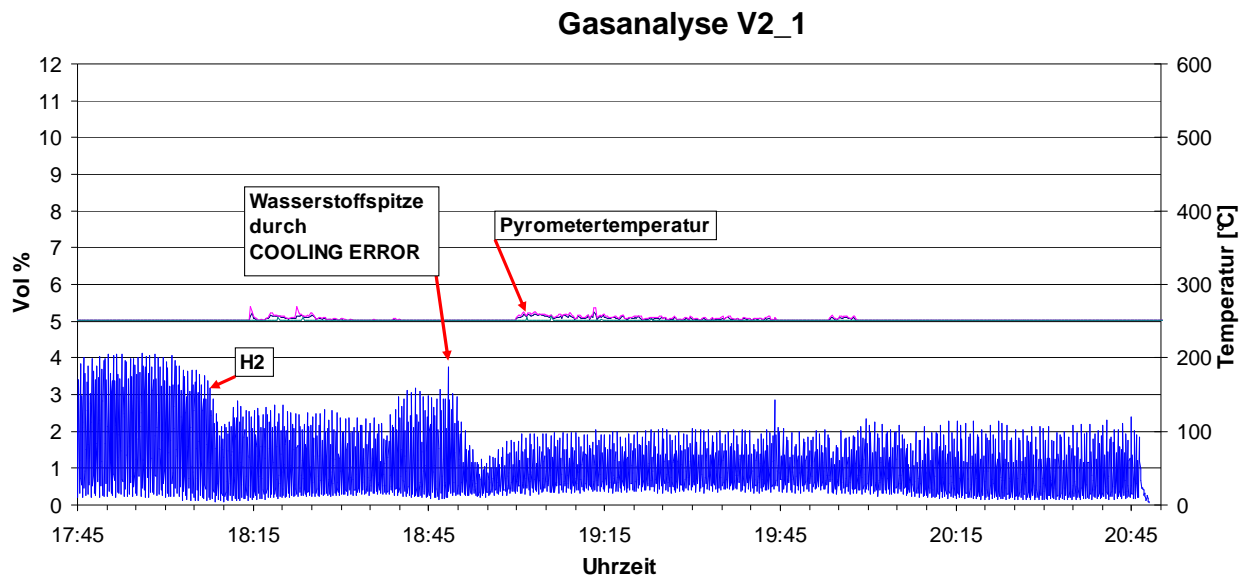
Katalysator 1(geringe Beladung): N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> Versuch V2\_1:

*Versuchsbeschreibung:*

Aufgrund der geringen Beladung (0,4 gC/100gKat.) und der Formiergasatmosphäre ist es möglich, dass dieser Versuch zweimal betrachtet wird. Das erste Mal als Versuch V1\_5 und das zweite Mal hier als Versuch V2\_1.

Die Versuchsbedingungen sind bei Versuch V1\_5 nachzulesen. Die eingesetzte Mikrowellenleistung ist in Abbildung 5-8 und Abbildung 5-9 nachzuschlagen.





**Abbildung 5-10: Gasanalyse, geringe Beladung; Versuch V2\_1**

Bei Betrachtung der Gasanalyse fällt auf, dass keine anderen Permanentgase, ausgenommen Wasserstoff, detektiert wurden. Die breite Varianz des Wasserstoffgehalts resultiert aus der häufigen Umwälzung des Bettmaterials, das wie schon beschrieben alle 15 Sekunden umgewälzt wurde. Die Wasserstoffkonzentration zu Beginn des Versuchs stellt das Ausgangsniveau dar. Die  $H_2$  Spitzen liegen bei 4 Vol % und sinken im Laufe des Versuchs aufgrund der Aktivierung des Katalysators.

*Aktivierungsreaktion:*



In diesem Versuch traten keine Reaktionen mit den Kohlenstoffablagerungen am Katalysator auf. Ein Grund dafür ist der hier hohe Gasdurchfluss von 3,15 lN/min, deshalb wurde dieser in den nachfolgenden Versuchen gesenkt.

Um 18:43 Uhr trat aufgrund der zu hohen reflektierten Leistung ein Cooling Error auf, weshalb kurze Zeit später der Wasserstoffgehalt wieder angestiegen ist. Durch den Cooling Error kam es zu einem Auskühlen des Katalysators, wodurch die Aktivierungsreaktion nicht mehr ablief. Nachdem die Mikrowellenleistung wieder aufgebracht wurde stieg der Wasserstoffumsatz, wodurch die gemessenen Gehalte gesunken sind.

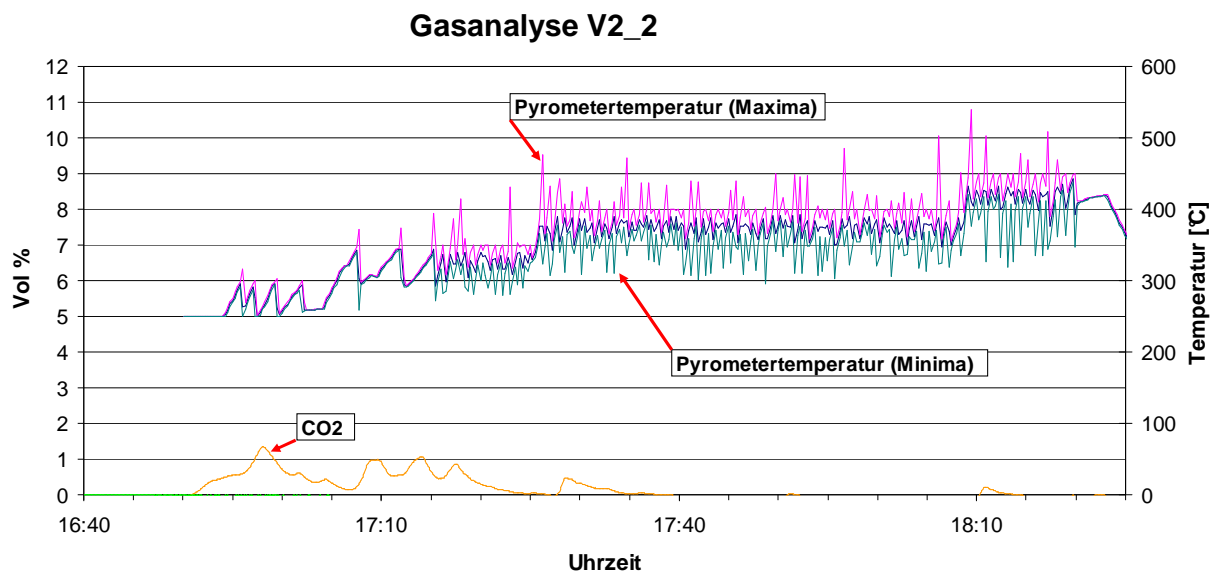
Nachdem in der  $H_2$  Konzentration keine Veränderung ersichtlich war, wurde der Versuch um 20:45 Uhr, als der 2. Cooling Error auftrat, abgebrochen.

Katalysator 1 (geringe Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_2:*Versuchsbeschreibung:*

Für diesen Versuch wurde eine Katalysatorprobe mit geringer Beladung (0,4 gC/100gKat.) vom Typ TUG2 als Ausgangsmaterial verwendet. Für den Versuch wurde eine  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Atmosphäre eingesetzt. Dabei wurde im Laufe des Versuchs der Wasserdampfanteil von 20 Vol% auf 35 Vol% erhöht.

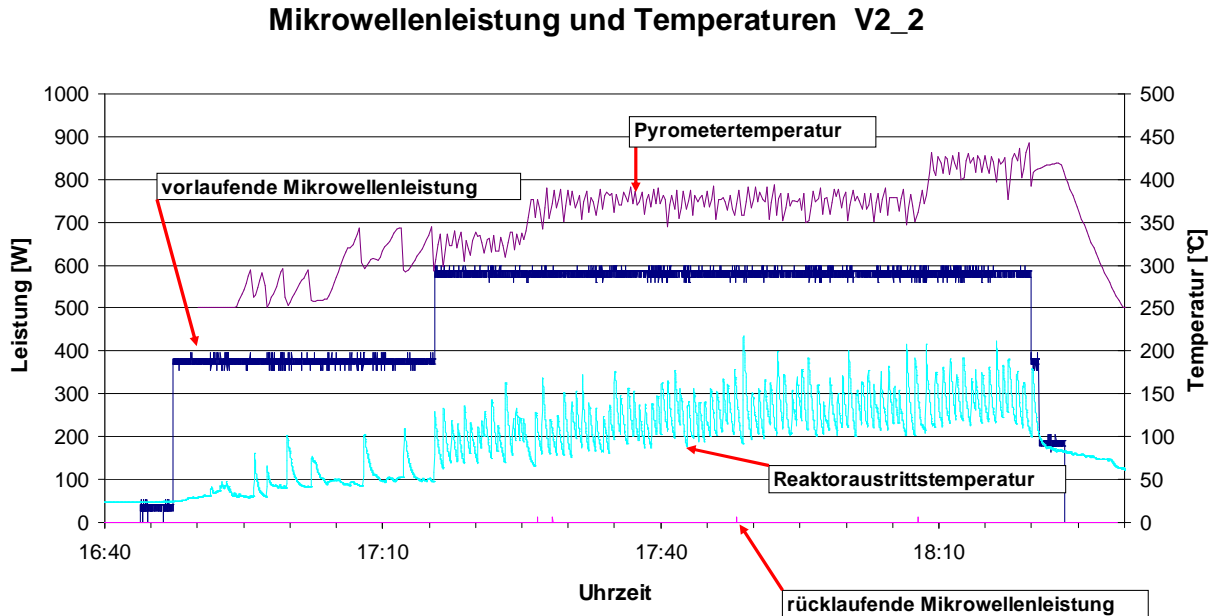
Durch die Steigerung sollte die Auswirkung auf die Gaszusammensetzung am Austritt untersucht werden. Der Durchfluss lag im Mittel bei 1,4 NI/min trocken.

Die Zeitpunkte bei denen der Katalysator umgewälzt wurde, wurden über die Pyrometer Temperatur gesteuert, wobei die Grenztemperatur für das Einleiten des Umwälzvorgangs stufenweise während des Versuchs von 300°C auf 350°C auf 400°C und auf 450°C erhöht wurde. Eine weitere Steigerung der Temperatur wurde aufgrund der Gefahr einer Versinterung des Katalysators nicht vorgenommen.



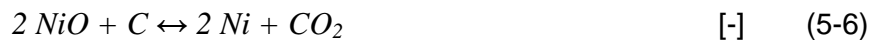
**Abbildung 5-11: Gasanalyse, geringe Beladung; Versuch V2\_2**

Bereits nach einer kurzen Aufheizphase konnten am Pyrometer Temperaturen über 300°C gemessen werden. Dazu wurde eine Mikrowellenleistung von nur 400 W benötigt. Der Wasserdampf erwies sich für diesen Versuch als günstig im Bezug auf die Absorption der Mikrowellenleistung im Katalysatorbett. Dies wird auch als Grund für die hohe Betttemperatur bei geringer Mikrowellenleistung angesehen.



**Abbildung 5-12: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_2**

Zu Beginn des Versuchs bildete sich eine geringe Menge an  $\text{CO}_2$ . Es kam zu einer Reaktion des oxidierten Katalysators mit dem abgelagerten Kohlenstoff.



Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration stieg nach einer weiteren Temperaturerhöhung noch etwas an, wurde aber tendenziell weniger. Grund dafür ist die geringer werdende Kohlenstoffbeladung.

Durch die Temperaturerhöhungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, wodurch der  $\text{CO}_2$ -Anteil steigt.

Nach etwa 1 Stunde war keine Bildung mehr detektierbar am Austritt. Eine Erhöhung des Wasserdampfanteils brachte keine Veränderung. Aus einer Erhöhung der Grenztemperatur für die Umwälzung auf  $450^\circ\text{C}$  um 18:05 Uhr resultierte ein weiterer  $\text{CO}_2$ -Peak.

Da die Gasanalyse ab 18:15 Uhr keine Reaktionsprodukte mehr detektierte und alle weiteren Möglichkeiten ausgeschöpft waren (Temperaturerhöhung, Wasserdampfanteilssteigerung), wurde der Versuch beendet.

Katalysator 2 (starke Beladung):  $\text{N}_2 / \text{H}_2$  Versuch V2\_3:

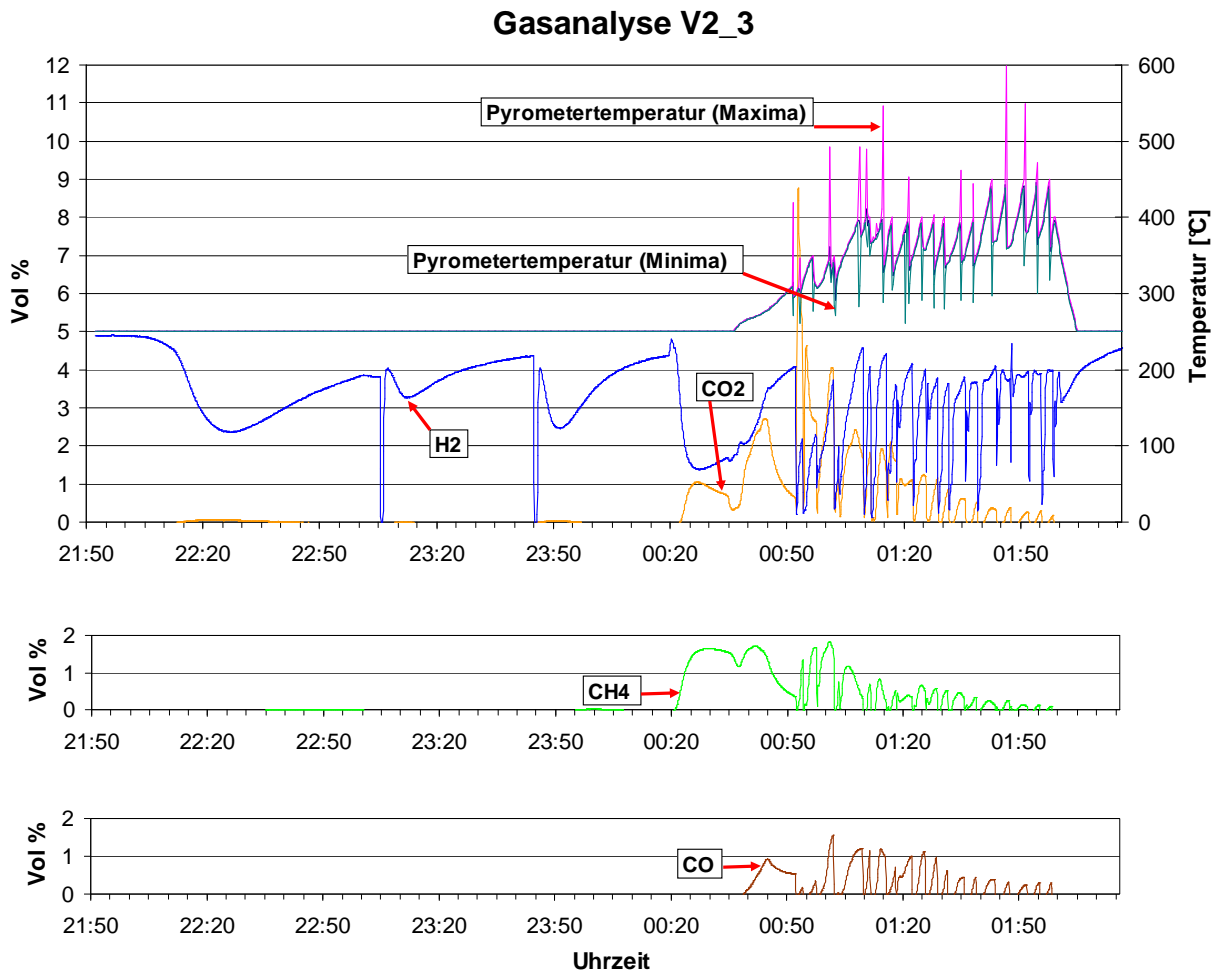
*Versuchsbeschreibung:*

Die Beladung des Katalysators war stark (1,6 gC/100gKat.).

Der Versuch wurde unter Formiergasatmosphäre (95 Vol%  $\text{N}_2$ ; 5 Vol%  $\text{H}_2$ ) durchgeführt.

Der Durchfluss lag bei 1,36 lN/min.

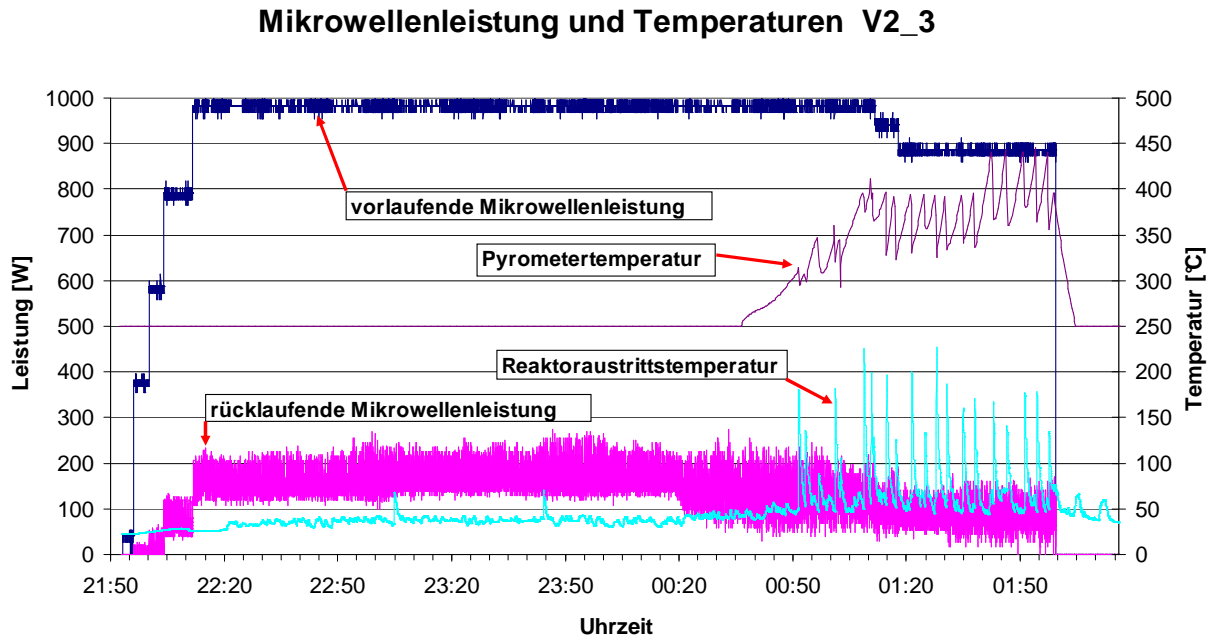
Die Zeitpunkte für die Umwälzung wurden bei diesem Versuch wieder temperaturgesteuert ermittelt, wobei die Grenztemperatur, wie beim vorigen Versuch, schrittweise von 300°C auf 450°C erhöht wurde.



**Abbildung 5-13: Gasanalyse, starke Beladung; Versuch V2\_3**

Zu Beginn wurde versucht das Katalysatorbett auf eine Temperatur von über 250°C zu bringen. Zwischenzeitlich wurde das Bett auch umgewälzt, um zu erkennen ob bereits Hot-spots entstanden sind. Hätten sich Hot-spots gebildet, so würde beim Umwälzvorgang ein Peak im Verlauf der Pyrometertemperatur auftreten. Dies war aber nicht zu beobachten.

Erst durch eine Veränderung der Feldverteilung im Resonator (durch Veränderungen an den Stubs der manuellen Tuningeinheit) gelang es die gewünschten Reaktionen hervorzurufen.

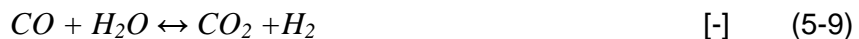


**Abbildung 5-14: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_3**

Diese Veränderung bewirkte eine Bildung von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und eine verstärkte Umsetzung von  $\text{H}_2$ . Kurze Zeit später überschritt die Temperatur im Bett die  $250^\circ\text{C}$  Marke, das untere Messbereichende des Pyrometers.

Interessant ist auch, dass es zu einer Bildung von Kohlenmonoxid kam.

Bis ca. 00:35 Uhr kam es zu folgenden Reaktionen:



Die Aktivierungsreaktion (Glg. 5-5) aktivierte den Katalysator unter Bildung von Wasserdampf. Dieser Wasserdampf, so scheint es, reagierte mit dem abgelagerten Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid (Glg. 5-8). Das Kohlenmonoxid reagierte wiederum mit dem oxidierten Katalysator zu  $\text{CO}_2$  und Nickel (Glg. 5-6). Eine Alternative wäre auch, dass das  $\text{CO}$  mit noch verbliebenem Wasserdampf shiftet (Glg. 5-9), wodurch wieder Wasserstoff freigesetzt würde. Parallel zu diesen Reaktionen läuft die Reaktion der hydrierenden Vergasung (Glg. 5-10) ab.

Nach 00:35 Uhr kommt es aufgrund der hohen Temperatur zu einer Beschleunigung der CO<sub>2</sub> Bildung nach Glg 5-6. Die CO<sub>2</sub> Konzentration erhöht sich, wodurch die Shift-Reaktion (Glg. 5-9) gehemmt wird. Der Katalysator ist zu diesem Zeitpunkt größtenteils aktiviert, weshalb die Aktivierungsreaktion (Glg. 5-5) weit langsamer abläuft. Aufgrund der gehemmten Shift-Reaktion und des geringeren Anfalls an Wasserdampf, aufgrund der geringeren Aktivierungsrate, kann das durch die heterogene Wassergasreaktion (Glg. 5-8) gebildete CO nicht mehr abgebaut werden. CO<sub>2</sub> entsteht hauptsächlich durch die Reaktion des Sauerstoffs des NiO mit dem abgelagerten Kohlenstoff (Glg. 5-6).

Um 02:00 Uhr wurde, aufgrund der geringen Konzentrationen der gemessenen Gase beschlossen, den Versuch zu beenden.

Nach Beendigung des Versuchs deaktivierte sich der Katalysator wieder aufgrund des Luftzutritts, bemerkbar durch einen Temperaturanstieg im Katalysator, der bei Überschreiten der Grenztemperatur von 60°C durch eine Stickstoffs pülung begrenzt wurde.



Somit wurde die Deaktivierungsreaktion, die exotherm ist unterbunden, wodurch sich der Katalysator abkühlt. Nachdem der Katalysator sich auf 55°C abgekühlt hatte, wurde die Stickstoffspülung abgestellt. Aufgrund der natürlichen Konvektion im Raum kam es dann wieder zu einem Luftzutritt, wodurch sich der Katalysator deaktivierte und die Temperatur wieder anstieg. Daraufhin wurde die Stickstoffspülung wieder eingeschaltet bis die Temperatur wieder auf 55°C gesunken ist.

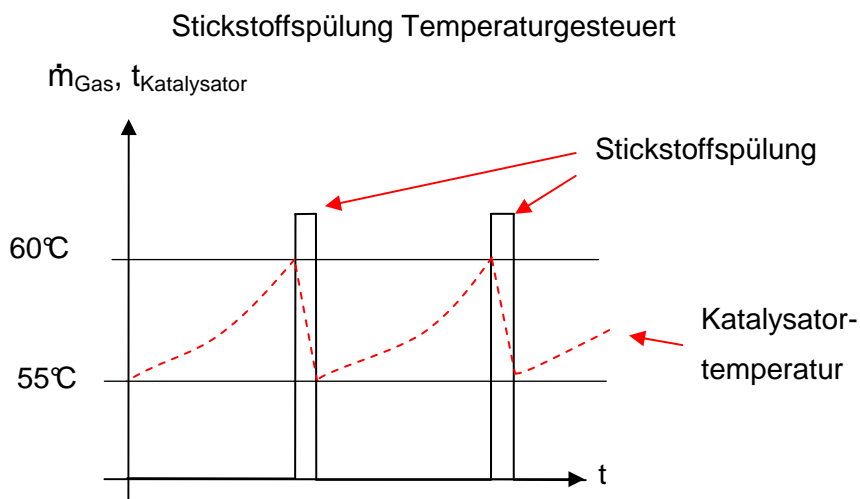


Abbildung 5-15: Schema der kontrollierten Deaktivierung (Deaktiv Safe)

Diese Abfolge wurde solange wiederholt, bis die Temperatur des Katalysators nicht mehr über 60°C stieg. Diese Routine wurde in der SPS implementiert (Deaktiv Safe).

Da diese Abfolge über mehr als 24 Stunden wiederholt wurde, kann von einer guten Aktivierung während des Versuchs ausgegangen werden. Eine derartig hohe Aktivität wurde sonst bei keinem Versuch beobachtet.

Die eingesetzte Mikrowellenleistung hat sich bei diesem Versuch auf hohem Niveau befunden. Sie ist vergleichbar hoch wie bei den Versuchen mit unbeladenem Katalysator.

Katalysator 2 (starke Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_4:

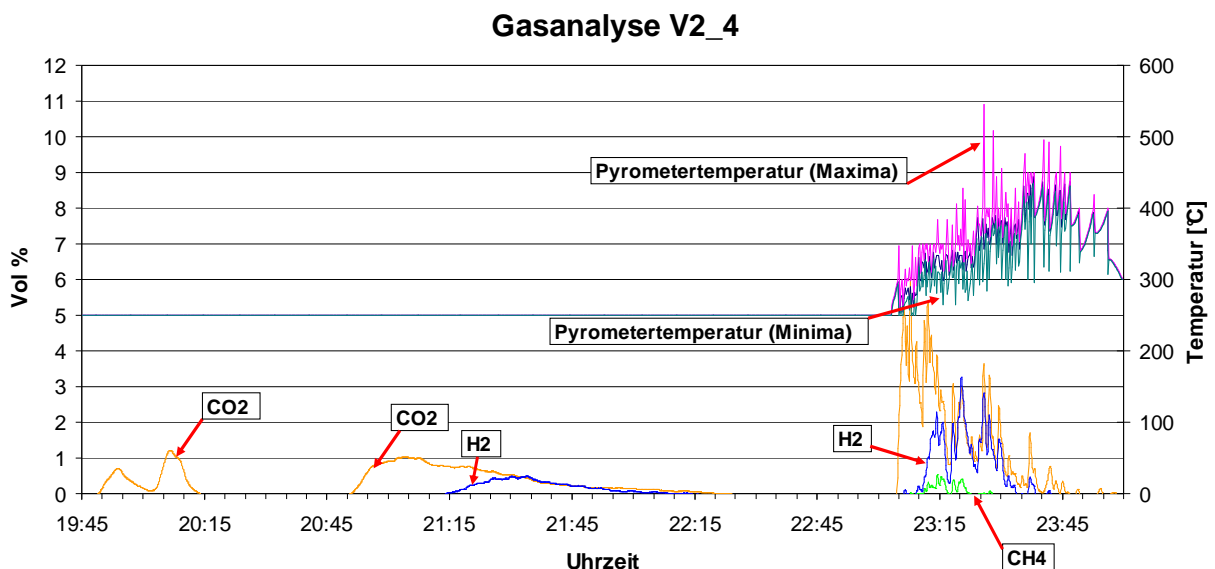
*Versuchsbeschreibung:*

Wieder wurde der stark beladene Katalysator (1,6 gC/100gKat.) verwendet.

Es wurde mit der  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Atmosphäre gearbeitet. Der Durchfluss lag im Mittel bei 1,5 l/min trocken.

Der Wasserdampfgehalt schwankte während des Versuchs zwischen 20 und 26 Vol%, da es Probleme mit der Regelung der Befeuchtung gab.

Die Umwälzung wurde wieder mittels Betttemperatur gesteuert, wobei die Grenztemperatur, wie beim Versuch davor, schrittweise von 300°C auf 450°C erhöht wurde.



**Abbildung 5-16: Gasanalyse, starke Beladung; Versuch V2\_4**

Bei diesem Versuch gelang es trotz Anwesenheit von Wasserdampf vorerst nicht das Katalysatorbett auf eine Temperatur über 250°C zu bringen. Erst die Umstellung der Feldverteilung mithilfe der Tuningeinheit verbesserte ab 23:02 Uhr den Leistungseintrag. Die

zur Erwärmung notwendigen Leistungen sanken durch diese Maßnahme auf etwa die Hälfte (vgl. vorher: 800 W; nachher: 400 W).

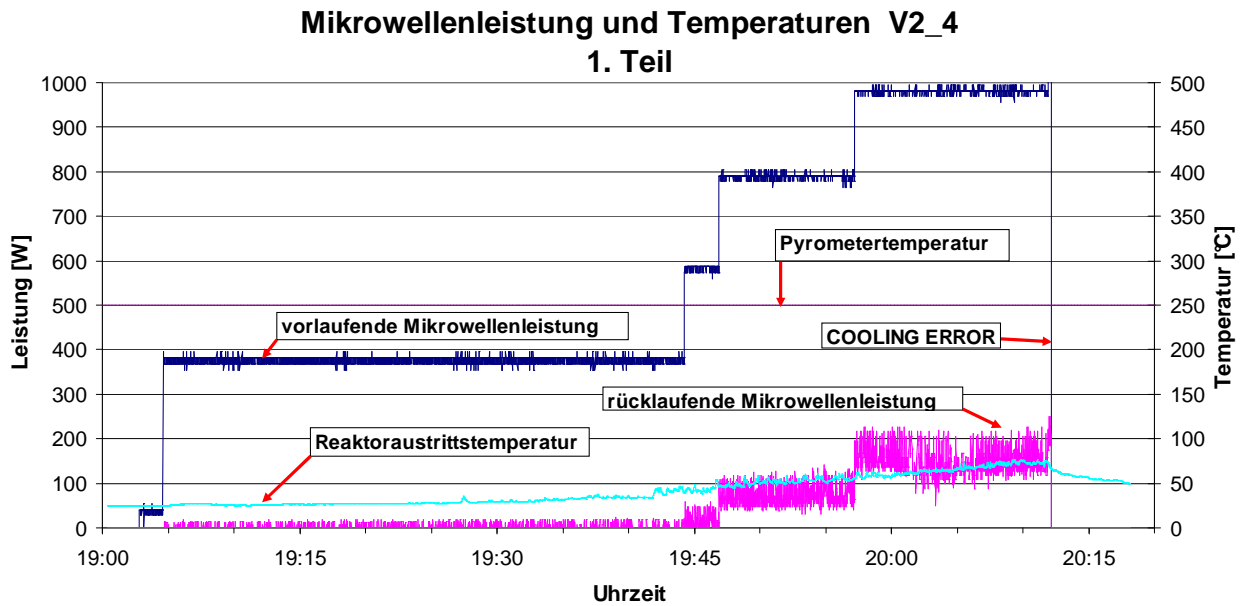


Abbildung 5-17: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_4 1. Teil

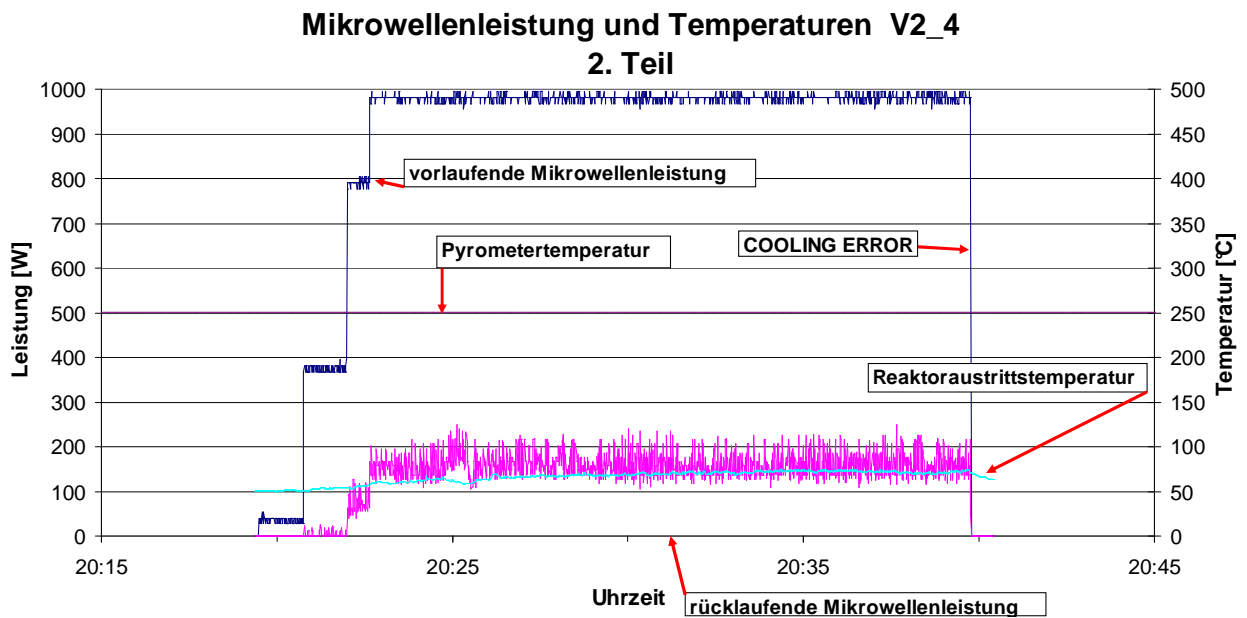
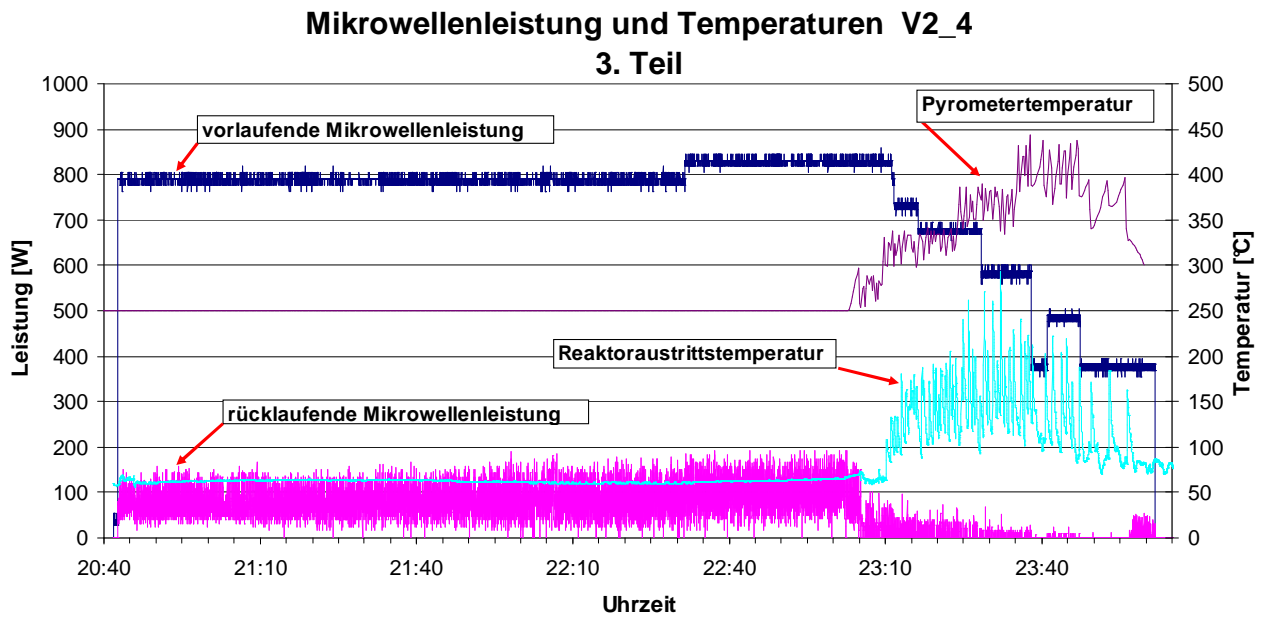


Abbildung 5-18: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_4 2. Teil





**Abbildung 5-19: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_4 3. Teil**

Bis 23:02 Uhr kam es zu folgenden Reaktionen:



Zu Beginn kommt es zu der Reduzierung des NiO mit Kohlenstoff. Um 21:15 Uhr setzt dann die heterogene Wassergasreaktion (Glg. 5-8) ein, dessen CO entweder mittels Shift-Reaktion in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird, oder mit dem NiO zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Weiters kann noch die Aktivierungsreaktion ablaufen, die aber aufgrund des hohen Wasserdampfanteils nur langsam ablaufen wird.

Nach 00:35 Uhr kam zu den obigen Reaktionen noch eine weitere hinzu:



Der durch die heterogene Wassergasreaktion (Glg. 5-8) erzeugte Wasserstoff reichte aus um die Bildung von  $\text{CH}_4$  auszulösen. Das CO der heterogenen Wassergasreaktion wird auch hier entweder durch die Shift-Reaktion (Glg.5-9) oder durch die Reduktion von NiO (Glg. 5-7)

abgebaut. Durch die Anwesenheit von genügend Wasserdampf kam es am Austritt zu keiner messbaren CO-Konzentration (Shift-Reaktion).

Am Ende des Versuchs (23:56 Uhr) kam es, trotz gleich bleibendem Leistungseintrag durch die Mikrowelle, zu einem Abfall der Betttemperatur im Katalysator. Aus diesem Grund und weil am Gasanalysator vernachlässigbare Gaskonzentrationen gemessen wurden, wurde der Versuch beendet.

### Katalysator 3 (sehr starke Beladung): N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> Versuch V2\_5:

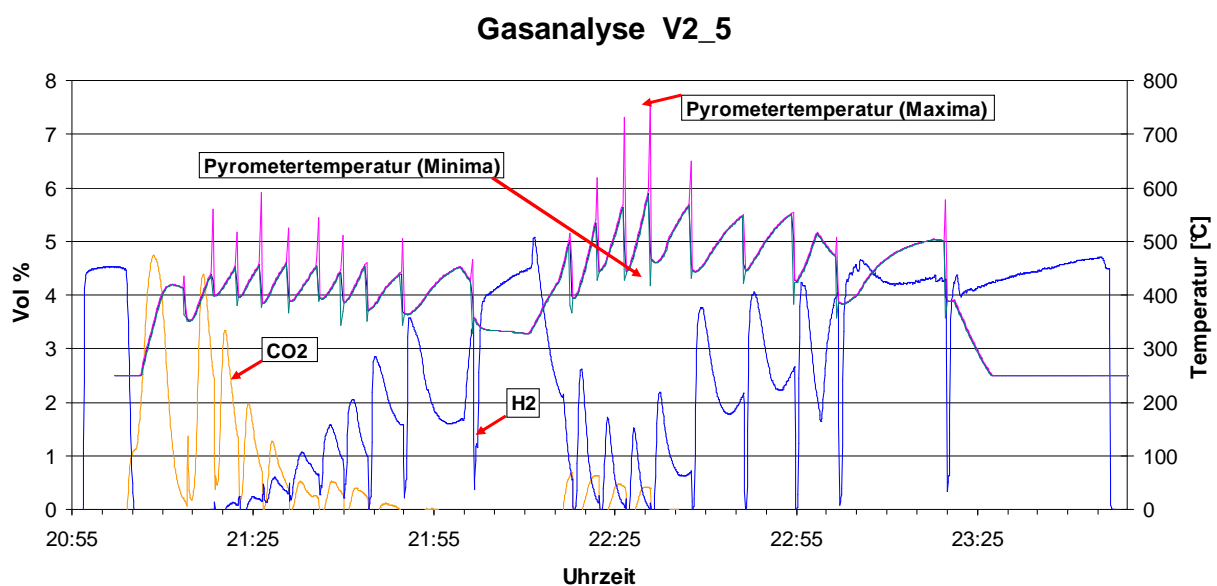
#### *Versuchsbeschreibung:*

Die Beladung des Katalysators war sehr stark (6,1 gC/100gKat.). Die Beladung war dermaßen stark, dass teilweise die Form der Katalysatorpellets nicht mehr zu erkennen war.

Es wurde mit Formiergasatmosphäre (95 Vol% N<sub>2</sub>; 5 Vol% H<sub>2</sub>) gearbeitet.

Der Durchfluss durch den Reaktor lag zuerst bei 1,64 IN/min, um 21:33 Uhr wurde dieser gedrosselt auf 1,36 IN/min. Nach weiteren 30 Minuten wurde der Durchfluss noch weiter auf 0,92 IN/min gesenkt.

Die Zeitpunkte für die Umwälzung wurden auch bei diesem Versuch temperaturabhängig gesteuert, wobei zu erwähnen ist, dass dafür noch keine automatisierte Vorkehrung in der SPS geschaffen war. Deshalb weicht die Pyrometertemperatur im Mittel vom idealen Geradenverlauf ab.

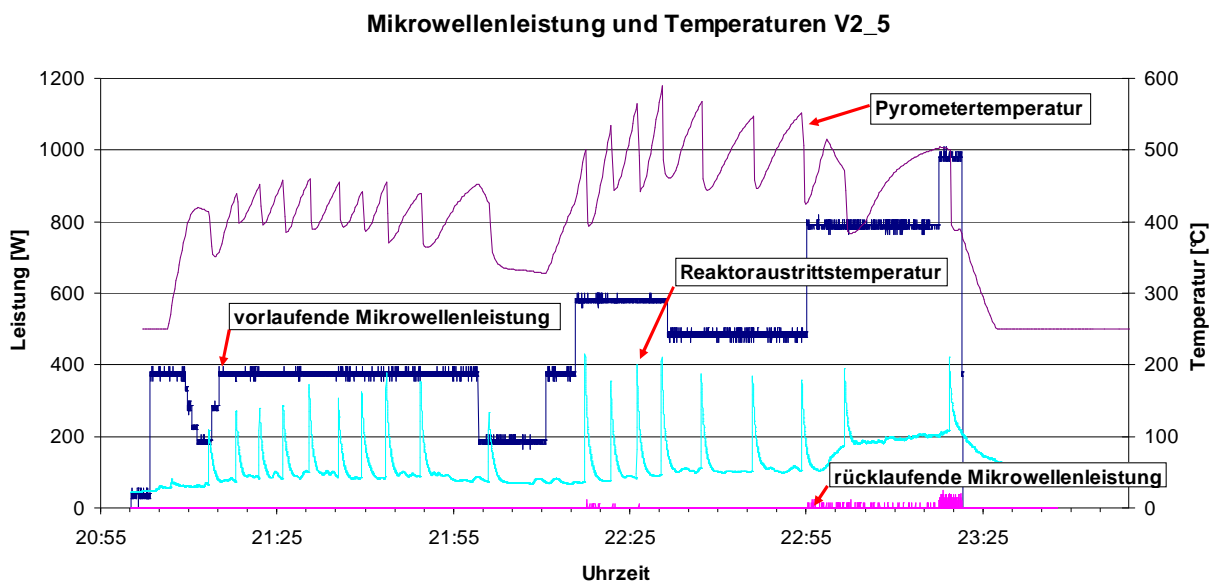


**Abbildung 5-20: Gasanalyse, sehr stark beladen; Versuch V2\_5**

Betrachtet man die Gaszusammensetzung, so erkennt man im Verlauf der Zusammensetzung keinen Unterschied aufgrund der Verringerung des Durchflusses. Somit scheint der Reaktionsmittel-Durchfluss im hier vorliegenden Bereich keine Änderung zu bewirken.

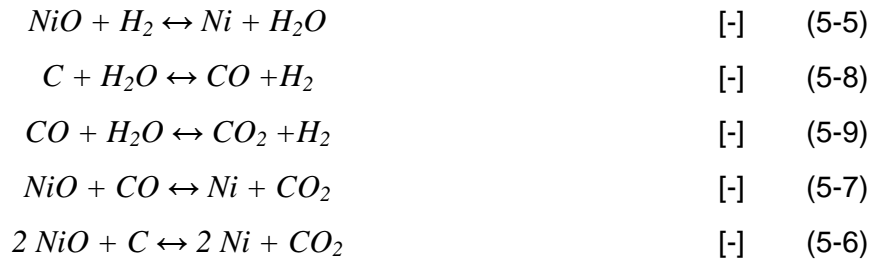
Bei näherer Betrachtung der eingesetzten Leistung in Kombination mit der Pyrometertemperatur erkennt man, dass sich die Steigerung der Temperatur verlangsamt je weiter die Versuchszeit voranschreitet. Ebenfalls fällt auf, dass sich die rücklaufende Mikrowellenleistung erhöht, je weniger Beladung sich am Katalysator befindet.

Es muss zunehmend mehr Mikrowellenleistung eingesetzt werden um dieselbe Temperaturerhöhung zu erreichen.



**Abbildung 5-21: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_5**

Die hohen Temperaturspitzen beim Verlauf der Pyrometertemperatur lassen vermuten, dass sich Hot-spots gebildet haben, die erst während des Umwälzvorgangs an die Stelle der Temperaturmessung gebracht werden. Dies sollte durch eine Umstellung des Mikrowellen-Feldbildes in Zukunft vermieden werden. In diesem Fall scheint es so, dass großteils nur die oberste Schicht des Katalysators erwärmt wurde und somit die Erwärmung des Betts nicht gegeben war. Ausgerichtet ist das Pyrometer auf eine Schicht etwas unterhalb der erwärmten, obersten Schicht, wodurch es zu diesen unerwünscht hohen Temperaturspitzen kommt, die die Gefahr der Versinterung beträchtlich erhöhen.



Die Bildung von  $\text{CO}_2$  ist in diesem Fall wieder auf die Reduzierung des Nickeloxids zurückzuführen. Die Wasserstoffkonzentration verringert sich in diesem Fall durch die Aktivierungsreaktion (Glg. 5-5). Der durch die Aktivierungsreaktion gebildete Wasserdampf kann zusätzlich noch eine heterogene Wassergas-Reaktion auslösen (Glg. 5-8). Das dabei entstehende CO verbindet sich entweder mit einem Nickeloxid zu  $\text{CO}_2$  oder bildet mit dem Wasserdampf  $\text{CO}_2$  mittels Shift-Reaktion (Glg. 5-9).

Auch bei diesem Versuch fällt wieder auf, dass eine Erhöhung der Temperatur noch eine zusätzliche Menge an  $\text{CO}_2$  hervorbringt, obwohl vorher kein  $\text{CO}_2$  mehr gemessen wurde.

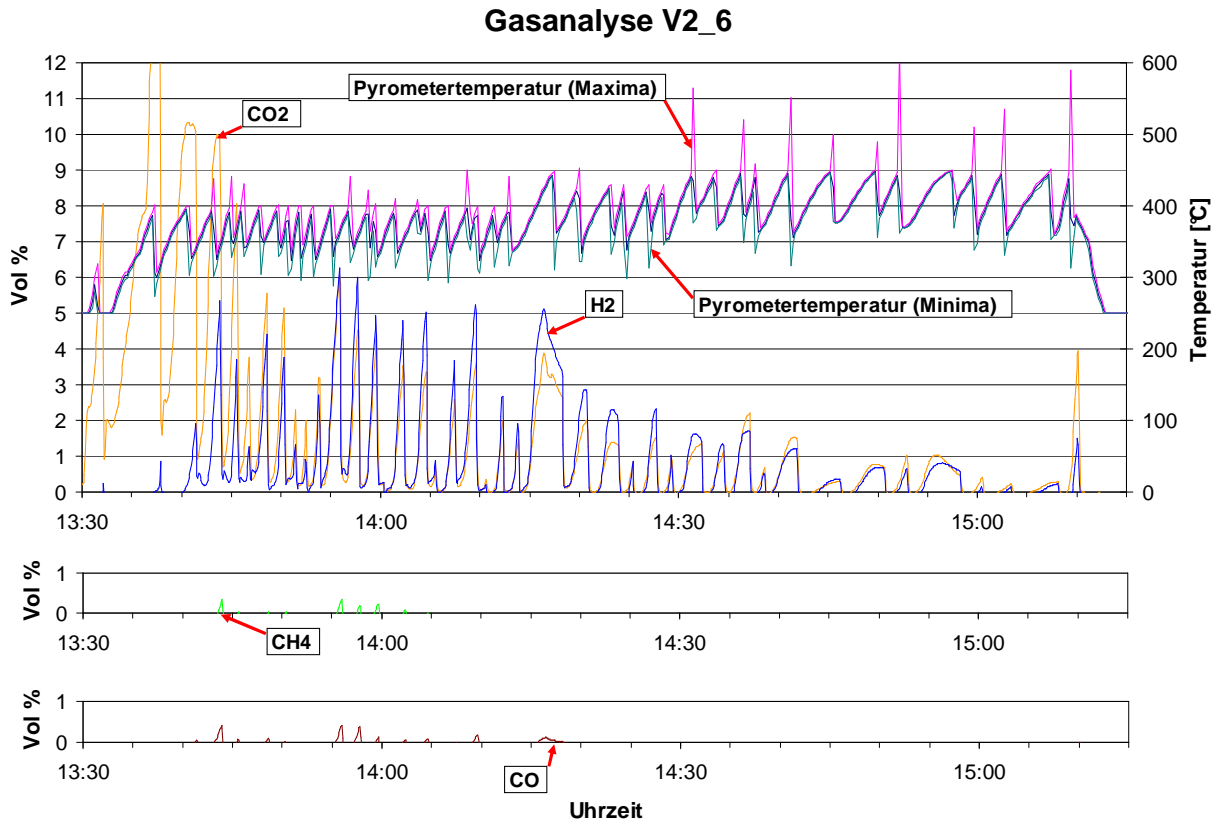
Mit fortschreitender Versuchszeit steigt auch die Wasserstoffkonzentration wieder an. Bei Versuche um 23:25 Uhr liegt der Wasserstoffanteil wieder nahe am Ausgangsniveau. Die Erhöhung der Betttemperatur, durch den Mikrowellenleistungseintrag, ist ebenfalls schon sehr gering.

Katalysator 3 (sehr starke Beladung):  $\text{N}_2 / \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  Versuch V2 6:

*Versuchsbeschreibung:*

Der bei diesem Versuch eingesetzte Katalysator wies eine Beladung von 2,4 gC/100gKatalysator auf. Die Beladung war dermaßen hoch, dass das Profil der Katalysatorpellets teilweise nicht mehr erkennbar war.

Gearbeitet wurde unter einer Stickstoff/Wasserdampf Atmosphäre. Der Wasserdampfanteil lag dabei bei 30 Vol%, der Durchfluss bei 1,4 lN/min trocken.



**Abbildung 5-22: Gasanalyse, sehr stark beladen; Versuch V2\_6**

Nach einer kurzen Aufheizphase ist eine Temperatur von über 300°C am Pyrometer feststellbar. Die gemessenen H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> Konzentrationen übertreffen bei Weitem die bei allen vorherigen Versuchen gemessenen (max. CO<sub>2</sub>: 13,3 Vol %). In der ersten Hälfte des Versuchs wurden auch Anteile von CH<sub>4</sub> und CO gemessen.

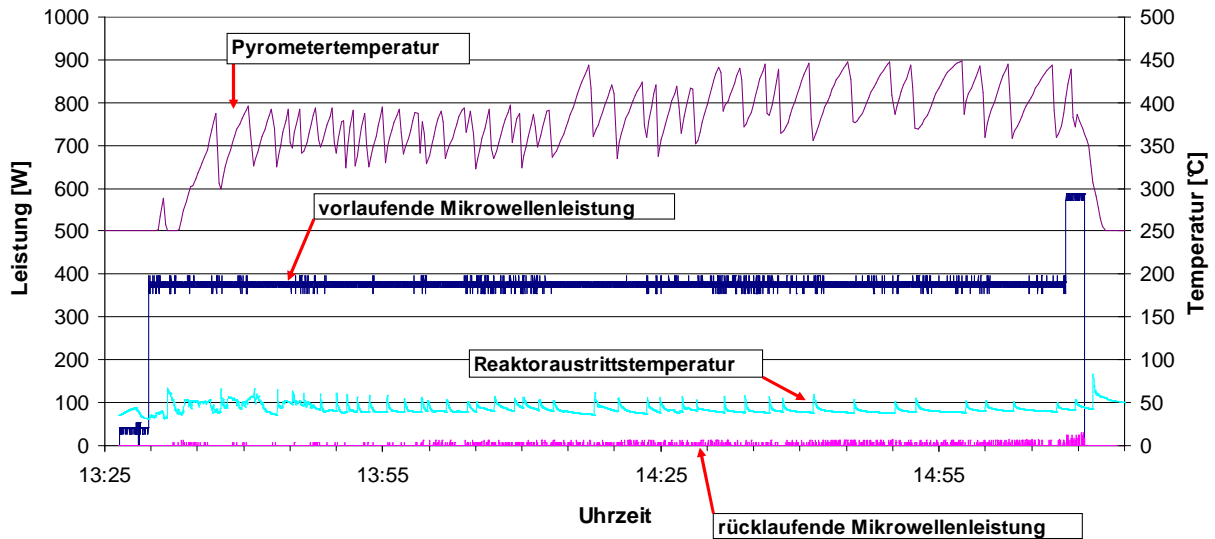
Während des Versuchs kam es zu folgenden Reaktionen:



Die Hauptreaktion ist sicherlich wieder die Reduzierung des Nickeloxids durch Bildung von CO<sub>2</sub>. Die heterogene Wassergasreaktion (Glg. 5-8) läuft auch ab, das dabei produzierte CO wird entweder mithilfe des Wasserdampfs in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt, oder reduziert das Nickeloxid zu Nickel.

Für die geringen  $\text{CH}_4$  Konzentrationen ist die hydrierende Vergasung verantwortlich.

### Mikrowellenleistung und Temperaturen V2\_6



**Abbildung 5-23: Mikrowellenleistung und Temperaturen Versuch V2\_6**

Das Ende dieses Versuchs wurde dieses Mal nicht mithilfe der Gasanalyse bestimmt, sondern durch den Umstand festgelegt, dass es zu einer ungleichmäßigen Erwärmung im Katalysator kam. Dies wurde durch die Sichtung von glühenden Katalysatorpellets während des Umwälzvorganges festgestellt. Anzunehmen ist, dass die Umwälzung nicht mehr richtig funktioniert hat, weswegen der Versuch beendet wurde.

Die Begutachtung des Katalysatormaterials nach dem Ende des Versuchs ergab eine völlige Durchnässung des Katalysators. Im Nachhinein wurde erkannt, dass die Reaktoreingangstemperatur zu niedrig war, weshalb ein Teil des Wasserdampfs in der porösen Platte und am Katalysator kondensierte. Eine zusätzlich angebrachte Heizschnur behob diesen Fehler erfolgreich.

Um den durchnässten Katalysator zu trocknen, entschied man sich für den Verbleib in der Mikrowelle. Dabei wurde der Reaktor, bei einer Mikrowellenleistung von 400W, mit einem Durchsatz von 6 l/min trockenem Stickstoff durchströmt.

Bei der Entnahme wurde bemerkt, dass die Abreinigung noch nicht vollendet war, wodurch ein zweiter Versuch mit diesem Katalysator durchgeführt wurde. Das Ergebnis dieses zweiten Versuchs entspricht dem des Versuchs V2\_2 (Katalysator gering beladen), nur dass die  $\text{CO}_2$  Konzentration unter 0,5 Vol% war. Weiters brachte dieser zweite Versuch keine neuen Erkenntnisse, wodurch auf eine Darstellung dieses 2. Versuchs verzichtet wird.

### 5.2.7 Optische Bewertung der Regenerierungsversuche (Vergleich: vorher/nachher)

Katalysator 1 (geringe Beladung):  $N_2 / H_2$  Versuch V2\_1:

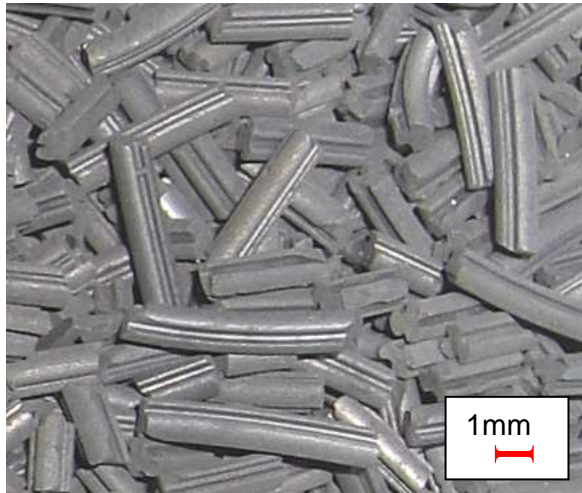


Abbildung 5-24: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_1)

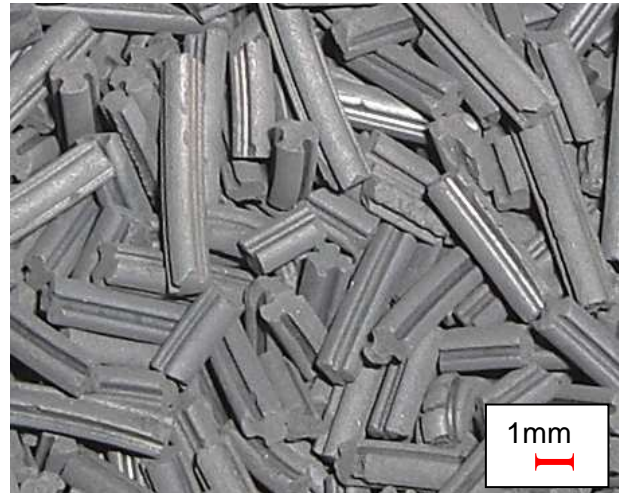


Abbildung 5-25: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_1)

Wie bei einem gering beladenen Katalysator zu erwarten, ist keine merkbare Veränderung des Aussehens festzustellen.

Katalysator 1 (geringe Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_2:



Abbildung 5-26: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_2)

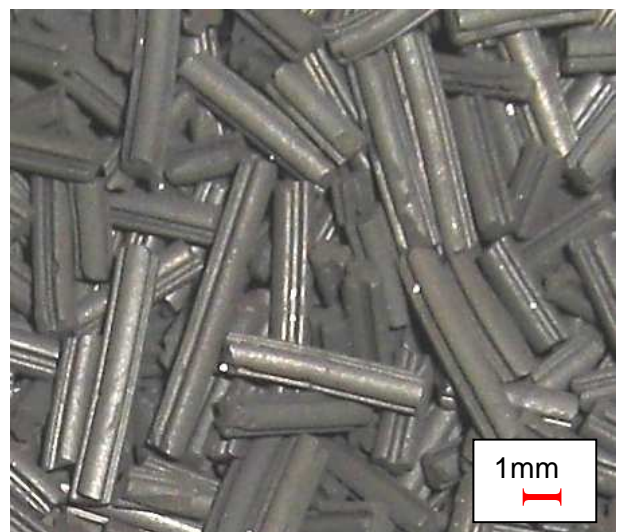


Abbildung 5-27: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_2)

Auch die Behandlung mit einer Wasserdampfatmosphäre verändert das Aussehen des Katalysators nicht merkbar.

Katalysator 2 (starke Beladung):  $N_2 / H_2$  Versuch V2\_3:



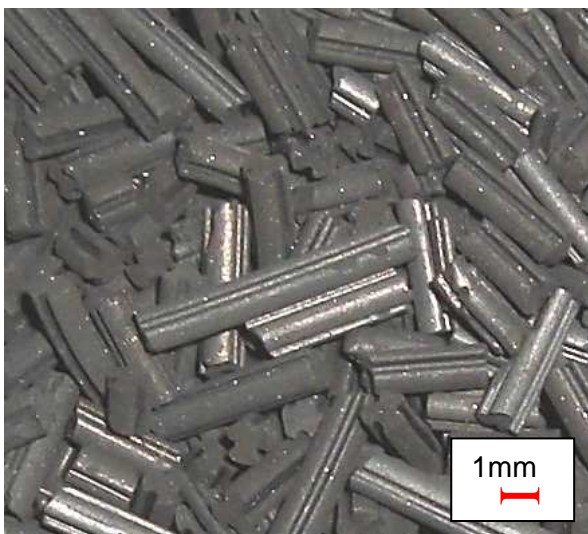
**Abbildung 5-28: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_3)**



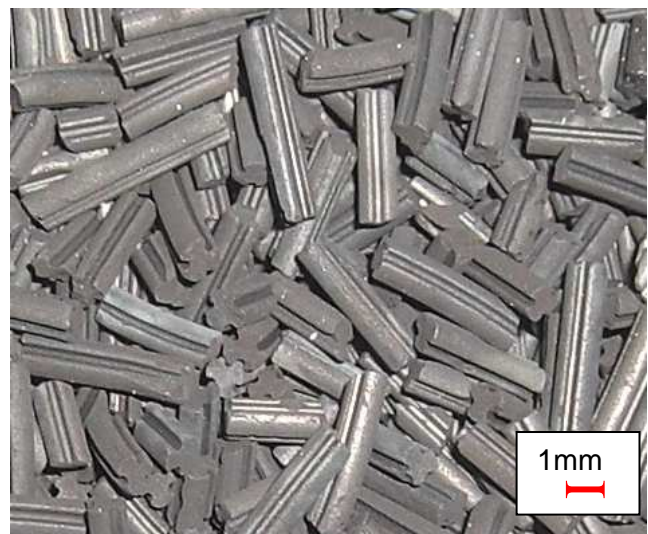
**Abbildung 5-29: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_3)**

Der stark Beladene Katalysator zeigt weder vor der Regenerierung, noch nach der Regenerierung merkbare Unterschiede im Aussehen.

Katalysator 2 (starke Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_4:



**Abbildung 5-30: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_4)**

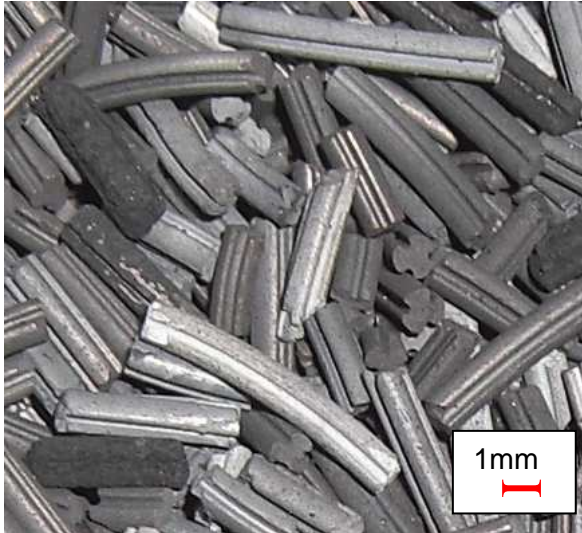


**Abbildung 5-31: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_4)**

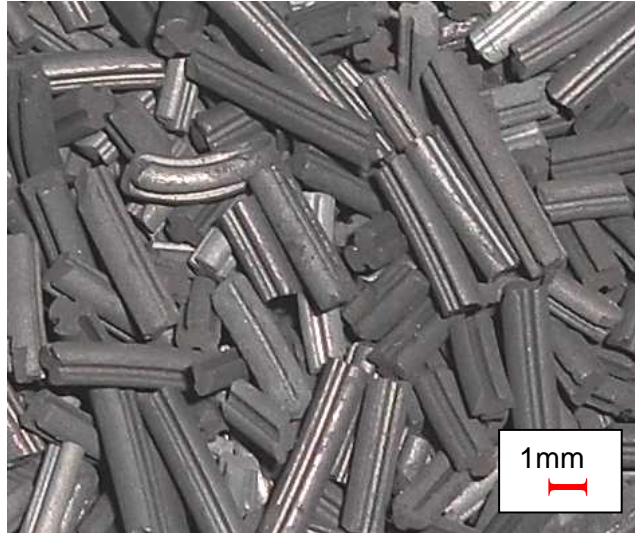


Die Behandlung unter Wasserdampf Atmosphäre hat die gleiche Wirkung wie die Formiergasatmosphäre. Auch in diesem Fall sind mit bloßem Auge keine Veränderungen feststellbar.

Katalysator 3 (sehr starke Beladung):  $N_2 / H_2$  Versuch V2\_5:



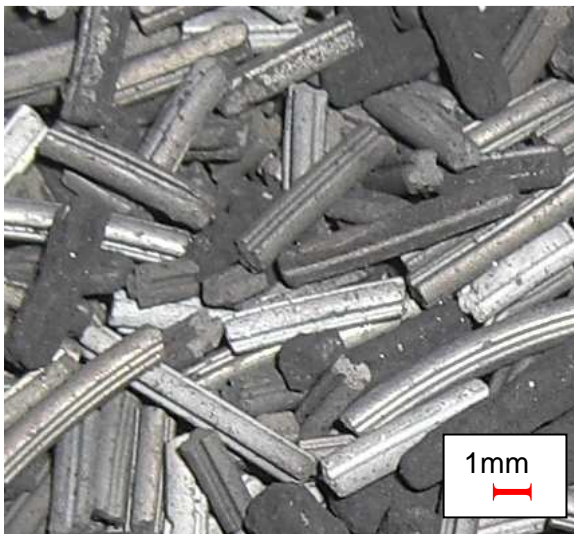
**Abbildung 5-32: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_5)**



**Abbildung 5-33: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_5)**

Im Fall der sehr starken Beladung ist ein entscheidender Unterschied sichtbar. Das Profil jener Katalysatorspelletts, deren Profil nicht mehr erkennbar war, ist wieder deutlich sichtbar.

Katalysator 3 (sehr starke Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_6:



**Abbildung 5-34: Vergrößerung; vor der Regenerierung (V2\_6)**



**Abbildung 5-35: Vergrößerung; nach der Regenerierung (V2\_6)**

Beim Versuch mit Wasserdampfatmosfera, konnte bei Betrachtung mit bloßem Auge keine so hohe Abreinigung erzielt werden. Es sind nach erfolgter Abreinigung Pelletts mit deutlich sichtbaren Ablagerungen vorhanden, der Großteil dieser ist aber verschwunden.

### 5.2.8 Abgereinigte Masse bei den Regenerierungsversuchen

Katalysator 1(geringe Beladung):  $N_2 / H_2$  Versuch V2\_1:

Da bei diesem Versuch keine Bildung von kohlenstoffhaltigen Gasen gemessen wurde, und das Gewicht vor und nach der Regenerierung praktisch identisch war, wurde in diesem Fall auf einen Glühversuch verzichtet. Da dieser nur die Aussage, dass keine Abreinigung erfolgt ist, liefern würde.

Katalysator 1(geringe Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_2:

Regenerierung:

Glühversuch:

Gewichtsverlust bei Regeneration:

Gewichtsverlust beim Glühversuch:

----- g

0,5 g

Gewichtszunahme bei anschließendem Glühen

0,6 g

Abreinigung:

----- g

Differenz:

----- g

Bei diesem Versuch ist es aufgrund eines Fehlers beim Zerlegen des Mikrowellenreaktors nicht gelungen die gesamte Menge an Katalysator zu entnehmen. Deshalb sind hier der Gewichtsverlust bei der Regeneration, die Abreinigung und somit auch die Differenz ohne Wert.

Aufgrund der geringen Katalysatorbeladung kann, aufgrund der Erfahrungen bei Versuch V2\_1, V1\_3 und V1\_4, davon ausgegangen werden, dass sich die abgereinigte Kohlenstoffmasse im Bereich des, durch die Umwälzvorgänge entstehenden Abriebs, befindet.

## 5 Experimenteller Teil

---

### Katalysator 2 (starke Beladung): $N_2 / H_2$ Versuch V2 3:

Regenerierung:

Glühversuch:

---

Gewichtsverlust bei Regeneration:

Gewichtsverlust beim Glühversuch:

6,5 g

1,2 g

Gewichtszunahme bei anschließendem Glühen

4,5 g

Abreinigung:

**2,0 g**

---

Differenz:

0,8 g

Die bei diesem Versuch abgereinigte Masse von 2,0 g entspricht, bezogen auf die Masse zu Versuchsbeginn (61,8g), einem Gewichtsanteil von 3,3%.

### Katalysator 2 (starke Beladung): $N_2 / H_2O_{(g)}$ Versuch V2 4:

Regenerierung:

Glühversuch:

---

Gewichtsverlust bei Regeneration:

Gewichtsverlust beim Glühversuch:

5,5 g

1,2 g

Gewichtszunahme bei anschließendem Glühen

3,8 g

Abreinigung:

**1,7 g**

---

Differenz:

0,5 g

Die bei diesem Versuch abgereinigte Masse von 1,7 g entspricht, bezogen auf die Masse zu Versuchsbeginn (62,1g), einem Gewichtsanteil von 2,8%.

### Katalysator 3 (sehr starke Beladung): $N_2 / H_2$ Versuch V2 5:

Regenerierung:

Glühversuch:

---

Gewichtsverlust bei Regeneration:

Gewichtsverlust beim Glühversuch:

7,1 g

2,8 g

Gewichtszunahme bei anschließendem Glühen

4,0 g

Abreinigung:

**3,1 g**

---

Differenz:

0,3 g

Bei diesem Versuch konnten die besten Regenerierungsergebnisse erzielt werden. Die Differenz zwischen der Regenerierung und dem Glühversuch ist in diesem Falle zudem sehr gering. Eine mögliche Erklärung dafür stellt die bei diesem Versuch niedrige Anzahl an Umwälzungen dar.

Die abgereinigte Masse von 3,1 g entspricht, wieder auf die Masse zu Versuchsbeginn (58,8 g) gerechnet, einem Gewichtsanteil von 5,2%.

Katalysator 3 (sehr starke Beladung):  $N_2 / H_2O_{(g)}$  Versuch V2\_6:

<i>Regenerierung:</i>	<i>Glühversuch:</i>
Gewichtsverlust bei Regeneration:	Gewichtsverlust beim Glühversuch:
6,7 g	1,5 g
Gewichtszunahme bei anschließendem Glühen	
3,9 g	
Abreinigung:	
<b>2,8 g</b>	
Differenz:	1,3 g

Die hohe Differenz von 1,3 g zwischen Abreinigung und Glühversuch, kann durch den dicken Belag auf den Katalysatorpellets erklärt werden, der bei den Umwälzvorgängen leicht abgetragen werden kann, wodurch dann auch mehr Partikel aus dem Reaktor befördert werden. Die Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt natürlich noch zusätzlich die Aufheizung, wodurch auch öfter umgewälzt wurde als bei dem Versuch mit  $N_2/H_2$  Atmosphäre.

Die abgereinigte Masse von 2,8 g entspricht, wieder auf die Masse zu Versuchsbeginn (58,1 g) gerechnet, einem Gewichtsanteil von 4,8%.

Der Unterschied des Gewichtsverlusts beim Glühen zwischen diesem Versuch und dem vorigen entsteht durch die Verwendung von 2 verschiedenen Katalysatorproben, die aber beide sehr stark beladen waren (siehe Abbildung 5-34 bzw. Abbildung 5-32 ).

### 5.2.9 Zusammenfassung von den Ergebnissen der Versuche

Eine Abreinigung der Kohlenstoff-Beladung ist möglich. Dies zeigen Gasanalyse und die Vergleich der Gewichte Regenerierung – Glühversuch. Die Differenz zwischen diesen Gewichtsmessungen ist durch den Partikelabrieb erklärbar, der aber durch geeignete Maßnahmen (z.B.: Schaffung eines Freeboards am Austritt des Reaktors) noch gesenkt werden muss.

Ein weiterer Punkt ist die Einstellung der Feldverteilung im Resonator mit der manuellen Tuningeinheit. Für die optimale Einstellung des Mikrowellenfeldes würde es sich empfehlen, dass die untere Messbereichsgrenze der Betttemperaturmessung so weit wie möglich gesenkt wird, wodurch die Auswirkungen der Änderung des Feldbildes leichter erfassbar werden würden. Die Verwendung eines anderen Pyrometers wäre hier ein möglicher Ansatz.

Gestützt auf die Gasanalyse, scheint die Bildung von  $\text{CO}_2$  die dominierende Reaktion bei der Regenerierung zu sein. Bei den Versuchen mit Wasserdampfatmosphäre kommt es zusätzlich zu einer Bildung von  $\text{H}_2$ . Obwohl bei diesen Versuchen Wasserstoff vorhanden ist, kommt es anscheinend zu keiner merkbaren Aktivierung des Katalysators. Der Zeitraum in dem eine Wasserstoffkonzentration gemessen wird scheint für eine merkbare Aktivierung des Katalysators nicht auszureichen.

Da Wasserstoff am Austritt des Reaktors gemessen wird, muss es zu einer Umsetzung des Wasserdampfs kommen. Der Wasserdampf verbessert nicht nur den Mikrowelleneintrag in das Katalysatorbett, er nimmt auch aktiv an der Reaktion teil.

Bei Versuchen mit Wasserstoff kam es zu einer Aktivierung des Katalysators. In der Gasanalyse ist dies aufgrund des verringerten Wasserstoffanteils am Austritt erkennbar. Auch der Temperaturanstieg durch die exotherme Deaktivierungsreaktion bei Luftzutritt zeigte dies bei mehreren Versuchen sehr deutlich.

Insgesamt scheint die Regenerierung erfolgreich zu sein, sowohl bei Wasserstoff- als auch bei Wasserdampfanteilen in der Atmosphäre.

Durch die, im Anschluss an die Regenerierung, durchgeführte Temperaturbehandlung im Ofen ist es möglich eine Aussage über die Abreinigung der Kohlenstoff-Beladung zu tätigen. Die Kohlenstoffbeladung nach der Regenerierung wurde, vollständig, bis auf vernachlässigbare Reste, entfernt. Der Versuch V2\_1 sei hier ausgenommen, da die Temperatur nicht hoch genug war um eine Reaktion (außer die Aktivierungsreaktion) hervorzurufen.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein bestehender Versuchsstand um wesentliche Komponenten erweitert. Die Erweiterungen waren notwendig um die zu Beginn der Arbeit festgelegte Aufgabenstellung durchführen zu können. Die Aufgabe bestand zum einen darin, zu untersuchen ob Methanierungskatalysatoren mithilfe von Mikrowellen erwärmt werden können. Zum anderen, ob eine Regenerierung, also die Abreinigung von Coke-Ablagerungen auf den Katalysatorpartikeln, möglich ist. Für die Regenerierung wurden zwei verschiedene reduzierende Atmosphären gewählt:  $N_2 / H_2$  mit 5 Vol %  $H_2$  und  $N_2 / H_2O_{(g)}$  mit verschiedenen Anteilen Wasserdampf.

Die Steuerung der Zubauten wurde mithilfe einer SPS realisiert, wodurch es auch möglich war, neue Erkenntnisse in der Programmierung zu implementieren (z. B. Temperaturgesteuerte Umwälzung).

Die Versuche mit unbeladenen Katalysatoren (ohne Coke-Ablagerungen) zeigten, dass es deutliche Unterschiede beim Verhalten im Feld der Mikrowelle gibt. Obwohl die beiden gewählten Katalysatoren TUG1 und TUG2 etwa gleich hohe Gewichtsanteile an Nickel besitzen unterscheiden sie sich im Verhalten in der Mikrowelle. Grund dafür könnte das Magnesiumoxid des TUG1 sein, das intermediäre Phasen mit den anderen Bestandteilen bildet, die gut auf die Mikrowellen ansprechen. Dieser Umstand führt dazu, dass für eine Regenerierung im Feld der Mikrowelle der TUG2 zu bevorzugen ist, da bei diesem nur der angelagerte Kohlenstoff auf die Mikrowellen anspricht. Beim TUG1 entsteht durch die intermediären Phasen das Problem, dass sich die Supportstruktur erwärmt, wodurch es zu einer Ablösung der Nickelpartikel oder einer Versinterung des Katalysators kommen kann.

Die Versuche zur Regenerierung der mit Coke-Ablagerungen beladenen Katalysatoren wurden mit dem Katalysator TUG2 durchgeführt. Sie zeigten, dass es möglich ist die Ablagerungen zu entfernen. Dabei kam es hauptsächlich zu einer Bildung von  $CO_2$ . Die Gase  $CO$  und  $CH_4$  wurden nur in geringen Mengen festgestellt.

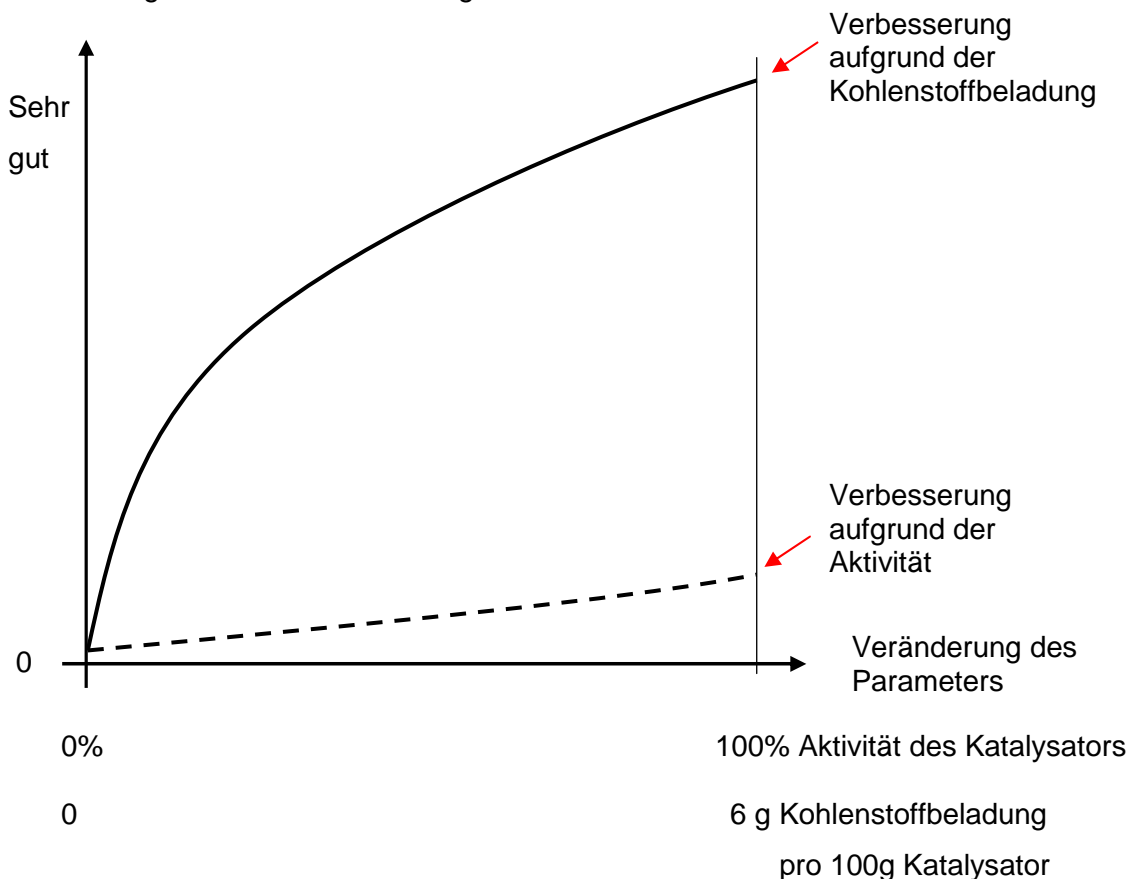
Im nachfolgenden Diagramm ist qualitativ dargestellt wie gut sich der Katalysator TUG2 in der Mikrowelle unter Formiergasatmosphäre erwärmen lässt. Die Anwesenheit von Wasserdampf trägt zu einer besseren Umsetzung der Mikrowellenleistung bei, wodurch die Erwärmung in einer Wasserdampfhaltigen Atmosphäre kein Problem darstellt.

Die Absorption der Mikrowelle steigt mit der Kohlenstoffbeladung. Auch die Aktivierung des Katalysators trägt zur Steigerung der Absorption bei. Dass die Aktivität eine Steigerung bewirkt, ist ersichtlich in Abbildung 5-14 im Zeitraum von 01:20 bis 01:50 Uhr.

Die Steigerung der Absorption ist anhand der verschiedenen Kohlenstoffbeladungen und den zugehörigen Mikrowellenleistungen der Versuche V2\_1 bis V2\_6 sichtbar. In Abbildung 5-21 zeigt sich, dass die Leistung erhöht werden muss um dieselbe Temperaturerhöhung im Katalysator zu halten, dies bedeutet, dass die Absorption der Mikrowellenleistung mit der Verringerung der Beladung abnimmt.

Der Verlauf des Absorptionsverhaltens des TUG2 kann zu diesem Zeitpunkt nur qualitativ dargestellt werden, da Faktoren wie die Stellung der Stubs und die Schütthöhe des Katalysators, den Leistungseintrag beeinflussen.

Absorbierung der Mikrowellenleistung



**Abbildung 6-1: Qualitatives Diagramm zum Absorptionsverhalten des TUG2**

Auch die nachfolgenden Glühversuche zeigten, dass es bei den regenerierten Proben zu keinem weiteren Gewichtsverlust kam, weshalb auf eine vollständige Entfernung der Kohlenstoffablagerungen geschlossen werden kann.

Dies sind erste Aussagen, die zu diesem Thema getroffen werden können. Nachfolgende Untersuchungen sind noch notwendig um diese Thematik genauer betrachten zu können.

Für die weiteren Versuche sollten, wenn möglich, noch einige Änderungen am Versuchsstand vorgenommen werden. Dabei soll zum einen die Möglichkeit geschaffen werden Betttemperaturen  $<250^{\circ}\text{C}$  messen zu können. Zum Anderen sollte die Mikrowellen-Reaktoreinheit um einen Freeboard erweitert werden. Die Änderungen bei der Messung der Betttemperatur sollten dahin gehen, dass das untere Messbereichende so weit als möglich nach unten zu bringen um das Finden der richtigen Einstellung des Feldbildes zu erleichtern.

Die Einstellung des Feldbildes mithilfe der manuellen Tuningeinheit stellte sich als sehr zeitraubend heraus. Eine Simulation, wie sich welche Stub-Stellung auf das Feldbild auswirkt, würde hier sehr viel Zeit sparen, ein Werkzeug hierfür wäre die kommerzielle Software QuickWave. Mithilfe dieser Software ist es möglich die Verteilung der Mikrowellenleistung mit Katalysatorfüllung zu simulieren.

Die komfortabelste Lösung wäre die Installation einer Auto-Tuning-Einheit, die die Einstellung des Feldbildes ermöglicht, sowie in der Lage ist, im Millisekundenbereich, die Feldverteilung zu optimieren.

Ein Freeboard sollte an der oberen Öffnung des Mikrowellenresonators geschaffen werden, um den Abrieb der Katalysatorpellets bei den Umwälzungen zu verringern.

Nach dem derzeitigen Wissenstand würde ein optimaler Versuch folgendermaßen aussehen: Zuerst eine Aktivierung des Katalysators bei niedrigen Temperaturen unter Formiergasatmosphäre vornehmen. Nach einer ausreichenden Aktivierung, wird die Atmosphäre auf ein Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf umgestellt. Die Umstellung auf die Stickstoff/Wasserdampfatmosphäre hat den Vorteil, dass sich unter dieser der Katalysator leicht erwärmen lässt. Durch die vorherige Aktivierung sollte es möglich sein, den Katalysator so lange auf dem geforderten Temperaturniveau zu halten, bis die Kohlenstoffbeladung vollständig abgereinigt wurde.



## LITERATUR

- [1] Österreichische Energieagentur: Energieflussbild Österreich 2005
- [2] Mindestanforderungen an Heizöl nach DIN 51603
- [3] Biomasseverband Oberösterreich: Vortrag vom 18.1.2006
- [4] Lettner F.: Skriptum Biomasetechnologien für eine nachhaltige Energieversorgung, Graz, 2007
- [5] Karl J.: Dezentrale Energiesysteme; Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2006
- [6] Recknagel, Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik 97/98; Oldenbourg Verlag; München, 1997
- [7] Lettner J.: Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanierung von biogener Synthesegase, Diplomarbeit, Graz, 2009
- [8] 1997 Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach: Richtlinie G31 Erdgasbeschaffenheit; Wien; Mai 2001
- [9] Homepage der Dakota Gasification Company: [www.dakotagas.com/gasification/gasification\\_process/index.html](http://www.dakotagas.com/gasification/gasification_process/index.html); Stand: 30. 12. 2009
- [10] Homepage der Güssing Energy Technologies: [www.get.ac.at/biologische-treibstoffe.de.html](http://www.get.ac.at/biologische-treibstoffe.de.html); Stand: 30. 12. 2009
- [11] Homepage der TU Wien: [www.tu-wien.at](http://www.tu-wien.at); Stand: 30.12.2009
- [12] Homepage Milena Forschungsprojekt: [www.milenatechnology.com/milena-gasification-technology](http://www.milenatechnology.com/milena-gasification-technology); Stand: 30.12.2009

- [13] Atkins P.W., Beran J. A.: Chemie: einfach alles; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo; 1996
- [14] Bartholomew C.H.: Mechanisms of catalyst deactivation in Applied Catalysis; Elsevier; 2001
- [15] Homepage Wikipedia, Eintrag zu Mikrowellen, <http://de.wikipedia.org/wiki/Mikrowellen>, Stand: 07. 01. 2010
- [16] Homepage der PH Ludwigburg: [http://www.physik.ph-ludwigsburg.de/spezial/infrarot/repetit/k4\\_spektrum.htm](http://www.physik.ph-ludwigsburg.de/spezial/infrarot/repetit/k4_spektrum.htm); Stand: 07.01. 2010
- [17] Püschner H.: Wärme durch Mikrowellen; Phillips Technische Bibliothek; Eindhoven 1964
- [18] Homepage: [www.radartutorial.eu](http://www.radartutorial.eu); Stand: 09. November 2009
- [19] Metaxas A.C., Meredith R.J.: Industrial Microwave Heating; Peter Peregrinus Ltd.; London, 1993
- [20] Homepage Lexikon der Fernerkundung: <http://www.fe-lexikon.info/images/ElektromagnetischeWelle.jpg>; Stand: 07. 01. 2010
- [21] Homepage Wikipedia, Eintrag zu Natriumchlorid, <http://de.wikipedia.org/wiki/NaCl>, Stand: 07. 01. 2010
- [22] Digest of Literature on Dielectrics, Printing and Publishing Office National Academy of Sciences, Washington D.C.
- [23] Möllmann K. P.: Kochen mit Zentimeterwellen: Die Physik der Haushaltsmikrowelle; Physik in unserer Zeit; 2004
- [24] Fischer, Elektrotechnische Grundlagen 2, Oldenbourg Verlag Wien, Wien 1994

- [25] Leitgeb N.: Machen elektromagnetische Felder krank?; Springer-Verlag Wien New York, Wien 2000
  
- [26] Vornorm ÖVE/ÖNORM E 8850: Elektrische, magnetische und elektromagnetische Felder im Frequenzbereich von 0 Hz bis 300 Ghz – Beschränkung der Exposition von Personen; Österreichisches Normungsinstitut; Wien, 2006
  
- [27] Ely T.S., Goldman D. E.: Heat Exchange Characteristics of Animals Exposed to 10cm Microwaves; IRE Trans. 1956 PG ME-4, Seite 38 – 43
  
- [28] Bedienungsanleitung, InVerTec Wirbelschicht WS 08/01, InVerTec 2008.
  
- [29] Bernecker + Rainer Industrie-Elektronik Ges.m.b.H.: Informationsbroschüre: X20 System; 2004