

Minimierung von höheren Kohlenwasserstoffen durch geeignete Prozessführung und katalytische in-situ Behandlung

„DAVE“-Workshop

04.12.2007 in Karlsruhe

Teilprojekt 3: Pyrolyse

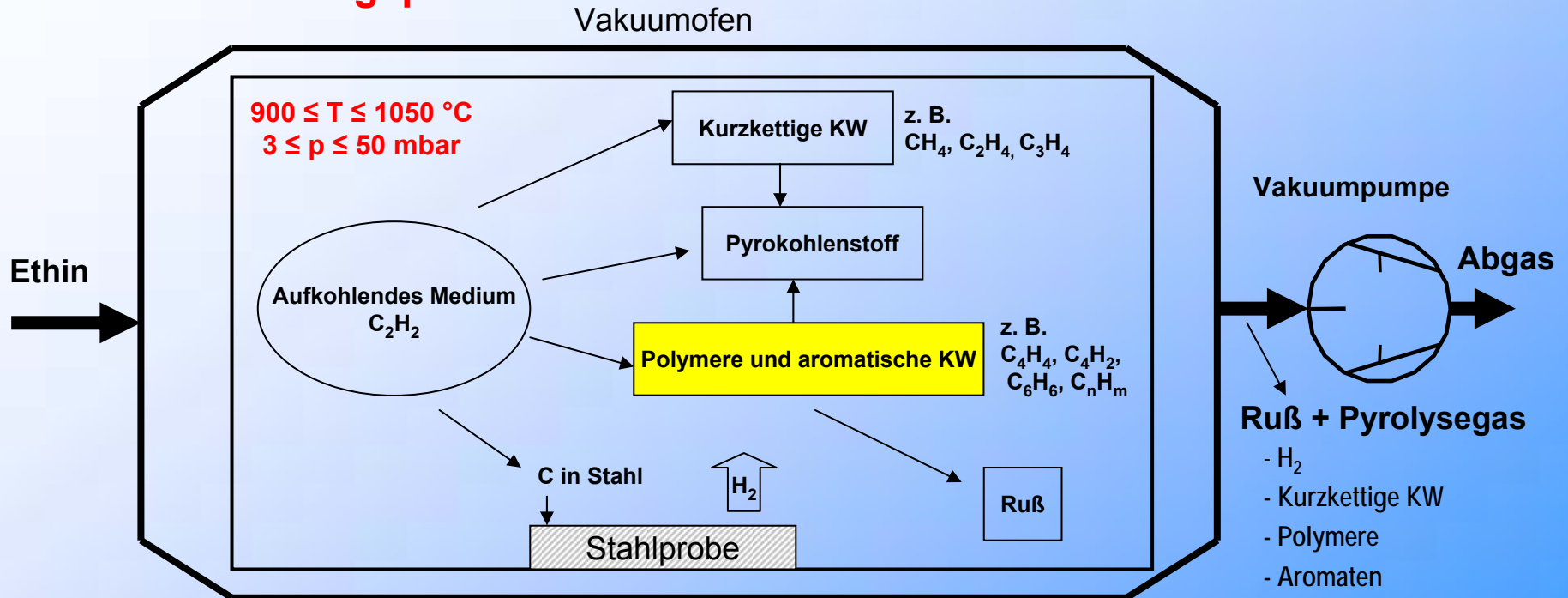
G. Mbadinga M.*, D. Buchholz*, R. U. Khan*, F. Graf**, S. Bajohr*, R. Reimert*

*: Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH), Bereich Chemie und Technik von Gas,
Erdöl und Kohle

** : Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V. Technisch-wissenschaftlicher
Verein (DVGW), Technologieberatung Gas

1. Hintergründe und Beschreibung des Verfahrens

Stahlaufkohlungsprozess



Ziel: Optimierung des Stahlaufkohlungsprozesses durch Minimierung der höheren Kohlenwasserstoffe

Lösungsansatz:

Primärmaßnahmen → Optimierung der Prozessbedingungen:
Die Gasphasenreaktionen

Sekundärmaßnahmen → Entwicklung und Optimierung eines geeigneten
vakuumtauglichen katalytisch aktiven Filterelements

2. Arbeitspakete und Meilensteine für Teilprojekt 3

Arbeitspaket I

Untersuchung der wichtigsten Prozessparameter bei der Vakuumaufkohlung

I.) Experimentelle Untersuchungen:

- Aufbau und Inbetriebnahme des Online-MS
- Variation von T , p_{ges} , $p_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{ein}}$, τ_V
- Variation des Aufkohlungsprogramms (Bosch)
- Variation der Gasqualität (z. B. Acetongehalt) (basi)
- Zugabe von H_2
- Testbetrieb Sensoren (Zirox)

II.) Erstellen eines vereinfachten Reaktionsnetzes zur Beschreibung der homogenen Pyrolyse von Ethin unter Aufkohlungsbedingungen

2. Arbeitspakete und Meilensteine für Teilprojekt 3

Arbeitspaket II

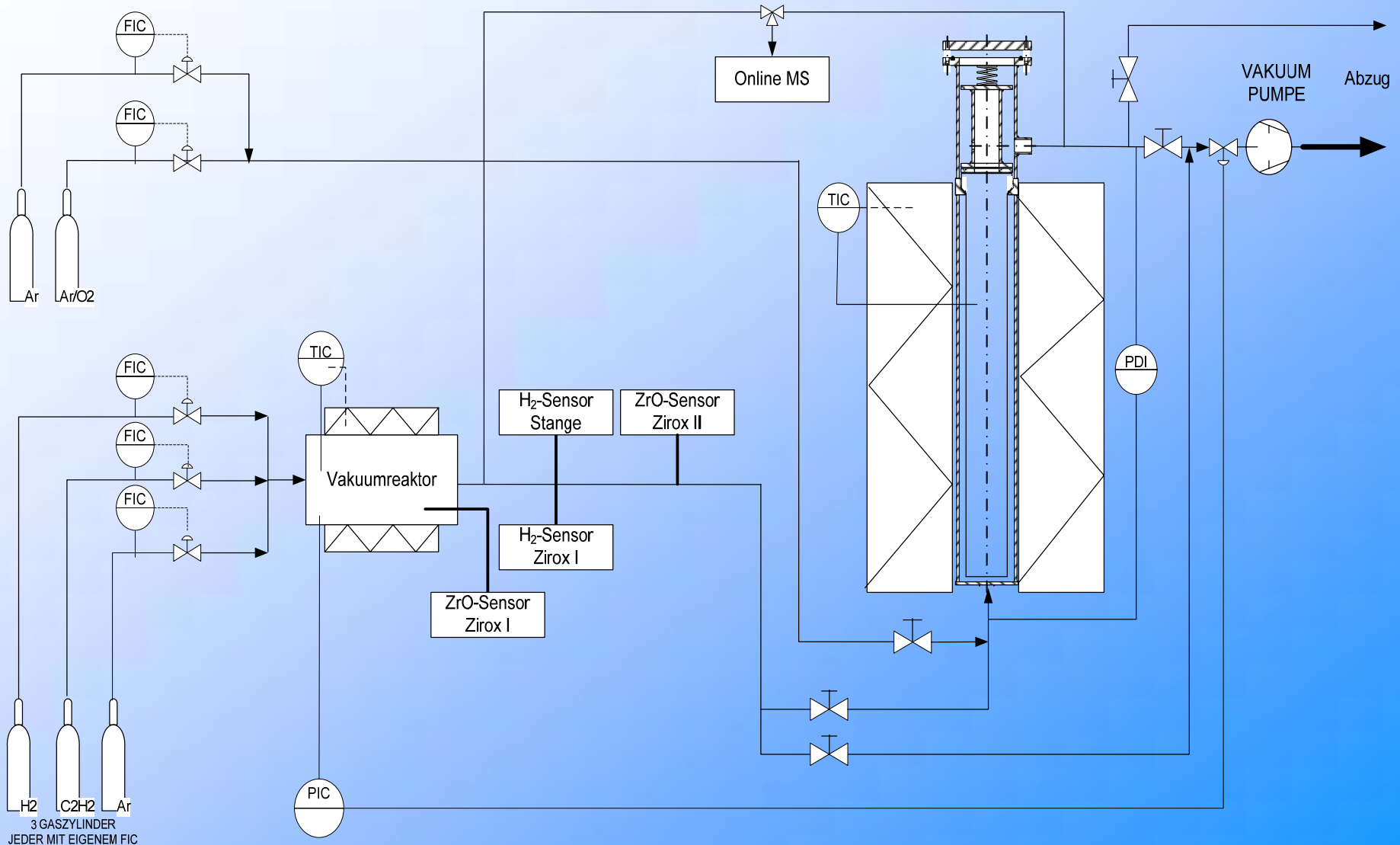
Minimierung von höheren Kohlenwasserstoffen durch katalytische in-situ Behandlung

- I.) Erstellen eines geeigneten Katalysatorsystems

- II.) Untersuchung der Desaktivierung
 - Zustand des Katalysators
 - Langzeitbeständigkeit

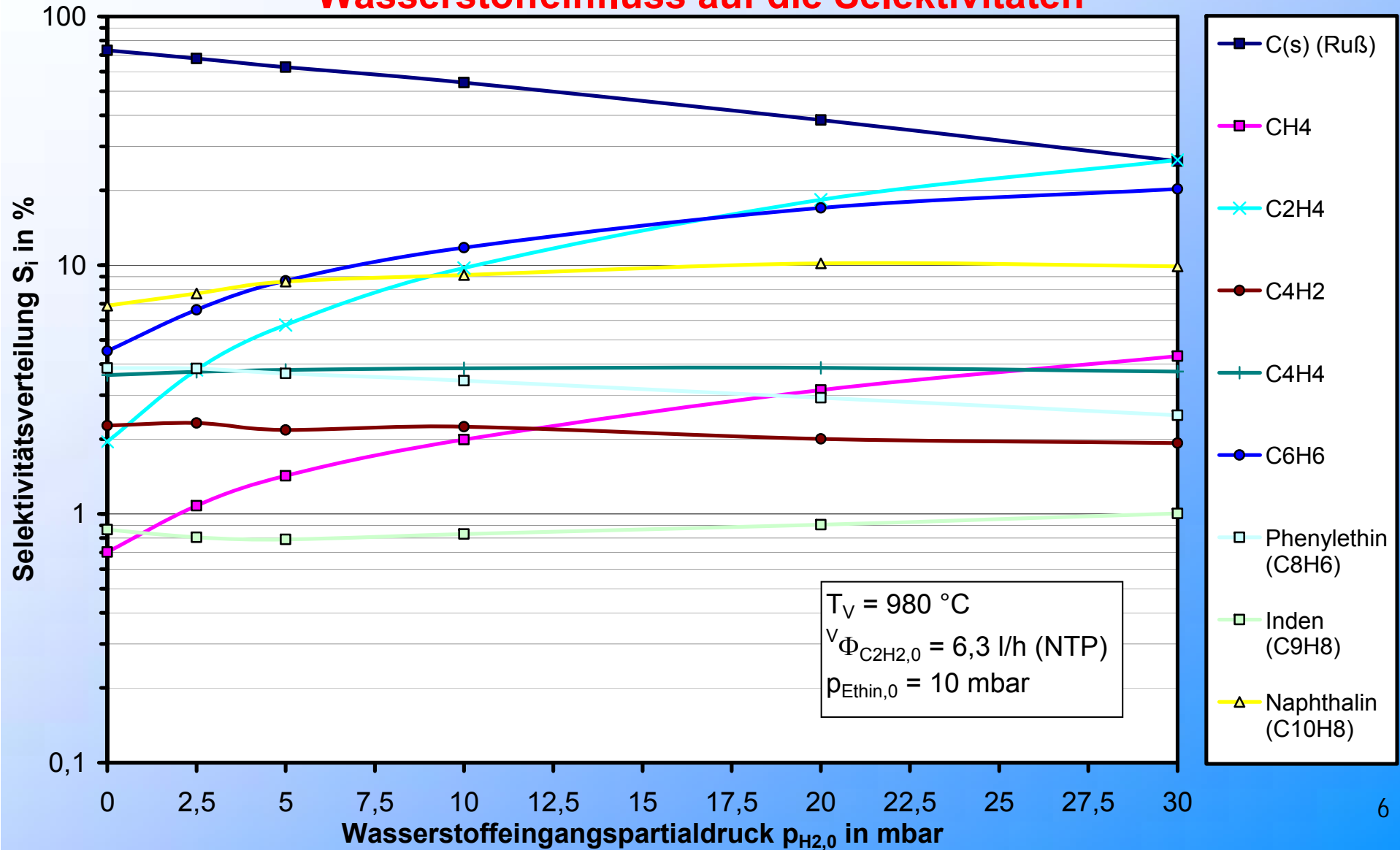
3. Gasphasenreaktionen

Fließschema Vakuumanlage II



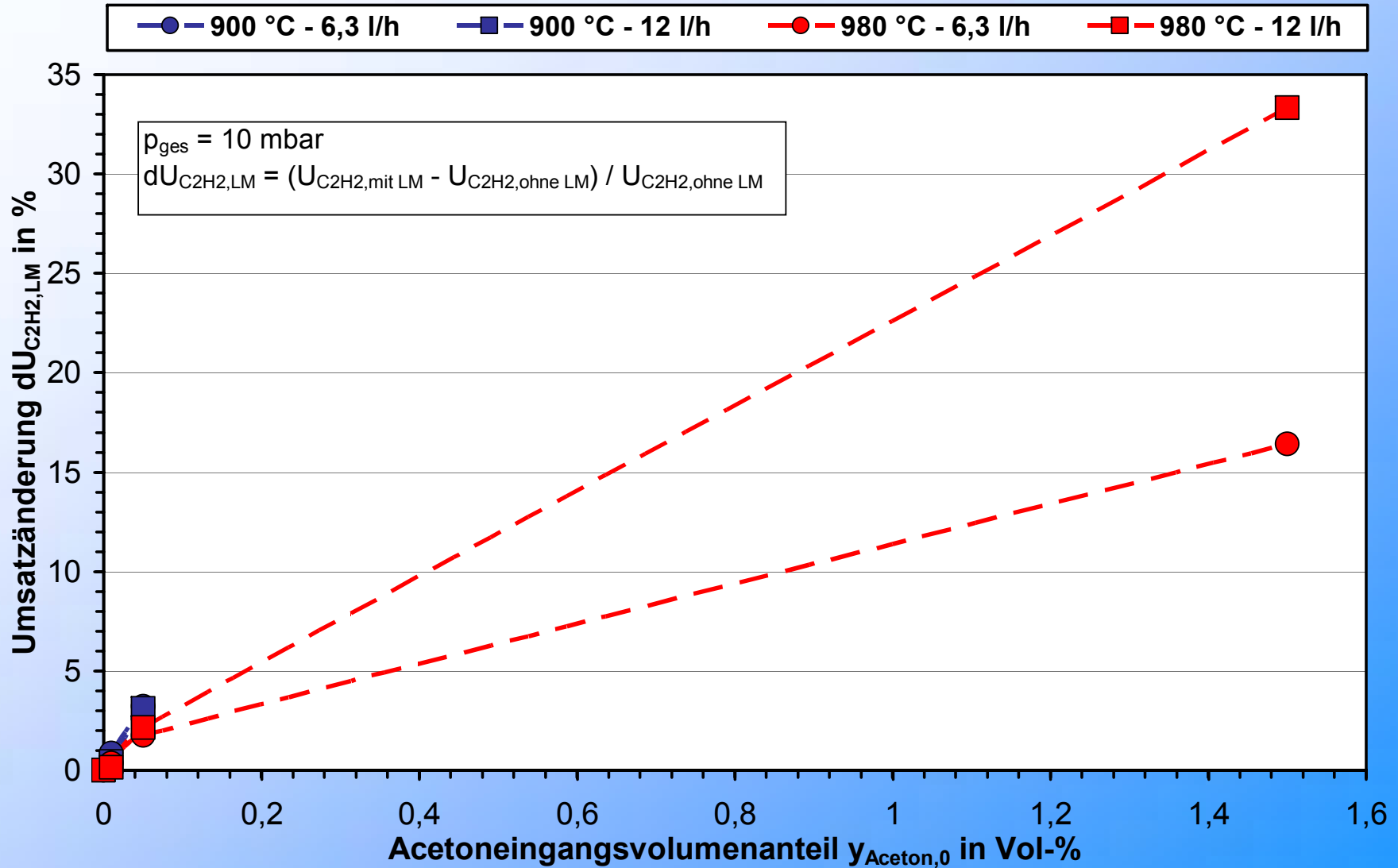
3. Gasphasenreaktionen

Wasserstoffeinfluss auf die Selektivitäten



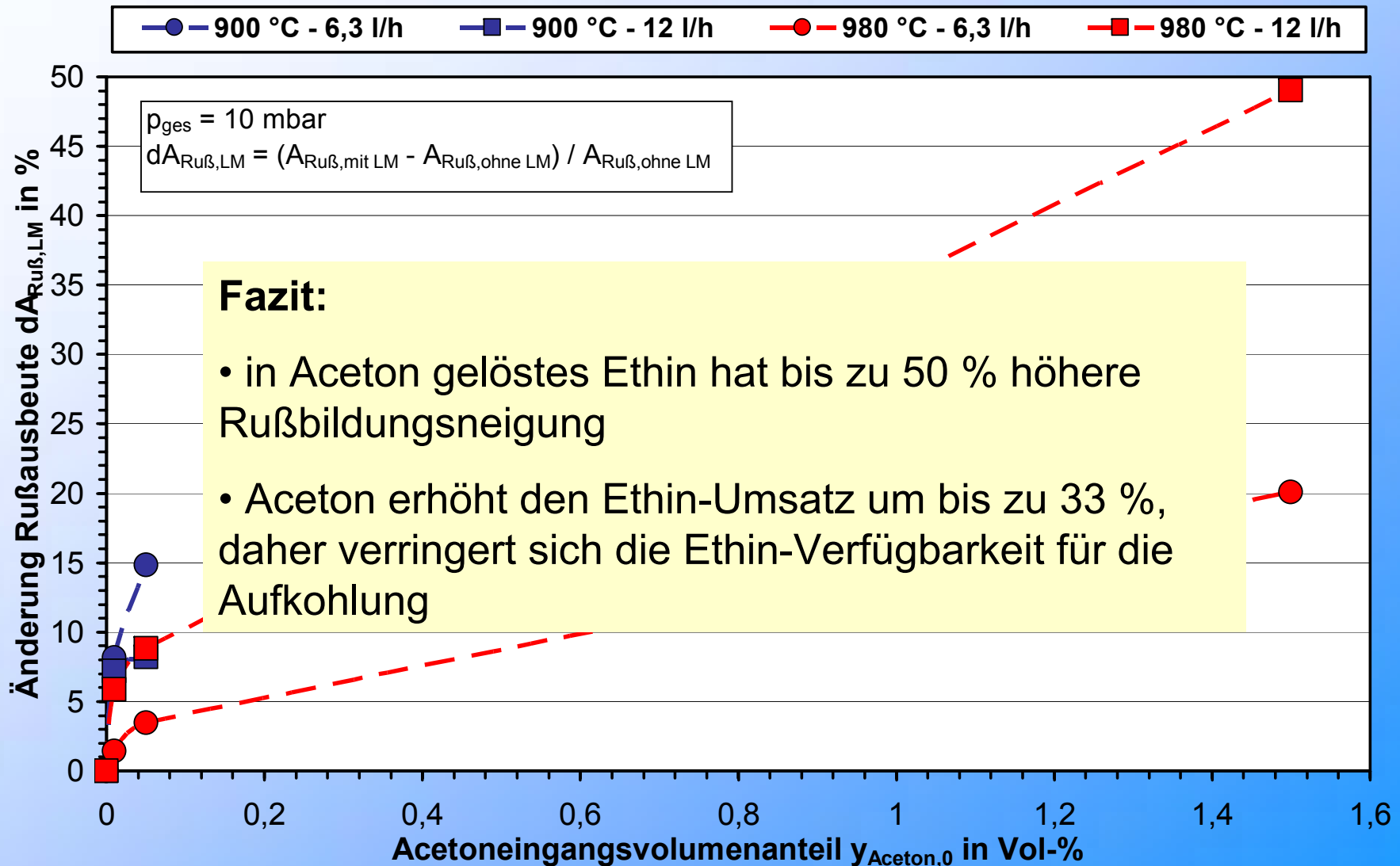
3. Gasphasenreaktionen

Acetoneinfluss auf den Umsatz

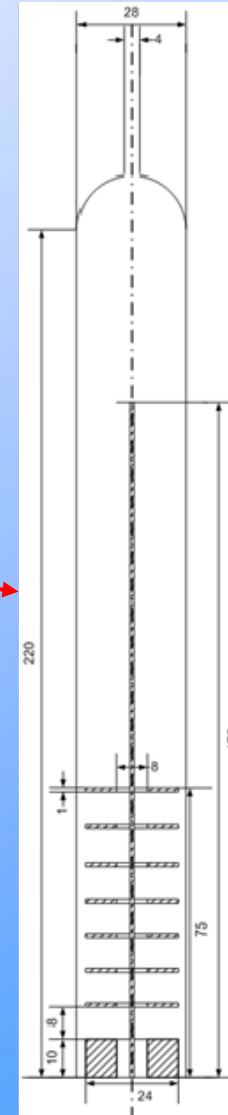
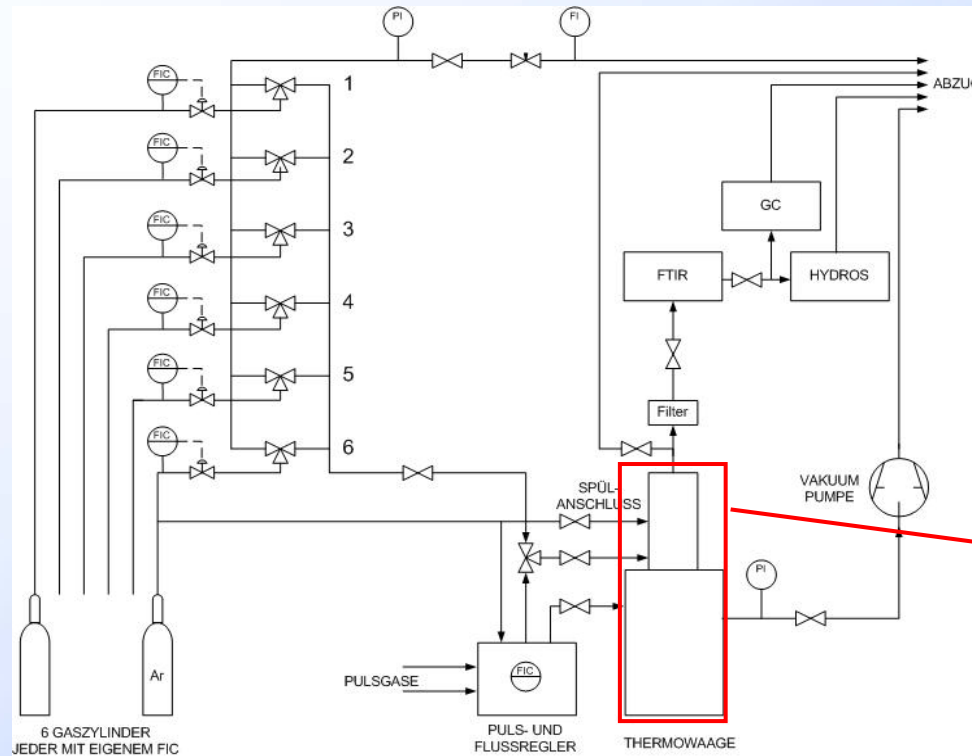


3. Gasphasenreaktionen

Acetoneinfluss auf die Rußbildung



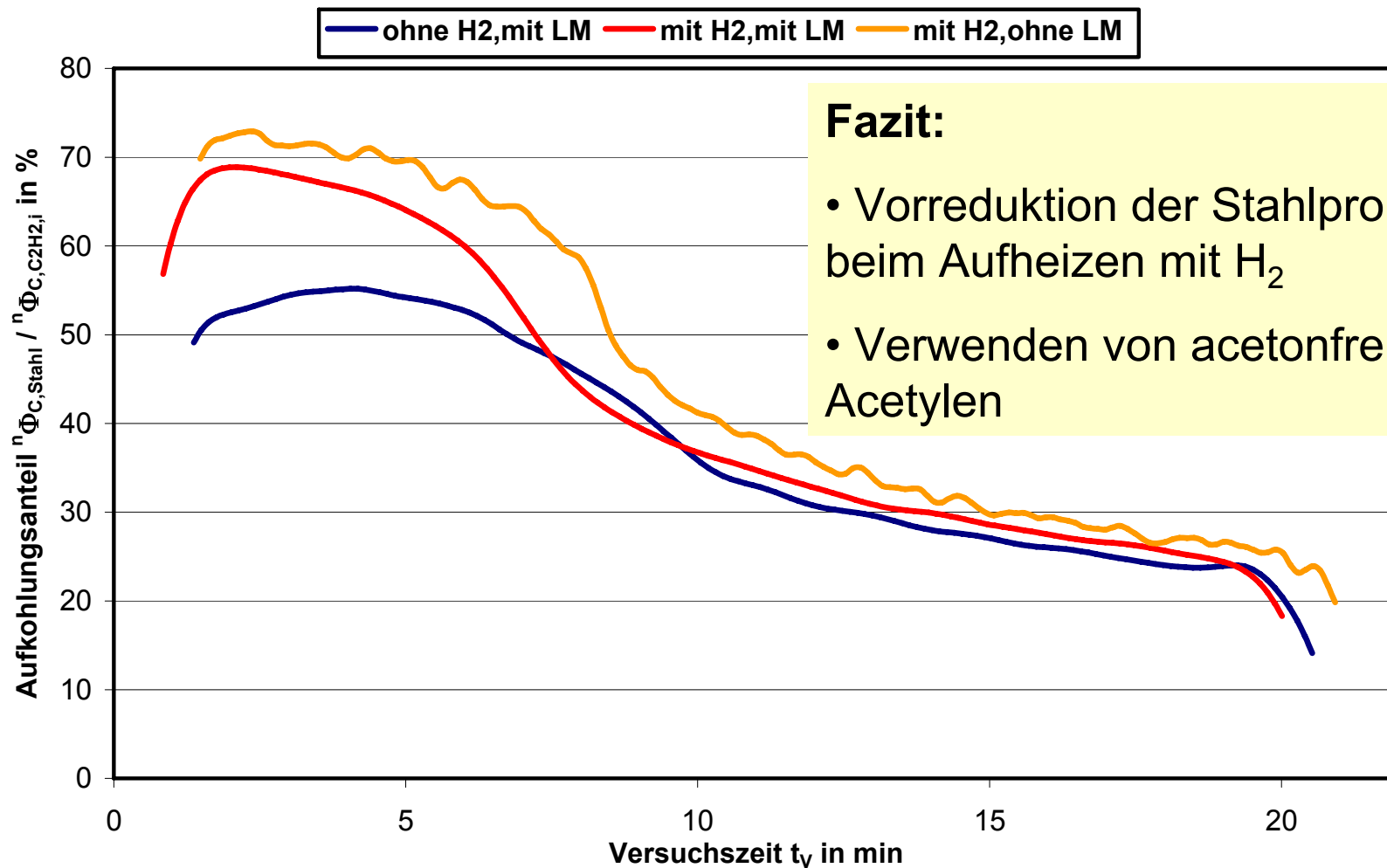
3. Gasphasenreaktionen **Thermowaage**



- $T_{\max} = 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $\tau = 11 - 38 \text{ s}$
- $Re < 1$
- $Bo < 25$

3. Gasphasenreaktionen

Aceton- und Vorreduktionseinfluss auf die Aufkohlung



2. Arbeitspakete und Meilensteine für Teilprojekt 3

Arbeitspaket I

Untersuchung der wichtigsten Prozessparameter bei der Vakuumaufkohlung

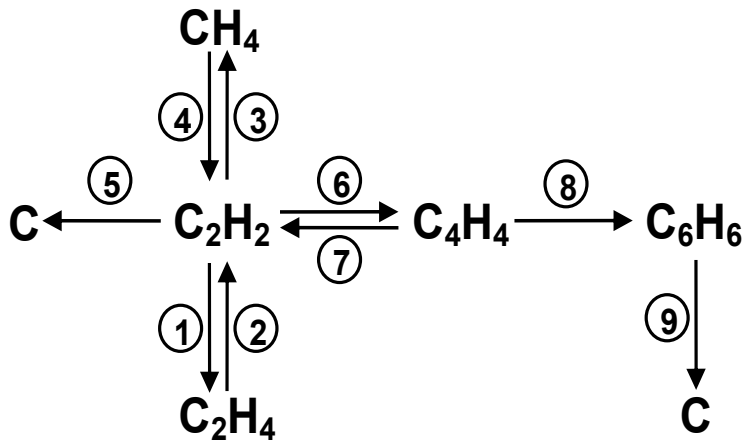
I.) Experimentelle Untersuchungen:

- Aufbau und Inbetriebnahme des Online-MS
- Variation von T , p_{ges} , $c_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{ein}}$, τ_V
- Variation des Aufkohlungsprogramms (Bosch)
- Variation der Gasqualität (z. B. Acetongehalt) (basi)
- Zugabe von H_2
- Testbetrieb Sensoren (Zirox)

II.) Erstellen eines vereinfachten Reaktionsnetzes zur Beschreibung der homogenen Pyrolyse von Ethin unter Aufkohlungsbedingungen

3. Gasphasenreaktionen

Formalkinetisches EBI-Modell



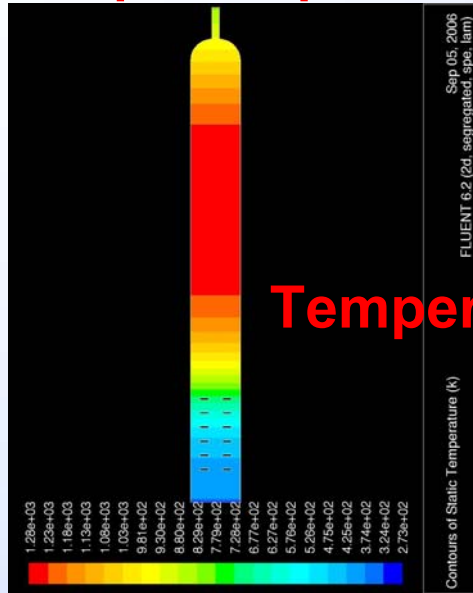
Basis:

- experimentelle Befunde
- Pyrolyseliteratur

=> **Formalkinetische Beschreibung**

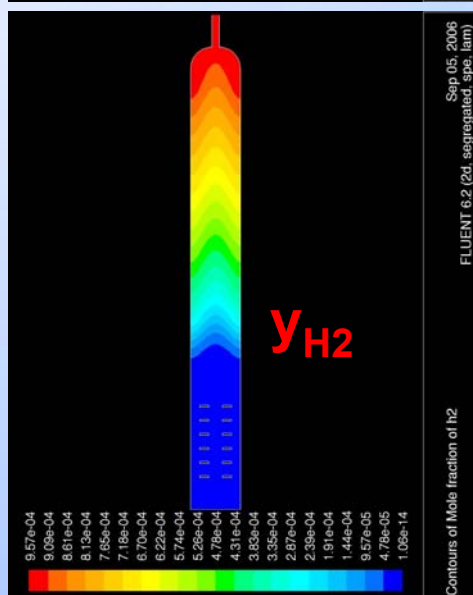
Nr.	Reaktion	Kinetischer Ansatz
1	$C_2H_2 + H_2 \Rightarrow C_2H_4$	$r_1 = k_1(T) \cdot c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}^{0,36}$
2	$C_2H_4 \Rightarrow C_2H_4 + H_2$	$r_2 = k_2(T) \cdot c_{C_2H_4}^{0,5}$
3	$C_2H_2 + 3H_2 \Rightarrow 2CH_4$	$r_3 = k_3(T) \cdot c_{C_2H_2}^{0,35} \cdot c_{H_2}^{0,22}$
4	$2CH_4 \Rightarrow C_2H_2 + 3H_2$	$r_4 = k_4(T) \cdot c_{CH_4}^{0,21}$
5	$C_2H_2 \Rightarrow 2C_{(s)} + H_2$	$r_5 = k_5(T) \cdot \frac{c_{C_2H_2}^{1,9}}{1 + 18 \frac{m^3}{mol} c_{H_2}}$
6	$C_2H_2 + C_2H_2 \Rightarrow C_4H_4$	$r_6 = k_6(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,6}$
7	$C_4H_4 \Rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$r_7 = k_7(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,75}$
8	$C_4H_4 + C_2H_2 \Rightarrow C_6H_6$	$r_8 = k_8(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} \cdot c_{C_4H_4}^{0,6}$
9	$C_6H_6 \Rightarrow 6C_{(s)} + 3H_2$	$r_9 = k_9(T) \cdot \frac{c_{C_6H_6}^{0,75}}{1 + 22 \frac{m^3}{mol} c_{H_2}}$

Temperaturprofil und berechnete Konzentrationen in der TG

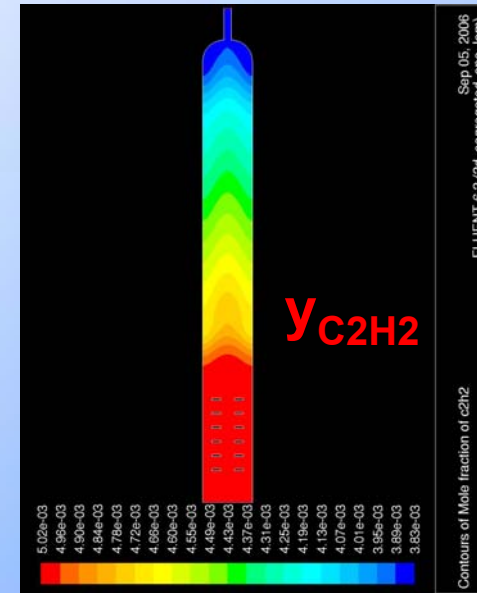


Temperaturprofil

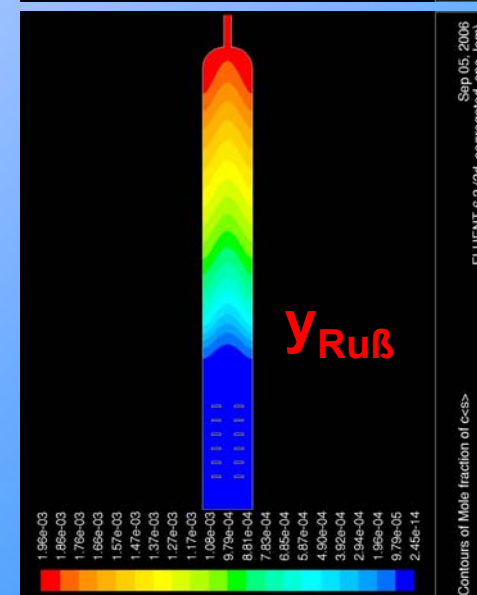
$T_R = 1000 \text{ °C}$
 $p_{\text{ges}} = 1 \text{ atm}$
 $p_{\text{Ethin}} = 5 \text{ mbar}$
 $V_{\Phi_{\text{ges}}} = 3 \text{ l/h (NTP)}$



y_{H_2}

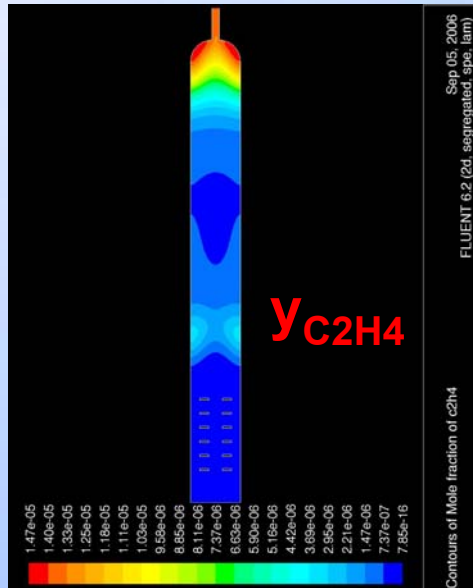
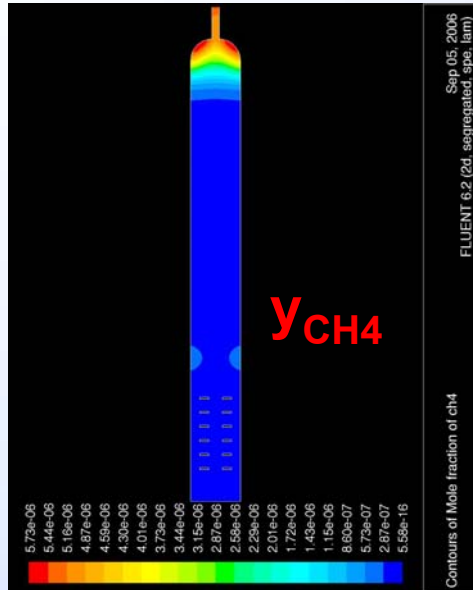


$y_{C_2H_2}$

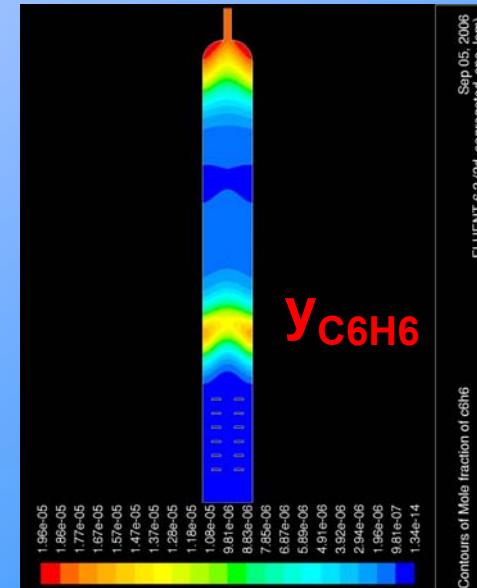
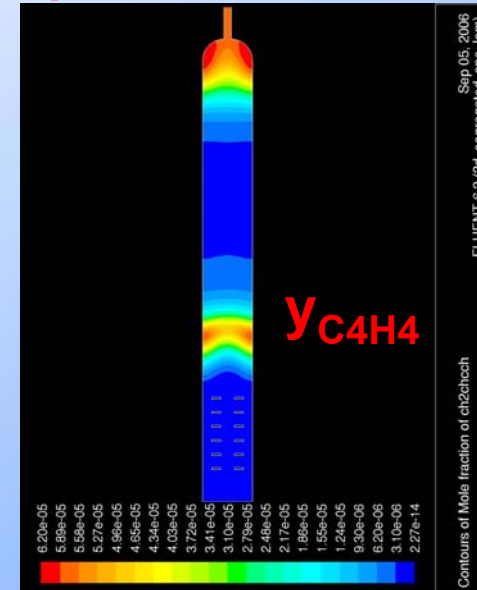


y_{RuB}

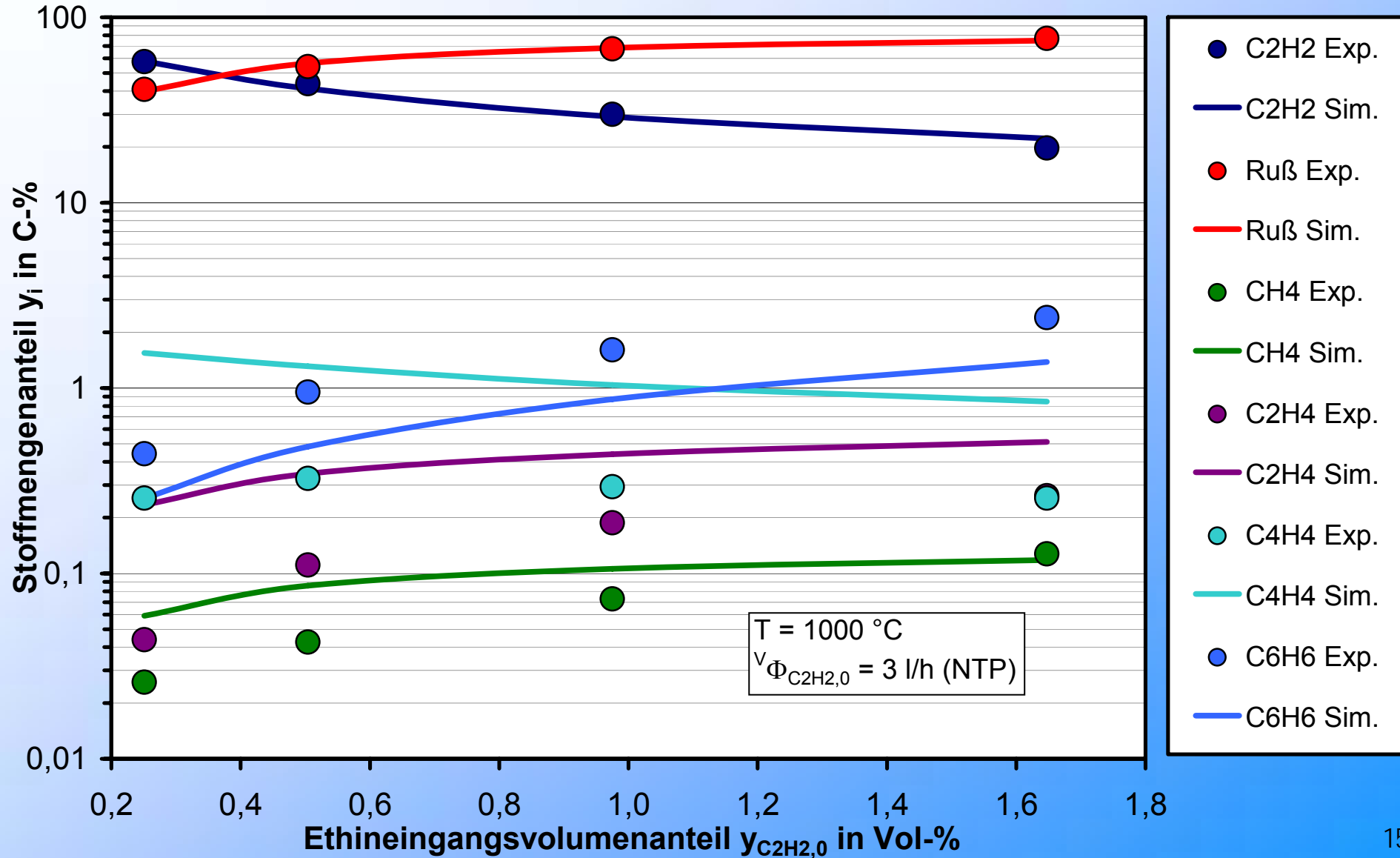
Berechnete Konzentrationen der Nebenkomponenten in der TG



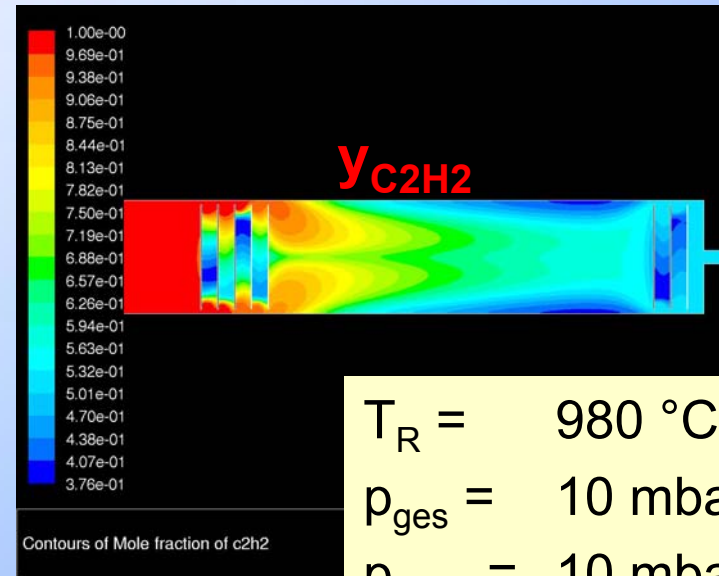
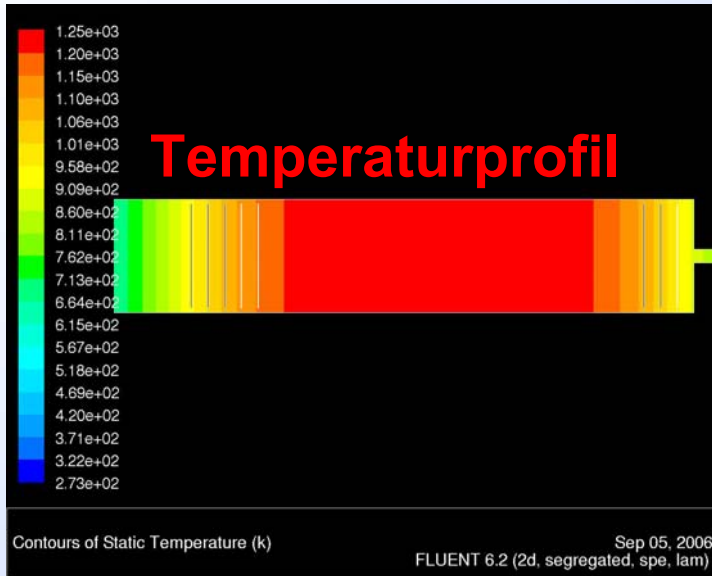
$T_R = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
 $p_{\text{ges}} = 1 \text{ atm}$
 $p_{\text{Ethin}} = 5 \text{ mbar}$
 $V_{\Phi_{\text{ges}}} = 3 \text{ l/h (NTP)}$



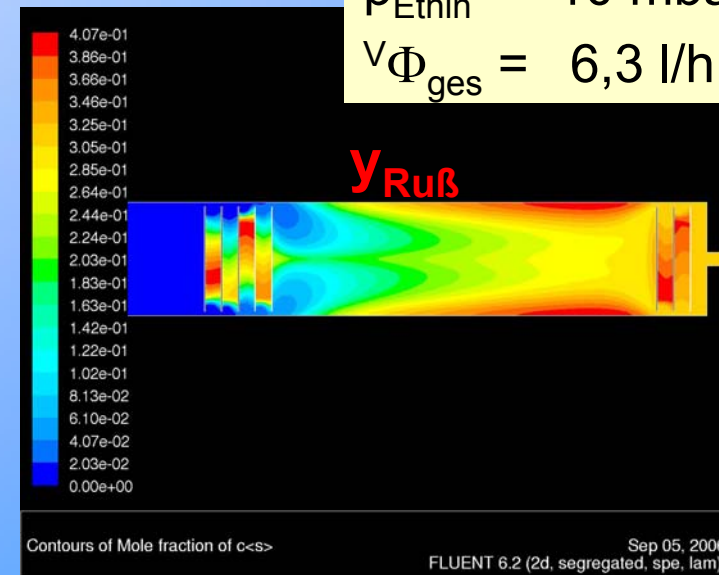
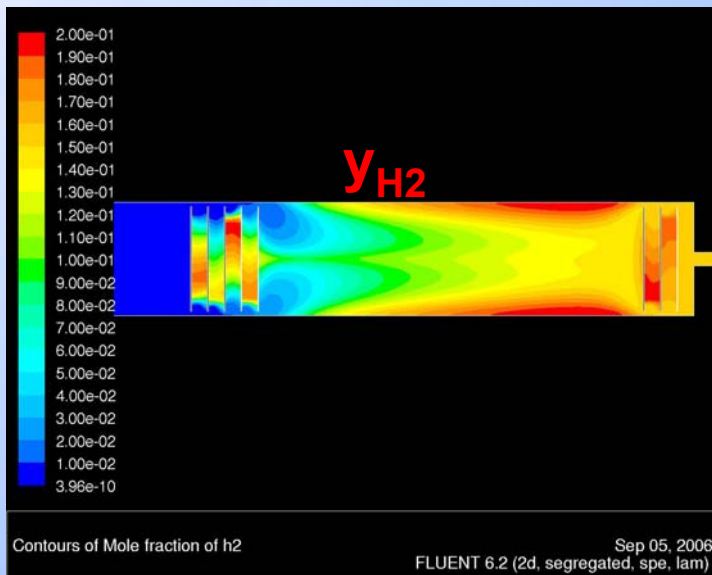
Vergleich Simulation – Experiment für die TG



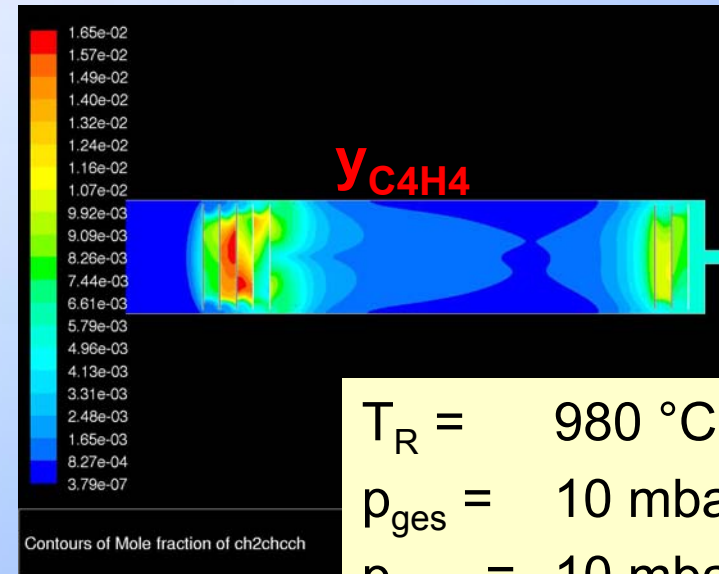
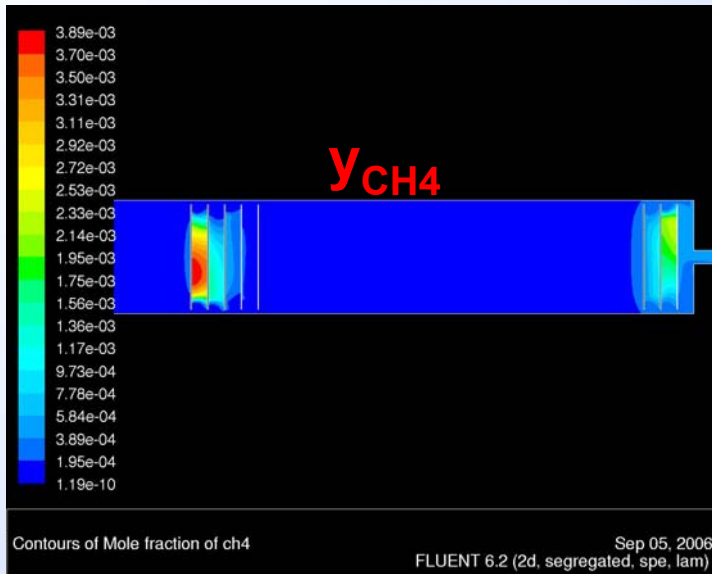
Temperaturprofil und berechnete Konzentrationen in der VA



$T_R = 980 \text{ }^\circ\text{C}$
 $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$
 $p_{\text{Ethin}} = 10 \text{ mbar}$
 $V\Phi_{\text{ges}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$



Berechnete Konzentrationen der Nebenkomponenten in der VA

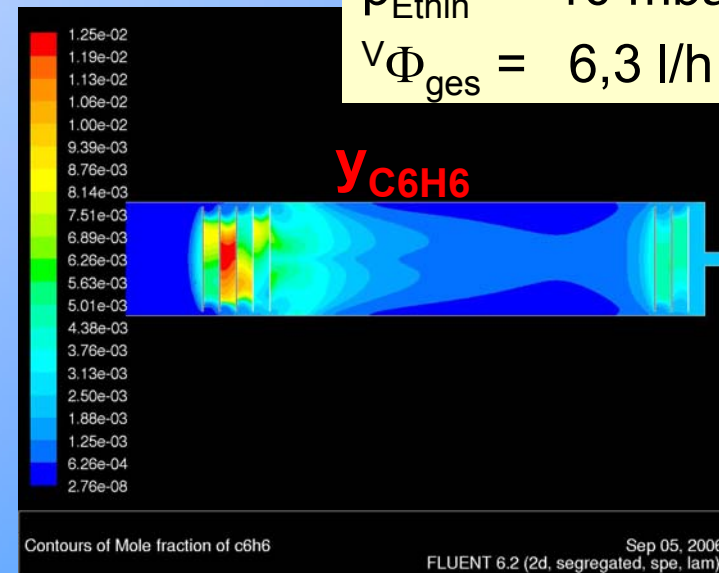
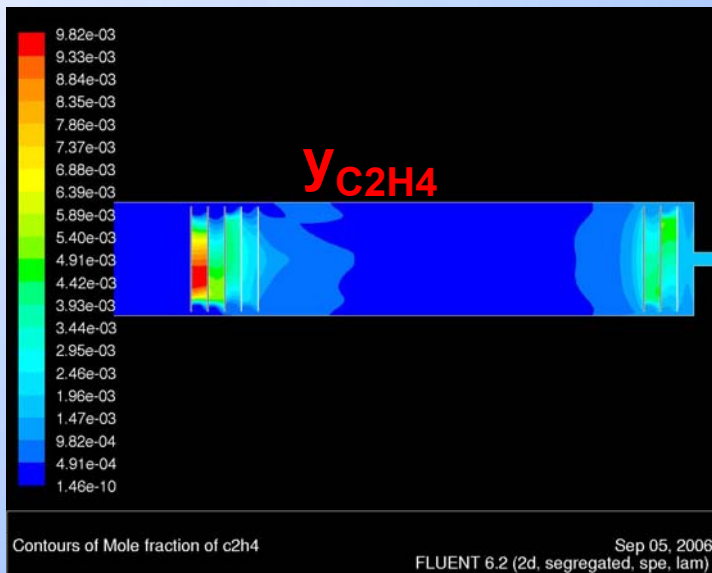


$$T_R = 980 \text{ } ^\circ\text{C}$$

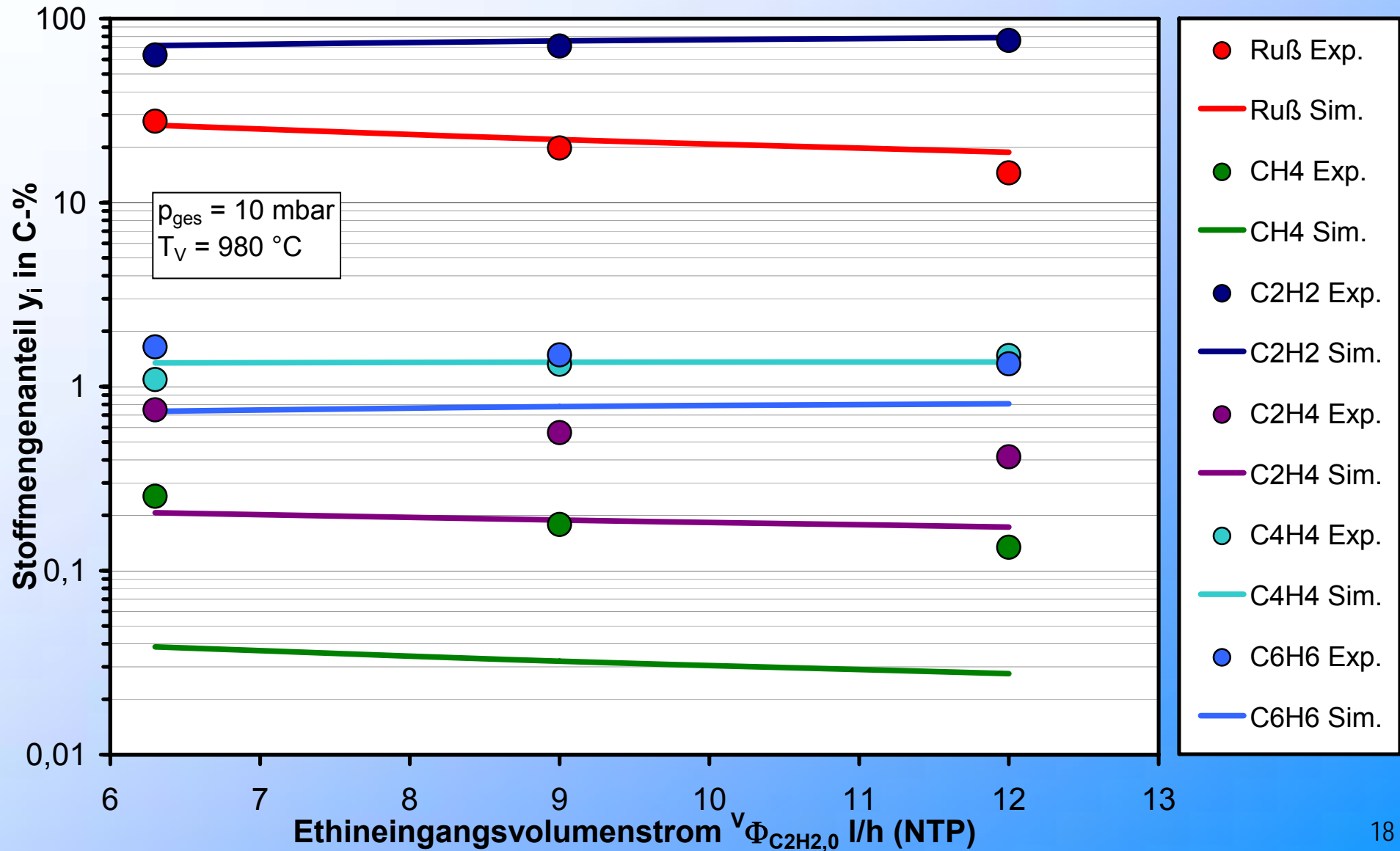
$$p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{Ethin}} = 10 \text{ mbar}$$

$$V_{\Phi_{\text{ges}}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$$



Vergleich Simulation – Experiment für die Vakuum-Apparatur



5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Gasphasenreaktionen

I.) Experimentelle Untersuchungen:

- Es wurden in zwei Apparaturen die Hauptprozessparameter der Ethinpyrolyse erfolgreich untersucht
- Verunreinigungen im Ethin haben einen starken Einfluss auf die Pyrolysereaktionen
- durch Zugabe von H_2 lässt sich die Rußbildungsselektivität wirksam Reduzieren

II.) Modellierung

- Beschreibung der **Ethinpyrolyse** unter den Bedingungen der Stahlaufkohlung liefert zufriedenstellende Ergebnisse mit einfachen formalkinetischen Modellen
- Formalkinetisches Modell kann verschiedene Apparaturen sicher beschreiben

Alle Ziele des Projekts wurden erfolgreich abgeschlossen!

2. Arbeitspakete und Meilensteine für Teilprojekt 3

Arbeitspaket II

Minimierung von höheren Kohlenwasserstoffen durch katalytische in-situ Behandlung

- I.) Erstellen eines geeigneten Katalysatorsystems

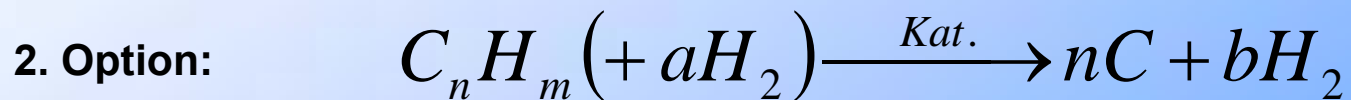
- II.) Untersuchung der Desaktivierung
 - Zustand des Katalysators
 - Langzeitbeständigkeit

4. Katalysatorentwicklung

Aufgabe des Katalysators



Problem: Unter Niederdruckstahlaufkohlungsbedingungen nicht realisierbar !

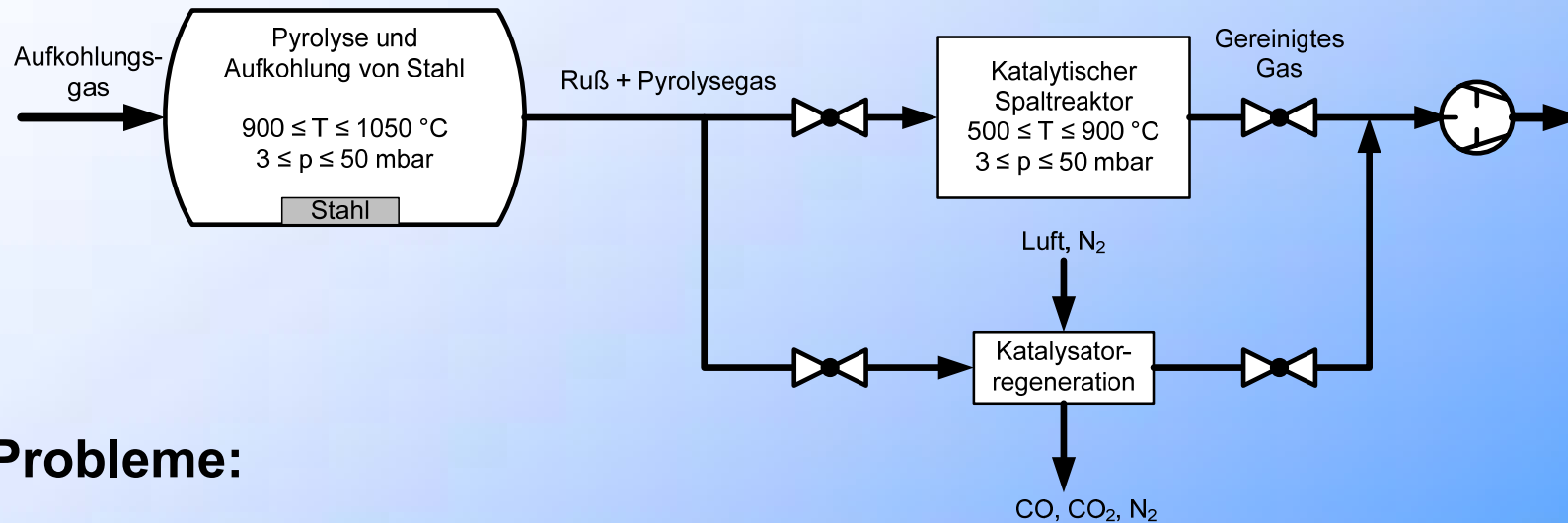


Folge:

- schnelle Desaktivierung der Katalysatoren
- unangemessene Δp -Erhöhung

4. Katalysatorentwicklung

Lösungskonzept für die Umsetzung der kombinierten Abgasreinigung



Probleme:

Reversible Kat.-Deakt.:

- Rußabscheidung während Pyrolyse
- Rußbildung auf Kat.-Oberfl.

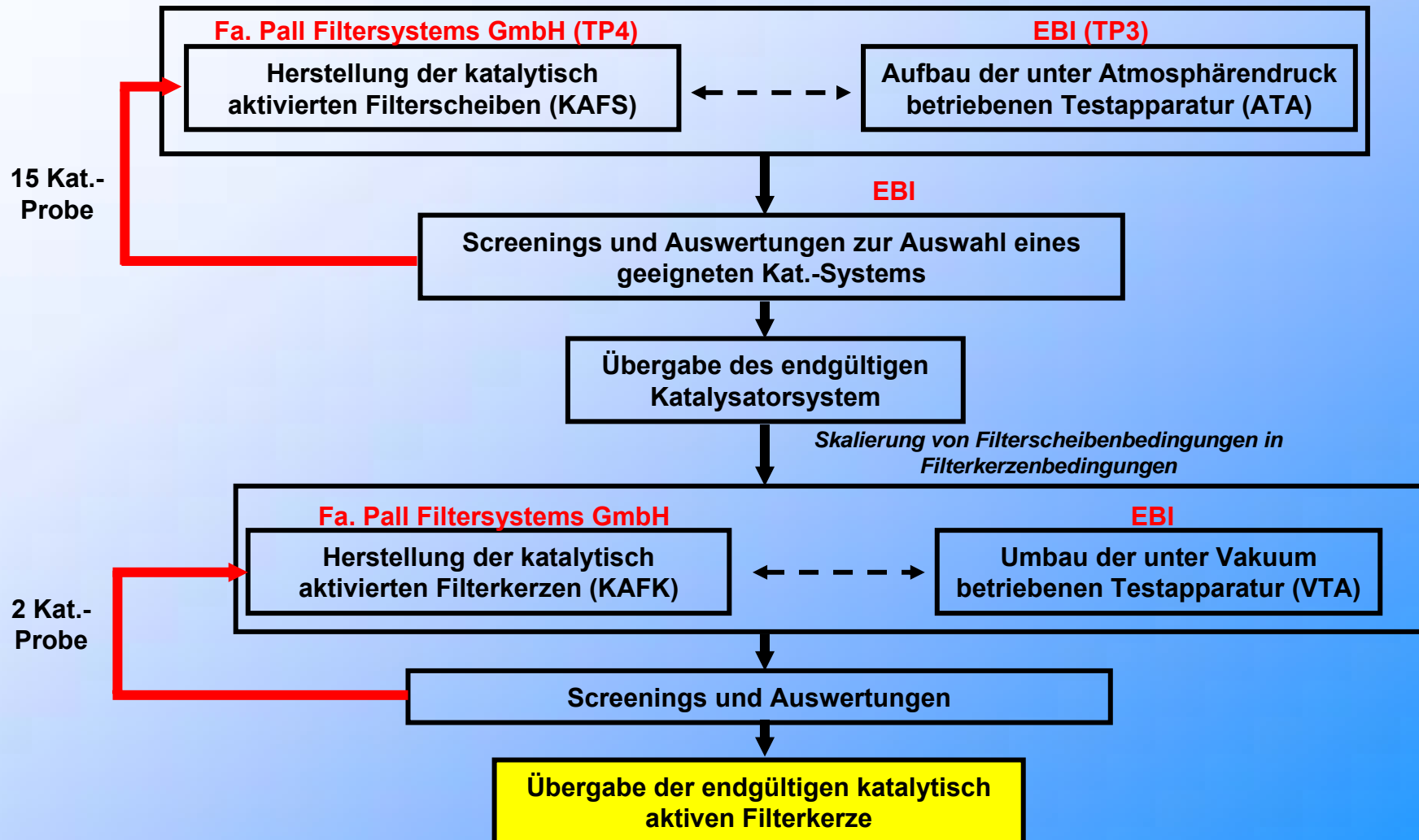
⇒ **Regeneration durch C-Abbrand**

Irreversible Kat.-Deakt.:

- mechanische Kat.-Zerstörung durch Platzen der Kat.-Poren
- Metall-Träger-Reaktionen
- unvollständige Rußverbrennung
- Whiskerbildung
- Karbidbildung

4. Katalysatorentwicklung

Untersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystem: Organigramm

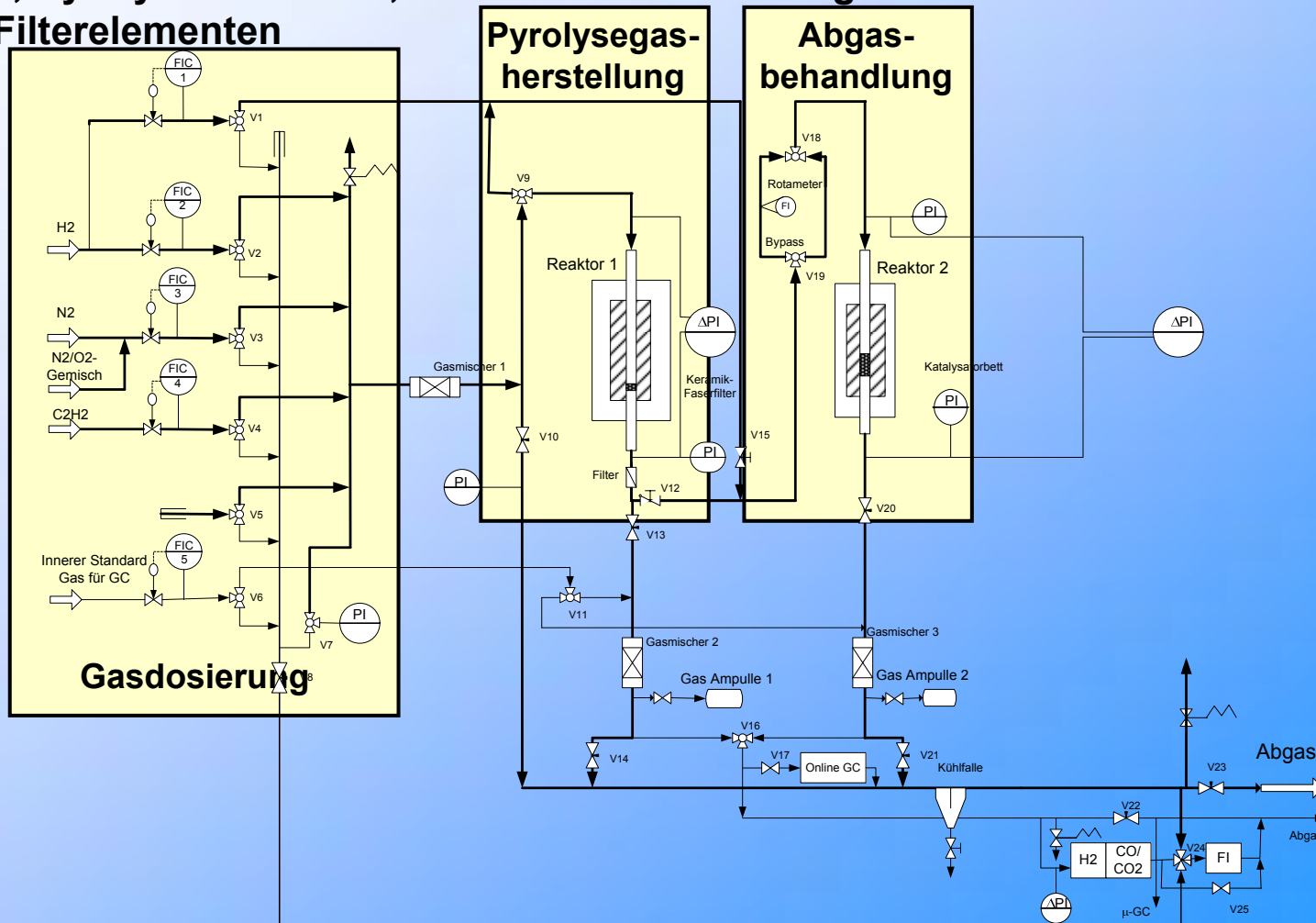


4. Katalysatorentwicklung

Beschreibung der ATA

Unter Atmosphärendruck betriebene Testapparatur (ATA):

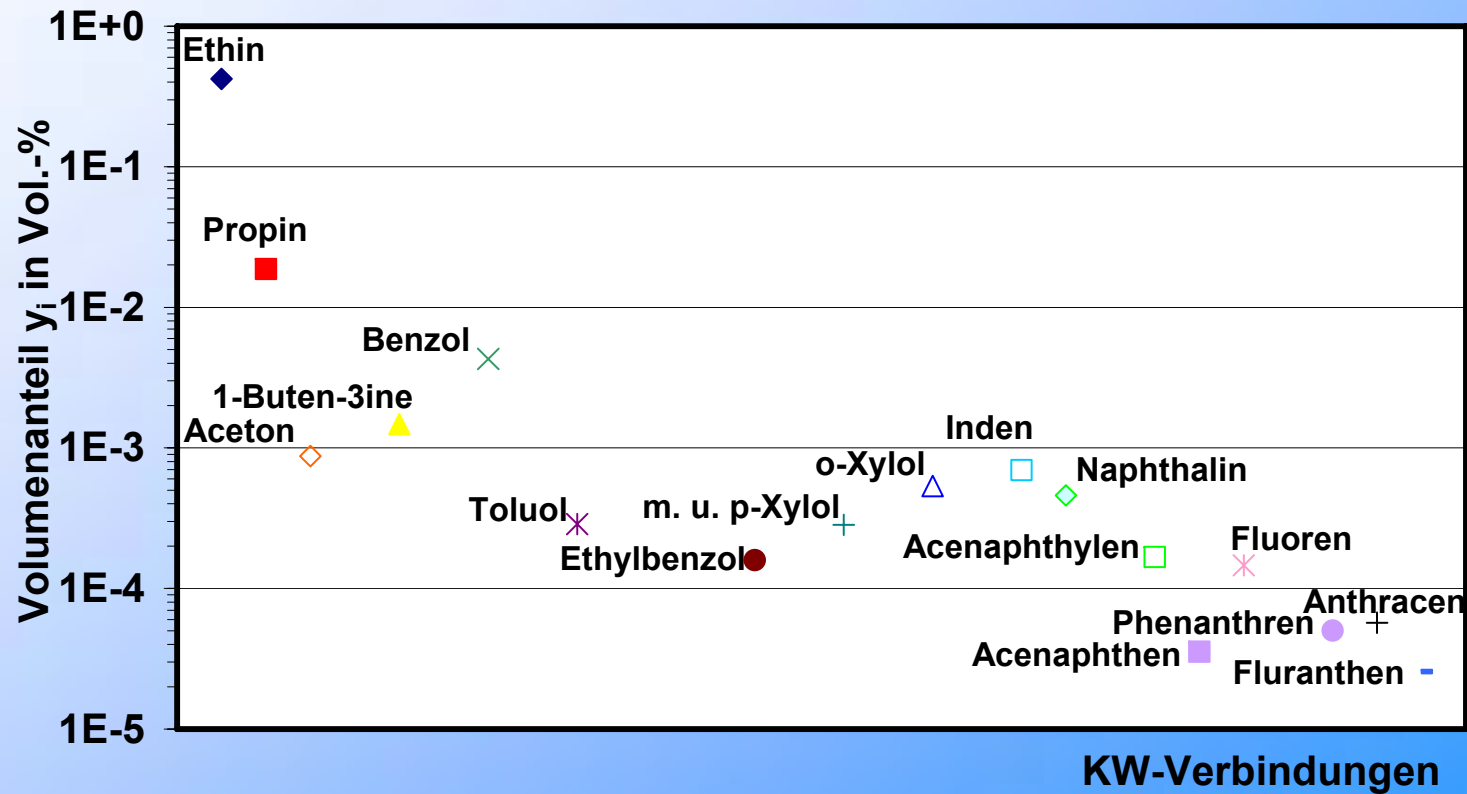
$p = 1,6 \text{ bar}$; $T_{\text{max}} = 1150 \text{ °C}$; $V_{R1} = 0,2 \text{ l}$; $V_{R2a} = 0,13 \text{ l}$; $V_{R2b} = 0,06 \text{ l}$; Pyrolyse von KW's; Test von kat. Schüttungen und kat. Filterelementen



4. Katalysatorentwicklung: ATA-Ergebnisse

Ergebnisse der Messungen an der ATA: Typische Zusammensetzung des Abgases nach der homogenen Ethin-Pyrolyse in Reaktor 1

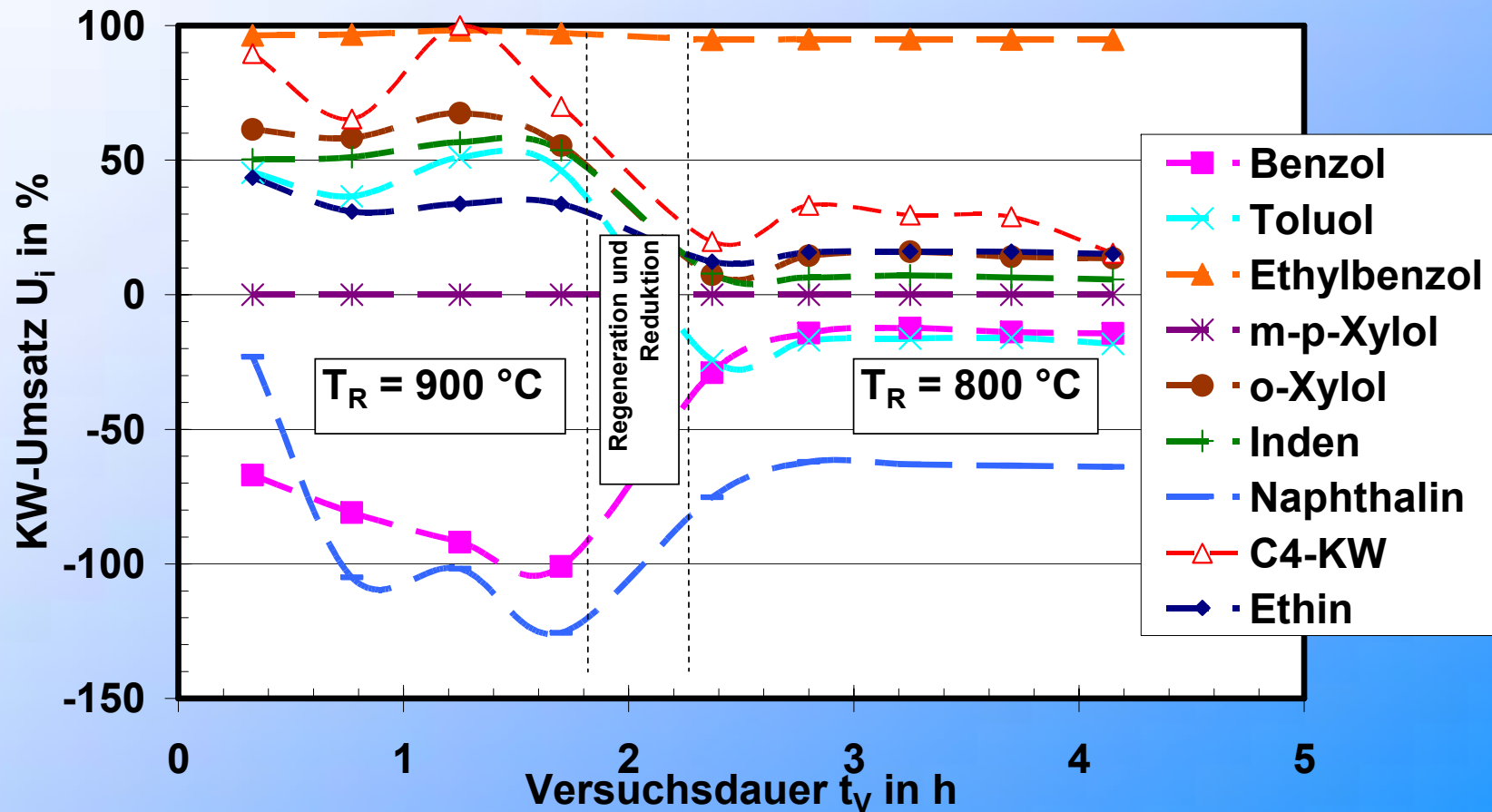
$T_R = 930 \text{ °C}$, $p_{\text{ges}} = 1,6 \text{ bar}$, $v_{\phi_N} = 150 \text{ l/h}$, $y_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$



4. Katalysatorentwicklung

Spaltaktivität einer bereitgestellten Katalysatorscheibe am Beispiel ausgewählter Kohlenwasserstoffe

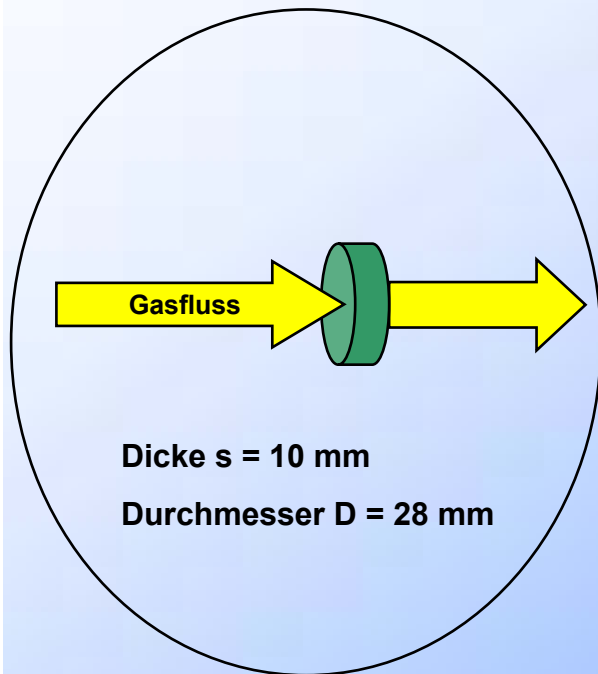
$p_{\text{ges}} = 1,2 \text{ bar}$, $v_F = 2,5 \text{ cm/s}$, $n_H/n_C = 8/1$, Kat.9: MgO-NiO (R140306.001)



4. Katalysatorentwicklung

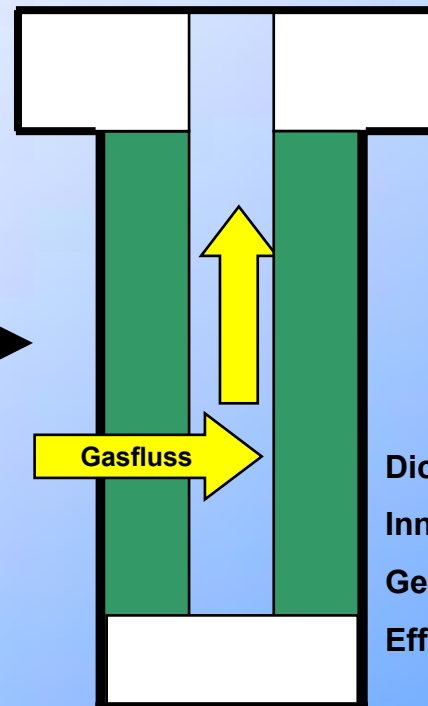
Skalierung der Scheibe in eine Filterkerze

Aktiviert Filterscheibe



Skalierung →

Aktiviert Filterkerze



Dicke $s = 10 \text{ mm}$

Innendurchmesser $D_i = 40 \text{ mm}$

Gesamte Länge $L = 500 \text{ mm}$

Effektive Länge (aktive Fläche) $L_{\text{eff}} = 421 \text{ mm}$

Grün: Aktive Fläche

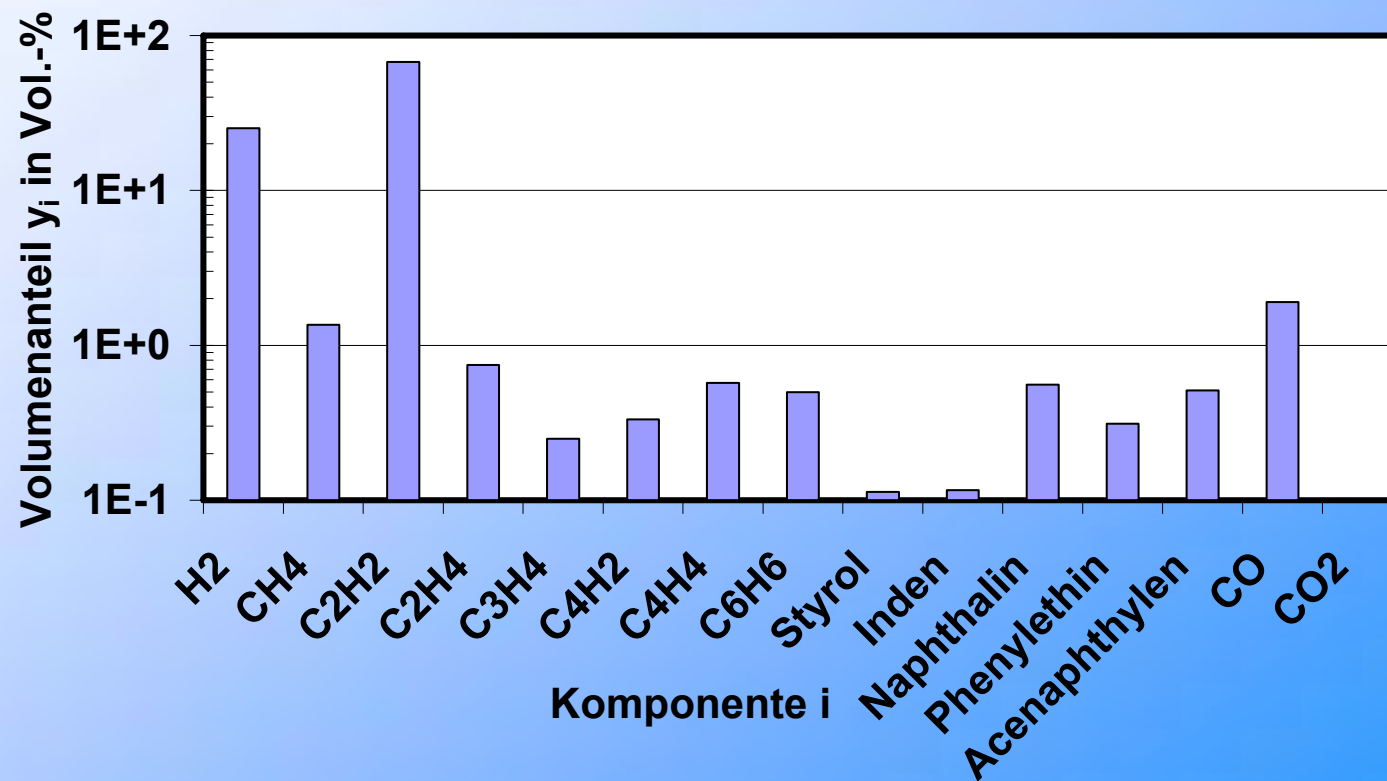
Weiß: inerte Fläche

4. Katalysatorentwicklung

Detaillierte Abgaszusammensetzung des Pyrolysegases aus dem Aufkohlungssofen = Einsatzgas für den Spaltreaktor mit der Filterkerze

Bei Unterdruck betriebene Testapparatur VTA: $p = 10 \text{ mbar}$; $T_{\text{max}} = 1100 \text{ °C}$;
Pyrolyse von KW; Stahl-Aufkohlung; Test von Filterkerzen

$p_{\text{ges}} = p_{\text{Ethin}} = 10 \text{ mbar}$, $T_R = 980 \text{ °C}$ und $V_{\Phi_N} = 6,3 \text{ l/h}$



4. Katalysatorentwicklung

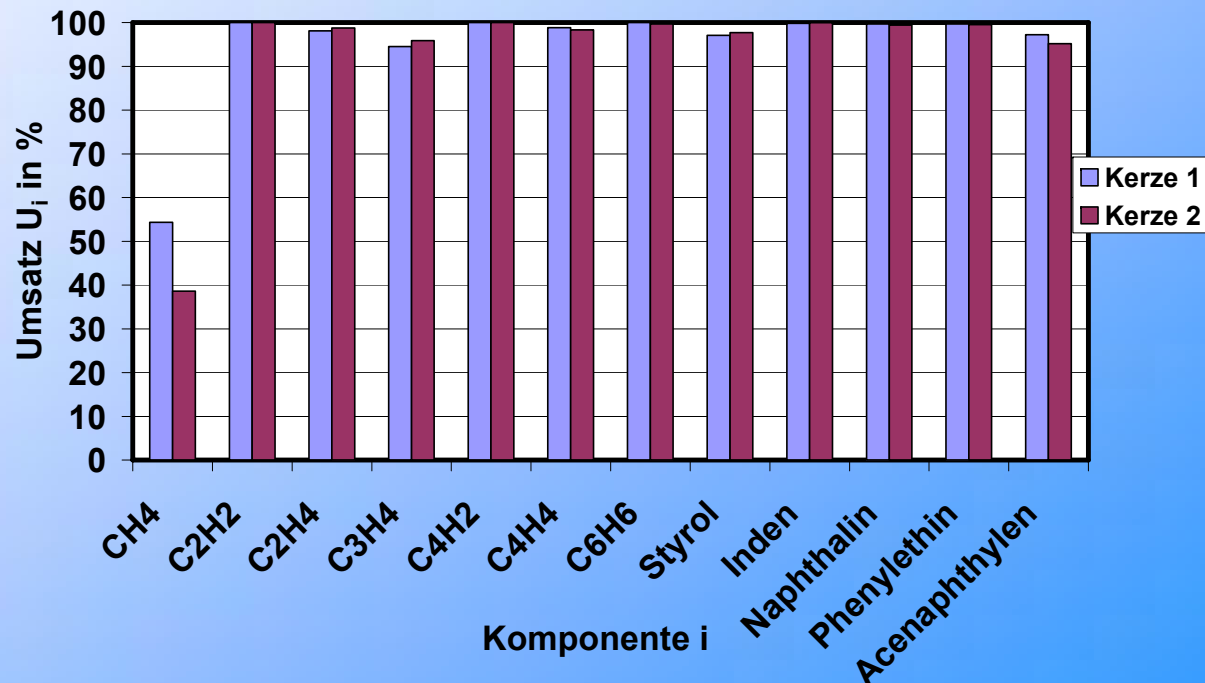
Vergleich der Umsätze der im Abgas gemessenen Kohlenwasserstoffe an den zwei untersuchten Filterkerzen

Bezeichnung der Filterkerze	Kennnummer der Filterkerze*	NiO-Massenanteil bezogen auf die Washcoatmasse in Ma.-%	Washcoat
Filterkerze 1	N030506.001	X	MgO-Al ₂ O ₃
Filterkerze 2	N060706.001	2X	MgO-Al ₂ O ₃

* Firmeninterne Bezeichnung der Fa. Pall-Filterystems GmbH

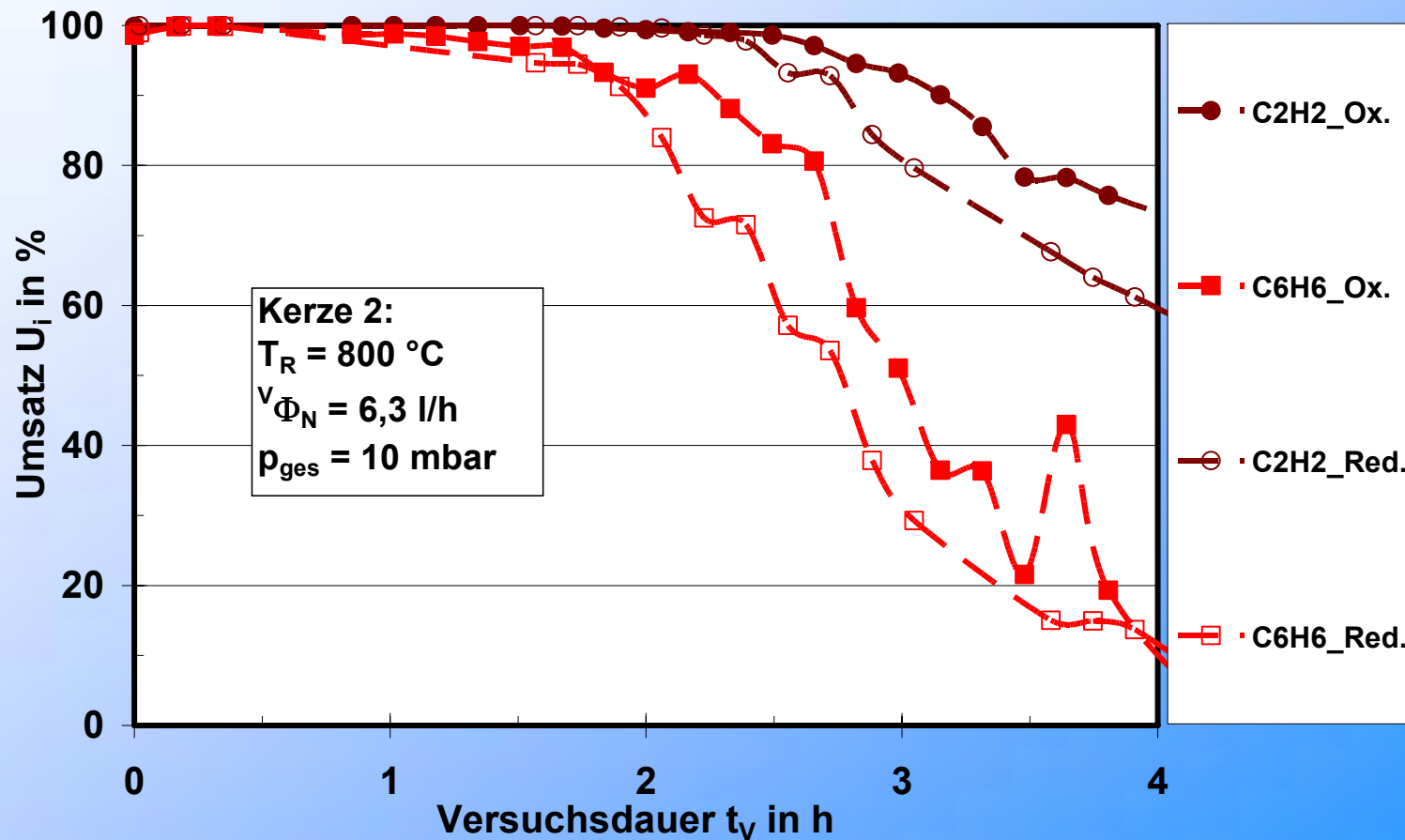
$p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$, $T_R = 800 \text{ °C}$ und $V_{\Phi_N} = 6,3 \text{ l/h}$

Kat.-Einsatz ohne vorherige Reduktion, Umsatz nach ca. 10 min Betriebszeit



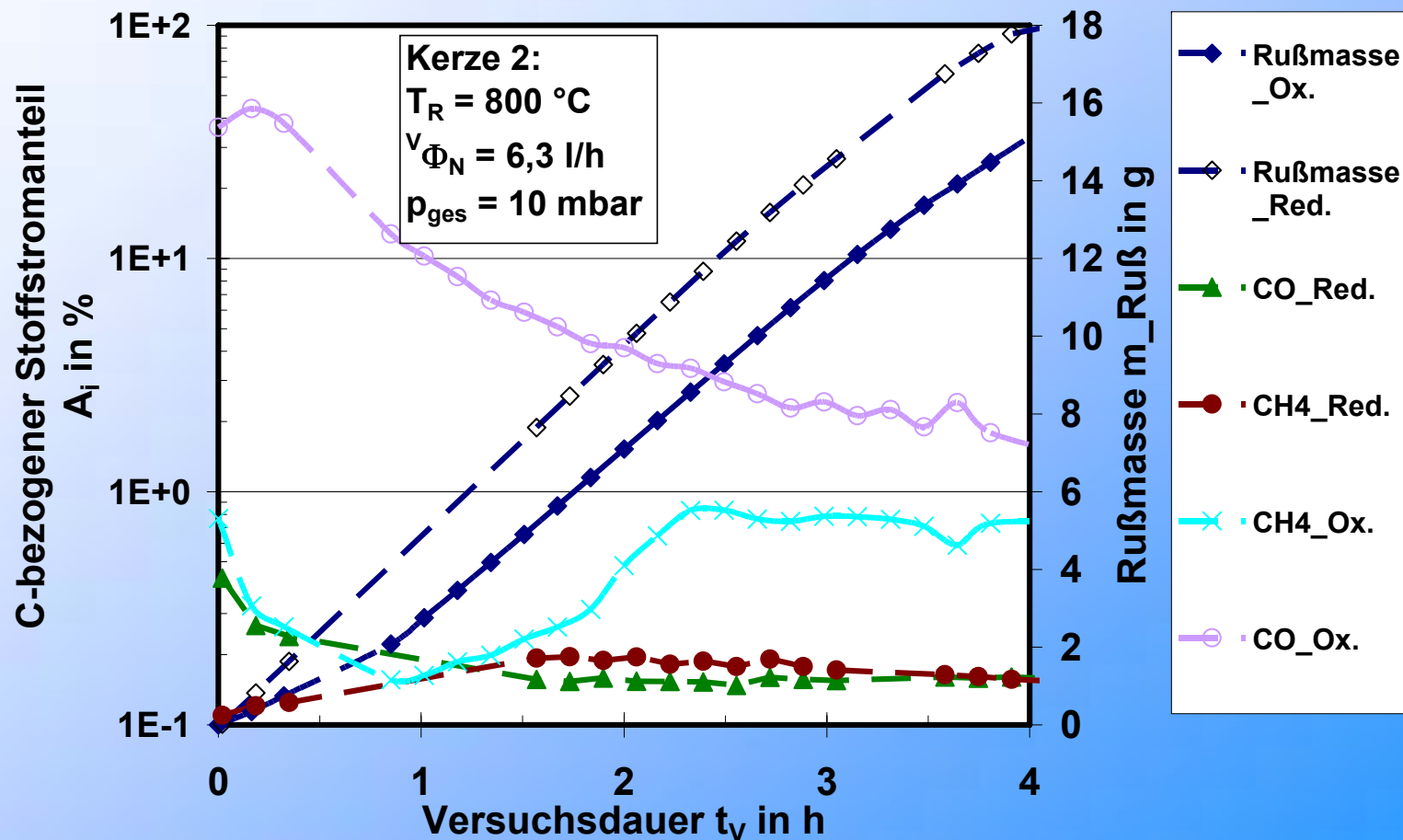
4. Katalysatorentwicklung

Vergleich der katalytischen Aktivität in oxidiertem und in reduziertem Zustand bei Kerze 2



4. Katalysatorentwicklung

Vergleich der Produktverteilung und der gebildeten Rußmasse in oxidiertem und in reduziertem Zustand bei Kerze 2



5. Zusammenfassung

5.2 Katalysatorentwicklung

- Durch die Messungen an der ATA konnte ein geeignetes Katalysatorsystem gefunden werden
- Durch die Verdopplung der Masse der aktiven Phase NiO konnte die Zeitbeständigkeit des Katalysators erhöht werden
- Beim Einsatz des Katalysators ohne Vorreduktion konnte:
 - die produzierte Rußmenge reduziert werden
 - eine höhere Zeitbeständigkeit beobachtet werden

Alle Ziele des Projekts wurden erfolgreich abgeschlossen!

5. Ausblick

- Eine mögliche Rückdiffusion von CO und CO₂ und deren Auswirkungen auf den Hauptprozess werden noch näher untersucht
- Die Langzeitstabilität und die Zyklenbeständigkeit des Katalysators werden noch untersucht

Danksagung

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Herrn Wadewitz



Allen Dave-Partnern,



Durchbruch der breiten Anwendung von
Vakuumverfahren beim Einsatzhärten

Robert Bosch GmbH
Universität Erlangen-Nürnberg
Pall Filtersystems GmbH
Basi Schöberl GmbH & Co. KG
Zirox Sensoren & Elektronik GmbH
Härtereie Wegener

Herrn Waldenmaier, Herrn Koke, Frau Sauerborn
Herrn Denecke, Herrn Steinrück
Herrn Nacken, Herrn Heidenreich
Herrn Geiger, Herrn Baumann, Herrn Navrath
Herrn Westphal, Herrn Lawrenz
Herrn Velten