



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 401 822 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1296/90

(51) Int.Cl.⁶ : **G01N 31/00**
G01N 23/20

(22) Anmeldetag: 15. 6.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1996

(45) Ausgabetag: 27.12.1996

(30) Priorität:

11. 8.1989 DE 331697 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

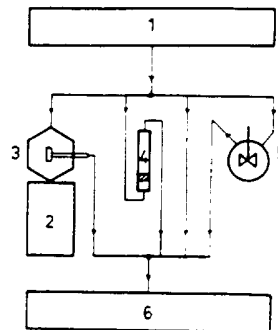
RICHTER KLAUS DR.
D-10369 BERLIN (DE).
PEPLINSKI BURKHARD DR.
D-12435 BERLIN (DE).
STEINERT GERHARD
D-12437 BERLIN (DE).

(72) Erfinder:

RICHTER KLAUS DR.
BERLIN (DE).
PEPLINSKI BURKHARD DR.
BERLIN (DE).
STEINERT GERHARD
BERLIN (DE).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR GLEICHZEITIGEN DURCHFÜHRUNG VON RÖNTGENOGRAPHISCHEN UND KATALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN REAKTIVEN PULVERN

(57) Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur gleichzeitigen Durchführung von röntgenographischen und katalytischen Untersuchungen an reaktiven Pulvern wird vorgeschlagen, daß die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt sowie von Gas durchströmt und erhitzt wird, wobei gleichzeitig die gebeugten Röntgenstrahlen registriert sowie die chemische Zusammensetzung des Gases kontinuierlich analysiert und die katalytischen Parameter der Probe bestimmt werden. Die Vorrichtung ist zur Durchführung des Verfahrens ausgebildet.



AT 401 822 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Durchführung von röntgenographischen und katalytischen Untersuchungen an reaktiven Pulvern und findet Anwendung auf dem Gebiet der analytischen Chemie, vorrangig bei In-situ-Untersuchungen der Struktur heterogener Katalysatoren, die sich in einem aktiven Zustand befinden, und bei Untersuchungen von strukturellen Veränderungen, die während der Kalzinierung, Reduktion, Formierung, Alterung, Regenerierung und Passivierung heterogener Katalysatoren ablaufen. Die Anwendung der Erfindung ermöglicht weiterhin röntgenographische In-situ-Untersuchungen an vielfältigen anderen pulverförmigen Proben unter den Bedingungen von Festkörper-Gas-Reaktionen.

Bekannt sind Hochtemperaturkammern, die als Zusatzgeräte zu modernen Röntgendiffraktometern für die Untersuchung von Festkörper-Reaktionen verwendet werden (Firmenprospekte der Fa. Paar KG, Graz, Österreich und der Fa. Siemens AG, BRD). Die Halterung und die Heizung der Probe erfolgen dabei durch ein Metallheizband. Eine Verwendung dieser Hochtemperaturkammern als katalytische Reaktoren ist nicht möglich, da sowohl senkrecht als auch parallel zur Probenoberfläche große Temperaturgradienten existieren, Teile des Heizbandes Temperaturen aufweisen, die beträchtlich oberhalb der Präparatetemperatur liegen, wodurch erhebliche Wandreaktionen auftreten, der durch die Heizkammer geleitete Gasstrom nicht die Probe durchströmt und der Heizkammerinnenraum groß und durch wassergekühlte Flächen begrenzt ist, wodurch die Kondensation der Reaktionsprodukte begünstigt wird.

Die von einem Forscherkollektiv der Dow Chemical Company, USA entwickelte Analysengerätekombination (DD-OS 3 512 046) weist ebenfalls den Nachteil auf, daß der Gasstrom nicht durch die Probe hindurchgeführt wird, so daß die Raum-Zeit-Geschwindigkeit bzw. die Katalysatorbelastung sowie die katalytische Aktivität der Probe nicht bestimmt werden können. Darüber hinaus steht für röntgenographische Analysen nur ein begrenzter Winkelbereich zur Verfügung, weshalb Messungen der radialen Atomdichteverteilung (RDF) nicht möglich sind und Reflexprofiluntersuchungen nach Warren-Averbach nur in Ausnahmefällen durchführbar sind. Außerdem erfolgt die Halterung der Probe durch Metallgaze, die zusätzliche Interferenzen hervorrufen.

Bei dem von Shirjaev u. a. (Kinetika i Kataliz 25 (1984) 1164) konstruierten Röntgenkammerreaktor wirkt sich nachteilig aus, daß die Röntgenstreukurve der Probe durch intensive Beryllium- und Berylliumoxid-Interferenzen überlagert wird, die Gasdichtheit der Kammer nicht gewährleistet und die Herstellung und ständige Handhabung der Beryllium-Überwurfmutter problematisch ist.

Der von Parchomenko u. a. (SU-PS 1 081 492) konstruierte Röntgenkammerreaktor weist den Nachteil auf, daß der Röntgenstrahl die massive Reaktorwandung zweimal durchdringt und dabei starke Intensitätsverluste erfährt; dadurch ist die Verwendung weicher Röntgenstrahlung ausgeschlossen. Darüber hinaus können nur kleine Präparate untersucht werden, deren Röntgenogramme auf Grund der verwendeten Jalousien zudem nicht hintergrundfrei registriert werden können.

Bei dem von Zielinski u. a. (Appl. Catal. 13 (1985) 305) konstruierten Röntgenkammerreaktor wirkt sich nachteilig aus, daß sehr dünne und damit nicht hintergrundfreie Präparate verwendet werden, wodurch die Signalintensitäten gering und die röntgenographischen Untersuchungen eingeschränkt sind. Ungünstig wirkt sich weiterhin aus, daß die Heizung der Probe durch eine rückseitig angebrachte Heizpatrone erfolgt, was bei der Verwendung dickerer Präparate zu Temperaturgradienten und Temperaturmeßfehlern sowie infolge lokaler Überhitzung des Gasstromes zu katalytischen Blindreaktionen führt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die es gestatten, an ein- und derselben pulverförmigen Probe gleichzeitig sowohl röntgenographische als auch katalytische Untersuchungen unter prozeßnahen Bedingungen durchzuführen. Hierbei soll es möglich sein, eine Katalysatorprobe nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm temperaturgradientenfrei zu temperieren, mit einem elektronisch geregelten Gasstrom bei vorgegebener Raum-Zeit-Belastung zu durchströmen, die chemische Zusammensetzung des Gasstromes vor und nach dem Kontakt mit der temperierten Probe zu analysieren und gleichzeitig das Röntgenbeugungsbild dieser Probe ohne nennenswerte Intensitätsverluste und ohne Überlagerung durch Fremdinterferenzen zu registrieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt und bei gleichzeitiger Registrierung der gebeugten Röntgenstrahlung erhitzt und von Gas durchströmt wird, daß die chemische Zusammensetzung des Gases kontinuierlich analysiert wird und daß aus der gemessenen Änderung der chemischen Zusammensetzung des Ein- und Ausgangsgases die katalytischen Parameter der Probe bestimmt werden. Bestimmbare katalytische Parameter sind:

Parameter	Definition	Maßeinheit
Belastung (gas hourly space velocity)	Vol.Gas / Vol.Kat. × Zeit oder Vol.Gas / Masse Kat. × Zeit	m ³ /m ³ × h m ³ /kg × h
Umsatz Aktivität Raum-Zeit-Ausbeute (yield)	Konz.Ausg.komp. / Konz.Eing.komp. Menge Ges.produkt / Vol.Kat. × Zeit Zeitlich akkumulierte Menge Ges.produkt / Vol.Kat. × Zeit	% mol/l × h mol/l × h
Selektivität Stabilität	Menge Zielprod. / Menge Ges.prod. Zeitl. Verlauf der Aktivität, gemessen unter verschärften Bedingungen	% z.B. %

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht nach Fig. 1 aus einem computergesteuerten Röntgendiffraktometer 2 mit numerischer Meßwerterfassung, einer elektronischen Temperaturregeleinrichtung, einem Gasversorgungssystem 1, einem Gasanalysensystem 6, einem Röntgenkammerreaktor 3, einem parallel zu ihm in das Gesamtsystem integrierten katalytischen Reaktor bekannter Bauart 4 und einem Exponentialverdünnungsgefäß 5. Das Gasversorgungssystem 1 beinhaltet Möglichkeiten zur Bereitstellung, Reinigung und Mischung verschiedener Gase, zur Gasmengenregelung und zur Herstellung von Dämpfen. Das Gasanalysensystem 6 ist mit verschiedenen Detektoren ausgerüstet und gestattet den quantitativen Nachweis von H₂, N₂, O₂, H₂O, CO₂, CO, verschiedenen Alkoholen, Aromaten und weiteren Gasen. Es ist wahlweise an die Ausgänge des Röntgenkammerreaktors 3, des für vorbereitende und vergleichende Untersuchungen benötigten katalytischen Reaktors bekannter Bauart 4 und des für die qualitative und quantitative Eichung des Gasanalysensystems benötigten Exponentialverdünnungsgefäßes 5 anschließbar.

Der erfindungsgemäße Röntgenkammerreaktor 3 besteht nach Fig. 2 aus einem Grundkörper 7, in dessen Wandung die Öffnungen 8 und 9 für den primären und den gebeugten Röntgenstrahl angebracht sind, die mit einer Folie 10 gasdicht verschlossen werden. Eine weitere Öffnung des Grundkörpers 7 ist mit einem Deckel 12 hermetisch verschlossen. Im Inneren des Grundkörpers 7 ist ein Ofen 13 nahezu berührungsfrei angeordnet, der mehrere Öffnungen aufweist, die den Durchtritt der Röntgenstrahlen und den Proben transport ermöglichen. Die Fensteröffnungen des Ofens 13 werden mit einer wärmerreflektierenden, hitzebeständigen, für Röntgenstrahlen transparenten, aber nicht notwendigerweise gasdichten Folie 10 abgedeckt. Der zur Erwärmung des Ofens 13 verwendete elektrische Heizleiter 14 kommt mit dem in der Heizkammer befindlichen Gas nicht in Berührung. Die Probe 25 befindet sich während der Temperatur-Gas-Behandlung und den röntgenographischen Untersuchungen auf einem gasdurchlässigen Siebboden 23 eines Probenträgerkopfes 22 im Innenraum des Ofens 13. Der Probenträgerkopf 22 ist mit einem Rohr 21 verbunden, durch das einerseits der Probenträger 19 am Grundkörper 7 des Röntgenkammerreaktors 3 befestigt und andererseits das durch die Probe 25 hindurchgeströmte und ggf. an dieser reagiert habende Gas dem Gasanalysensystem 6 zugeleitet wird. Im Inneren des Ofens 13 befindet sich ein Thermoelement, das die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Probe 25 mißt. Der Ofen 13 ist von Wärmereflektoren 18 umgeben. Um zu gewährleisten, daß das Frischgas den gesamten Röntgenkammerreaktor 3 durchströmt und um das Entstehen sogenannter Luftsäcke auszuschließen, wird der Gasstrom gleichzeitig durch mehrere separate Gaseinlaßöffnungen 11 eingeleitet. Verlassen kann das Gas den Röntgenkammerreaktor 3 nur auf einem einzigen Weg: Es muß durch die auf dem Siebboden 23 angeordnete Katalysatorprobe hindurchströmen und wird von dort durch das Probenträgerrohr der Analyse zugeführt.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung ermöglicht, gleichzeitig röntgenographische und katalytische Untersuchungen an pulverförmigen Proben, die Katalysatoren oder andere reaktive Festkörper sein können unter prozeßnahen Bedingungen durchzuführen. Es werden qualitativ hochwertige Röntgenogramme der Probe unter In-situ-Bedingungen registriert, die Probentemperatur, der Durchfluß und die chemische Zusammensetzung des die Probe durchströmendes Gases zuverlässig gemessen und daraus die katalytischen Parameter der Probe bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Durchführung von röntgenographischen und katalytischen Untersuchungen an reaktiven Pulvern unter prozeßnahen Bedingungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt sowie von Gas durchströmt und erhitzt wird wobei gleichzeitig die gebeugte Röntgenstrahlung registriert sowie die chemische Zusammensetzung des Gases kontinuierlich analy-

AT 401 822 B

siert und die katalytischen Parameter der Probe bestimmt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Röntgenbeugungsbild der Probe im Winkelbereich 2θ von 2 bis 160 Grad ohne nennenswerte Intensitätsverluste registriert wird.
5
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der gesamten Probensubstanz zwischen 20 und 450 °C mit einer Genauigkeit von 2 °C geregelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß oxidierte, inerte oder reduzierende, einschließlich toxische Gase verwendet werden können.
10
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Raum-Zeit-Geschwindigkeit des die Probe durchströmenden Gases zwischen 0 und 2 l/h geregelt wird.
- 15 6. Vorrichtung zur gleichzeitigen Durchführung von röntgenographischen und katalytischen Untersuchungen an reaktiven Pulvern, bestehend aus einem computergesteuerten Röntgendiffraktometer (2), einem Gasversorgungssystem (1), einem Gasanalysensystem (6), einer elektronischen Temperaturregelung und einem Röntgenkammerreaktor (3), **dadurch gekennzeichnet**, daß parallel zum Röntgenkammerreaktor (3) ein katalytischer Reaktor bekannter Bauart (4) und ein Exponentialverdünnungsgefäß (5) angeordnet sind und der Röntgenkammerreaktor (3) aus einem mit mehreren Gaseinlaßöffnungen (11) versehenen, hohlzylinderförmigen Grundkörper (7) besteht, in dessen Wandung eine Öffnung (8) zur Einführung des Probenträgers (19) und zwei mit Folie (10) abgedichteten Öffnungen (9) für den Durchtritt der Röntgenstrahlen angebracht sind, der mit einem kreisförmigen Deckel (12) hermetisch abgeschlossen ist und in dessen Inneren ein Ofen (13) weitgehend berührungsfrei angeordnet ist.
20
- 25 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aus Edelstahl gefertigte Probenträger (19) aus einem Flansch (20) und einem mit diesem verbundenen Rohr (21) besteht, an dessen vorderem Teil ein Probenträgerkopf (22) befestigt ist, der einen Siebboden (23) enthält und dessen hinterer Teil (24) mit dem Gasanalysensystem (6) verbunden ist.
30
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Probenträgerkopf (22) während der gesamten Probenbehandlung und Analyse im Innenraum (17) des aus Edelstahl gefertigten Ofens (13) befindet, der Öffnungen (15-16) zur Einführung des Probenträgerkopfes (22) und zum Durchtritt der Röntgenstrahlen aufweist, der von Wärmereflektoren (18) umgeben ist und durch elektronische Heizleiter (14) beheizt wird, die mit dem Gas nicht in Berührung kommen.
35

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

40

45

50

55

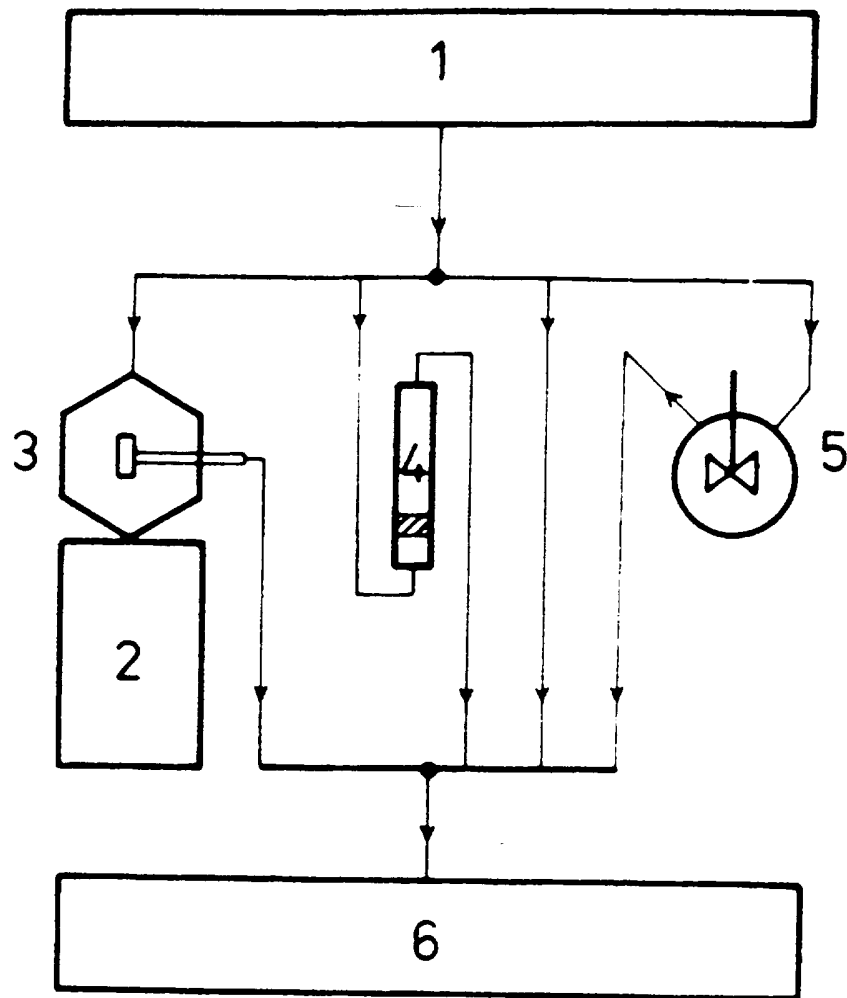


Fig. 1

