

M. Maciejewski¹, F. Eigenmann¹, A. Baiker¹, E. Treser², A. Rager³, T. Rampke²

¹Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich; ²NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, D-95100 Selb; ³Bruker Optik GmbH, D-76153 Karlsruhe

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Kopplung der Thermogravimetrie (TG) mit der FTIR-Spektroskopie neben der Kopplung mit der Massenspektrometrie (MS) für die Analyse der evolvierten Gase (EGA) zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die quantitative Interpretation der EGA-Daten war bisher mit beiden Methoden nicht möglich. Eine neu entwickelte Methode, die Pulsthermoanalyse (PulseTA®), wurde bereits für TG-MS und jetzt auch für TG-FTIR zur Lösung dieser Problemstellung erfolgreich eingesetzt [1,2].

Darüber hinaus bietet die PulseTA® die Möglichkeit, Gas-Feststoff-Reaktionen gezielt ablaufen zu lassen. Dabei können simultan die Änderungen in der Zusammensetzung von Gas und Feststoff beobachtet werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten bei der Materialcharakterisierung [3].

Die PulseTA® beruht auf der Injektion eines bestimmten Volumens einer gasförmigen Spezies in den geregelten Trägergasstrom, der durch die gekoppelten Systeme geführt wird (Abb. 1).

In dieser Arbeit verwendete Apparatur bestand aus einer NETZSCH Thermomikrowaage TG 209 gekoppelt mit einem Bruker FTIR-Spektrometer Vector 22 und einer NETZSCH PulseTA® Box.

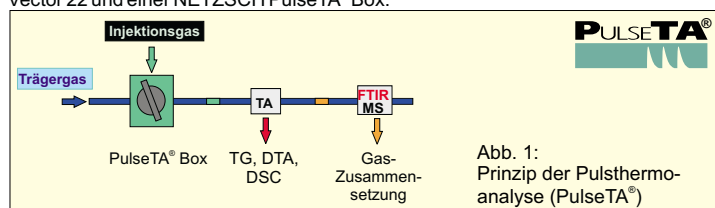


Abb. 1: Prinzip der Pulsthermoanalyse (PulseTA®)

Zur Quantifizierung der FTIR-Signale wird vor und/oder nach der eigentlichen Reaktion in der Thermowaage ein bekanntes Gasvolumen der zu untersuchenden Spezies in den Trägergasstrom injiziert. Durch Integration der zeitabhängigen FTIR-Spur des zu untersuchenden Gases sowohl im Bereich der definierten Pulse als auch beim Reaktionspeak kann die Spezies durch direkte Kalibrierung quantifiziert werden. In [2] wurde nachgewiesen, dass für das hier eingesetzte Gerätesystem die durch Integration und Puls-Kalibrierung gefundene Menge CO₂ zur Probenmasse des zersetzten NaHCO₃ linear korreliert und mit der stöchiometrisch zu erwartenden CO₂-Menge sehr gut übereinstimmt (relativer Fehler <3% - Abb. 2). Weiterhin wurde festgestellt, dass zwar die Maximum-Intensitäten der Kalibrier-Pulse von der Temperatur in der Thermowaage abhängen, nicht jedoch die für die Kalibrierung entscheidenden Flächeninhalte der Peaks (Abb. 3).

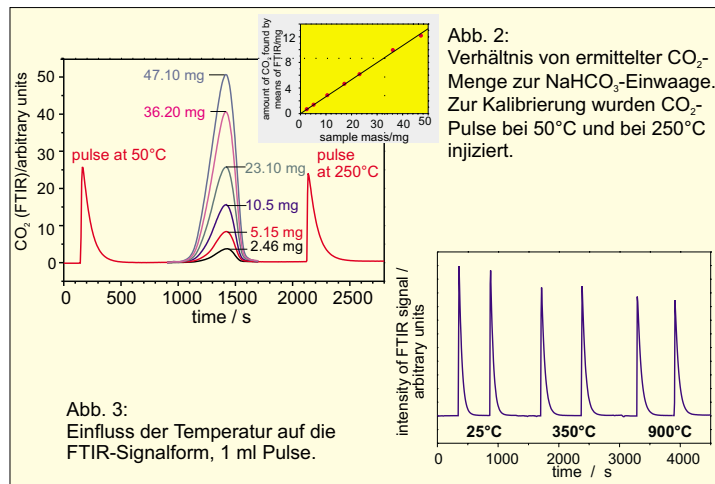


Abb. 2: Verhältnis von ermittelter CO₂-Menge zur NaHCO₃-Einwaage. Zur Kalibrierung wurden CO₂-Pulse bei 50°C und bei 250°C injiziert.

Abb. 3: Einfluss der Temperatur auf die FTIR-Signalförmigkeit, 1 ml Pulse.

Zur Untersuchung von Gas-/Feststoffreaktionen bzw. Adsorptions-/Desorptionsprozessen wird ein reaktives Gas pulswise im interessierenden Temperaturbereich injiziert. Damit können sehr kleine Reaktionsinkremente getrennt voneinander beobachtet werden.

2. Ergebnisse

2.1. Zersetzung von Zinkoxalat

Die Zersetzung von Metalloxalaten kann auf drei verschiedene Arten gemäß deren Mechanismen beschrieben werden. Die Unterscheidung basiert auf der Bildung von folgenden Produkten: Metallen, Oxiden oder Carbonaten.

Im Falle der Bildung von Metalloxiden während der Zersetzung von Oxalat entstehen equimolare Mengen von CO und CO₂.

Um die evolvierte Menge CO und CO₂ während der Zersetzung von hydratisiertem Zinkoxalat zu bestimmen, wurde jeweils ein 1 ml Puls CO bzw. CO₂ vor der Reaktion in den Trägergasstrom injiziert. Die gemessene TG-Kurve und die simultan mit FTIR detektierten CO-, CO₂- und H₂O-Spuren sind in Abbildung 4 dargestellt. Die präsentierten Resultate zeigen exakt gleiche Mengen von beiden evolvierten Gasen.

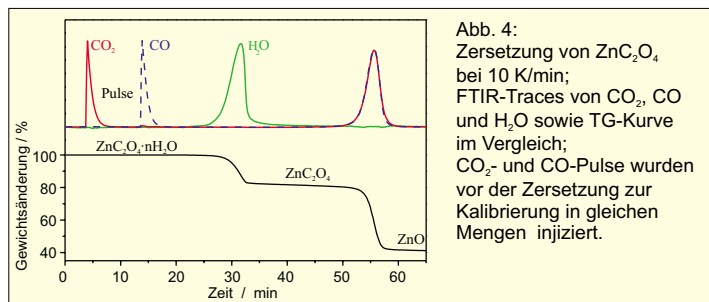


Abb. 4: Zersetzung von ZnC₂O₄ bei 10 K/min; FTIR-Traces von CO₂, CO und H₂O sowie TG-Kurve im Vergleich; CO₂- und CO-Pulse wurden vor der Zersetzung zur Kalibrierung in gleichen Mengen injiziert.

2.2. Adsorption/Desorption von Propen auf H-ZSM-5

Besonders vorteilhaft bei der Untersuchung von Ad-/Desorptionsprozessen mittels PulseTA® ist die simultane Erfassung von Gewichtsänderung und Gaszusammensetzung. Dies erlaubt die Quantifizierung der adsorbierten Menge, die Bestimmung des Temperaturbereiches der Desorption und die Identifizierung der desorbierten Spezies.

Anhand der Ad-/Desorption von Propen auf dem Zeolithen H-ZSM-5 soll das Potential dieser Charakterisierungsmöglichkeit illustriert werden (Abb. 5). H-ZSM-5 ist ein Katalysator, der v.a. in der Petrochemie eingesetzt wird. Durch sukzessives Beladen des Katalysators mit Propen-Pulsen wird die chemisorbierte (irreversibel adsorbierte) Menge bestimmt. Die durch die Desorption evolvierten Gase können mittels Literatur-Spektrenvergleich bestimmt werden.

Bei der temperaturprogrammierten Desorption (10 K/min) fällt auf, dass in der DTG-Kurve zwei Maxima bei 173°C und 243°C erscheinen (Abb. 5). Durch Vergleich der Spektren in den DTG-Maxima der Desorption mit denen der Propen-Adsorptionspulse (jeweils nach Abzug der störenden Wasserbanden) und mit Literatur-Spektren wird deutlich, dass auf der Oberfläche des Zeolithen eine Reaktion stattgefunden hat (Abb. 6). Bei Temperaturen unterhalb 200°C wird während der Desorption kaum Propen in der Gasphase detektiert; erst bei höheren Temperaturen ist die charakteristische Bande bei 900 cm⁻¹ (C-H-Alkene) zu erkennen, was auf kleine Mengen desorbiertes Propen hinweist. Hauptprodukte der Desorption sind jedoch gesättigte C₆-Kohlenwasserstoffe. Die Literaturrecherche zeigt eine gute Übereinstimmung mit Methylcyclopentan.

Nur durch Adsorption mittels kleinster Gasinkremente lassen sich Propen und Reaktionsprodukte unterscheiden. Die Überlagerung der Banden von Propen und Produktgasen wird damit verhindert.

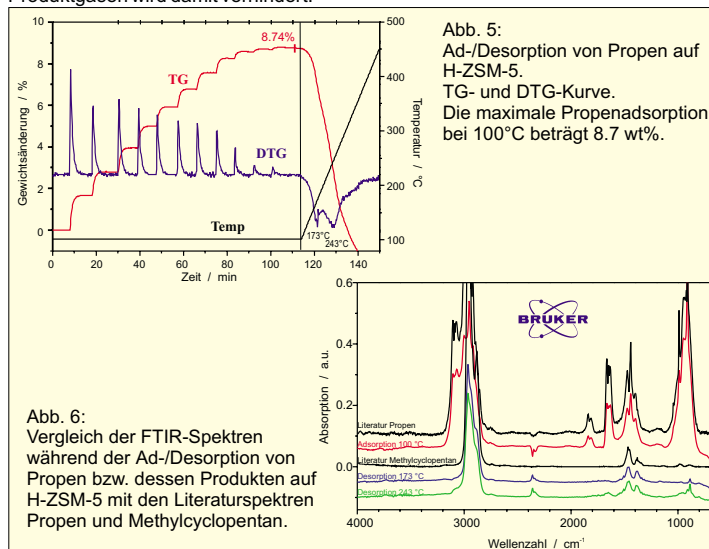


Abb. 5: Ad-/Desorption von Propen auf H-ZSM-5. TG- und DTG-Kurve. Die maximale Propenadsorption bei 100°C beträgt 8.7 wt%.

Abb. 6: Vergleich der FTIR-Spektren während der Ad-/Desorption von Propen bzw. dessen Produkten auf H-ZSM-5 mit den Literaturspektren Propen und Methylcyclopentan.

3. Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse zur Anwendung der PulseTA® für die Quantifizierung von TG-FTIR-Daten und für Adsorptions-/Desorptions-Experimente zeigen, dass dieser neuen Methode der Thermischen Analyse ein großes Potential zur Erweiterung und Verbesserung der Interpretation thermoanalytischer und spektroskopischer Messdaten innewohnt.

Literaturverzeichnis:

- [1] M. Maciejewski, A. Baiker; Thermochim. Acta 295 (1997), 95-105
- [2] M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker, W.-D. Emmerich, E. Treser: "PulseTA®: Quantification of MS and FTIR Signals", Poster at Pittcon '99, Orlando, FL (USA), March 1999
- [3] M. Maciejewski, C. A. Müller, R. Tschan, W.-D. Emmerich, A. Baiker; Thermochim. Acta 295 (1997), 167-182